

Morfolin, Piperazin ve Dietilamin Grupları İçeren Monomerlerin ve Polimerlerin Üretimi,
Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

Gökhan Koçak

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Nisan 2017

Production and Characterization of Monomers and Polymers Containing Morpholine,
Piperazine and Diethylamine Groups and Investigation of Their Solution Behaviors

Gökhan Koçak

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

April 2017

Morfolin, Piperazin ve Dietilamin Grupları İçeren Monomerlerin ve Polimerlerin Üretimi,
Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

Gökhan Koçak

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Bu tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu
tarafından 201319A205 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Nisan 2017

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Gökhan Koçak'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Morfolin, Piperazin ve Dietilamin Grupları İçeren Monomerlerin ve Polimerlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural Bütün

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural Bütün

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Çiçek

Üye : Prof. Dr. Fatih Algi

Üye : Doç. Dr. Berrin Duran

Üye : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum “Morfolin, Piperazin ve Dietilamin Grupları İçeren Monomerlerin ve Polimerlerin Üretimi, Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 17/04/2017

Gökhan Koçak

İmza

ÖZET

Bu tez çalışmasında, suda çözünebilen homopolimer, blok kopolimer ve hidrojel gibi polimer ve polimerik malzemelerin üretilmesi ve uygulamalarına yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Bu polimerlerin üretilmesinde iki yaklaşım ele alınmıştır. Birincisi, morfolin ve piperazin başta olmak üzere farklı fonksiyonel gruplar içeren metakrilat ve metakrilamid monomerlerin üretimidir. Bu monomerlerin serbest radikal polimerleşmesi (FRP), atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP), tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT) gibi yöntemler ile polimerleşme reaksiyonları incelenmiş ve homopolimer, blok kopolimer ve hidrojel gibi farklı mimaride polimerler üretilmiştir. Suda çözünebilen polimerlerin üretilmesinde kullanılan ikinci yaklaşım ise ATRP yöntemi ile glisidil metakrilat içeren homopolimer, diblok ve triblok kopolimerlerin üretilmesi ve onların morfolin, 1-metil piperazin ve dietilamin gibi sekonder aminlerle modifiye edilmesi olmuştur. 1-metil piperazin ile modifiye edilerek elde edilen polimerlerin, kuaternizasyon ve betainizasyon reaksiyonları ile ikinci kez modifiye edilmeleri ile yeni yapılar elde edilmiştir. Bu yaklaşımlarla üretilen farklı türdeki polimerlerin sulu ortamdaki çözelti davranışları, pH, sıcaklık ve tuz gibi dış çevre şartlarındaki değişimlere karşı incelenmiştir. PGMA yapısında bulunan reaktif epoksi halkaları veya modifikasyon sonrası oluşan yeni yapıdaki hidroksil gruplarının reaktifliğinden faydalanılarak sulu ortamda çekirdeği çapraz bağlı ve orta kabuğu çapraz bağlı miseller üretilmiştir. Üretilen çapraz bağlı misel çözeltileri Au ve Pt nanopartiküllerinin üretilmesinde nanoreaktör olarak kullanılmış ve bu nanopartikül içeren dispersiyonların katalitik etkinlikleri *para*-nitrofenol'ün *para*-aminofenol'e indirgenme model reaksiyonu üzerinde incelenmiştir. Elde edilen polimerik yapılar; nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu ve dinamik ışık saçılımı çalışmaları ile detaylı şekilde karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Suda çözünebilen polimer, blok kopolimer, hidrojel, misel, çapraz bağlı misel, çevre-duyarlı polimer, pH-duyarlı polimer, ısı-duyarlı polimer, glisidil metakrilat, betainizasyon, kuaternizasyon, ATRP, RAFT, FRP, nanometal sentezi, katalitik etkinlik.

SUMMARY

In this thesis, the production and application studies of polymer and polymeric materials such as water-soluble homopolymer, block copolymer and hydrogel were carried out. Two approaches have been dealt with in the production of these polymers. The first one was the production of methacrylate and methacrylamide monomers which contained different functional groups, especially morpholine and piperazine. Polymerization reactions of these monomers were investigated with free radical polymerization (FRP), atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) techniques. Polymers with the diverse architectures such as homopolymer, block copolymer and hydrogel were produced. Another approach used in the production of water-soluble polymers was the production of glycidyl methacrylate-containing homopolymers, diblock and triblock copolymers by ATRP method and their modification with secondary amines such as morpholine, 1-methyl piperazine and diethyl amine. Novel structures have been obtained by modifying these polymers by reacting with 1-methyl piperazine which also allowed to get a second modification possibility via quaternization and betainization reactions. Aqueous solution behaviours of different types of polymers have been investigated with the changes of external environmental conditions e.g. pH, temperature and ionic strength. Reactive epoxy rings in the PGMA structure or the hydroxyl groups in the new structure formed after the modification are utilized to produce core-crosslinked and interlayer-crosslinked micelles in aqueous medium. These cross-linked micellar solutions were used as Nano reactors in the production of Au and Pt nanoparticles. Catalytic activities of these nanoparticle-containing dispersions were investigated on the model reduction reaction of *para*-nitrophenol to *para*-aminophenol. The resulting polymeric structures were characterized in detail by nuclear magnetic resonance spectroscopy, transmission electron microscopy and dynamic light scattering studies.

Keywords: Water-soluble polymer, block copolymer, hydrogel, micelle, cross-linked micelle, stimuli-responsive polymer, pH-responsive polymer, thermo-responsive polymer, glycidyl methacrylate, betainization, quaternization, ATRP, RAFT, FRP, nanometal synthesis, catalytic activity.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım, örnek aldığım çok değerli tez hocam Sayın Prof. Dr. Vural Bütün'e,

Yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Arş. Gör. Dr. Cansel Tuncer ve tez çalışmalarına yardımcı dokunan başta Uzm. Gökhan Solmaz ve diğer Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Polimer Araştırma grubu üyelerine,

Tezime yaptığı katkıları yanı sıra dostluğu için Arş. Gör. Dr. Gökhan Elmacı ve Arş. Gör. Dr. Mürsel Arıcı ve bu zamana kadar bilgi birikiminden faydalandığım fakat ismini anmadığım tüm hocalarım ve mesai arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, benim bu günleri görmemi sağlayan değerli annem, babam ve kardeşim'e,

Doktora çalışmalarına çok zaman ayırarak ihmal ettiğim, bu zor ve zahmetli süreçte yanımda oldukları için sevgili eşim Mine Koçak ve minik yavrumuz Çağan'a,

35. madde ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne beni görevlendiren ve doktora çalışmalarımı destekleyerek bilimsel katkı sağlayan Adıyaman Üniversitesi yönetimine,

sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

Bu tez çalışması 'Piperazin, Morfolin ve Tiyomorfolin Halkası İçeren Metakrilat ve Metakrilamid Monomerleri ve Homopolimerlerinin Sentezi" başlıklı 201319A205 no'lu Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Projesi desteği almıştır.

Gökhan Koçak

Eskişehir, 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	xxix
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Radikal Polimerleşmesi	4
2.1.1. Serbest radikal polimerleşmesi (FRP)	5
2.1.2. Kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri	6
<u>2.1.2.1. Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)</u>	8
<u>2.1.2.2. Tersinir katılma-ayırılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT)</u>	11
2.2. Fonksiyonel Polimerler ve Modifikasyonları	15
2.2.1. GMA monomeri	19
2.2.2. GMA monomerinin modifiye edilmesi	20
2.2.3. PGMA'nın polimerleşme sonrası modifikasyonu	21
2.2.4. GMA içerikli blok kopolimerler ve bazı uygulamaları	27
2.4.5. MEMA, MEMAm, MPMAm, MePMAm, MAMP ve AEMA monomerleri ve bazı uygulamaları	27
2.3. Çevre Şartlarına Duyarlı Polimerler	29
2.3.1. pH duyarlı-polimerler	33
2.3.1.1. Asidik pH-duyarlı polimerler	33
2.3.1.2. Bazik pH-duyarlı polimerler	35
2.3.2. Sıcaklık-duyarlı polimerler	38
2.3.3. Diğer çevre duyarlı-polimerler	45
2.3.4. Çoklu çevre duyarlı-polimerler	47

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.5. Çevre duyarlı-linear blok kopolimerler.....	49
2.3.6. Çevre duyarlı-jeller.....	53
2.4. Miseller ve Karakterizasyonları.....	58
2.4.1. Blok kopolimer miseller ve sınıflandırılmaları	60
2.4.2. Misel çözeltilerinin hazırlanması.....	62
2.4.3. Misellerin karakterize edilmesi	63
2.4.4. Çapraz bağlı miseller.....	69
2.4.5. Misel ve çapraz bağlı misellerin kullanım alanları	73
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	76
3.1. Materyaller.....	76
3.2. Kullanılan Cihazlar	77
3.3. Şematik Özeti.....	79
3.4. Monomer Sentezleri.....	82
3.4.1. 2- <i>N</i> -morfolinoetil metakrilat (MEMA) monomeri	84
3.4.2. <i>N</i> -(2-morfolinoetil)metakrilamid (MEMAm) monomeri.....	85
3.4.3. <i>N</i> -(3-morfolinopropil)metakrilamid (MPMAm) monomeri	86
3.4.4. <i>N</i> -(4-metilpiperazin-1-il) metakrilamid (MePMAm) monomeri.....	87
3.4.5. <i>N</i> -metakriloil- <i>N'</i> -metilpiperazin (MAMP) monomeri.....	87
3.4.6. 2-aminoetil metakrilat hidroklorür (AEMA) monomeri	88
3.4.7. 2-hidroksi-3-morfolinopropil metakrilat (HMPMA) monomeri	89
3.5. Homopolimer Sentezleri	90
3.5.1. FRP yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi	90
3.5.2. ATRP yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi	91
3.5.3. RAFT yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi	92
3.6. Blok Kopolimer Sentezleri	94
3.6.1. ATRP yöntemi ile blok kopolimerlerin sentezi.....	94
<u>3.6.1.1. MPEG makrobaşlatıcılarının sentezi</u>	94
<u>3.6.1.2. Blok kopolimer sentezi</u>	95

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.6.2. RAFT yöntemi ile blok kopolimerlerin sentezi.....	100
3.7. Modifiye PGMA İçerikli (Ko)polimerlerin Sentezi	102
3.8 PHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Modifikasyonu.....	107
3.8.1. PHMPPMA homopolimerlerinin kuaternizasyonu	107
3.8.2. PHMPPMA içerikli blok kopolimerlerin seçimli kuaternizasyonu	108
3.8.3. PHMPPMA homopolimerlerinin betainizasyonu	108
3.9. MPEG-b-PGMA ve MPEG-b-PGMA-b-PMMA İçerikli Blok Kopolimerlerin Miselleri ve Uygulamaları.....	109
3.9.1. Misellerin hazırlanması.....	110
3.9.2. CCL ve ILCL misellerin hazırlanması	111
3.9.3. AuNP/CML ve PtNP/CML dispersiyonlarının hazırlanması	112
3.9.4. AuNP/CLM ve PtNP/CLM dispersiyonlarının katalitik etkinlikleri	114
3.10. DEAHPMA, HMPMA ve HMPPMA İçerikli Diblok ve Triblok Kopolimerlerin Çözelti Davranışlarının İncelenmesi	115
3.10.1. MPEG- <i>b</i> -PHMPMA ve MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA diblok kopolimeri.....	116
3.10.2. MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA diblok kopolimerleri ve çapraz bağlı misel sentezi.117	
3.10.2.1. <u>MPEG₄₅-<i>b</i>-PDEAHPMA_n misellerinin hazırlanması</u>	117
3.10.2.2. <u>MPEG₄₅-<i>b</i>-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimer misellerinin çapraz bağlanması</u>	117
3.10.3. PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA, PMMA- <i>b</i> -PDEAHPMA ve PMMA- <i>b</i> -PHMPMA diblok kopolimerler	119
3.10.4. MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA- <i>b</i> -PMMA, MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA- <i>b</i> -PMMA ve MPEG- <i>b</i> -PHMPMA- <i>b</i> -PMMA triblok kopolimerler	120
3.11. QPHMPPMA ve βPHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Sulu Ortamdaki Çözelti Davranışlarının İncelenmesi	121
3.11.1. QPHMPPMA homopolimerin çözelti davranışları.....	121
3.11.2. QPHMPPMA içeren diblok kopolimerlerin çözelti davranışları	121
3.11.3. βPHMPPMA homopolimerlerin çözelti davranışı.....	122

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.12. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve PMePMAM Hidrojellerinin Hazırlanması	123
3.12.1. Suda çözünebilen PEGDMA çapraz bağlayıcısının sentezi	123
3.12.2. Hidrojellerin hazırlanması	123
3.12.3. Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi	125
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	126
4.1. Homopolimerlerin Karakterizasyonu	126
4.1.1. PMEMA homopolimerinin sentezi.....	126
4.1.2. PMEMAm homopolimerlerinin sentezi	128
4.1.3. PMPMAm homopolimerlerinin sentezi	130
4.1.4. PHMPMA ve PGMA homopolimerinin sentezi	132
4.1.5. PDPA, PMMA ve PDEA homopolimerlerinin sentezi	134
4.2. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu	136
4.2.1. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu	136
<u>4.2.1.1. PMEMA içerikli blok kopolimerler</u>	<u>136</u>
<u>4.2.1.2. PGMA içerikli blok kopolimer</u>	<u>138</u>
<u>4.2.1.3. HMPMA içerikli blok kopolimerler</u>	<u>144</u>
4.2.2. RAFT yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu	149
4.3. Modifiye PGMA (Ko)polimerlerin Karakterizasyonu	156
4.4. PHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Modifikasyonu.....	167
4.4.1. QPHMPPMA homopolimer sentezi	167
4.4.2. PHMPPMA içerikli blok kopolimerlerin kuaternizasyonu	172
4.4.3. β PHMPPMA homopolimerlerinin sentezi	175
4.5. MPEG-b-PGMA ve MPEG ₁₁₃ -b-PGMA-b-PMMA Blok Kopolimerlerinin Miselleşme Davranışları ve Uygulamaları	178
4.5.1. Misellerin karakterize edilmesi	178
4.5.2. GMA içerikli diblok ve triblok kopolimerden CCL ve ILCL misel sentezi ...	179
4.5.3. AuNP/CML ve PtNP/CML dispersiyonlarının hazırlanması	181
4.5.4. AuNP/CLM ve PtNP/CLM dispersiyonlarının katalitik etkinlikleri	186

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.6. DEAHPMA, HMPMA ve HMPPMA İçerikli Diblok ve Triblok Kopolimerlerin Çözelti Davranışları.....	188
4.6.2. MPEG- <i>b</i> -PHMPMA ve MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA diblok kopolimerlerinin çözelti davranışları.....	190
4.6.3. MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin çözelti davranışı ve çapraz bağlanması.....	192
4.6.3.1. MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin miselleri.....	192
4.6.3.2. MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃ çekirdeği çapraz bağlı misellerin sentezi....	195
4.6.4. PMMA- <i>b</i> -PDEAHPAM, PMMA- <i>b</i> -PHMPMA ve PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA diblok kopolimerlerin misel çözeltileri	200
4.6.5. MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA- <i>b</i> -PMMA, MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA- <i>b</i> -PMMA ve MPEG- <i>b</i> -PHMPMA- <i>b</i> -PMMA içerikli triblok kopolimerler misellerinin hazırlanması.....	204
4.7. QPHMPPMA ve βPHMPPMA (Ko)polimerlerinin Sulu Ortamdaki Çözelti Davranışlarının İncelenmesi.....	208
4.7.1. QPHMPPMA homopolimerlerinin çözelti davranışı.....	210
4.7.2. QPHMPPMA içeren diblok ve triblok kopolimerlerin çözelti davranışları....	210
4.7.3. βPHMPPMA homopolimerin çözelti davranışı	212
4.8. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm, PMePMAM İçerikli Hidrojeller	214
4.8.1. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve PMePMAM hidrojellerinin sentezi	214
4.8.2. Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi	216
4.8.3. Jeller üzerine sıcaklık ve tuz'un etkisi	222
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	227
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	231
EK AÇIKLAMALAR	271
Ek Açıklamalar-A: Ek Şekiller	271
Ek Açıklamalar-B: Kullanılan kimyasallar.....	302
Ek Açıklamalar-C: Tez çalışmalarından elde edilen çıktılar	304
ÖZGEÇMİŞ	306

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri kullanılarak sentezlenebilecek polimerik yapılar.....	7
2.2. Atom transfer radikal polimerleşme (ATRP) mekanizması.....	10
2.3. ATRP (veya NMP) tekniği ile RAFT yöntemi polimer zincirlerinin büyüme mekanizması.....	11
2.4. RAFT polimerleşme mekanizması.....	14
2.5. RAFT ajanlarının genel yapısı ve kullanılan bazı gruplar.....	15
2.6. Polimerleşme sonrası modifikasyon ile fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için kullanılabilen reaksiyonların sınıflandırılması.....	17
2.7. Polimerleşme sonrası modifikasyonun özet olarak tarihsel gelişimi.....	18
2.8. Farklı mimarideki multi-fonksiyonlu polimer yapıları.....	19
2.9. GMA ve sekonder aminin reaksiyonu sonucunda oluşabilecek izomerler.....	20
2.10. Glisidil metakrilat monomerinin çeşitli nükleofiller ile reaksiyonu sonucu elde edilmiş bazı fonksiyonel monomerler.....	21
2.11. PGMA modifiyesinde gerçekleşebilecek çapraz bağlanmalar; a) % 100 dönüşüm olmadığında oluşabilecek çapraz bağlanmalar, b) seçilen komonomerle oluşabilecek çapraz bağlanmalar ve c) primer amin kullanıldığında oluşabilecek çapraz bağlanmalar.....	23
2.12. PGMA'nın çeşitli nükleofillerle muamelesi sonucu elde edilen fonksiyonel polimerler.....	24
2.13. a) GMA içeren polimerik nanopartiküllerin sentezi ve protein adsorpsiyonuna ait şematik gösterimi ve b) Bovine hemoglobin proteinin adsorpsiyon miktarı.....	25
2.14. a) HIPE yöntemiyle makrogözenekli polimerlerin sentezi ve modifikasyonunun şematik gösterimi ve b) sentezlenen amin fonksiyonlu makro gözenekli polimerin TEM görüntüsü.....	26
2.15. Poli[3-(bis(hidroksimetil)amino)-2-hidroksipropil metakrilat] homopolimerinin sudaki iyon adsorpsiyonuna ilişkin çalışma özeti.....	26
2.16. Farklı ortalama boyutlardaki (çap) çevre duyarlı-polimer türleri.....	31

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.17. Farklı mimaride yapılarıdaki çevre duyarlı-polimer türlerinde meydana gelebilecek değişimler a) Unimer-misel, b) misel-ters misel, c) polimerik küresel partiküller ve şişme-büzülme, d) vesküler misel-ters vesküler misel, e) dendrimerler ve şişme-büzülme, e) dallı polimerler ve şişme-büzülme, g) unimer-solucan-vesküler, h) polimerik yüzeyler (firça), yüzey kalınlaşma-incelme veya yük değişimi.	32
2.18. Asidik pH-duyarlı polimerler.	35
2.19. Bazik pH-duyarlı polimerler.....	37
2.20. Çözelti ortamındaki polimerlerin UCST ve LCST davranışına genel bakış.	39
2.21. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin termodinamiği ve PNIPAm'ın temsili bulanıklık testi.	40
2.22. Bazı sülfobetain içerikli polimerlerin yapıları.....	43
2.23. NaCl tuzunun UCST davranışına etkisi.....	43
2.24. UCST ve LCST'ye sahip blok kopolimerin (çift sıcaklık-duyarlı) sulu çözeltisinde meydana gelebilecek konformasyonel değişimler.	51
2.25. Çift sıcaklık-duyarlı blok kopolimere ait olan çözelti davranışı.	52
2.26. PMEMA- <i>b</i> -PDEA diblok kopolimerin sulu çözeltisinde gözlemlenen şizofrenik misel davranışı.	53
2.27. a) Polimerik jelin 2 boyutlu yapısı ve b) jelin şişme davranışına ait dijital resim.	54
2.28. Asidik, bazik ve amfoterik hidrojeller ve onların şişme-büzülme davranışları.....	55
2.29. Yüzey aktif bileşiklerin genel sınıflandırılması.....	59
2.30. Sürfaktan konsantrasyonunun yüzey gerilimi ve misel oluşumuna etkisi.....	61
2.31. Çözelti ve yığın fazda kendiliğinden düzenlenme ile oluşabilecek yapılar.....	62
2.32. Küresel bir miseli karakterize etmek için kullanılan bazı terimler.	65
2.33. Yüzey aktifler bileşiklerin baş kuyruk oranlarının misel türüne etkisi.	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.34. PG2MA- <i>b</i> -PHPMA blok kopolimerlerinin blok uzunluklarının değişimi ile elde edilen miseller; a) PG2MA ₅₆ - <i>b</i> -PHPMA ₁₉₄ küresel (%52 HPMA), b) PG2MA ₅₆ - <i>b</i> -PHPMA ₂₇₂ küre/solucan (%73 HPMA), c) PG2MA ₅₆ - <i>b</i> -PHPMA ₂₈₀ solucan (75% HPMA), d) PG2MA ₅₆ - <i>b</i> -PHPMA ₂₉₈ solucan/vesküler (% 80 HPMA) ve e) PG2MA ₅₆ - <i>b</i> -PHPMA ₃₃₆ vesküler (% 90 HPMA).....	69
2.35. Küresel misellerden elde edilebilecek çapraz bağlı misel türleri.	71
2.36. Çapraz bağlı misellerin elde edilmesi için kullanılacak ajanlar ve polimer türleri.	71
2.37. İn-sitü olarak AuNP üretimi ve blok kopolimerler ile stabilize edilmeleri.	74
3.1. Üretilen monomerler ve (ko)polimerler	80
3.2. PGMA modifiye polimerler, çözelti davranışları ve uygulamaları.	82
3.3. Metakriloil klorür ile sentezlenen monomerlerin genel reaksiyon mekanizması.	83
3.4. Metakriloil klorür kullanılarak monomer sentezlerinin yapıldığı deney düzeneği.	83
3.5. MEMA monomerinin sentezi.	84
3.6. MEMAm monomerinin sentezi.	85
3.7. MPMAm monomerinin sentezi.	86
3.8. MePMAm monomerinin sentezi.	87
3.9. MAMP monomerinin sentezi.	88
3.10. AEMA monomerinin sentezi.	88
3.11. HMPMA monomerinin sentezi.	89
3.12. Sentezlerde kullanılan RAFT CTA ajanları; a) 2-siyano-2-propil benzoditiyonat ve b) 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit.	93
3.13. Farklı RAFT ajanları ile sentezlenen homopolimerler.	93
3.14. MPEG ₄₅ -Br, MPEG ₁₁₃ -Br ve Br-PEG ₉₀ -Br ATRP makrobaşlatıcı sentezi.	95
3.15. ATRP yöntemi ile sentezlenen polimerlerin kimyasal yapıları.	97
3.16. RAFT yöntemi ile üretilen diblok kopolimerin kimyasal yapıları.	101
3.17. PGMA içerikli homopolimer ve kopolimerlerin sekonder aminlerle modifiyesinin şematik gösterimi.	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.18. PGMA modifiyesinde kullanılan primer aminler.....	103
3.19. QPHMPPMA içerikli (ko)polimerler sentezi.....	108
3.20. β PHMPPMA homopolimerler sentezi.....	109
3.21. MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA _n diblok kopolimerinden elde edilen CCL miselleri ve MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ - <i>b</i> -PMMA ₃₄ triblok kopolimerinden elde edilen ILCL misellerin hazırlanmasına ait şematik gösterim.....	111
3.22. MPEG- <i>b</i> -PGMA CCL miseller kullanılarak sentezlenen Au ve Pt nanopartikül dispersiyonları ve reaksiyon adımlarının dijital görüntüleri.....	113
3.23. a) <i>p</i> -NP'ün indirgenmesinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve b) AuNP/CLM dispersiyonu varlığında NaBH ₄ ile <i>p</i> -NP'nin (sarı) <i>p</i> -AP'ye (renksiz) indirgenmesi.....	115
3.24. a) Hidroksil grupları üzerinden DVS ile çapraz bağlanma reaksiyonunun şematik gösterim, b) Nötral ve alkali ortamdaki DVS'nin sulu ortamdaki bozunma ürünleri.....	118
3.25. MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃ diblok kopolimerinden elde edilen CCL misellerin şematik gösterimi.....	119
3.26. PMMA- <i>b</i> -PDEAHPMA, PMMA- <i>b</i> -PHMPMA ve PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA blok kopolimerlerinden elde edilen misellerin şematik gösterimi.....	119
3.27. Modifiye MPEG- <i>b</i> -PGMA- <i>b</i> -PMMA triblok kopolimerlerinden elde edilen misellerin şematik gösterimi.....	120
3.28. QPHMPPMA içerikli diblok ve triblok kopolimerlerden elde edilen misellerin şematik gösterimi.....	122
3.29. PEGDMA çapraz bağlayıcı sentezi.....	123
4.1. a) MEMA monomerinin ve b) PMEMA (D1) homopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).....	127
4.2. RAFT, ATRP ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMEMA homopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları; a) D11, b) D6, c) D1 ve d) D2 (CDCl ₃).....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.3. a) MEMAm monomeri ve b) PMEMAm (D33) homopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	129
4.4. RAFT ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMEMAm homopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları; a) D33, b) D3 ve c) D13 (CDCl ₃).	130
4.5. a) MPMAm monomeri ve b) PMPMAm (D4) homopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	131
4.6. RAFT ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMPMAm homopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları; a) D14R, b) D14 ve c) D4 (CDCl ₃).	132
4.7. a) PHMPMA ₄₄ homopolimer (D10) ve b) HMPMA monomerinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃).	133
4.8. PMMA (D19) homopolimerinin zamana bağlı olarak M _n ve M _w /M _n değişimi.....	135
4.9. PDPA (D21) homopolimerinin zamana bağlı olarak M _n ve M _w /M _n değişimi.....	135
4.10. PDEA (D22) homopolimerinin zamana bağlı olarak M _n ve M _w /M _n değişimi.	135
4.11. ATRP yöntemi ile sentezlenen farklı polimer yapıları.	136
4.12. a) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₈₇ (PM3), b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₆₃ (PM2) ve c) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₃₅ (PM1) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	137
4.13. a) MPEG ₄₅ -Br makro-ATRP başlatıcısı ve b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₆ (PG9) diblok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	139
4.14. a) MPEG ₄₅ -Br ve b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₆ diblok (PG9) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.....	139
4.15. a) PMMA homopolimeri (MG4-Homo) ve b) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PGMA _{0,64} (MG4) diblok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	140
4.16. a) PMMA homopolimeri (MG4-Homo) ve b) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PGMA _{0,64} (MG4) diblok kopolimerinin GPC kromotogramları.	141
4.17. a) MPEG ₁₁₃ -Br makrobaşlatıcı, b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ diblok (PGM1-Di), c) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ - <i>b</i> -PMMA ₃₄ triblok (PGM1) kopolimerlerinin GPC kromotogramları.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. a) MPEG ₁₁₃ -Br makro-ATRP başlatıcısı, b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMMA ₄₆ (PGM1-di) ve c) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ - <i>b</i> -PMMA ₃₄ (PGM1) triblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	143
4.19. a) MPEG ₁₁₃ -Br makrobaşlatıcısı ve b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₅ (PHM1) blok kopolimerinin GPC kromatogramları.	145
4.20. a) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₅₁ (PHM3) diblok, MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₅ (PHM2) diblok ve c) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₅ (PHM1) diblok kopolimerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	146
4.21. a) PMMA homopolimeri (D18) ve b) PMMA _{0,43} - <i>b</i> -PMEMA _{0,57} diblok kopolimerinin (D26) ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	151
4.22. a) PMEMA homopolimeri (D12) ve b) PMEMA _{0,55} - <i>b</i> -PMMA _{0,45} diblok kopolimerinin (D25) ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	152
4.23. a) PMEMA homopolimeri (D12) ve b) PMEMA _{0,65} - <i>b</i> -PDPA _{0,35} diblok kopolimerinin (D23) ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	153
4.24. PMEMA _{0,55} - <i>b</i> -PMPMA _{0,45} diblok kopolimerinin (D24, CDCl ₃) ¹ H NMR spektrumu.	154
4.25. PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PMEMA _{0,54} diblok kopolimerinin (D31, CDCl ₃) ¹ H NMR spektrumu.	154
4.26. PMMA _{0,56} - <i>b</i> -PMPMA _{0,44} diblok kopolimerinin (D29, CDCl ₃) ¹ H NMR spektrumu.	155
4.27. Sekonder aminlerle modifiye edilmesi ile elde edilen homopolimerlerin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃); a) dietilamin modifiye (G5-D), b) morfolin modifiye (G5-M), c) 1-metil piperazin modifiye (G5-P) ve PGMA homopolimeri (G5).	159
4.28. a) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,54} (MG1-M), b) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,54} (MG1-D), ve c) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,54} (MG1-P) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	160

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. a) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₁₁₅ (PG1-M), b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₄₅ (PG4-D), ve c) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₈₃ (PG7-P) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	161
4.30. a) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇ (PGM3-P), b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇ (PGM3-D) ve c) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇ (PGM3-M) triblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	162
4.31. a) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₄ (PG8) ve b) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -(PGMA ₈ - <i>ko</i> -PHMPMA ₂₆) (%75 dönüşüm, PG8-M) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).	163
4.32. a) PHMPPMA (2G-P) homopolimer ve farklı alkil iyodürler ile kuaternize edilen homopolimerler; b) metil iyodür (G2-1QP), c) etil iyodür (G2-2QP) ve d) propil iyodür (G2-3QP) kullanılarak elde edilen homopolimerlerin ¹ H NMR spektrumları (D ₂ O).	170
4.33. Farklı alkil ve aril halojenür kullanılarak kuaternize edilen homopolimerlerin ¹ H NMR spektrumları; a) bütül iyodür (G2-4QP), b) pentil iyodür (G2-5QP) ve c) heksil bromür (G2-6QP) ve d) benzil klorür (G2-BzQP) (D ₂ O).	171
4.34. a) PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA (MG3-P, CDCl ₃), b) PMMA- <i>b</i> -3QPHMPPMA (MG3-3QP), PMMA- <i>b</i> -4QPHMPPMA (MG3-4QP), PMMA- <i>b</i> -5QPHMPPMA (MG3-5QP), PMMA- <i>b</i> -BzQPHMPPMA (MG3-BzQP) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (DMSO-d ₆).	173
4.35. a) MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA- <i>b</i> -PMMA (PGM4-P, CDCl ₃), b) MPEG- <i>b</i> -3QPHMPPMA- <i>b</i> -PMMA (PGM4-3QP), c) MPEG- <i>b</i> -4QPHMPPMA- <i>b</i> -PMMA (PGM4-4QP), d) MPEG- <i>b</i> -5QPHMPPMA- <i>b</i> -PMMA (PGM4-5QP), ve e) MPEG- <i>b</i> -BzQPHMPPMA- <i>b</i> -PMMA (PGM4-BzQP), triblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (DMSO-d ₆).	174
4.36. a) PHMPPMA (2G-P), b) ~20% betainize (G2-βP%20), c) ~40% betainize (G2-βP%40), d) ~60% betainize (G2-βP%60), e) ~80% betainize (G2-βP%80) ve e) 100% betainize (G2-βP) homopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları (D ₂ O).	177

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

- 4.37. Polimerlerdeki epoksi grupları ile bifonksiyonel nükleofillerin reaksiyon ürünleri; a) etilendiamin (EDA) ve b) 2-aminoetantiyol (AET)..... 181
- 4.38. a) 2CCL-EDA, b) Pt1/2CCL-EDA (GMA/[PtCl₆]²⁻ mol oranı :4/1), c) Pt2/2CCL-EDA (GMA/[PtCl₆]²⁻ mol oranı :8/1), d) Au1/2CCL-EDA (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı: 4/1), e) Au2/2CCL-EDA (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı: 8/1) kodlu CLM misel ve NP/CLM dispersiyonlarının TEM görüntüleri..... 184
- 4.39. a) 1CCL-AET ve b) Au/1CCL-AET (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı :4/1), c) ILCL-AET ve d) Au/ILCL-AET (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı :4/1) kodlu CLM misel ve NP/CLM dispersiyonlarının TEM görüntüleri..... 185
- 4.40. a) Au1/2CCL-EDA ve Au2/2CCL-EDA misel dispersiyonlarının UV-Vis absorsiyon spektrumları ve b) Pt1/2CCL-EDA ve Pt2/2CCL-EDA misel dispersiyonlarının UV-Vis absorsiyon spektrumları..... 185
- 4.41. a) Au/ILCL-AET ve b) Au/1CCL-AET misel dispersiyonlarının UV-Vis absorsiyon spektrumları..... 186
- 4.42. Farklı homopolimer ve blok kopolimerlerin sekonder aminlerle muamelesi sonucunda elde edilen polimerik yapılar..... 188
- 4.43. PHMPMA (G5-M) homopolimerinin sulu çözeltisinin farklı çevre şartlarındaki ve konsantrasyonlardaki bulutlanma noktaları..... 189
- 4.44. PHMPPMA (G5-P) homopolimerinin sulu çözeltisinin farklı çevre şartlarındaki ve konsantrasyonlardaki bulutlanma noktaları..... 190
- 4.45. a) Sulu ortamdaki polimer çözeltisinin (5,0 g L⁻¹, 25 °C) pH'nın değişimi ile yüzey gerilimindeki değişim, b) Blok kopolimer çözeltisinin pH değişimi ile R_h ve μ_2/Γ^2 değerlerindeki değişim (25 °C), c) Blok kopolimer çözeltisinin değişimi ile yüzey geriliminde meydana gelen değişim (25 °C) ve d) MPEG₄₅-b-PDEAHPMA₆₃ (PG5-D) diblok kopolimerinin (5,0 g L⁻¹, 20 mL, 25 °C) 0,01 NaOH ile titrasyonu..... 194
- 4.46. MPEG₄₅-b-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimer çözeltisinin ¹H NMR spektrumları (5,0 g L⁻¹, D₂O); a) pH 2,0 (unimer çözeltisi) ve b) pH 10,0 (misel çözeltisi)..... 195

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.47. CCL misellerin pH 2,0 ve pH 12,0'deki şişme-büzülme davranışının şematik gösterimi.....	197
4.48. MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinin pH 2,0 ve pH 12,0'deki CCL misellerinin sulu çözeltilerinin DLS sonuçları; a) 5,0 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]= 4 (A1), b) 2,5 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=4 (A4) ve c) 1,0 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=10 (A7).....	198
4.49. MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinden elde edilen CCL misellerin diyaliz sonrasındaki TEM görüntüleri; a) 5,0 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]= 4 (A1), b) 2,5 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=4 (A4) ve c) 1,0 g L ⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=10 (A7).....	199
4.50. a) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,53} (MG3-D) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,53} (MG3-D) diblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0) ¹ H NMR spektrumları.....	202
4.51. a) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53} (MG3-P) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53} (MG3-P) diblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0) ¹ H NMR spektrumları.....	203
4.52. a) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,53} (MG3-M) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,53} (MG3-M) diblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0) ¹ H NMR spektrumları.....	203
4.53. a) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-M) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-M) triblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0) ¹ H NMR spektrumları.....	206
4.54.) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0). ¹ H NMR spektrumları.....	207
4.55. a) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-D) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl ₃) ve b) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-D) triblok kopolimer misellerinin (D ₂ O+DCl, pH 2,0) ¹ H NMR spektrumları.....	207

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.56. PHMPPMA (G-P) homopolimerler çözeltilerinin (10,0 g L ⁻¹ ve pH 12,0) LCST değerine Na ₂ SO ₄ konsantrasyonunun (0,05-0,5 M) etkisi.	209
4.57. PHMPPMA homopolimerlerinin çözeltilerinin (0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH 12,0) LCST değerine polimer konsantrasyonunun (10,0 g L ⁻¹ -50,0 g L ⁻¹) etkisi.	209
4.58. PHMPPMA homopolimerleri (G-P, 10,0 g L ⁻¹ , 0,5 M Na ₂ SO ₄) ve QPHMPPMA homopolimerlerinin (P-QP, 15,0 g L ⁻¹ , 0,75 M Na ₂ SO ₄) LCST değerleri.	210
4.59. βPHMPPMA (G-βP) homopolimer çözeltilerinin (25,0 g L ⁻¹) UCST değerine NaCl (○, Δ, □) ve Na ₂ SO ₄ (●) (mol L ⁻¹) konsantrasyonun etkisi.	213
4.60. βPHMPPMA (G-βP) homopolimer çözeltilerinin (0,05 M NaCl) UCST değerlerine polimer konsantrasyonunun etkisi.	214
4.61. PEGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen P(MEMA- <i>ko</i> -AAc) hidrojelinin 3 boyutlu yapısı.	215
4.62. PEGDMA çapraz bağlayıcısının FT-IR spektrumu.	216
4.63. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı AAc içerikli hidrojellerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.	219
4.64. Molce % 0,2 PEGDMA çapraz bağlı AAc içerikli hidrojellerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.	219
4.65. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve P(MePMAm) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.	220
4.66. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MEMA- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	220
4.67. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMEMA ve P(MEMA- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	220
4.68. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MEMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	221
4.69. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMEMAm ve P(MEMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	221

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.70. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MPMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	221
4.71. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMPMAm ve P(MPMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	222
4.72. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MePMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.	222
4.73. Farklı pH değerlerinde 0,5 M Na ₂ SO ₄ varlığında gözlenen PMEMA, PMEMAm ve PMPMAm hidrojellerinin % şişme oranları	223
4.74. Farklı pH değerlerinde 0,5 M Na ₂ SO ₄ varlığında P(MEMA- <i>ko</i> -AAc), P(MEMAm- <i>ko</i> -AAc), P(MPMAm- <i>ko</i> -AAc) ve P(MePMAm- <i>ko</i> -AAc) hidrojellerinin % şişme oranları	225
4.75. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMEMA hidrojelinin hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi	225
4.76. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren P(MEMA- <i>ko</i> -AAc) hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi	225
4.77. Molce % 0,2'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren P(MEMA- <i>ko</i> -AAc) hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi	226

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. LCST davranışı sergileyen bazı polimerler ve sıcaklıkları.	41
2.2. UCST davranışı sergileyen bazı polimerler ve sıcaklıkları	44
2.3. Çoklu çevre duyarlı-polimerler örnekleri.	48
2.4. pH'a duyarlı bazı makro-, mikro- ve nanojeller ve çapraz bağlayıcı ajanlar.	56
2.5. Blok kopolimerlerden elde edilen çeşitli misel türleri.....	62
2.6. Misel karakterize etmek için kullanılan yöntemler.	66
2.7. Çapraz bağlı misel türlerine örnekler ve kullanılan çapraz bağlayıcı ajanlar.....	72
3.1. FRP yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.....	91
3.2. ATRP yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.....	92
3.3. RAFT yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.....	94
3.4. Sentezlenen makrobaşlatıcılar ve GPC sonuçları.....	95
3.5. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan reaktifler ve reaksiyon şartları.	98
3.6. (Devam) ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan reaktifler ve reaksiyon şartları.....	99
3.7. RAFT yöntemi ile sentezlenen blok kopolimer ve reaksiyon şartları.	102
3.8. Morfolin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.	104
3.9. Dietilamin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.	105
3.10. 1-metil piperazin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.....	106
3.11. CCL ve ILCL misellerin hazırlanmasında kullanılan polimerler ve bifonksiyonel nükleofiller (10,0 mL misel çözeltisi).	112
3.12. CCL ve ILCL miseller kullanılarak Pt ve Au nanopartikül dispersiyonlarının sentezinde kullanılan kimyasallar (10 mL misel çözeltisi).	114
3.13. GMA içerikli (ko)polimerlerin sekonder aminlerle muamelesi ile elde edilen polimer yapıları.....	116
3.14. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı homo ve komonomerler kullanılarak sentezlenen hidrojellerin hazırlanışı (40 °C).	124

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.15. Molce % 0,2 PEGDMA çapraz bağlı homo ve komonomerler kullanılarak sentezlenen hidrojellerin hazırlanışı (40 °C).....	124
4.1. Sentezlenen PMEMA homopolimerlerinin GPC sonuçları.....	127
4.2. PMEMAm homopolimerlerinin teorik molekül ağırlığı ve DP'leri.....	129
4.3. PMPMAm homopolimerlerinin teorik molekül ağırlığı ve DP'leri.....	131
4.4. ATRP yöntemi ile üretilen PGMA içerikli homopolimerlerin M_n , DP ve M_w/M_n değerleri.....	133
4.5. Ticari monomerler ile RAFT yöntemi ile elde edilen homopolimerlerin M_n ve DP'leri.	134
4.6. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerler.....	147
4.7. (Devam) ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerler.....	148
4.8. RAFT yöntemi ile sentezlenen homo ve diblok kopolimerlerin 1H NMR ve GPC sonuçları.....	150
4.9. GMA içerikli polimerlerin morfolin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler.	164
4.10. GMA içerikli polimerlerin 1-metil piperazin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler.....	165
4.11. GMA içerikli polimerlerin dietilamin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler	166
4.12. PHMPPMA homopolimerlerinin kuaternizasyonu ve % 100 kuaternizasyon sonunda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları.....	168
4.13. HMPPMA içerikli PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53} diblok ve MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ triblok kopolimerlerin kuaternizasyon ürünleri.....	175
4.14. PHMPPMA homopolimerlerinin betainizasyonu ve oluşan molekül ağırlıkları.....	176
4.15. Çapraz bağlanma öncesi ve sonrası DLS ile elde edilen partikül çap dağılımı (μ_2/Γ^2) ve hidrodinamik yarıçaplar (R_h).....	178

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.16. <i>p</i> -NP'ün <i>p</i> -AP'e indirgenme süresi ve hız sabitleri (deneysel şartlar: <i>p</i> -NP: 200 µL, 1,15 mM, NaBH ₄ : 0,1 M, 0,1 mL, metal dispersiyonu: 5 µL, Su: 2,75 mL, sıcaklık: 30 °C).	187
4.17. <i>p</i> -NP'ün <i>p</i> -AP'e indirgenme süresi ve hız sabitleri (deneysel şartlar: <i>p</i> -NP: 50 µL, 1,15 mM, NaBH ₄ : 0,1 M, 0,1 mL, metal dispersiyonu: AuNP 25 µL veya PtNP 50 µL, Su: 2,5 mL, sıcaklık: 27 °C).	187
4.18. MPEG- <i>b</i> -PHMPMA ve MPEG- <i>b</i> -PHMPPMA içerikli polimerlerin farklı pH ve Na ₂ SO ₄ konsantrasyonundaki çözelti davranışı (3,0 g L ⁻¹ polimer çözeltisi).	192
4.19. MPEG- <i>b</i> -PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin sulu ortamdaki çözelti davranışı. 193	
4.20. pH 2,0 ve pH 12,0'deki MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃ diblok kopolimerlerinin miselleri ve CCL misellerine ait hidrodinamik yarıçap (R_h) ve göreceli varyans (μ_2/Γ^2) değişimleri (deneysel şartlar: 25 °C, 24 saat, 10 mL polimer çözeltisi).	197
4.21. PMMA- <i>b</i> -PDEAHPMA, PMMA- <i>b</i> -PHMPMA ve PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA içerikli sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton/su=1/5 ile hazırlandı ve aseton uçuruldu, 25 °C).	201
4.22. PMMA- <i>b</i> -PDEAHPMA, PMMA- <i>b</i> -PHMPMA ve PMMA- <i>b</i> -PHMPPMA içerikli sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton/su=1/25 ile 3,0 g L ⁻¹ derişimde: Bu oran 1,0 g L ⁻¹ 'de 1/75'dir, 25 °C).	202
4.23. MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PEAHPMA- <i>b</i> -PMMA, MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA- <i>b</i> -PMMA ve MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA- <i>b</i> -PMMA içerikli polimerlerin sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton:su=1/5 ve aseton uçuruldu, pH 2,0'de 10,0 g L ⁻¹ ve pH 12,0'de 2,5 g L ⁻¹ 'lik polimer çözeltisi).	206
4.24. PMMA _{0,47} - <i>b</i> -QPHMPPMA _{0,53} (MG3-QP) ve MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -QPHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃ (PGM4-QP) blok kopolimeri sulu ortamdaki çözelti davranışları (kendi çözünme pH'ında).	212
4.25. % 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan MEMA, MEMAm ve MPMAM hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.	217

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**Çizelge****Sayfa**

4.26. % 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan hidrojellerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.....	218
4.27. % 0,2 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan hidrojellerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.....	219
4.28. Sentezlenen tüm jellerin farklı pH değerlerinde 30 °C, 30 °C+0,5 M Na ₂ SO ₄ ve 50 °C'deki % şişme oranları.....	224

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
1Q	: Metil iyodür
2Q	: Etil iyodür
3Q	: Propil iyodür
4Q	: Bütil iyodür
5Q	: Pentil iyodür
6Q	: Hekzil bromür
AAc	: Akrilik asit
AEMA	: 2-aminoetil metakrilat hidroklorür
AET	: 2-aminoetantiyol
AIBN	: 2,2'-azobis(2-metilpropiyonitril)
ATRP	: Atomik transfer radikal polimerleşmesi
AuNP	: Altın nanopartikül
BHT	: 3,5-di- <i>tert</i> -4-bütilhidroksitoluen
BIEE	: 1,2-bis(2-iyetoksi)-etan
Bpy	: 2,2'-bipiridin
BzQ	: Benzil klorür
CCL	: Çekirdeği çapraz bağlı
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CDSTP	: 4-siyano-4-(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit
CLM	: Çapraz bağlı misel
CMC	: Kritik miselleşme konsantrasyonu
CMpH	: Kritik miselleşme pH'ı
CMT	: Kritik miselleşme sıcaklığı
CPB	: 2-siyano-2-propil benzoditiyonat
CP	: Bulutlanma noktası
CS	: Çitosan
DEA	: 2-(dietilaminoetil)etilmetakrilat
DEAHPMA	: 3-(dietilamino)-2-hidroksi propil metakrilat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
DLS	: Dinamik ışık saçılımı
DMA	: 2-(dimetilamino)etil metakrilat
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetil sülfoksit
DP	: Polimerleşme derecesi
DPA	: 2-(diisopropilamino)etil metakrilat
DVB	: Divinil benzen
DVS	: Divinil sülfon
EBIB	: 2-etil α -bromoisobüirat
EDA	: Etilendiamin
EGDMA	: Etilen glikol dimetakrilat
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GMA	: Glisidil metakrilat
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	: Grup transfer polimerleşmesi
HMPMA	: 2-hidroksi-3-morfolino propil metakrilat
HMPPPMA	: 2-hidroksi-3-(4-metilpiperazin-1-il)propil metakrilat
HMTETA	: 1,1,4,7,10,10-hekzametil trietilentetramin
IEP	: İzoelektronik nokta
ILCL	: Orta bloğu çapraz bağlı
IPN	: İç içe geçmiş ağ yapılı polimerler
LCST	: En düşük kritik çözelti sıcaklığı
MAMP	: <i>N</i> -metakriloil- <i>N'</i> -metilpiperazin
Me ₆ TREN	: Tris[2-(dimetilamino)etil]amin
MEMA	: 2- <i>N</i> -morfolino etil metakrilat
MEMAm	: <i>N</i> -(2-morfolinoetil)metakrilamid
MeOH	: Metanol
MePMAm	: <i>N</i> -(4-metilpiperazin-1-il)metakrilamid

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
MMA	: Metil metakrilat
M_n	: Molekül ağırlığı (g mol^{-1})
MPEG	: Poli(etilen glikol) monometileter
MPMAM	: <i>N</i> -(3-morfolinopropil)metakrilamid
NMP	: Azot vasıtalı radikal polimerleşmesi
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NP	: Nanopartikül
P2VP	: Poli(2-vinilpiridin)
P4VP	: Poli(4-vinilpiridin)
<i>p</i> -AP	: <i>Para</i> -aminofenol
M_w/M_n	: Molekül ağırlığı dağılımı
PEG	: Poli(etilen glikol)
PEGDMA	: Polietilenglikol dimetakrilat
PAAc	: Poli(akrilik asit)
PMAAc	: Poli(metakrilik asit)
PNIPAm	: Poli(<i>N</i> -isopropilakrilamid)
<i>p</i> -NP	: <i>Para</i> -nitrofenol
PtNP	: Platin nanopartikül
RAFT	: Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer
SANS	: Küçük açılı nötron saçılımı
SAXS	: Küçük açılı X ışını saçılımı
SCL	: Kabuğu çapraz bağlı
SÇP	: Suda çözünen polimer
SLS	: Statik ışık saçılımı
FRP	: Serbest radikal polimerleşmesi
TEA	: Trietilamin
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
THF	: Tetrahidrofur

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
UCST	: En yüksek kritik çözelti sıcaklığı
UV	: Ultraviyole
μ_2/Γ^2	: Polidispersite indeksi



1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su canlılar için çok önemli yer tutmaktadır ve sulu kimya her zaman ilgi çeken bir alan olmuştur. Son yıllarda birçok kullanım alanına sahip olan suda çözünen polimerler (SÇP) üzerine çalışmalar artarak devam etmektedir. SÇP bilimi, özellikle pek çok biyoteknolojik malzeme üretimi açısından dikkat çeken önemli bir alandır. İlaç taşıyıcı sistemler, kontrollü ilaç salıcı vasıtalar ve hedefe odaklı salım sistemleri gibi uygulamalarda SÇP'ler lider durumdadır. İnorganik parçacıkların üretimi, stabilizasyonu ve kromatografik uygulamalar SÇP'lerin diğer önemli uygulama alanlarını oluşturmaktadır.

Polimerlerin suda çözünebilmesi için, polimer zincirinin veya polimer zinciri üzerindeki yan grupların polar yapıda olması gerekir. Bu gruplar; hidroksil, çoğu primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner aminler, eter, amid, karboksilik, sülfonik, fosfonik asit ve onların tuzları gibi farklı yapılarla olabilirler. Bu gruplara sahip olan homopolimer, rastgele, blok, yıldız, dallı, fırça, tarak (ko)polimerler gibi birçok farklı mimaride ve fonksiyonellikte polimerlerin üretilmesi mümkündür. Son yıllarda atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP), grup transfer polimerleşmesi (GTP), tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT) ve azot vasıtalı radikal polimerleşmesi (NMP) gibi kontrollü/canlı polimerleşme yöntemlerinin geliştirilmesi ile birlikte üretilen polimerik malzemelerin çeşitliliği hızla artış göstermiştir. Bu yöntemler sayesinde, hedeflenen molekül ağırlığı ve mimariye çok yakın polimerler elde edilebilmiştir. Bu polimerler arasında hiç şüphesiz ki lineer blok kopolimerler ve hidrojeller (nano-, mikro- ve makro-) en çok karşımıza çıkan türlerdir.

Suda çözünebilir polimerlerin önemli özelliklerinden bir tanesi buldukları çözelti ortamında değişen fiziksel (sıcaklık, manyetik alan, çözücü) veya kimyasal (pH, yükseltgen, ışık) dış etkenlere karşı tepki vermeleridir. Bu tür polimerler çevre duyarlı polimerler olarak adlandırılır ve "akıllı" polimerik malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılırlar. Buldukları çözelti ortamındaki çevre şartlarının değişimi ile birlikte polimerler mimari yapılarına bağlı olarak; şişme-büzülme, çözünme-çökme, proton alma-proton salma, kendiliğinden düzenlenerek unimer-misel oluşturma gibi farklı tepkiler

verebilirler. Polimerlerin, hangi çevre şartlarına duyarlı olacağı polimer üretiminde kullanılan monomerin (veya polimer) yapısına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, poli[(2-dietilamino)etil metakrilat] (PDMA) ve poli(2-*N*-morfolinoetil metakrilat) (MEMA) gibi tersiyer amin metakrilat bazlı polimerler, sıcaklık- ve pH-duyarlı polimer türlerindedir. Sülfobetain içerikli polimerler, tuz- ve sıcaklık-duyarlı olabilmektedir. Bu polimerlerin biri veya bir kaçının aynı anda kullanılmasıyla çoklu çevre-duyarlı polimerlerin üretilmesi sonucunda bu polimer sınıfı daha da genişlemiştir. Blok kopolimerler, çoklu çevre duyarlı polimer uygulamaları için önemli avantajlar sunmaktadır. Tasarlanan blok kopolimerler çift-hidrofilik veya amfifilik olabilir ve sulu çözeltilerinde çevre duyarlılıkları sayesinde; misel oluşumu ve bozulması, misel-ters misel (şizofrenik) ve misel-farklı tür misel oluşumu gibi farklı davranışlar sergilemektedir. Fakat yapılan bu çalışmalarda akrilik asit (AAc, asidik), (2-dietilamino)etil metakrilat (DMA, bazik) ve *N*-isopropilakrilamid (NIPAm, nötral) vd. gibi sürekli benzer (ticari) monomerlerden üretilen polimerik malzemeler kullanılmaktadır. Bu durum, üretilen polimerik malzemelerde orijinaliğin yok olmasına sebep olmakla beraber birbirini tekrar eden çalışmalar ortaya çıkmaktadır.

Tez kapsamında üretilen yeni malzemeler ile benzer çalışmalardan uzaklaşılması ve yeni polimerik malzemelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda ticari olarak elde edilseler bile pahalı olan veya ticari olarak elde edilmesi mümkün olmayan monomerlerin sentezi ve farklı yöntemlerle (ATRP, RAFT ve FRP) polimerlerinin elde edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmada morfolin ve piperazin gruplarını içeren metakrilat ve metakrilamid monomerleri sentezlenmiştir. Bu monomerler kullanılarak sentezlenen farklı mimaride lineer (ko)polimerler ve hidrojenlerin sıcaklık-, tuz-, ve pH-duyarlı oldukları belirlenmiştir. Tezin kapsadığı ikinci temel alan ise, yeni polimerik malzemelerin üretilmesini amaçlayan PGMA içerikli homopolimerler, diblok ve triblok kopolimerlerin üretilmesidir. Çalışmalarımızda, GMA birimleri üzerindeki reaktif epoksi halkaları ile sekonder aminlerin (morfolin, 1-metil piperazin ve dietilamin) reaksiyonu sonucunda polimerler üretilmiştir. Bu yeni modifiye polimerler, suda çözünebilir ve çevre şartlarına duyarlı olduğu görülmüştür. Bu polimerlerin hem hidroksil hem de tersiyer amin içerikli olması, onlara suda çözünmenin yanı sıra çapraz bağlanma, kuaternizasyon ve betainizasyon reaksiyonlarına imkan sağlamış ve sıcaklık, pH ve tuz gibi dış etkenlere cevap veren yeni ürünler ortaya konulmuştur.

Tez içeriğinde üretilen hidrojeller ve (ko)polimerlerin sulu çözelti ortamındaki; şişme-büzülme, çökme-çözünme, unimer-misel oluşumu, çapraz bağlı misellerin elde edilmesi gibi temel bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca üretilen çapraz bağlı misel çözeltileri Au ve Pt nanopartiküllerinin üretilmesinde nanoreaktör olarak kullanılmış ve bu nanopartikül içeren dispersiyonların katalitik etkinlikleri model reaksiyon üzerinde incelenmiştir. Genel anlamda yapılan tüm çalışmalar Bölüm 3.3’de detaylı şekilde şematize edilmiştir.

Özellikle GMA içerikli polimerler ve onlardan üretilen ürünlerin, SÇP’ler alanındaki bilim insanlarına ışık tutacak çalışmalar olduğu ve literatüre önemli katkıların yapıldığı/yapılacağı düşünülmektedir. Ortaya çıkan monomerler ve polimerler; hidrojel, mikrojel, misel, kompozit, hibrit materyal sentezi gibi birçok polimerik malzemelerin ve yeni çevre duyarlı polimerik sistemlerin hazırlanmasında önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. Tez kapsamında üretilen çalışmalar da tezin son kısmında listelenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Radikal Polimerleşmesi

Polimerleşme yöntemleri; katılma (anyonik, katyonik, radikalik vb.) ve basamaklı (kondenzasyon) olmak üzere iki tiptir. Katılma polimerleşme reaksiyonlarında monomerler birbiri ile kovalet bağlar yaparak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre; radikalik, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerleri mevcuttur. Katılma polimerleşme yöntemlerinin avantajları nedeniyle basamaklı polimerleşmeye göre daha çok kullanılmaktadır. Serbest radikal polimerleşmesi (FRP), çok çeşitli monomerlerle çalışmaya imkan vermesi, farklı sıcaklıklarda uygulanabilmesi ve basit reaksiyon koşullarından dolayı, çeşitli yetersizliklerine rağmen hala sıklıkla tercih edilmektedir (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005). Ticari polimerlerin % 50'si hala FRP yöntemi ile elde edilen polimerlerdir (Matyjaszewski ve Davis, 2003). Ancak her geçen gün polimerik malzemelerin kullanım alanlarının artması, polimer bilimini farklı sentez yöntemlerine itmiştir. Son yıllardaki araştırmalar sağladığı avantajlar nedeniyle kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005).

Canlı polimerleşme kavramı ilk olarak Szwarc tarafından 1956 yılında ortaya atılmıştır. Gerçekleşen polimerleşme reaksiyonunda ortamdaki tüm monomerin tükeninceye kadar reaksiyonun devam ettiği görülmüştür (Szwarc, 1956; Szwarc vd., 1956). Canlı polimerleşme ifadesi, reaksiyon ortamındaki aktif polimer zincirlerinin ölmeden (deaktive olmadan) tüm monomerleri tüketebilmesi anlamına gelmektedir. Hatta monomerler bittikten sonra ortama yeni monomer ilavesi ile reaksiyon sürdürülebilir veya reaksiyon sonlandırıldıktan sonra istenirse bu elde edilen polimere yeni monomerler reaksiyon şartları oluşturulduktan sonra eklenebilir. Bu yöntemler ile farklı sayıda monomerler (>2) ile çeşitli blok kopolimer kolaylıkla sentezlenebilir. Fakat canlı polimerleşme türünde her zaman molekül ağırlığı kontrolü söz konusu değildir. Bunun için başlatıcı polimerleşme reaksiyonunun erken aşamalarında tükenmeli ve farklı reaktivitedeki türler arasındaki değişim en az büyüme hızlı kadar hızlı olmalıdır (Matyjaszewski K ve E., 1997; Matyjaszewski ve Davis, 2003). İstenilen mimaride, yüksek

dönüşümlü, hedeflenen molekül ağırlığında ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (M_w/M_n) sahip polimerlerin elde edilmesi için, canlı polimerleşme ve kontrollü polimerleşme yöntemleri önem kazanmıştır. Kontrollü polimerleşme terimi ise 1997 yılında polimer hazırlamada sentetik bir yöntem olarak tanımlanmıştır (Matyjaszewski K ve E., 1997). Bu yöntemle; topolojik olarak iyi tanımlanmış (lineer, yıldız, tarak, halka vb.), uç fonksiyonelliğine sahip, bileşim ve komonomerlerin düzenlenmesine olanak veren (rastgele, ardışık, blok, aşı), monomer konsantrasyonunun başlatıcı konsantrasyonuna oranından moleküler ağırlığı saptanabilen ve düşük M_w/M_n 'ye ($\sim 1,02$) sahip polimerler üretilmektedir (Matyjaszewski ve Davis, 2003). Kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri radikalik, halka açılma, anyonik ve katyonik olabilmektedir. Fakat bu yöntemlerin endüstriyel uygulamalarında ihtiyaç duyulan yüksek saflıkta monomer ve çözücü, aktif son grup için reaktif başlatıcılar ve susuz şartlardan dolayı bu yöntemlerin bazılarını sınırlandırmaktadır.

Kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri; atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP), grup transfer polimerleşmesi (GTP), tersinir katılma-ayırılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT), azot vasıtalı radikal polimerleşmesi (NMP), halka açılma polimerleşmesi (ROP) vb. olarak sıralanabilir. Bunlardan ATRP, RAFT ve NMP kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemlerindedir (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005). Son yıllarda sağladığı avantajları nedeniyle kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005). Kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri ile üretilen polimerik malzemelerin önemi ve ticari pazarı gün geçtikçe artmaktadır.

2.1.1. Serbest radikal polimerleşmesi (FRP)

Serbest radikal polimerleşmesi, monomerlerin uzun zincirler oluşturacak şekilde art arda eklenmesiyle (kovalent bağlarla) gerçekleşen polimerleşme tekniğidir. 1830'un ilk yıllarından itibaren viniliden klorür, stiren, metakrilik asit ve vinil klorür gibi monomerlerin radikal polimerleşmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 1920 yılında Staudinger, olefinlerin sistematik olarak polimerleştirilmesine yönelik ilk çalışmayı yapmıştır (Rånby, 1996; Sandler, 2012).

Monomer, polimerleşme tepkimesine katılmak için en az bir doymamış bağa ihtiyaç duyar. Radikalik reaksiyon, iki karbon arasında bulunan π bağını oluşturan iki elektron üzerinden yürür. Bu durum monomere zincir büyüme reaksiyonuna katılma kabiliyeti verir. FRP gerçekleşmesi için ortamda serbest radikal oluşması gerekir. Serbest radikallerin elde edilmesi kimyasal maddeler, ısıtma, fotokimyasal (ışın) ve redoks reaksiyonu ile sağlanabilmektedir. FRP yönteminde monomer radikalik hale geçtikten sonra monomer birimleri yüksek molekül ağırlıklı polimerik zincirler oluşturacak şekilde çok hızlı polimerleşme reaksiyonu (~ 1000 monomer/s) gerçekleşir ve birkaç saniye gibi kısa sürede aktif zincirler ölür (sonlanır). Polimer zincirleri öldükten sonra artık monomer ortamda kalsa da reaksiyon ilerlemez (Matyjaszewski ve Davis, 2003). FRP tekniğinde kısa sürede ölen zincirler nedeniyle blok kopolimer gibi farklı makromoleküler yapılar elde edilemez (Matyjaszewski ve Davis, 2003). Sonlanma reaksiyonu 2. dereceden, büyüme reaksiyonu 1. derecedendir. Büyüyen radikal konsantrasyonuna bağlı olarak, radikal konsantrasyonu çok düşük tutulduğunda uygun molekül ağırlıkta polimer zinciri elde etmek mümkündür (Matyjaszewski ve Davis, 2003). Sonlanma ve ilerleme hızlarının farklılığı nedeniyle ortamda çok uzun zincirler ve yeni oluşmaya başlayan kısa zincirler aynı anda bulunması nedeniyle yüksek M_w/M_n değerine sahip polimerler oluşmaktadır.

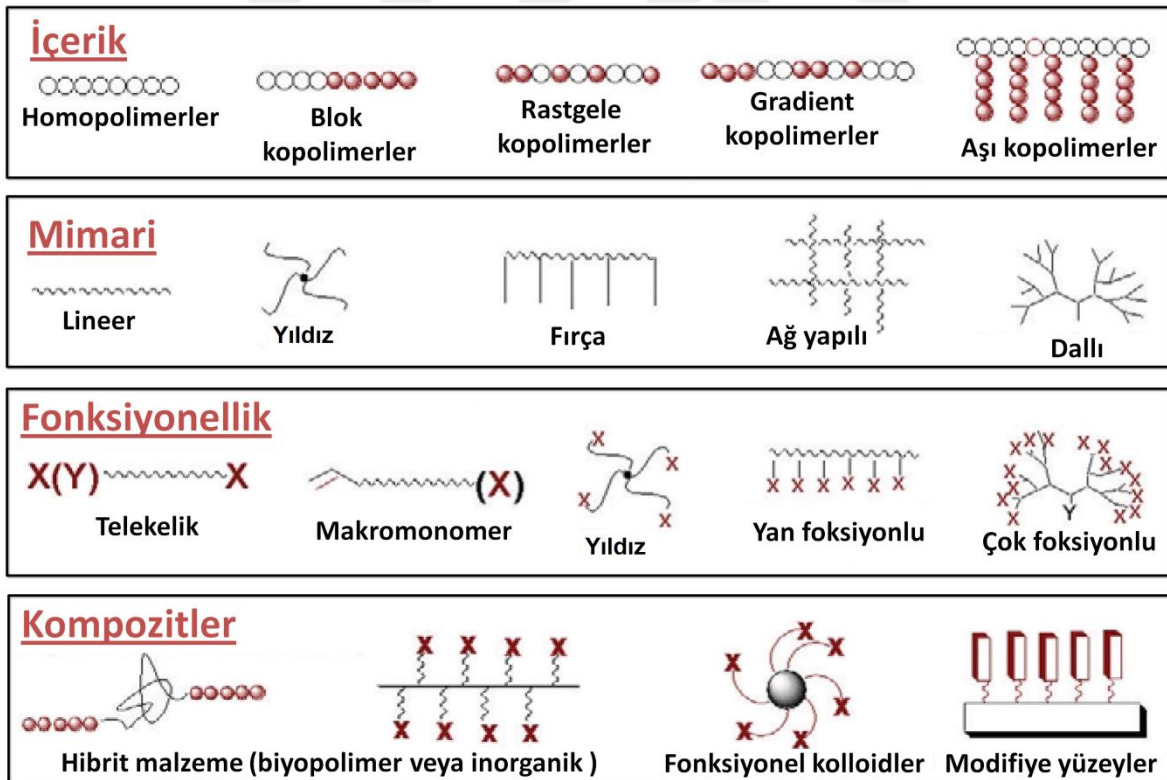
FRP yöntemi, birçok vinil monomerin polimerleştirilmesinde kullanıla bilinmesinden dolayı yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanması için önemli bir ticari prosestir. FRP ile farklı monomerlerden kopolimerler elde edilebilir, komonomer oranları değiştirilerek sayısız farklı rastgele kopolimer türevleri elde edilir. FRP tekniğinde yüksek M_w/M_n değerleri, son grup fonksiyonelliğinin olmaması, zincir yapısı (blok gibi) ve komonomer bileşimin planlanamaması gibi sınırlamalar mevcuttur (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005).

2.1.2. Kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri

Hem canlı hem de radikal polimerleşmesinin avantajlarının birleştirilmesiyle ortaya çıkan kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri son on yılda yoğun şekilde çalışılmaktadır (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski ve Spanswick, 2005; Moad vd., 2008). İstenilen mimari, kontrol edilen molekül ağırlığı ve düşük M_w/M_n değerine sahip polimerlerin üretilmesinde kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri

etkin rol almaktadır (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski ve Spanswick, 2005; Moad vd., 2008). Kontrollü/canlı iyonik polimerleşme yöntemleri mevcut olsa da bu polimerleşme türlerinin reaksiyon şartları zordur (nem ve safsızlık olmamalı) ve az sayıda monomere (asidik ve bazik monomer kullanılamaz) uygulanabiliyor (Szwarc, 1968; Matyjaszewski, 1996). Bu yüzden reaksiyonların kısmen daha az etkilendiği kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri bir adım daha öne çıkmıştır.

Serbest ile kontrollü/canlı radikal polimerleşmeleri arasındaki en büyük farklardan biri ortalama bir zincirin yaşama süresidir. FRP’de zincir oluşur, büyür ve kısa süre içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, polimer zincirlerinin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromolekül mühendisliği olarak sağlar. Kontrollü radikal polimerleşme yöntemlerinde sonlanan zincirlerin (ölen) oranı çok daha azdır (Monteiro ve de Barbeyrac, 2001; Prescott vd., 2002).



Şekil 2.1. Kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri kullanılarak sentezlenebilecek polimerik yapılar (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005).

Son yıllarda ortaya çıkan önemi ile birlikte yeni kontrollü/canlı serbest radikal polimerleşme yöntemleri geliştirilmiştir. Kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemleri arasında NMP (Georges vd., 1993; Hawker vd., 1996), ATRP (Wang ve Matyjaszewski, 1995a; Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Acar vd., 2000; Kamigaito vd., 2001; Nanda ve Matyjaszewski, 2003) ve RAFT (Chieffari vd., 1998; Moad vd., 2000; Barner-Kowollik vd., 2003) dikkat çekmektedir. Her bir yöntem için monomer, çözücü, sıcaklık, ajan seçimi gibi bazı sınırlamalar bulunsa da üretilen polimerlerin sayısı her geçen gün artmaktadır. Yıldız, blok, fırça, dendrimer, tarak ve aşı gibi birçok mimaride, içerikte ve fonksiyonellikte (ko)polimerlerin (kompozit) sentezi bu yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.1) (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Baek vd., 2001; Matyjaszewski ve Spanswick, 2005).

Kullanılan kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemlerinden ATRP ve RAFT polimerleşme yöntemleri tez kapsamında kullanılmıştır. Bu nedenle bu iki yöntem ile ilgili kısa bilgiler aşağıda sunulmuştur.

2.1.2.1. Atom transfer radikal polimerleşmesi (ATRP)

Günümüzde ATRP'nin deneysel şartlarının kolay olması, ucuz, kolaylıkla ulaşılabilir, basit, ATRP başlatıcılarının temini ve sentezlerinin kolay olması sebebiyle oldukça ilgi çeken başarılı ve çok kullanılan kontrollü/canlı radikal polimerleşme yöntemlerinden biridir (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski ve Spanswick, 2005). İlk kez birbirinden bağımsız olarak Matyjaszewski (Wang ve Matyjaszewski, 1995a), Wang ve Sawamoto tarafından 1995'te keşfedilmiştir (Kato vd., 1995). Organik kimyada kullanılan atom transfer radikal eklenmesi yöntemine dayanmaktadır (Wang ve Matyjaszewski, 1995a). ATRP pek çok fonksiyonel gruplara toleranslıdır bu yüzden çeşitli fonksiyonel polimerler kolayca elde edilebilir.

Endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok çeşitli monomer türlerinin polimerleşmesinde kullanılabilen bu yöntem; ortamdaki eser miktardaki su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerleşme yönteminde; sadece küçük moleküllü monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki veya daha fazla komonomerin tamamen polimerize olamaması gibi sınırlamalar varken

ATRP’de yüzlerce farklı monomer polimerleştirilebilir. ATRP’nin bir diğer avantajı ise; elde edilen polimerlerin düşük M_w/M_n değerli olmasıdır (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Kamigaito vd., 2001).

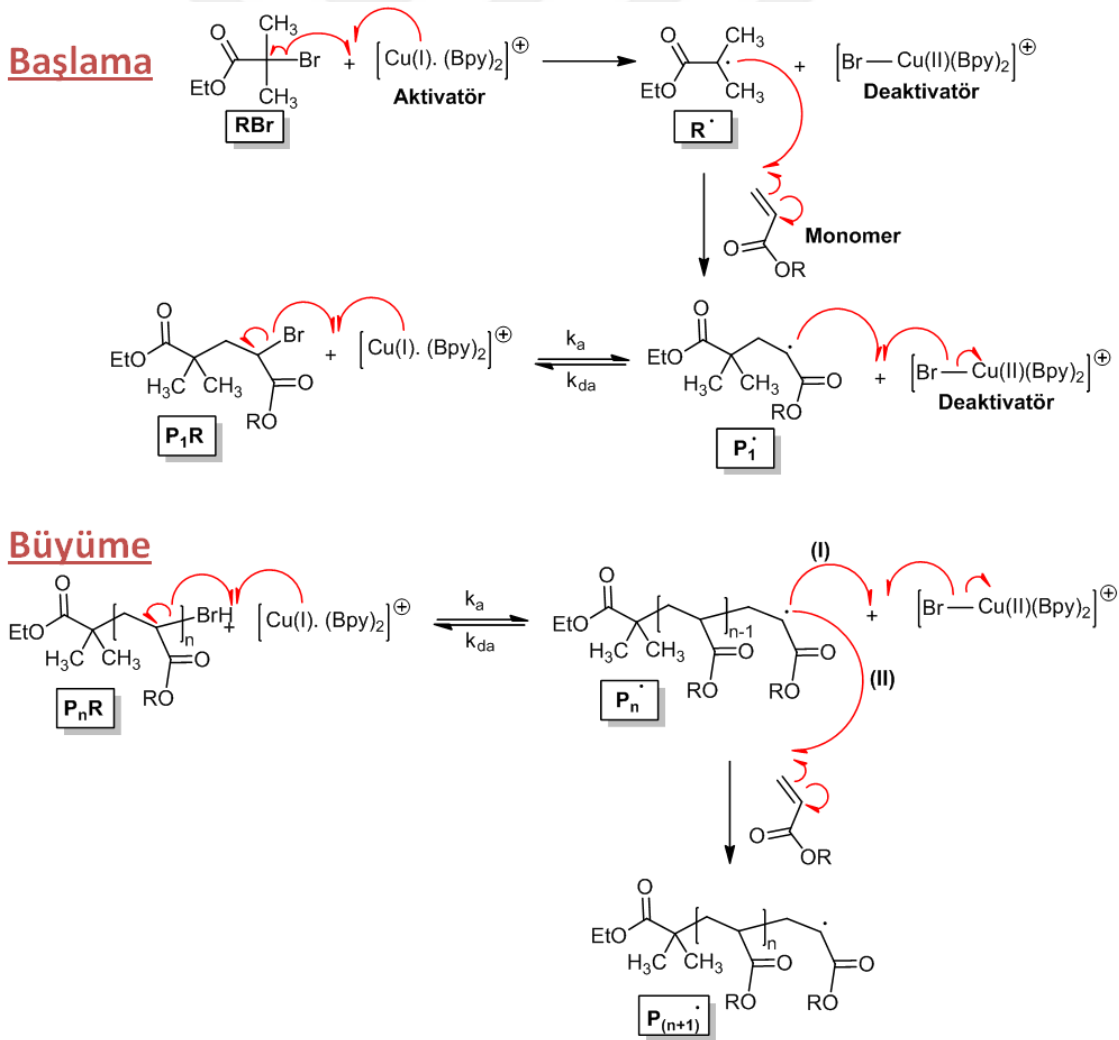
ATRP yönteminin dezavantajlarından biri, (met)akrilamid ve asidik monomerlerle iyi sonuçlar verememesidir. Çünkü (met)akrilamidler, katalizörle etkileşirler ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılması gerekmektedir. Bir diğer dezavantaj ise, bakır iyonu artığının polimerden uzaklaştırılmasının gerekliliğidir. M_6 TREN ligantı kullanılarak (met)akrilamid türü monomerlerin polimerleştirilmesi sağlanmaktadır (Coessens vd., 2001). ATRP’nin oksijene olan yüksek duyarlılığı da bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Molekül ağırlığı kontrolsüz olsa da oksijen varlığında ATRP ile polimerler sentezlenmiştir (Acar vd., 2000).

ATRP ismini polimer zincirlerinin aynı anda büyümesini sağlayan temel başlangıç reaksiyon olan atom transfer basamağından almaktadır. ATRP uygun katalizörün tasarlanması ile geliştirilmiştir, uygun yapıli başlatıcı kullanılmaktadır, moleküler ağırlık dönüşümü birlikte lineer olarak artmaktadır ve M_w/M_n de canlı polimerleşme kavramına uygundur. Bu da birçok radikalik yolla polimerize edilebilen monomerin zincir yapısı, birleşimi ve uç fonksiyonelliği üzerinde kontrolü sağlamaktadır (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Patten ve Matyjaszewski, 1999).

Tipik bir ATRP; başlatıcı olarak bir aktif halojen (R-X), düşük yükseltgenme basamağında bir geçiş metali, metal ile kompleksleşen bir ligant (L) ve son olarak bir monomerden oluşur. ATRP sisteminde tersinir atom veya grup transferiyle deaktivasyon ve bimoleküler aktivasyon prosesi söz konusudur. Geçiş metali ve alkil halojenür arasındaki redoks reaksiyonu ile karbon-halojen bağının dönüşümlü olarak homolitik ayrılmasına dayanır. Tanımlanan bu sistemler için, deaktivatör (X-Y) geçiş metal kompleksidir (Patten ve Matyjaszewski, 1998).

Şekil 2.2’de ATRP mekanizması şematik olarak gösterilmiştir. Alkil halojenürle, $Cu(I)Br-L$ kompleksinin etkileşmesinde, halojenür, atom halinde yani radikal olarak alkil grubundan kopmakta ve geride polimerleşmeyi başlatan alkil radikali bırakmaktadır.

Böylece Cu(II)Br₂-L kompleksi meydana gelmektedir. Oluşan alkil radikali ortamdaki monomerle polimerleşmeyi başlatmaktadır. Fakat bir anda büyüyen zincirin ucundaki radikale Cu(II)Br₂-L kompleksinden ayrılan brom, radikal halde katılmaktadır. Yani büyüyen zinciri deaktive etmektedir. Uçtaki halojenür, yukarıda belirtilen mekanizmayla tekrar aktif hale gelmektedir. Burada, aktivasyon hızında (k_a) oluşan aktif radikaller, k_p hızıyla çoğalmakta ve tersinir olarak deaktive (k_{da}) olmaktadır, aynı zamanda sonlanmaktadır (k_t). Reaksiyon ilerlerken kalıcı radikal etkisinin sonucu olarak radikal sonlanma azaltılırken, zincir uzunluğu ve denge, hareketsiz türlere doğru etkili bir şekilde kaymaktadır ($k_a \ll k_{da}$). Reaksiyonun bütününde bu aktivasyon-deaktivasyon adımları sürekli tekrar etmekte ve bu da polimerleşmenin kontrollü olarak yürümesini sağlamaktadır (Patten ve Matyjaszewski, 1998; Patten ve Matyjaszewski, 1999; Tang ve Matyjaszewski, 2007; Tang vd., 2008).

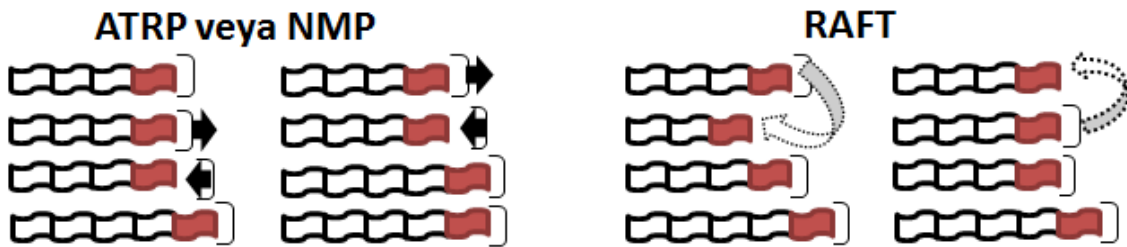


Şekil 2.2. Atom transfer radikal polimerleşme (ATRP) mekanizması.

ATRP çoklu bileşenlerden oluşan bir polimerleşme türüdür. Monomerlerin türü (asidik, (met)akrilat, (met)akrilamid) değişiminin dışında birçok yan etki söz konusudur. Çözücünün polaritesi (H_2O , MeOH, toluen vd.), başlatıcı olarak kullanılan alkil halojenürün ($R-X$; $R-Cl$, $R-Br$ vd.) türü, geçiş metalinin türü (Cr , Ni , Pd , Cu vd.), ligant türü (M_6TREN , Bpy vd.), sıcaklık ve süre değişimi ATRP reaksiyonlarında polimer oluşumunu doğrudan etkileyen değişkenlerdir. Bir reaksiyon MeOH'da yavaş gerçekleşirken H_2O 'da çok hızlı olabilir. Düşük sıcakta reaksiyon yavaşken, yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızlanabilir (Wang ve Matyjaszewski, 1995b; Patten ve Matyjaszewski, 1998; Kamigaito vd., 2001; Gromada vd., 2004; Tang ve Matyjaszewski, 2007; Tang vd., 2008).

2.1.2.2. Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerleşmesi (RAFT)

RAFT, CSIRO araştırma kurumu tarafından 1998 yılında bulunan bir polimerleşme yöntemidir (Chieffari vd., 1998). NMP ve ATRP yöntemlerinde polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, RAFT yönteminde ise tersinir zincir transferi reaksiyonu ile zincirin büyümesi kontrol edilir (Şekil 2.3) (Matyjaszewski ve Davis, 2003). ATRP ve NMP gibi diğer polimerleşme yöntemlerine kıyasla daha geniş bir monomer yelpazesinde başarılı bir şekilde uygulanılabilmektedir. RAFT yöntemi, ATRP ve NMP'ye göre daha geniş sıcaklık aralığında ve safsızlıklardan daha az etkilenmesi nedeniyle de dikkat çekmektedir. RAFT yönteminin yeni olması nedeniyle RAFT ajanlarının ilk yıllarda ticari olarak temin edilmesi zordu fakat ortaya çıkan çalışma sayısından da görüleceği gibi bu sorunun üstesinden gelinmiştir (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Moad vd., 2012).



Şekil 2.3. ATRP (veya NMP) tekniği ile RAFT yöntemi polimer zincirlerinin büyüme mekanizması.

RAFT yöntemi ile elde edilen polimerlerin düşük M_w/M_n değerine ($<1,4$) sahip olması ve birçok monomer için uygun olması önemli avantajıdır (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Ohno vd., 2011; Moad vd., 2012). Şekil 2.1'de gösterildiği gibi çok farklı mimaride (blok, dallı, fırça, dendrimerler ve ağ yapılı) (ko)polimerler üretilebilir. Her bir zincir mimarisinin sağladığı farklı özellikler sayesinde RAFT ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir. Reaksiyon farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerlerle, farklı çözücülerde ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Ohno vd., 2011; Moad vd., 2012). Bunun sonucu olarak kütle, emülsiyon, mini-emülsiyon, süspansiyon gibi birçok reaksiyon yöntemlerinde RAFT polimerleşmesi uygulanabilmektedir. Yüzey modifikasyonu ile elde edilen fırça polimerlerin elde edilmesinde ATRP-SI ile birlikte RAFT-SI yöntemi tercih edilmektedir (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Ohno vd., 2011; Moad vd., 2012). RAFT CTA ve üretilen makromoleküler CTA ajanlarının bozulmadan kalması için oda sıcaklığının altında saklanması gerektiği de unutulmaması gereken önemli hususlardandır. Elde edilen polimerler kullanılan RAFT ajanının rengine göre sarı veya pembe renkli ve kötü kokulu olabilmektedir.

RAFT polimerleşme mekanizması 5 basamak üzerinden ilerler (Şekil 2.4). Aşağıda bu basamaklar detaylı olarak açıklanmıştır (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Ohno vd., 2011; Moad vd., 2012).

Başlama: RAFT polimerleşmesinin başlama adımı diğer radikal polimerleşme reaksiyonlarına benzer şekilde (ısıtma gibi) radikalik başlatıcılar kullanılarak harekete geçirilir. 2,2'-azobis(2-metilpropiyonitril) (AIBN) gibi geleneksel radikal başlatıcılar RAFT mekanizmasında da kullanılabilir. En sık kullanılan başlatıcılara örnek olarak AIBN ve 4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) sayılabilir. Başlama adımında, başlatıcı ile monomer reaksiyona girerek radikal grup oluşturur ve aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır (P_n^*).

Zincir Transferi: RAFT zincir transfer ajanı (RAFT CTA) olarak bilinen bu kimyasallar ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar (**R** ve **Z**). Oluşan aktif polimer zinciri (P_n^*), RAFT ajanı ile zincir transfer tepkimesine girer. Tepkime sonucunda

R grubu, yapıdan radikal olarak ayrılır (\mathbf{R}^{\bullet}). Bu tepkime tersinir bir tepkimedir ve bu basamakta elde edilen bileşik yeni oluşan $-\mathbf{R}$ ayrılma grubundan, yani aktif polimer zincirinden kopmaya yatkındır. Monomer/RAFT ajanı mol oranı molekül ağırlığını belirler. Burada RAFT/AIBN oranı 2-5 kata kadar genel olarak kullanıldığı görülmektedir. Fakat bu oran reaksiyonlara göre değişiklik gösterebilir.

Yeniden Başlama: Zincir transfer reaksiyonu sonucu açığa çıkaran radikal (\mathbf{R}^{\bullet}) ortamda bulunan monomerlerle radikalik tepkimeye girer ve aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar (\mathbf{P}_m^{\bullet}).

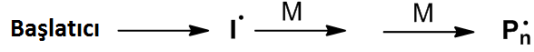
Zincir Dengesi: Büyümekte aktif zincir (\mathbf{P}_m^{\bullet}) etkin olmayan (makro CTA) ile reaksiyona girer ve RAFT polimerleşme reaksiyonunun en temel basamağı olan dengelenme aşaması başlamış olur. Böylece FRP'de görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. \mathbf{P}_n^{\bullet} ve \mathbf{P}_m^{\bullet} olarak gösterilen polimer zincirleri, aktif ve durağan adımlar arasında dengede bulunmaktadır. Bir polimer zinciri hareketsiz olarak RAFT ajanına bağlı dururken, diğer polimer zinciri aktif olarak polimerleşme tepkimesi içindedir. İşte, sistemin sahip olduğu bu denge, yaşayan polimerleşme elde edilmesini sağlar.

Sonlanma: RAFT polimerleşmesinin sonlanma adımı, radikal konsantrasyonun azalması ile bastırılır. Dolayısıyla reaksiyon sonunda aktif olmayan zincirler elde etmek için, yani reaksiyonu sonlandırmak için, reaksiyon dışından kontrol etmek her zaman gerekli değildir. Hatta zincir sonunda bulunan tiyokarbonil bileşikler isteğe göre kimyasal modifikasyon yöntemleri ile değişik reaktif gruplara dönüştürülebilirler.

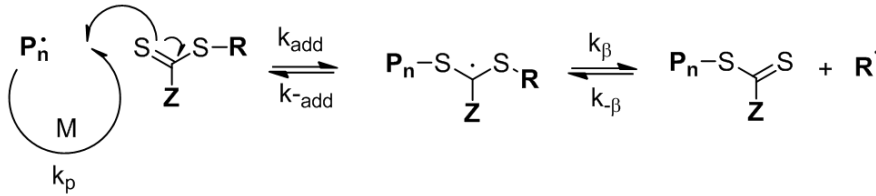
Zincir transfer ajanının etkinliği reaksiyona giren monomerin ve zincir transfer ajanının R ve Z gruplarının kimyasal özelliklerine bağlıdır (Şekil 2.5). R grubu, S atomundan hiçbir yan reaksiyon gerçekleştirmeden koptuğu için aynı zamanda serbest-radikal şeklinde ayrılan grup olarak da bilinir. Ayrılan radikalik R grubu polimerleşmeyi başlatacak yetkinliğe sahiptir. Z grubu aktifleştirici grup olarak tanımlanır ve C-S çift bağının reaktifliğini kontrol eder. Ara radikal ürünün oluşması sırasında Z grubu dengeleyici grup olarak davranır. Çalışmalar; reaksiyon ortamında, radikal katılma hızını belirleyen grubun Z grubu olduğunu göstermiştir (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Moad vd., 2012). Şekil 2.5'de RAFT ajanının

genel yapısı ve kullanılan ajanlarda mevcut olan R ve Z gruplarının bazıları verilmiştir. Ayrıca, kullanılan RAFT ajanına göre önerilen monomer türleri de şekil içerisinde mevcuttur.

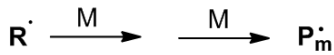
Başlama



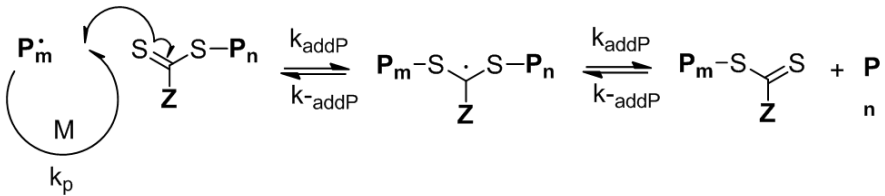
Tersinir zincir transferi



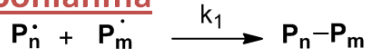
Yeniden başlama



Zincir dengesi

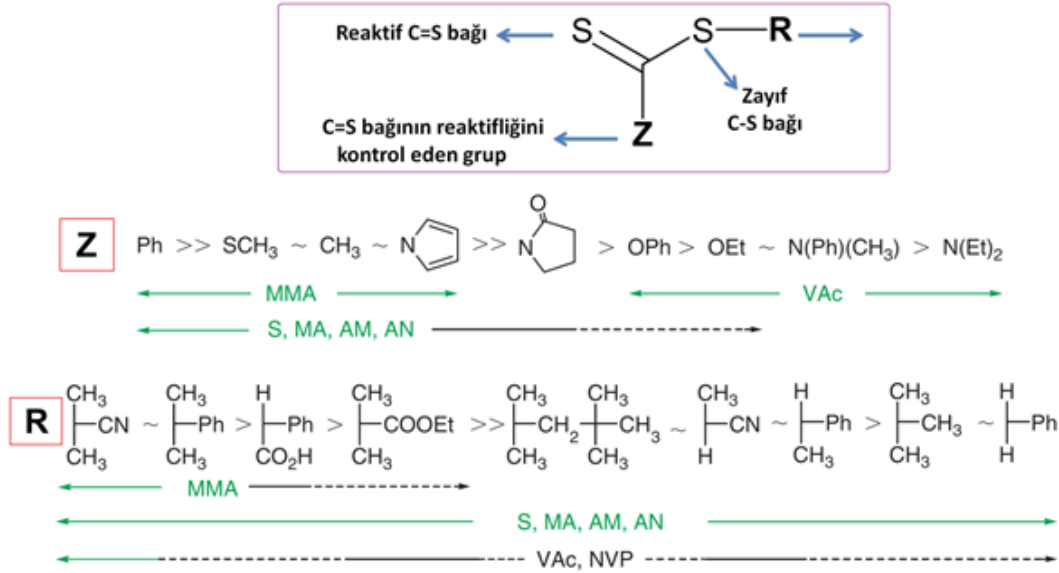


Sonlanma



Şekil 2.4. RAFT polimerleşme mekanizması (Moad vd., 2006; Moad vd., 2008).

RAFT yöntemi ile neredeyse tüm monomerler polimerleşme reaksiyonuna girebilir. Fakat, RAFT ajanının kullanılacak monomere göre seçilmesi burada önemli bir noktadır. Uygun monomer-RAFT CTA eşleşmesi için literatür incelenmelidir. R ve Z grupları seçilecek olan RAFT ajanının kullanılacağı monomer sınıfını belirler (Moad vd., 2005; Moad vd., 2009). RAFT CTA sağlayıcı firmalar bu bilgileri paylaşmaktadır. Kullanılan RAFT CTA ve monomer türü doğrudan hedeflenen molekül ağırlığına ulaşılması, düşük M_w/M_n ve yüksek dönüşüm oranı için önemli noktalardır (Moad vd., 2005; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2009).



Şekil 2.5. RAFT ajanlarının genel yapısı ve kullanılan bazı gruplar (Moad vd., 2006).

2.2. Fonksiyonel Polimerler ve Modifikasyonları

Üst bölümde kontrollü/canlı polimerleşme yöntemleri ile elde edilebilecek polimerlerin mimari yapıları (aşı, blok, vd.) hakkında bilgiler sunulmuştu (Şekil 2.1). Fonksiyonel monomerler kullanılarak, bahsedilen polimerik yapılar daha üstün özelliklere kavuşabilmektedir. Bu sayede istenilen, spesifik kullanım alanlarına duyulan ihtiyaç karşılanabilmektedir. 1990'lı yıllarda hızlanan sentetik polimerin üretimi ile birlikte fonksiyonel polimerlerin üretimi ve kullanım alanları da artış göstermektedir (Kawaguchi vd., 1996; Kawaguchi, 2000; Coessens vd., 2001; Ulbricht, 2006).

Fonksiyonel polimer kavramı, mevcut fonksiyonel grupların yapıya farklı özellikler katması veya reaktif olması anlamını taşımaktadır. Örneğin, epoksi halkasına sahip olan bir polimer fonksiyonel bir polimerdir ve birçok nükleofil ile reaksiyona girerek yeni özellikler sergileyen polimerlerin elde edilmesine imkan sağlamaktadır. PDMA (tersiyer amin gruplu) ve PAAc (karboksilli asit gruplu) gibi polimerler ise yapılarındaki gruplar ile farklı pH aralıklarında polielektrolit (pH-duyarlı polimer) yapısına geçebilir veya birçok reaksiyona girebilirler (Hu vd., 2014). Çözelti ortamındaki blok kopolimerler çevre şartlarına tepki vererek (pH, tuz, sıcaklık) unimer yapıdan miselik yapıya (tersinir) dönüşebilir (Hu vd., 2014). Özel gruplara sahip fonksiyonel polimerler, tersinir foto çapraz bağlı (foto-duyarlı polimer) polimerik yapıların elde edilmesini sağlayabilir (Jin vd., 2010a; Bertrand vd., 2014). Özetle fonksiyonel polimerler, fiziksel ve kimyasal tepkiler

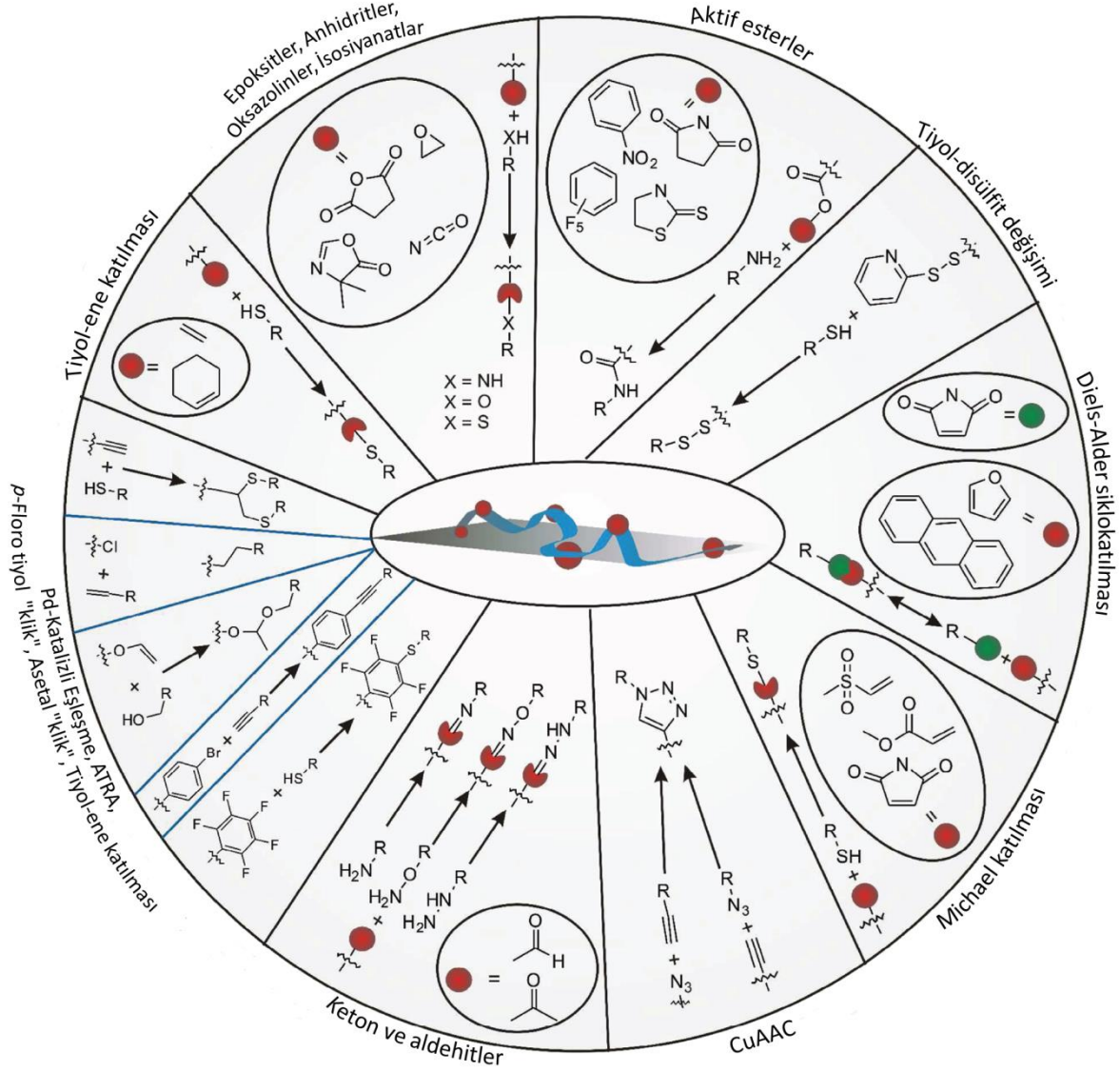
vereabilen polimer türleridir. Birçok akıllı malzeme olarak sınıflandırılan polimerik malzemeler fonksiyonel polimerlerden meydana gelmiştir.

Bu kısımda, fonksiyonel grupları üzerinden kimyasal tepkimelere giren polimer türleri üzerinde durulacaktır. Fonksiyonel polimerlerin modifiye edilmesi ile elde edilen polimerler fonksiyonel polimer olma özelliğini sürdürebilir veya reaktifliği kaybedebilir. Bu tamamen oluşan modifiye polimerin sahip olduğu gruplar ile ilgilidir. Modifiye polimerlerin elde edilmesinde iki yöntem tercih edilmektedir. Fonksiyonel bir monomerin polimeri elde edilir ve sonrasında bu polimer çeşitli kimyasal süreçlerden geçirilerek yeni polimer türevleri elde edilir. Bu yöntem “polimerleşme sonrası modifikasyon” olarak adlandırılır ve literatürde en çok kullanılan yöntemdir. İkinci yöntemde ise, fonksiyonel monomer polimerleşme öncesi modifiye edilir ve sonrasında polimerleştirilir. Genel anlamda ikinci yöntem daha zordur fakat zorunlu durumlarda bu yöntemde de başvurulabilir. Bölüm 2.2.3’de gerçekleşen istenmeyen reaksiyonlar hakkında bilgiler verilmiştir. Birçok reaksiyon için sınırlamaların olduğu unutulmamalıdır. Kopolimer üretildiğinde polimerleşme sonrası modifikasyon için diğer blok uygun olmayabilir. Kopolimeri oluşturmasını istediğiniz iki reaktif monomer (fonksiyonel) birbiri ile reaksiyon verme eğiliminde olabilir. Üretilcek polimerlerin iyi şekilde dizayn edilmesi gerekmektedir.

İlk çalışmalarda, doğal polimerler polimerleşme sonrası modifikasyon ile modifiye edilmiştir. 1840’lı yıllarda Hancock ve Ludersdorf birbirinden bağımsız olarak doğal kauçuğu sülfür ile muamele ederek sert ve elastik malzemeye dönüştürmüşlerdir. 1847 yılında selülozun nitrolanması sonucu nitro selülozun elde edilmesi, doğal polimerlerle yapılan modifikasyonların ilk örneklerindedir. Doğal polimerlerin modifiye edilmesi ile elde edilen ürünler geniş kullanım alanı bulmuştur (Günay vd., 2012). Sentetik polimerlerin üretilmeye başlanması ile fonksiyonel polimerler sayısı da hızlı bir şekilde artmıştır.

Şekil 2.6’da polimerleşme sonrası modifikasyona uygun olan polimerik malzemelerin sahip oldukları gruplar ve gerçekleşen reaksiyonların isimleri verilmiştir (Günay vd., 2012). Şekil 2.7’de ise polimerleşme sonrası modifikasyon konusunu ele alan yayın sayıları verilmiştir. Görüleceği gibi polimerleşme sonrası modifiye polimerlerin

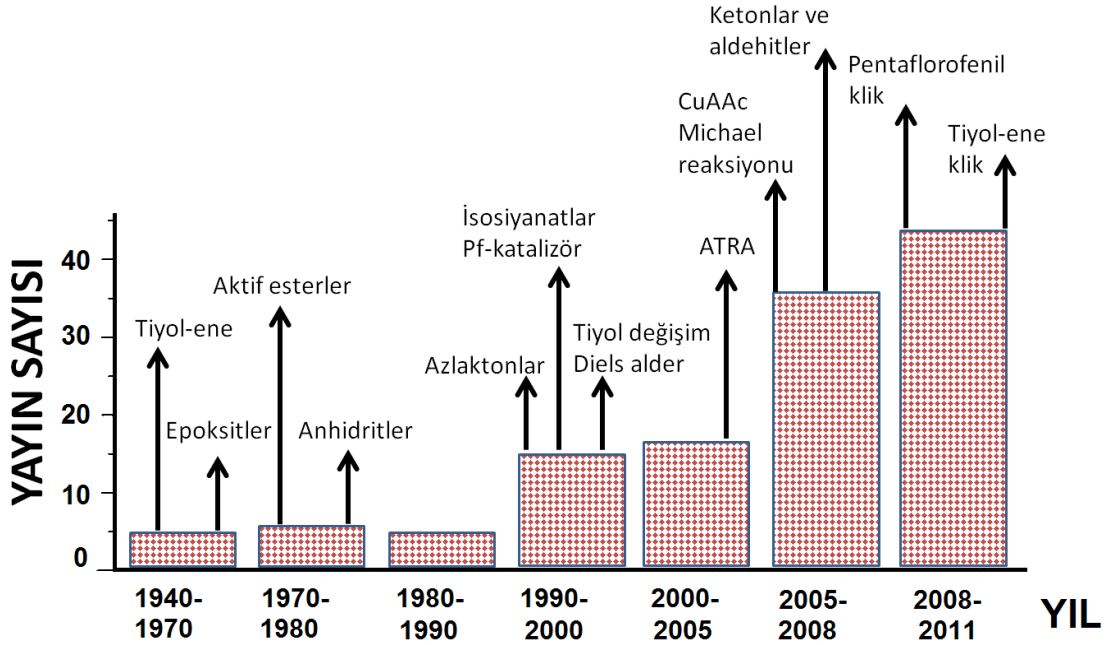
üretimi 1990'lı yıllardan itibaren belirgin şekilde artmıştır. Bu durum çeşitli kontrollü/canlı polimerleşme yöntemlerinin kullanılmaya başlanması ve yeni fonksiyonel monomerlerin üretilmesi ile ilişkilendirilebilir (Coessens vd., 2001). Ayrıca modifikasyonlara imkan veren reaksiyonların zamanla gelişimleri de görülebilmektedir.



Şekil 2.6. Polimerleşme sonrası modifikasyon ile fonksiyonel polimerlerin hazırlanması için kullanılan bilinen reaksiyonların sınıflandırılması (Günay vd., 2012).

Şekil 2.8'de gösterildiği gibi fonksiyonel gruplar zincir sonu (telekelik), zincir boyunca, blok ve aşırı türünde olabilir. Polimer zincirleri; lineer, yıldız, dallı, dendrimer gibi farklı mimariler de olabilir (Schulz ve Abhimanyu, 1998). Fonksiyonel gruplar; karboksiller, hidroksiller, aminler (primer, sekonder, tersiyer), halojenler (F, Br, Cl, I), çift bağ vb. değişik birçok grup olabilir (Coessens vd., 2001). Fonksiyonel gruplar kimyasal

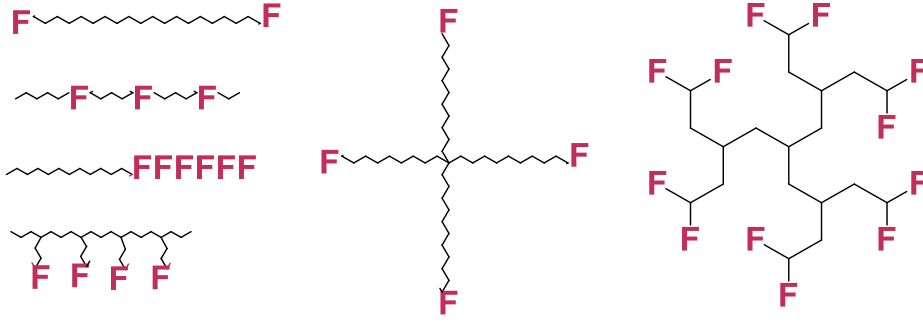
reaktif, biyolojik aktif, elektro aktif, sıvı kristal, foto aktif, iyonik, polar veya optikçe aktif tipik kimyasal birimlerdir. Çapraz bağlanma, vulkanizasyon ve aşılama polimerdeki fonksiyonel gruplar sayesinde meydana gelen polimer reaksiyonlarının bazılarıdır (Schulz ve Abhimanyu, 1998).



Şekil 2.7. Polimerleşme sonrası modifikasyonun özet olarak tarihsel gelişimi (Günay vd., 2012).

Fonksiyonel polimerler anyonik, kationik, serbest radikalik, RAFT, ATRP, GTP ve koordinasyon polimerleşmeleri gibi birçok polimerleşme tekniği ile elde edilebilir. Elde edilen polimerler yapılarındaki gruplar sayesinde polimerleşme sonrasında modifiye edilebilirler (Schulz ve Abhimanyu, 1998; Günay vd., 2012).

Günümüzde sıklıkla karşımıza çıkan epoksi halka açılma reaksiyonlarının, en eski modifikasyon reaksiyonlarından biri olduğu görülmektedir (Günay vd., 2012). Fakat epoksi halkası içeren çok fazla ticari monomer olmadığı söylenebilir. Ticari olarak satılan ve endüstriyel birçok uygulama alanına sahip glisidil metakrilat (GMA) monomeri fonksiyonel polimerlerin üretilmesinde önemli bir yere sahiptir. Daha sonrada tez kapsamında üretilen diğer fonksiyonel monomerler hakkında bilgi verilecektir (Bölüm 2.4.5).



Şekil 2.8. Farklı mimarideki multi-fonksiyonlu polimer yapıları.

2.2.1. GMA monomeri

Glisidil metakrilat geniş endüstriyel uygulama alanına sahip ilginç fonksiyonel monomerlerden biridir. GMA içeren polimerlerin en büyük avantajı kolayca epoksi gruplarının dönüştürülebilmesidir. Epoksi grupları ile çok çeşitli nükleofillerin reaksiyonu ile farklı (özellikli) polimerlerin elde edilmesine imkan vermektedir (Strube vd., 2012). Ek olarak, GMA birimleri modifiye edildiğinde biri hidroksil olmak üzere bifonksiyonel yapı oluşmaktadır. Bu oluşan hidroksil grubunun da çeşitli modifikasyonlara açık olduğu söylenebilir.

GMA monomerinden elde edilen polimerik malzemeler, membran ve kontak lensler için hidrojeller, döküm bileşiği, emdirilmiş kağıt, beton, süper sorbent ağaç, ilaç salınımı, deri yapıştırıcısı, nonlinear optik materyal, yüzey kaplama, baskı mürekkepleri, dental kompozitler, yüzey modifiyesi, sızdırmazlık malzemesi ve elastomer gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Labella vd., 1992; Selvamalar vd., 2004; El Salmawi ve Ibrahim, 2005; Guilherme vd., 2005; Milne, 2005; Monnereau vd., 2005; Song vd., 2007; Bakhshi vd., 2011).

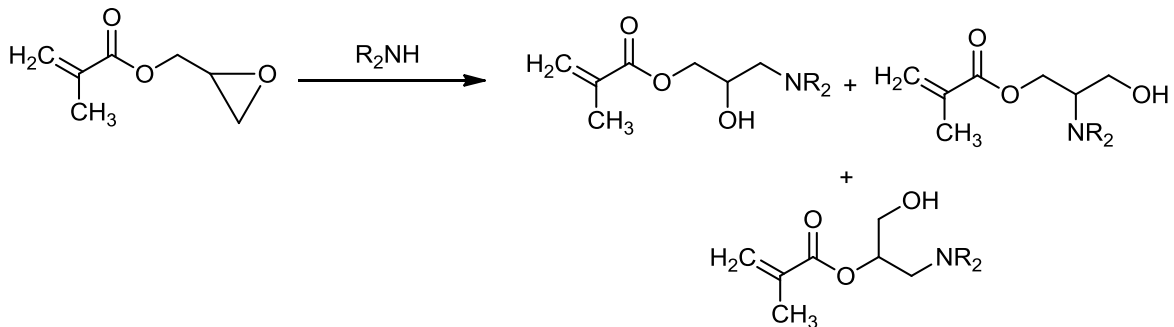
Poli(glisidil metakrilat); FRP, ATRP, NMP, RAFT ve GTP yöntemleri ile kolayca üretilir (Webster vd., 1983; Grubbs vd., 2000; Krishnan ve Srinivasan, 2003; Zhu vd., 2004; Benaglia vd., 2013). PGMA homopolimeri (M_n : 7711 g mol⁻¹, M_w/M_n :1,9) 68°C camsı geçiş sıcaklığına sahiptir (Quincy, 2009).

GMA monomeri modifiye edilebildiği (polimerleşme öncesi) gibi polimerleştirildikten sonra da modifiye edilebilir (Shuang-ji vd., 1989; Benaglia vd.,

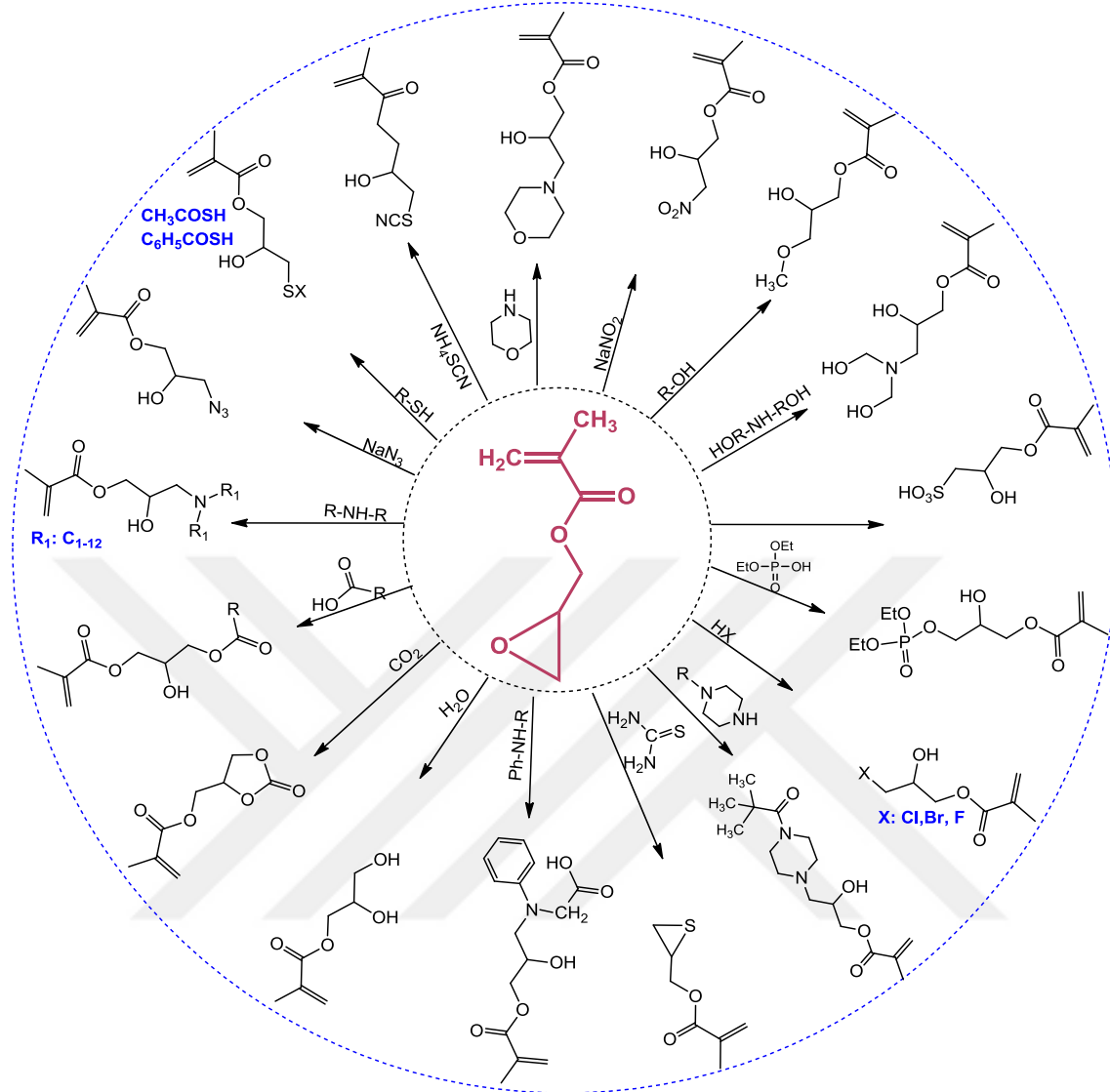
2013). Her iki yönteminde avantaj ve dezavantajları vardır. Her iki yöntem ile yapılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2.2.2. GMA monomerinin modifiye edilmesi

GMA monomerinin çeşitli nükleofiller ile reaksiyona sokulmasıyla çeşitli monomerler elde edilebilir ve bu monomerlerin polimerleri üretilebilir. Epoksi halkasına sahip GMA monomerinden üretilen birçok fonksiyonel monomer vardır (Şekil 2.10). GMA üzerindeki epoksi halkası açıldığında farklı izomerleri oluşmaktadır (Şekil 2.9) ve bu çoğu zaman istenilmeyen bir durumdur (Erdogan-Haug vd., 2013). Bu izomerlerin oranları kullanılan nükleofilin gücü, sterik engeli ve reaksiyon sıcaklığı ile ilgilidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde genellikle sterik engelin az olduğu karbona saldırı şeklinde oluşan ürünün daha fazla oluştuğu görülmektedir. Reaksiyon şartları ve katalizörler ile istenilen izomerin miktarının artırılması sağlanabilir. GMA monomerinin modifiye edilmesinde karşılaşılan temel sorunlar, elde edilen monomerlerin genellikle sıvı oluşu ve kolon veya destilasyon yöntemi ile saflaştırma gerektirmesidir. Ayrıca reaksiyon sırasında termal polimerleşme riski oluşmakta ve verim düşmektedir.



Şekil 2.9. GMA ve sekonder aminin reaksiyonu sonucunda oluşabilecek izomerler (Erdogan-Haug vd., 2013).

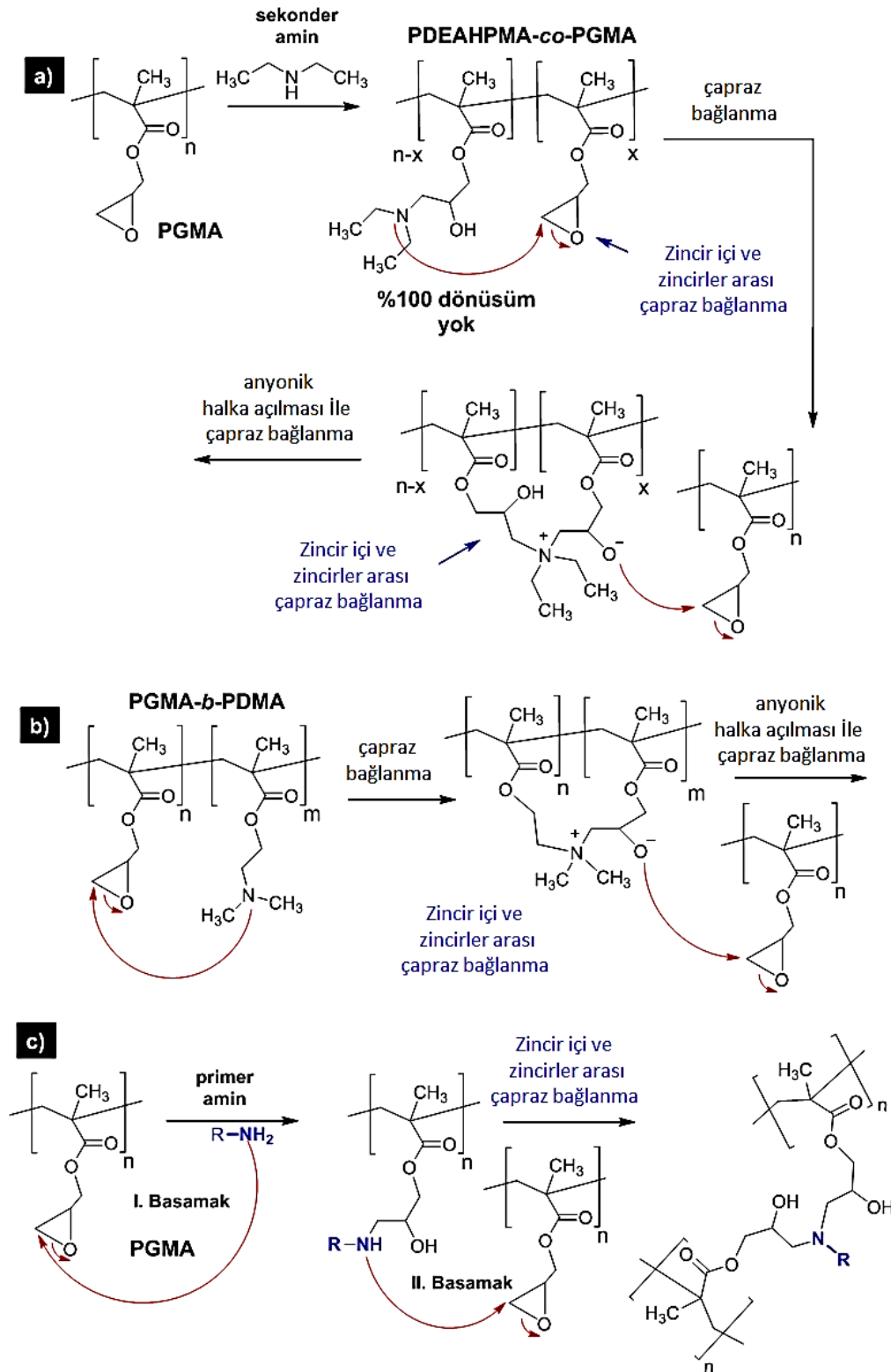


Şekil 2.10. Glisidil metakrilat monomerinin çeşitli nükleofiller ile reaksiyonu sonucu elde edilmiş bazı fonksiyonel monomerler (Bowen, 1986; Shuang-ji vd., 1989; Olszewski-Ortar vd., 1997; Bahman Tamami vd., 2004; Mahdavi ve Tammi, 2005; Iranpoor vd., 2006; Zeynizadeh ve Yeghaneh, 2008; Danafar ve Yadollahi, 2009; Zeynizadeh ve Yeghaneh, 2009; Abd El-Ghaffar vd., 2010; Karahan vd., 2010; Kiasat ve Fallah-Mehrjardi, 2010; Halimehjani vd., 2011; Wang vd., 2011; Sun vd., 2012; Aoyagi vd., 2013; Erdogan-Haug vd., 2013; Ratcliffe vd., 2013).

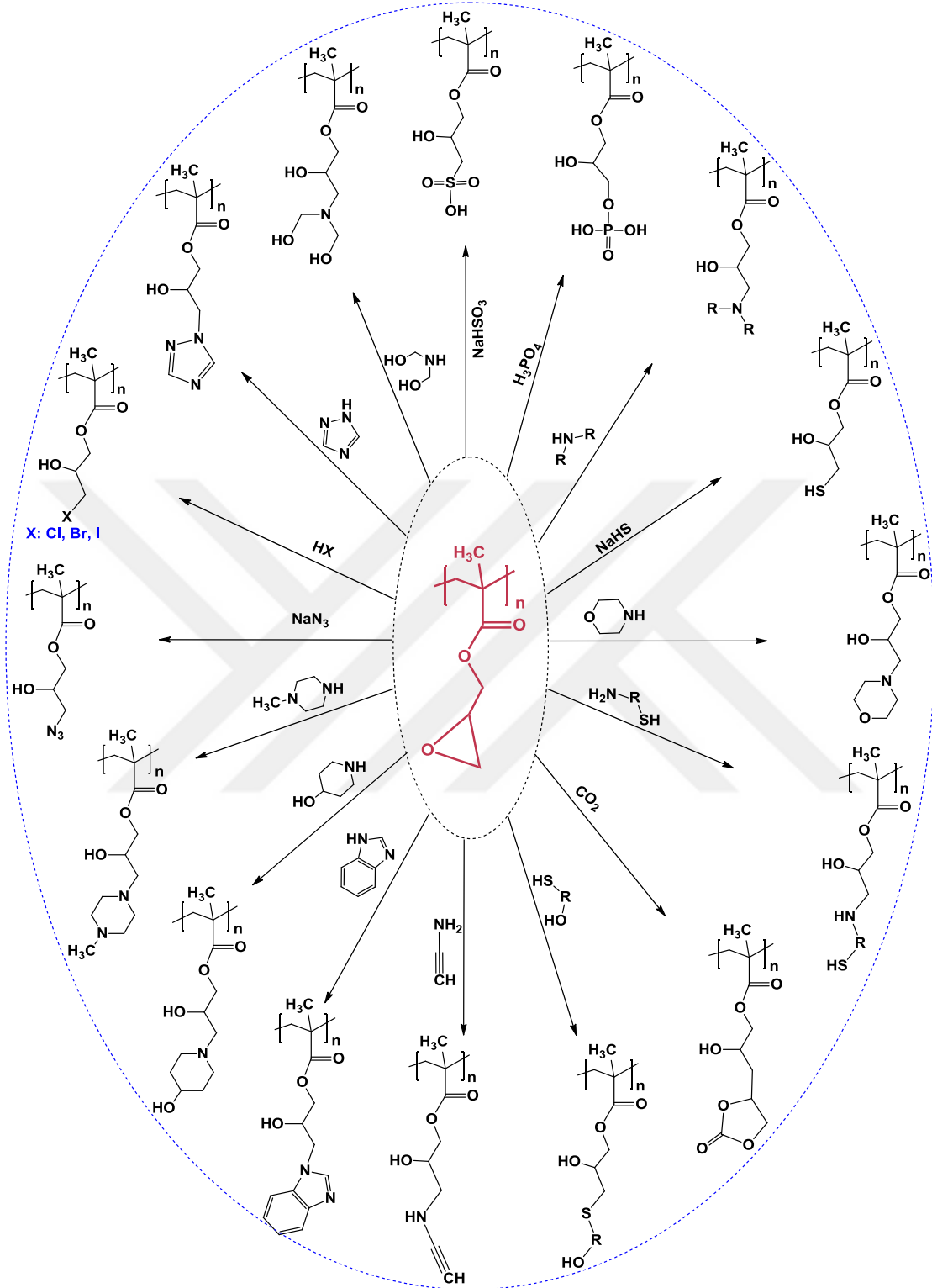
2.2.3. PGMA'nın polimerleşme sonrası modifikasyonu

Her ne kadar çoğunlukla tercih edilen yöntem polimerleşme sonrası modifikasyon olsa da, bu yöntemde de bazı zorluklar mevcuttur. Epoksi halkaları çok reaktiftir ve oluşan hidroksil grupları ile reaksiyon verebilir. Ek olarak, epoksi halkalarının tamamen dönüşümü uzun süre alabilir ve sürenin uzaması mikro/makro jel oluşumunu artırabilir (Benaglia vd., 2013). Bunun engellenmesi için epoksi ile reaksiyona girecek olan bileşiğin

aşırı eklenmelidir. GMA içerikli (ko)polimerlerin, primer amin ve sekonder aminlerle modifikasyonuna yönelik farklı çalışmalar yapılmıştır (Gao vd., 2010; Xu vd., 2010a; Gao vd., 2011; Xu vd., 2011a; Strube vd., 2012). Şekil 2.11 c’de şematize edildiği gibi, primer aminler kullanıldığında ilk basamakta bir epoksi ile reaksiyona girdikten sonra oluşan sekonder amin, ikinci epoksi ile reaksiyona girerek çapraz bağlı yapıların oluşmasını sağlamaktadır (Benaglia vd., 2013). PGMA’nın primer aminlerle reaksiyonu sonucunda oluşan sekonder aminin ikinci kez reaksiyona girmemesi için, kullanılan [primer amin/GMA] oranının 50 kattan fazla olması gerektiği yapılan bu çalışmada vurgulanmıştır (Xu vd., 2011a). Eğer polimer zincirlerinde dönüşmeden kalan epoksi halkaları varsa Şekil 2.11 a’de gösterildiği gibi çapraz bağlanma oluşabilir. Bu yüzden epoksi gruplarının tamamının halka açılma reaksiyonuna girmesi gerekmektedir (Jiang vd., 2007). Epoksi halkalarının reaktifliği; kullanılan bileşiğin nükleofilik kuvveti, sterik engeli ve sıcaklıkla önemli derecede değişmektedir (Jiang vd., 2007). Örneğin; PGMA-*b*-PDMA blok kopolimerlerinin elde edilmesi imkansızdır. Şekil 2.11 b’de görüleceği gibi sterik engelin az olduğu azot atomu üzerinden halka açılma reaksiyonu gerçekleşerek çapraz bağlanma ürünleri elde edilecektir (Ooi vd., 2000; Jiang vd., 2007; Fernández-Francos vd., 2008; Fernández-Francos vd., 2009; Benaglia vd., 2013; Fernández-Francos, 2014; Kocak ve Butun, 2015). GMA içeren kopolimerler üretmek isteniyorsa diğer komonomerin epoksi halkası ile reaksiyona girecek fonksiyonel gruplara (-NH₂, -OH, -COOH, -NR₂) sahip olmaması gerekmektedir. PGMA’nın çok geniş skalada reaktiflerle reaksiyona girebilmektedir. Yapılan bu çalışmalar Şekil 2.12’de özetlenmiştir.

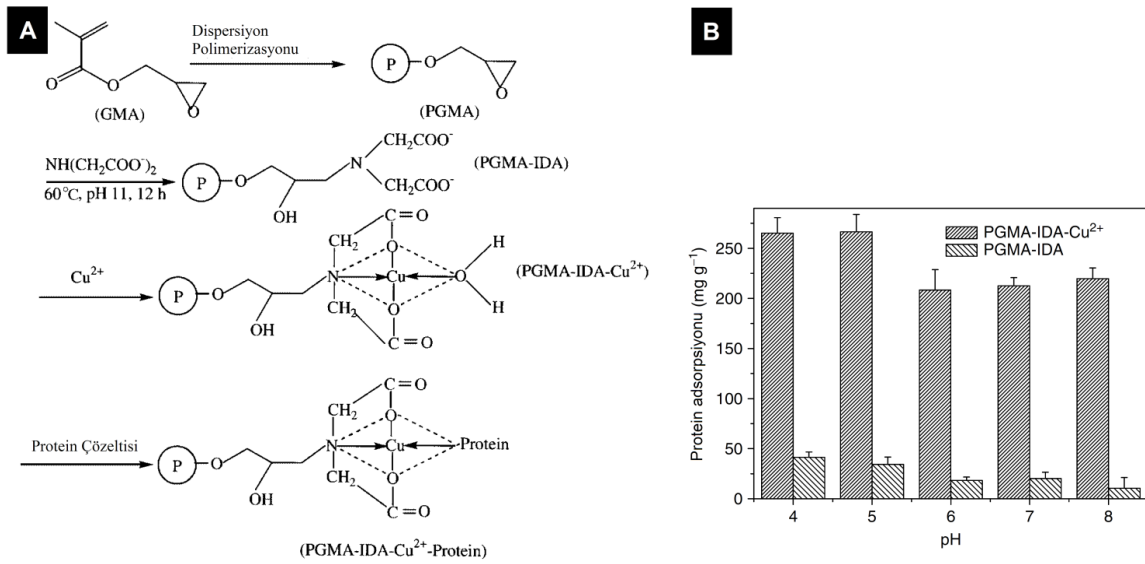


Şekil 2.11. PGMA modifiyesinde gerçekleşebilecek çapraz bağlanmalar; a) % 100 dönüşüm olmadığında oluşabilecek çapraz bağlanmalar, b) seçilen komonomerle oluşabilecek çapraz bağlanmalar ve c) primer amin kullanıldığında oluşabilecek çapraz bağlanmalar (Shechter vd., 1956; Rozenberg, 1986; Ooi vd., 2000; Jiang vd., 2007; Fernández-Francos vd., 2009; Strube vd., 2012; Benaglia vd., 2013; Fernández-Francos, 2014).



Şekil 2.12. PGMA'nın çeşitli nükleofillerle muamelesi sonucu elde edilen fonksiyonel polimerler (Choi ve Nho, 1999; Kim vd., 2003; Celik vd., 2008; Strube vd., 2012; Benaglia vd., 2013).

Biyomedikal ve biyoteknolojinin hızlı gelişimi protein, enzim, nükleik asit ve hormonlar gibi biyomoleküllerin saflaştırılması için daha güvenilir ve etkili yöntemler gerektirmektedir. İmmobilize metal-iyon afinite kromatografisi hem analitik hem de laboratuvar ölçeğinde biyomoleküllerin saflaştırılması için etkili bir metottur (Aprilita vd., 2005; Ma vd., 2005). Şekil 2.13'de şematik olarak gösterilen çalışmada, GMA içeren gözeneksiz monodispers polimerik partiküller sentezlenmiş ve sekonder amin ile modifiye edildikten sonra Bovine hemoglobinin adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Ma vd., 2005).

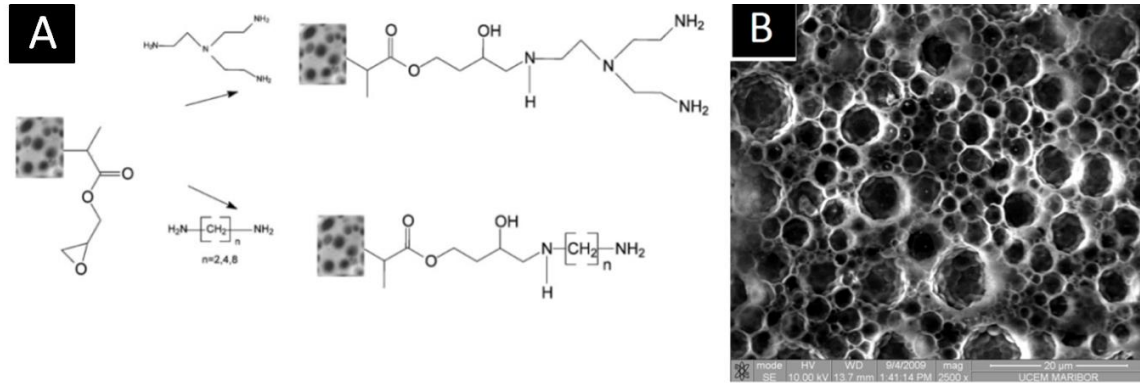


Şekil 2.13. a) GMA içeren polimerik nanopartiküllerin sentezi ve protein adsorpsiyonuna ait şematik gösterimi ve b) Bovine hemoglobin proteininin adsorpsiyon miktarı (Ma vd., 2005).

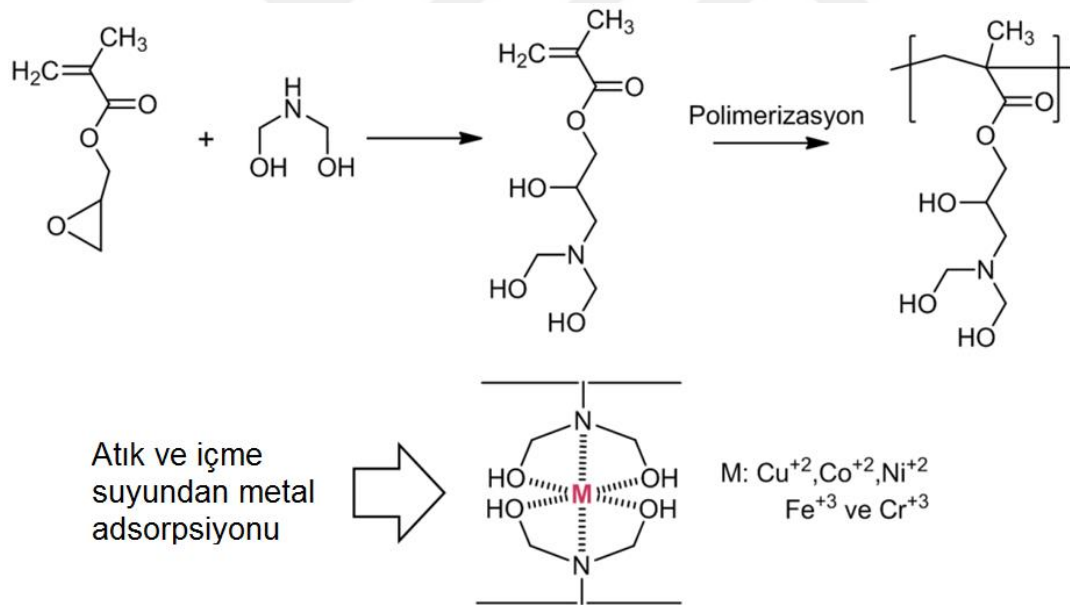
Saflaştırmaya yönelik başka bir çalışmada, kromatografik uygulamalar için yüksek iç fazlı emülsiyon (HIPE) yöntemiyle tek parça GMA içerikli makrogözenekli polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Elde edilen polimer primer ve sekonder aminler ile amin fonksiyonlu yapıya dönüştürülerek kullanılmıştır (Majer ve Krajnc, 2010; Kimmins vd., 2014).

Kromatografik uygulamaların dışında, GMA yapısında bulunan epoksi gruplarının reaktifliğinden yararlanılarak biyomoleküller ile kimyasal bağlanmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu modifiye polimerler çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Kitosan (Shanthi ve Rao, 2001; Quincy, 2009), Konkanavalin-A (lektin) (Akkaya vd., 2009), enzimler (Chellapandian ve Krishnan, 1998; Karagoz vd., 2010), aminoasitler (Bayramoglu vd., 2013), nükleik asitler (Aslan ve Bozkurt, 2010), antikor (Jackeray vd., 2010) gibi büyüklü

küçüklü biyomoleküllerin GMA içeren çeşitli polimerik sistemler üzerine tutturulması sağlanmıştır. Burada, tutturma işlemlerinin sadece biyomoleküller ile sınırlı olmadığını vurgulamak gerekmektedir.



Şekil 2.14. a) HIPE yöntemiyle makrogözenekli polimerlerin sentezi ve modifikasyonunun şematik gösterimi ve b) sentezlenen amin fonksiyonlu makro gözenekli polimerin TEM görüntüsü (Majer ve Krajnc, 2010).



Şekil 2.15. Poli[3-(bis(hidroksimetil)amino)-2-hidroksipropil metakrilat] homopolimerinin sudaki iyon adsorpsiyonuna ilişkin çalışma özeti (Abd El-Ghaffar vd., 2010).

Oksijen, azot ve sülfür içeren iminoasetik asit, Schiff bazları, amidoksim, tiyol ve aminler gibi gruplar metal iyonu tutmada yararlı fonksiyonel gruplardır. Fonksiyonel polimerlerin en önemli uygulamalarından biri çözelti ortamından metal iyonları tutmasıdır (Şekil 2.15). PGMA içerikli (ko)polimerlerden türetilen fonksiyonel polimerler, atık ve içme suyundaki metal iyonlarını bağlamak için kullanılmıştır (Bicak vd., 2003; Abd El-

Ghaffar vd., 2010; Elkady vd., 2011). Metal iyonlarının dışında borik asit gibi bileşiklerin de adsorpsiyonu yapılabilir (Bicak vd., 2001; Gazi ve Bicak, 2007).

2.2.4. GMA içerikli blok kopolimerler ve bazı uygulamaları

GMA monomerinin modifiye edilmesiyle elde edilebilecek fonksiyonel monomerlerin çok azı ticari olarak temin edilebilmektedir. Buda laboratuvar ortamında sentezlenmelerini gerektirir. Belki bu yüzden de çok aşırı çalışmalarda kullanılmamaktadır. En az bir bloğu GMA içeren blok kopolimer ile ilgili yapılmış olan çalışmalarda epoksi halkasının yüksek reaktifliğinden faydalanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, GMA yapısında bulunan reaktif epoksi gruplarının sayesinde çözelti ortamında elde edile farklı morfolojideki misellerin (vesküler, küresel, vb.) çapraz bağlanması sağlanmış, epoksi grupları üzerinden farklı yapılara (inorganik, organik, biyomateryal) tutturulmuş (kovalent bağ) veya blok kopolimer modifiye (amin, su vd.) edildikten sonra miselleşme davranışları incelenmiştir (Liu vd., 2002b; Weaver vd., 2004; Pilon vd., 2005; Zhu vd., 2005; Giacomelli vd., 2007; Zhu vd., 2007; Jia vd., 2009; Ma vd., 2010; Chang vd., 2012; Ratcliffe vd., 2013; Semsarilar vd., 2013; Kocak ve Butun, 2015; Kocak vd., 2016). Bu çalışmalar içinde en çok kullanılan monomer ise GMA monomerinin (veya polimerinin) H₂O ile reaksiyonu sonucunda elde edilen gliserol metakrilattır. Armes ve arkadaşları bu polimeri içeren birçok blok kopolimer üretmiş ve çözelti davranışlarını ortaya koymuştur (Liu vd., 2002b; Zhu vd., 2005; Ratcliffe vd., 2013; Semsarilar vd., 2013).

GMA türevlerini içeren blok kopolimerlerin su ortamındaki çözelti davranışlarının sınırlı kaldığı görülmüştür. Eksik kaldığını düşündüğümüz bu alanda çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tezde yer alan çalışmaların bazıları yayınlanmışken bazıları yazım aşamasındadır (Kocak ve Butun, 2015; Kocak vd., 2016).

2.4.5. MEMA, MEMAm, MPMAm, MePMAm, MAMP ve AEMA monomerleri ve bazı uygulamaları

Bu bölümde, tez kapsamında üretilen diğer monomerler hakkında bilgiler verilmiştir. Bu monomerler genelde sıcaklık ve pH duyarlı polimer üretiminde kullanılmaktadırlar. Polimerleşme türleride bu bölümde ele alınmıştır.

MEMA monomerinden sentezlenen polimerler sıcaklık ve pH'a karşı duyarlı olmasından dolayı son yıllarda yoğun ilgi görmüş ve birçok çalışmada kullanılmıştır. Morfolin gruplu polimerler heterosiklik gruptaki tersiyer amin ve oksijen grubu sayesinde yüksek hidrofilikliğe sahiptir (Velasco vd., 2008). MEMA homopolimeri zayıf polibazdır ve oda sıcaklığında nötral ve asidik pH'lar da çözünürken, pH 10,0 üzerinde az çözünmektedir. MEMA homopolimerinin sıcaklık-çözünürlük davranışı ters ilişkilidir (LCST). MEMA homopolimeri suda pH 6,0 üzerinde değişik molekül ağırlıklarına göre 34-54 °C arasında bulutlanma noktasına sahiptir (Butun vd., 2001b; Kotsuchibashi vd., 2016). pH 6,0 üzerinde oda sıcaklığında Na₂SO₄ ve K₂CO₃ gibi elektrolitler eklenerek suda çöktürülebilir (Butun vd., 2006b). MEMA monomeri; GTP (Butun vd., 2001c; Butun vd., 2011b), NMP (Lessard vd., 2012), RAFT (Eggers vd., 2016), anyonik polimerleşme (Banez vd., 2001), ATRP (Liu ve Armes, 2003) gibi farklı yöntemlerle polimerleştirilebilmektedir.

MEMA metakrilat köklü iken, MEMAm monomeri metakrilamid köklüdür. Bazı çalışmalarda ilaç salımı, protein ayırma gibi farklı biyoygulamalar açısından anlamlı sonuçlar ortaya koyduğu belirtilmektedir (Righetti vd., 1989; Bernal vd., 2009; Velasco vd., 2011; Gu vd., 2013a). Biyoygulamalar dışında kozmetik (Malle ve Jegou, 2012) ve fotoğrafçılık (Miyazako vd.) alanlarında kullanılmışlardır. MEMAm serbest radikal polimerleşme yöntemi ile polimerleştiği görülmüştür. (Velasco vd., 2008). MPMAm monomeri ile ilgili literatürde az sayıda çalışma yer almamaktadır (Miyazako vd.). PMEMAm'e benzer şekilde fotoğrafçılık alanında kullanıldığı görülmektedir (Miyazako vd.).

Piperazin türevi sistemler biyolojik uygulamalarda rağbet görmektedir (Ismail vd., 1995; Ouyang vd., 1998). Piperazin halkası azot üzerindeki elektron çiftleri üzerinden pozitif iyonlar ile kompleks yapabilmektedir (Rivas vd., 2000). Literatürde *N*-akriloil-*N'*-alkil piperazin (*N'*-alkil: metil, etil, fenil veya propil) monomerlerinin kopolimerleri üzerine çalışmalar yer almaktadır (Gan vd., 1998; Deen ve Gan, 2006; Deen ve Gan, 2008). 2-(4-metilpiperazin-1-il)etil metakrilat (MePEMA) ve *N*-(4-metilpiperazin-1-il) metakrilamid monomerleri üzerine literatürde önemli bir çalışma yer almamaktadır. Poli(*N*-akriloil-*N'*-propil piperazin) homopolimeri sıcaklığa duyarlıdır (Gan vd., 2000). Poli(*N*-akriloil-*N'*-etil piperazin-*ko*-metil metakrilat) komopolimeri suda

çözünür olup, pH, tuz ve sıcaklığa duyarlıdır (Deen, 2012). Piperazin grubu içeren polimerler için genel olarak çevresel etkilere duyarlı oldukları söylenebilir (Gan vd., 2001; Deen ve Gan, 2008; Deen, 2010; Deen vd., 2011; Deen vd., 2013). Piperazin içeren bu tür polimerler ek reaksiyonlarla (kuaternizasyon gibi) türevlendirilebilmektedir. Bu özelliği ile daha suda çözünür karakter elde edilebilir ve hidratasyonu arttırılabilir (bulutlanma noktasının yok oluşu) (Deen ve Gan, 2009). Piperazin halkası içeren monomerler genelde serbest radikal polimerleşmesi ile polimerleştirilmektedir (Deen vd., 2011; Deen, 2012; Deen vd., 2013).

Bir başka monomer türü ise yapıda $-NH_2$ grubu içeren suda çözünebilir monomerlerdir. Bilindiği gibi, primer amin grupları çeşitli modifikasyonlara izin vermektedir (Narain ve Armes, 2003; Liu vd., 2007; Alidedeoglu vd., 2009; Ionov vd., 2010; Read vd., 2010). Amin içeren metakrilatlar; amid ve imin oluşumu, halka açılma reaksiyonları, Michael reaksiyonları verebilmektedir. Bu özellikleri ile çapraz bağlı miseller ve hidrojel yapımında tercih sebebi olmaktadır (Chen ve Armes, 2003; Chen vd., 2004; Yuan ve Jin, 2005; O'Reilly vd., 2006; Read ve Armes, 2007; Yuan vd., 2007; Thompson vd., 2008). Polimer zincirlerindeki iki aminoetil metakrilat (AEMA) birimleri uygun şartlarda birbiri ile çapraz bağ oluşabilir (Tanigami vd., 2007) Amin fonksiyonlu partiküller biyomedikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar (Ramos vd., 2003; Holzapfel vd., 2005). AEMA kullanılarak ilaç taşınımı ve salımı (Liu vd., 2007; Deng vd., 2009; Dai vd., 2012), DNA immobilizasyonu ve taşınımı (Ji vd., 2011; Shimomura vd., 2013), siRNA taşınımı (Cheng vd., 2013), protein adsorpsiyonu ve kapsüllenmesi (Ekblad vd., 2009; Bhuchar vd., 2012) ve antibakteriyel etki (Mattheis vd., 2012) gibi uygulama alanı mevcuttur. AEMA monomeri ATRP (He vd., 2007; Read vd., 2010; Ji vd., 2011), RAFT (He vd., 2007; Alidedeoglu vd., 2009; Bhuchar vd., 2012; Dai vd., 2012) ve FRP (Deng vd., 2009; Ekblad vd., 2009; Mattheis vd., 2012) gibi yöntemlerle polimerleştirilebilir.

2.3. Çevre Şartlarına Duyarlı Polimerler

Çevre-duyarlı polimerler, buldukları ortamın çevre şartlarındaki küçük bir değişiklik olduğunda fiziksel veya kimyasal özelliklerinde keskin şekilde değişiklik gösteren polimerlerdir. Bu değişiklikler; konformasyon, bağların parçalanması,

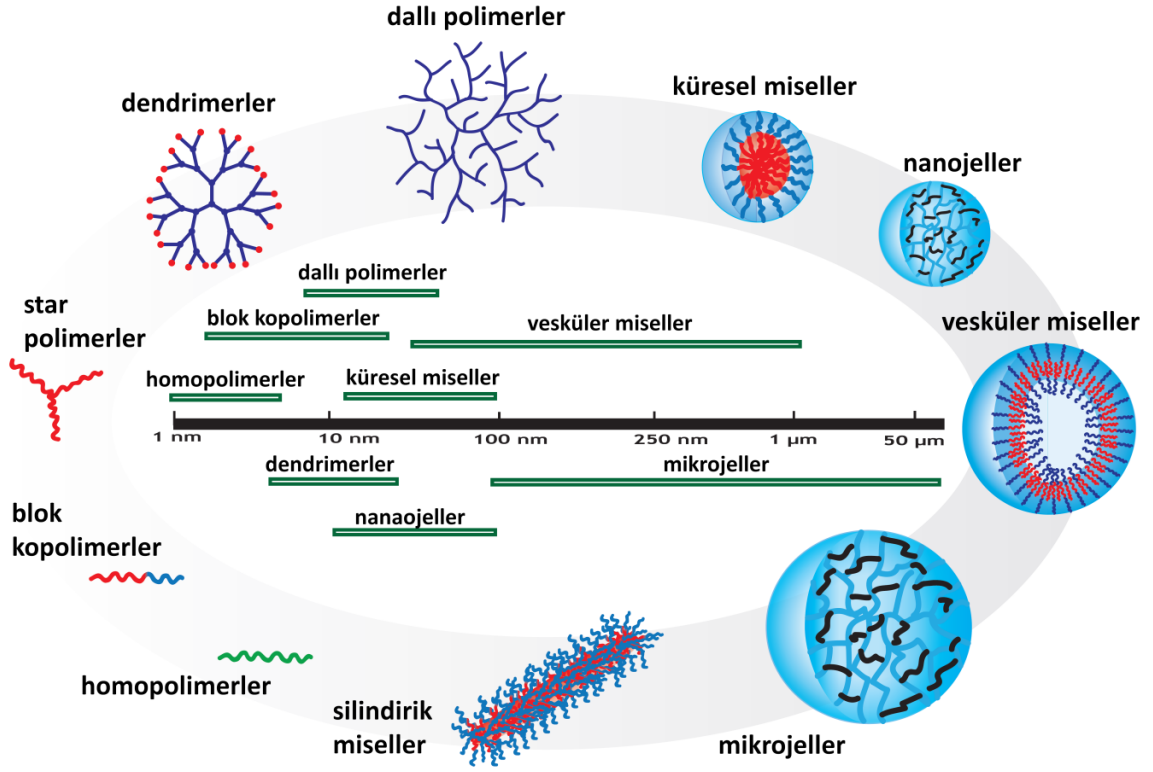
hidrofilik/hidrofobik dengedeki değişiklikler veya çözünlük şeklinde olabilir. Polimerlerin yapısında meydana gelen değişikliklere sebep olan çevre koşulları; sıcaklık, pH, tuz, elektriksel alan, manyetik alan, ışık, biyobileşik (enzim), çözücü ve diğer kimyasallar (glikoz, çözücü, yükseltgenler, vd.) olabilir (Hoffman vd., 2000; Alarcon vd., 2005; Filipcsei vd., 2007; Ahn vd., 2008; Smith vd., 2010; Jochum ve Theato, 2013; Schattling vd., 2014; Cao ve Wang, 2016; Kocak vd., 2017).

Çevre-duyarlı polimerler ile elde edilen malzemeler “akıllı” olarak adlandırılırlar. Akıllı polimerlerin geniş uygulama alanları olması nedeniyle, ticari ve akademik çevrenin ilgisini çeken önemli bir çalışma alanıdır. ATRP, NMP ve RAFT gibi polimerleşme yöntemlerinin ortaya çıkması ile birlikte çok farklı mimaride polimerik malzemeler üretilmiş ve çok hızlı yol alınmıştır. Üretilen malzeme bu dış uyaranlardan birine veya birkaçına birden cevap verebilen (duyarlı) türde olabilir. Bu da malzemeye daha fazla sayıda kullanım alanı sağlamaktadır. Çoklu çevre duyarlı-polimerler (Bölüm 2.3.4) başlığı altında ele alınacaktır.

Çevre-duyarlı polimerlerin mimarileri; lineer, dallı polimerler, yıldız polimer, fırça polimerler, tarak polimerler, dendrimer, nanojel, mikrojel ve hidrojel (makrojel) gibi çok farklı türlerde olabilir. Tüm bu polimer mimarileri homopolimerler de rastlanabileceği gibi kopolimerlerde de (rastgele, blok vd.) görülebilir. Bu yapıların boyutları (çapları) kullanılacakları uygulama alanının belirlenmesini sağlar (Ahn vd., 2008; York vd., 2008; Lee vd., 2010; Liu ve Urban, 2010; Smith vd., 2010; Wandera vd., 2010; Ninawe ve Parulekar, 2012; Schattling vd., 2014; Guragain vd., 2015; Cao ve Wang, 2016; Kocak vd., 2017). Bu bahsedilen yapılar ve boyutları hakkındaki bilgiler Şekil 2.16’da verilmiştir.

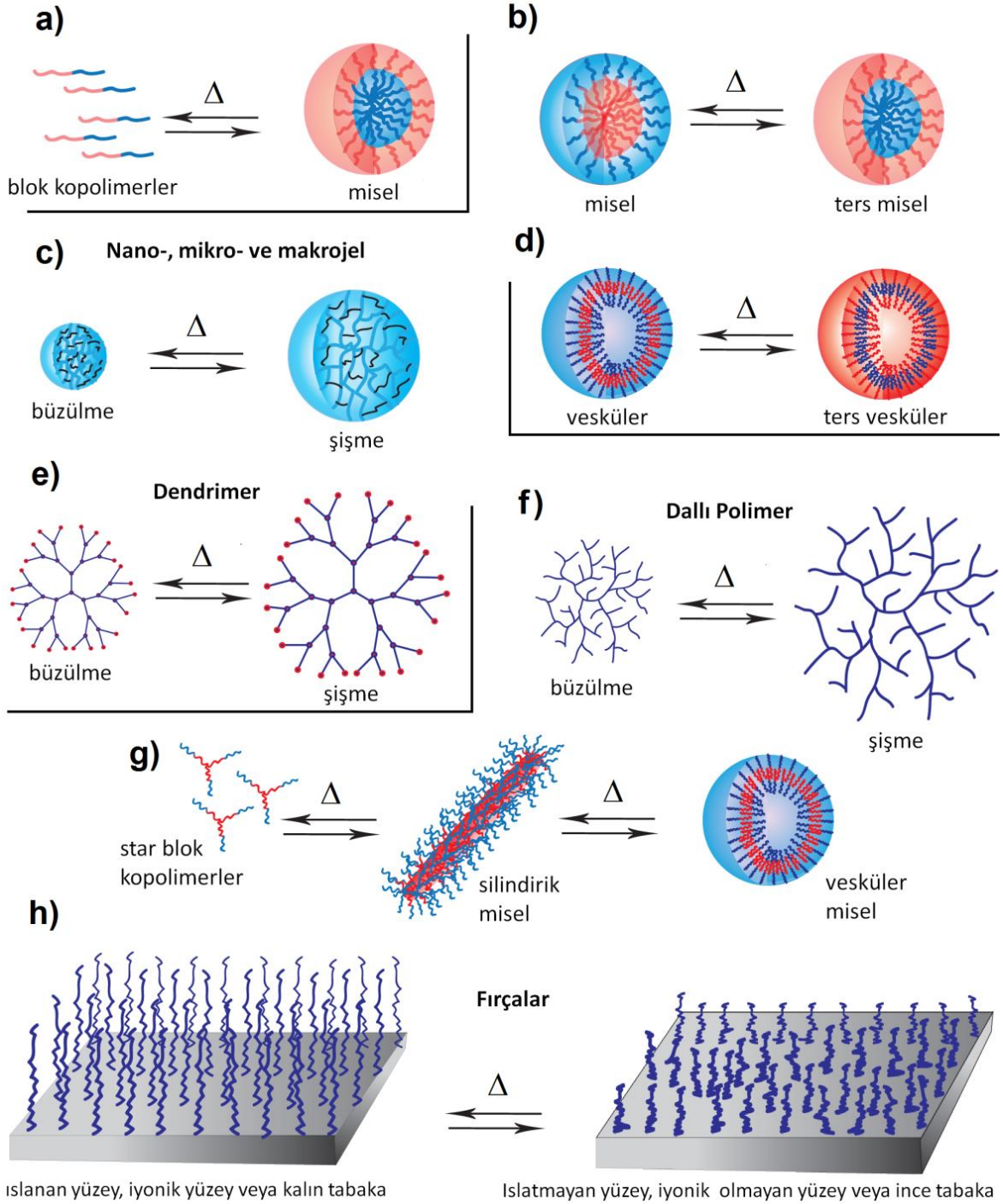
Şekil 2.17’de polimerik malzeme mimarileri ve çevre şartlarının değişimi ile yapılarında meydana gelebilecek değişimler şematize edilmiştir. Bu polimerler çözelti ortamında yapılarına göre farklı davranışlar gösterirler. Örneğin; pH değişimi ile polimer zincirindeki fonksiyonel gruplar proton alabilir veya salabilir. Bu değişiklik homopolimer yapısında zincirlerinin topaklaşarak (dehidratasyon) çökmesine veya bulutlanmasına sebep olabilir. Eğer söz konusu değişiklik blok kopolimer çözeltilinde gerçekleşirse misel oluşumu veya mevcut miselik yapı bozularak unimer (moleküler çözülmüş hal) oluşumunu sağlayabilir. Eğer bu değişimler dendrimer ve hidrojel’de gerçekleşirse şişme veya

büzülme davranışı ile sonuçlanabilir. Polimerler ile modifiye edilen yüzeylerde (fırça polimerler) ise iyonik yüzeylerin oluşumu, polimer tabakasında kalınlaşma veya inceltme gözlemlenebilir.



Şekil 2.16. Farklı ortalama boyutlardaki (çap) çevre duyarlı-polimer türleri.

Alt bölümlerde, polimerlerin yapısında meydana gelen değişikliklere sebep olan çevre koşulları ele alınmıştır. Deneysel bölümünde polimerlerin pH- ve sıcaklık-duyarlılığı incelenmesi ve bu iki farklı duyarlı-polimerler türlerinin bilim dünyasında yoğun ilgi görmesi nedeniyle de detaylandırılmıştır. Tez kapsamında homopolimer, blok kopolimer ve hidrojellerin üretilmesi nedeniyle de özellikle bu tür çevre-duyarlı polimerleri kapsayan alt başlıklar açılmıştır.



Şekil 2.17. Farklı mimaride yapılarıdaki çevre duyarlı-polimer türlerinde meydana gelebilecek değişimler a) Unimer-misel, b) misel-ters misel, c) polimerik küresel partiküller ve şişme-büzülme, d) vesküler misel-ters vesküler misel, e) dendrimerler ve şişme-büzülme, e) dallı polimerler ve şişme-büzülme, g) unimer-solucan-vesküler, h) polimerik yüzeyler (fırça), yüzey kalınlaşma-incelme veya yük değişimi.

2.3.1. pH duyarlı-polimerler

Çevre-duyarlı polimer olan “pH-duyarlı polimerler”, çözeltinin pH değeri değişimi ile birlikte yüzey aktivitesi, zincir konformasyonu, çözünürlük, konfigürasyon vb. gibi polimerlerde yapısal değişiklikler meydana gelebilir. Eğer polimer yapısında iyonlaşabilen asidik veya bazik gruplar bulunduruyorsa bu polimerler pH-duyarlı polimerlerdir. pH-duyarlı polimerlerin bu özellikler sayesinde ilaç salımı (taşınımı), gen aktarımı, sensör, yüzeyler, membran ve kromatografi gibi uygulamalarda sıklıkla kullanılmasının önünü açmaktadır (Dai vd., 2008; Hoffman, 2012; Hu vd., 2014). pH-duyarlı polimerler, çözelti pH'nın değişimi ile yapılarında bulunan asidik veya bazik grupların proton salması veya alması nedeniyle poliektrolitler olarak tanımlanabilirler. Bu polimerler; karboksilik asit, sülfonik asit, fosfonik asit gibi iyonlaşabilen asidik gruplar veya pirdin, tersiyer amin gibi iyonlaşabilen bazik gruplar içerebilirler.

Diğer bir pH-duyarlı polimerler ise çözelti pH değeri değişimi ile bağlarının parçalandığı polimer türleridir. Bunun için bu polimerlerin yapısında belirli grupların olması gerekir. Bu gruplar; hidrazon, asetal/ketal, *cis*-asotinil, imin, süstitüent tritil ve ortoester olabilmektedir. Bu polimer türleri özellikle ilaç salımı çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır (Patel vd., 1995; Yoo vd., 2002; Park vd., 2006; Ding vd., 2009; Huang vd., 2009; Zhu vd., 2010; Jiang vd., 2011; Cui vd., 2012; Sedláček vd., 2012; Gu vd., 2013b; Song vd., 2013; Ke vd., 2014; Zou vd., 2014; Li vd., 2015; Nakabayashi vd., 2016).

2.3.1.1. Asidik pH-duyarlı polimerler

Zayıf asidik gruplara sahip olan polimerler pH-duyarlı polimerler olarak kullanılmaktadır. Bu zayıf asidik gruplar su ortamında yüksek pH değerlerinde proton salarlar. Bu nedenle pK_a değerine bağlı olarak farklı çözelti pH değerlerinde poliektrolit doğası kazanırlar. Asidik pH-duyarlı polimerler sınıfına ait olan bazı polimerler alt kısımda incelenmiştir. Ayrıca, Şekil 2.18'de bu polimerlerin açık yapıları verilmiştir.

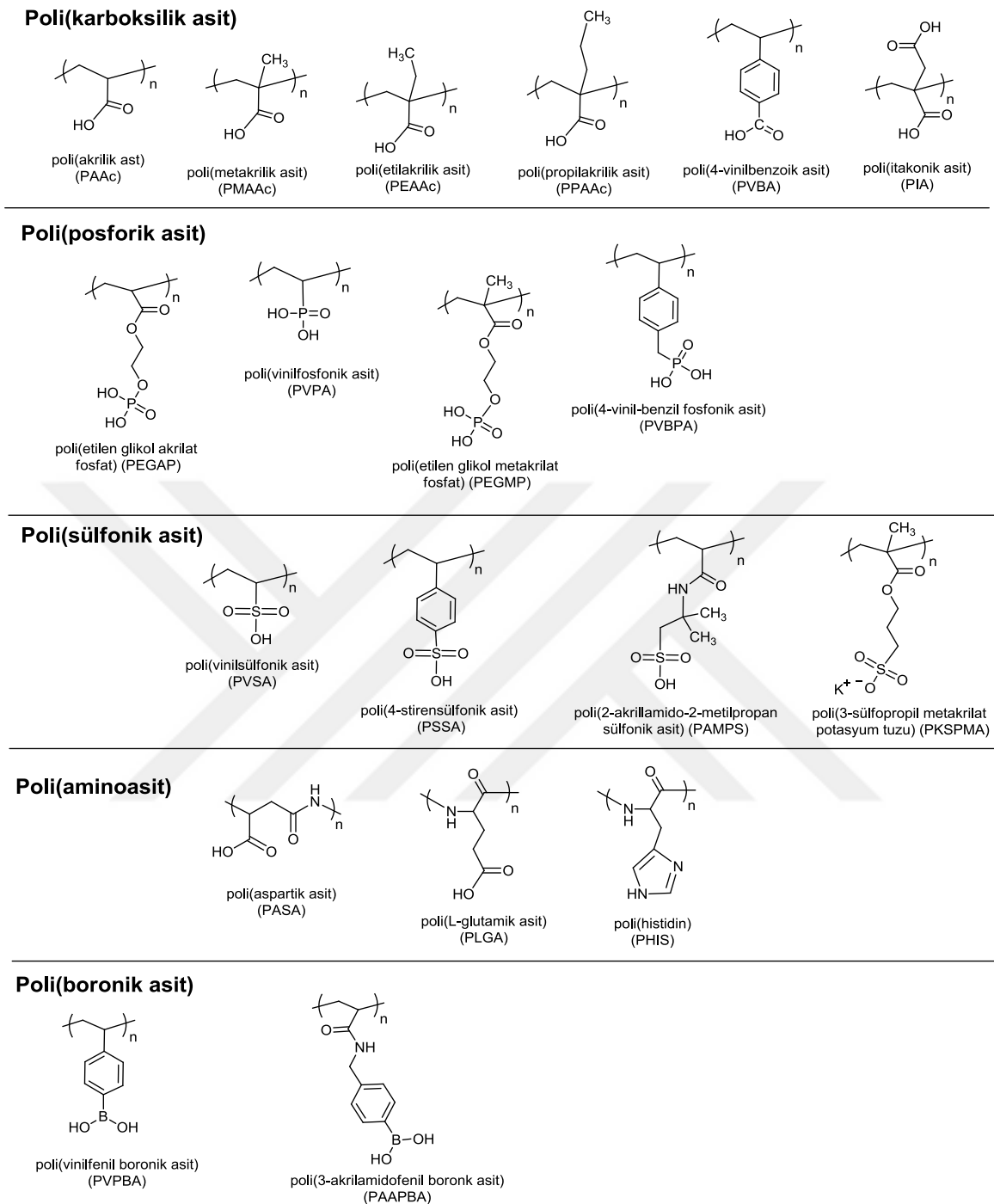
Karboksilik asitler: Zayıf asit olan karboksilik asit grupları bazik pH değerlerinde asidik protonunu kaybeder. Düşük pH değerlerinde ise protonu tekrar alarak yüksüz hale gelirler. PAAc ve PMAAc'in ucuz ve kolayca polimerleşebilmelerinden dolayı poliasit sınıfının hiç

kuşkusuz en sık çalışılan polimerleridir. Felber vd. farklı misel türleri ve küresel partikül mimarisindeki pH-duyarlı polikarboksilik asitler üzerine yapılan çalışmaları derlemişlerdir (Felber vd., 2012) .

Sülfonik asitler: Poli(2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit) (PAMPS) ve poli(4-stirensülfonik asit) (PSSA) bu sınıfta en çok kullanılan polimer türleridir (Gabaston vd., 1999). Genellikle hidrojellerin elde edilmesinde kullanılmaktadırlar.

Fosfonik asitler: Fosfor içeren (met)akrilat polimerleri pek çok alanda kullanılan özel polimer sınıfıdır (Vasudevan vd., 2009; Monge vd., 2014). Bu tür polimerlerden üretilen hidrojeller, bazik pH değerlerinde yüksek oranda şişerler (Miyata vd., 1994; Nakamae vd., 2004; Bingöl vd., 2008). Fosfonik asit içerikli polimerler genellikle doğal ve sentetik polimerlerin farklı fosfonik asit türevleri ile muamelesi sonucunda elde edilmektedir (Kang vd., 2006; Popa vd., 2008).

Boronik asitler: Boronik asit içeren polimerler genellikle kendi kendini onaran jeller ve glikoz sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Özellikle fenilboronik asit grupları (Ph-B(OH)₂) içeren polimerler çoğunlukla çalışılmaktadır (Guan ve Zhang, 2013).



Şekil 2.18. Asidik pH-duyarlı polimerler.

2.3.1.2. Bazik pH-duyarlı polimerler

Zayıf bazik gruplara sahip olan polimerler pH-duyarlı polimerler olarak da kullanılabilirler. Bu zayıf bazik gruplar su ortamında düşük pH değerlerinde proton alırlar. Bu nedenle pK_a değerine bağlı olarak farklı pH değerlerinde polielektrolit doğası

kazanırlar. Bazik pH-duyarlı polimerler; tersiyer amin, morfolin, pirolidin, imidazol, piperazin ve piridin gibi gruplar içeren (met)akrilat, (met)akrilamid ve vinilik polimer bu sınıfın önemli üyeleridir (Kocak vd., 2017). Şekil 2.19’da bazik pH-duyarlı polimerlerin açık yapıları verilmiştir.

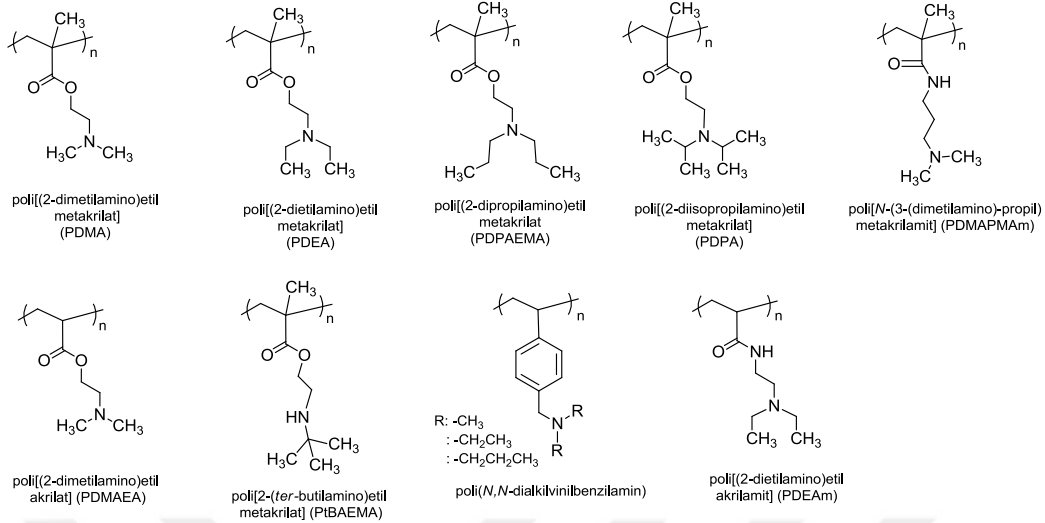
Tersiyer amin içeren (met)akrilat, (met)akrilamid ve vinilik polimerler çalışmalarda sık kullanılan türlerdendir (Mitsukami vd., 2006; Dan vd., 2013; Hu vd., 2014; Song vd., 2016). PDMA, poli[(2-dietilamino)etil metakrilat] (PDEA), ve poli[(2-diisopropilamino)etil metakrilat] (PDPA) gibi tersiyer amin metakrilat içerikli polimerler en çok tercih edilen türlerdir. Özellikle PDMA hem sıcaklık-duyarlı hem de pH-duyarlı olması nedeniyle en dikkat çekici polimer olduğu söylenebilir.

Poli(4-vinilpiridin) (P4VP) ve poli(2-vinilpiridin) (P2VP) polimerleri diğer önemli bazik pH-duyarlı polimerlerdendir. Bu polimerler pH 5’in üzerinde yapılarındaki protonları kaybederler (Pinkrah vd., 2003; Seidel vd., 2004).

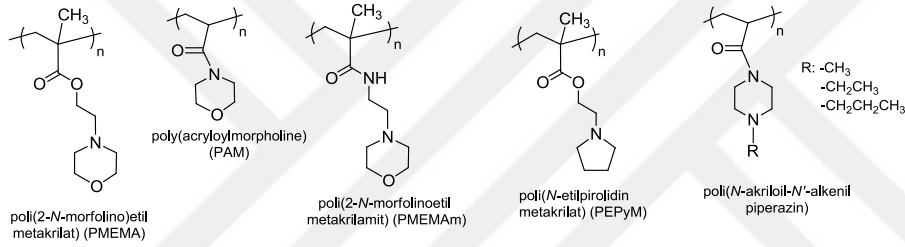
İmidazol (Sutton vd., 1988; Sahiner ve Ozay, 2011; Fares ve Al-Shboul, 2012; Wang vd., 2014) piperazin,(Gan vd., 2000; Gan vd., 2001) pirolidin (González vd., 2005) ve morfolin (Butun vd., 2001b; Velasco vd., 2011; Fares ve Al-Shboul, 2012) gruplarını içeren pH-duyarlı diğer bazik polimerlerde literatürde mevcuttur. Morfolin grubu içeren PMEMA; tuz-, sıcaklık- ve pH-duyarlı olması nedeniyle önemli diğer bir polimerdir. Arnes ve Bütün’nün grupları PMEMA içerikli polimerler üzerine birçok araştırma gerçekleştirmiştir (Butun vd., 1999b; Butun vd., 2000; Butun vd., 2001b; Butun vd., 2011b).

Diğer önemli sınıf ise poli(etilen imin) (PEI), poli(propilen imin) (PPI), ve poli(amidoamin) (PAMAM) gibi bazik pH-duyarlı dendrimerlerdir. Dendrimerler birçok kimyasal ile türevlendirilebilirler (Malik vd., 2000) veya dendrimer yapısında polimerler büyütülebilir (aşı) (Tang vd., 1996; Godbey vd., 1999).

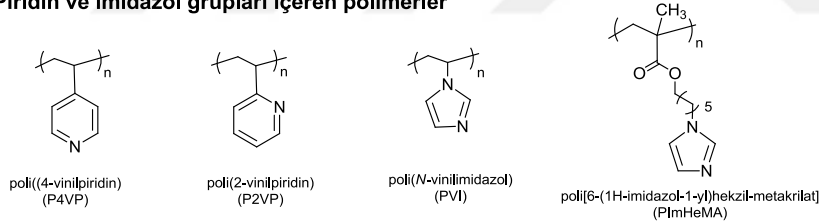
Tersiyet amin grupları içeren polimerler



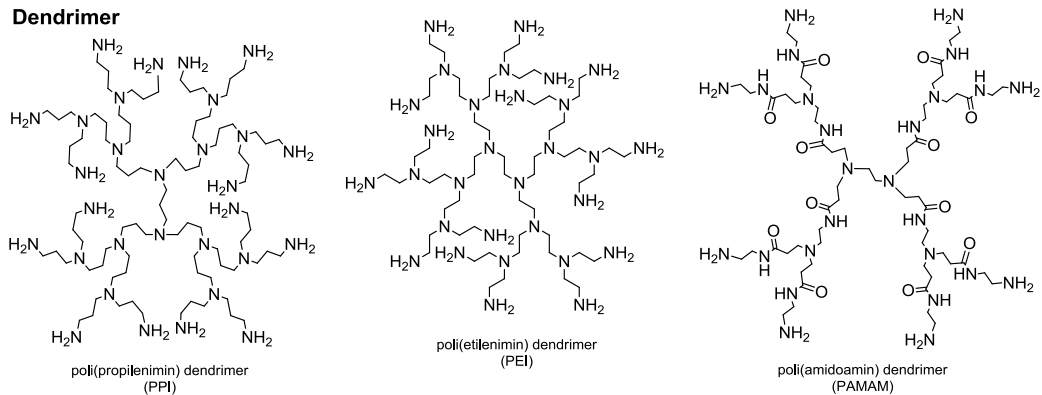
Morpholin, pirolidin ve piperazin grupları içeren polimerler



Piridin ve imidazol grupları içeren polimerler



Dendrimer



Şekil 2.19. Bazik pH-duyarlı polimerler.

Dekstran, hyaluronik asit, alginik asit, kitosan ve jelatin gibi çok kullanılan pH-duyarlı doğal polimerler de sıkça karşımıza çıkmaktadır. Bu polimer türleri pH-duyarlılıklarının yanında biyouyumlu, biyobozunur ve çeşitli modifikasyonlara müsait

olmaları bakımında dikkat çekicidir. Doğal polimerler üzerinden bir dizi reaksiyon sonrasında aşı polimerleri üretilebilmektedir. Bu doğal polimerin fonksiyonel grupları üzerinden, çapraz bağlı farklı boyutlarda (nano-, mikro- ve makrojel) hidrojelleri üretilmektedir. İlaç salım çalışmaları gibi biyomedikal uygulamalarda ve kendi-kendini onaran jeller gibi dikkat çeken uygulamalarda kullanılmaktadırlar (Risbud vd., 2000; Hoffman, 2012; Samal vd., 2012; Alvarez-Lorenzo vd., 2013; Zhou vd., 2013; Basu vd., 2015).

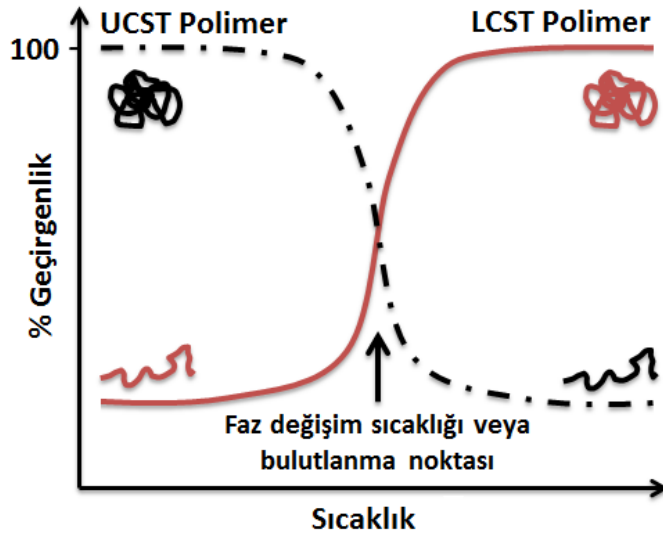
2.3.2. Sıcaklık-duyarlı polimerler

Sıcaklık-duyarlı polimerler ile elde edilen akıllı malzemeler, çevre duyarlı-polimer sınıfının en önemli üyesi olduğu söylenebilir (Ward ve Georgiou, 2011; Roy vd., 2013; Kotsuchibashi vd., 2016). Sıcaklık duyarlı-polimerler; hidrojel, film, yıldız, fırça, tarak, blok kopolimer (misel), farklı boyutlu küresel partiküller vb. gibi tüm polimerik mimaride üretilebilmektedir (Azzaroni vd., 2006; Gandhi vd., 2015; Cortez-Lemus ve Licea-Claverie, 2016). Özellikle vücut sıcaklığı (37 °C) göz önüne alınarak 20-40 °C'de tepki veren polimerlerin sıklıkla çalışıldığı görülmektedir. Bu yüzden PNIPAm gibi sıcaklık-duyarlı bazı polimerler sıklıkla çalışılmaktadır (Gandhi vd., 2015).

En düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) ve en yüksek kritik çözelti sıcaklığı (UCST)

Sıcaklık-duyarlı polimerler, belirli sıcaklıkta çözünme durumlarında ve toplam hacimlerinde aniden bir değişim gösterirler. Bu sıcaklık LCST ve UCST olarak bilinmektedir. Genellikle bulutlanma noktası (CP) olarak da adlandırılır. LCST veya UCST sıcaklığı geçildiğinde CP görülür. LCST ve UCST, polimer/solvent karışımının faz diyagramında hem tek faz hem iki faz alanlarını minimum ve maksimum sıcaklıklarını tanımlar. LCST'ye sahip polimerin çözelti sıcaklığı, LCST değerinin altında ise polimer çözünürken (tek faz), üstünde olduğu zaman polimer çözünmez (iki faz). UCST'ye sahip polimerin çözelti sıcaklığı, UCST değerinin altında ise polimer çözünmezken (iki faz), üstünde olduğu zaman polimer çözünür (tek faz) (Şekil 2.20). Yani UCST ve LCST birbirine zıt davranışlarıdır. Ayrıca UCST ve LCST davranışı tamamen tersinirdir. LCST ve UCST davranışı, polimer türü (monomer türü), molekül ağırlığı, polimerin

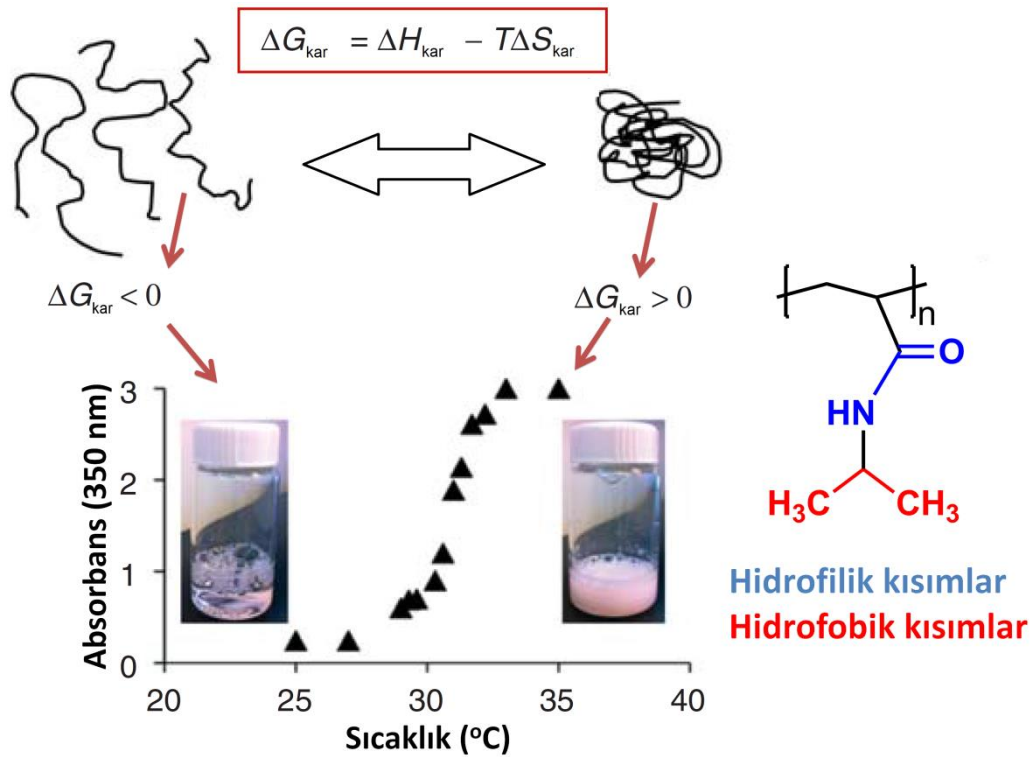
konsantrasyonu, koçözücü (alkol vb.) ve tuz konsantrasyonundan etkilenmektedir (Woodfield vd., 2014; Hildebrand vd., 2017).



Şekil 2.20. Çözelti ortamındaki polimerlerin UCST ve LCST davranışına genel bakış.

Sıcaklık-duyarlı polimerler genellikle, amid, karbonil, sekonder, tersiyer ve kuaterner amin gibi hidrofilik gruplar ile metil, etil ve propil gibi hidrofobik kısımlar içeren amfifilik monomerlerden oluşurlar (Şekil 2.21). Bu polimerler amfifilik yapılarından dolayı sıcaklığa bağlı olarak ilginç faz davranışları sergilerler. Literatürde polimerlerin LCST ve UCST davranışını açıklamak için birçok teori önerilmiştir (Van Hove vd., 2013).

Sıcaklık değiştikçe (LCST davranışı için bir artış), polimer zincirinin hidrofilik-hidrofobik dengesi değişir ve daha hidrofobik (LCST için) özellik kazanır. Polimer zinciri daha hidrofobik hale geldikçe, su molekülleri yeniden yönlendirilir ve polimerin yeni oluşan hidrofobik alanları etrafında organize olurlar. Su molekülleri ile polimer zincirleri hidrojen bağı yapamazlar. Polimer-su karışımını faz ayırmasına uğrayarak ortamdaki polimerin çökmesi (veya kolloidal) olarak dağılması gözlemlenir. PNIPAm homopolimerinin sulu ortamdaki LCST davranışı şematize edilmiştir (Şekil 2.21) (Van Hove vd., 2013).



Şekil 2.21. Sıcaklığa duyarlı polimerlerin termodinamiği ve PNIPAm'ın temsili bulanıklık testi (Van Hove vd., 2013).

Çizelge 2.1 ve 2.2'de bazı polimerlerin sulu ortamdaki LCST ve UCST değerleri (bulutlanma noktaları) verilmiştir. Çizelge 2.1'de yer alan polimerler sadece lineer homopolimerlerdir. CP değeri polimerlerin molekül ağırlığı, polimerin mimarisi, polimerlerin konsantrasyonu, eklenen tuz ve kullanılan çözücülerden etkilenir (Boucher ve Hines, 1978). Kopolimerlerin CP değeri monomer oranları değiştirilerek istenilen UCST veya LCST değerlere getirilebilir (Taylor ve Cerankowski, 1975; Seuring ve Agarwal, 2012). LCST özelliği gösteren polimerlerin mol ağırlığının artması ile LCST değeri düşer (Schild ve Tirrell, 1990). UCST özelliği gösteren polimerlerde ise molekül ağırlığı arttıkça UCST değeri artar (Zhu vd., 2015; Hildebrand vd., 2017). LCST'ye sahip polimerin çözeltideki derişimi arttıkça LCST değerinde düşüş gözlemlenir. Bu durum UCST davranışı gösteren polimerlerde tam tersindir yani artış gösterirler (Chen vd., 2000). Literatürde sıcaklık-duyarlı polimerleri ele alan birçok derleme yapılmıştır (Schmaljohann, 2006; Aseyev vd., 2011; Gandhi vd., 2015; Badi, 2017).

Çizelge 2.1. LCST davranışı sergileyen bazı polimerler ve sıcaklıkları.

Polimerler	LCST (CP)*	Kaynak
<u>Poli(akrilamid) ve poli(metakrilamid)</u>	27,0-36,0 °C	(Schild ve Tirrell, 1990; Schild, 1992; Shibayama vd., 1996)
Poli(<i>N</i> -isopropilakrilamid) (PNIPAm)	34,3-32,2 °C (5400-160000 g/mol)	(Schild ve Tirrell, 1990)
Poli(<i>N</i> -isopropilmetakrilamid)	61,0-41,2 °C (3000-420000g/mol)	(Schild, 1992; Kano ve Kokufuta, 2009)
Poli(<i>N</i> -etilakrilamid) (PEAAm)	72,8-85,5 °C (3300-7400 g/mol)	(Xue vd., 2003)
Poli(<i>N,N</i> -etilmetilakrilamid)	58,0-68,8 °C (5400-36,500 g/mol)	(Xu vd., 2008)
Poli(<i>N</i> -etilmetakrilamid)	58,0 °C	(Taylor ve Cerankowski, 1975)
Poli(<i>N,N</i> -dietilakrilamid)	28,6-32,9 °C (9600-593000 g/mol)	(Lessard vd., 2001)
Poli(<i>N,N</i> -propilakrilamid)	25,0 °C (10000 g/mol)	(Cao vd., 2007)
Poli(<i>N</i> -akriloilpirolidin)	51,0 °C (15000 g/mol)	(Mertoglu vd., 2005)
<u>Poli(akrilat) ve poli(metakrilat)</u>		(Cho vd., 1996; Butun vd., 2001b; Kotsuchibashi vd., 2016)
PDMA	32,0-50,0 °C	
PMEMA	34,0-53,0 °C	(Butun vd., 2001b; Kotsuchibashi vd., 2016)
<u>Poli(<i>N</i>-vinil amid)</u>	31,0 °C (470,000 g/mol)	(Tager vd., 1994)
Poli(<i>N</i> -vinil kaprolaktam) (PVCL)	38,0 °C (3200 g/mol)	(Chee vd., 2006)
<u>Poli(peptit)</u>	17,5 °C (12,200 g/mol)	(Mori vd., 2007)
Poli(<i>N</i> -akriloil-L-proline metil ester)		
<u>Poli(oksazolin)</u>	23,8 oC (12,000 g/mol)	(Park ve Kataoka, 2007)
Poli(2- <i>n</i> -propil-2-oksazolin)		
Poli(2-isopropil-2-oksazolin)	38,7 °C (9700 g/mol)	(Park ve Kataoka, 2007)
<u>Poli(oksit)</u>	96,0 °C (20,000 g/mol)	(Boucher ve Hines, 1978)
Poli(etilenoksit) (PEO) veya poli(etilen glikol) (PEG)		
Poli(propileneoksit) (PPO) veya poli(propilen glikol) (PPG)	15,0 °C (3000 g/mol) 35,0 °C (1200 g/mol)	(Saito ve Otsuka, 1967)
<u>Poli(vinileter)</u>	37,0 °C	(Nishi ve Kwei, 1975)
Poli(metil vinil eter)		
Poli(2-etoksietilvinileter)	20,0 °C (22,000 g/mol)	(Aoshima vd., 1992)
Poli(2-(2-etoksi)etoksietilvinileter)	40,0-40,5 °C (20,000-34,000 g/mol)	(Matsuda vd., 2005)

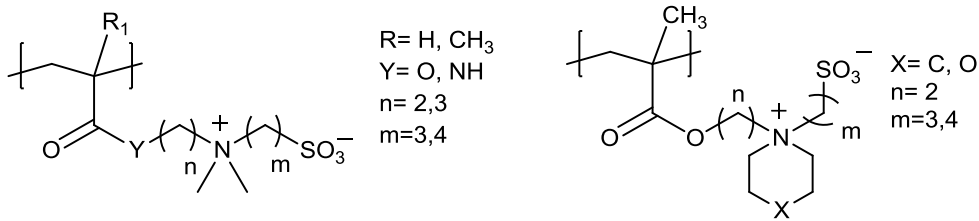
*Konsantrasyonların etkisi incelenmemiştir

Sulu çözeltilerde UCST türü bulutlanma noktasına sahip olan polimerler oldukça sınırlıdır. Genelde literatürde sülfobetain türevi polimerler karşımıza çıkmaktadır (Çizelge 2.2) (Schulz vd., 1986; Chen vd., 2000; Zhu vd., 2015). Birde iki farklı monomerden oluşan kopolimer veya homopolimerlerin karışımları da bu davranışı gösterebilmektedir. Çok yaygın olan sülfobetain polimerler, DMA gibi tersiyer amin içeren polimerlerin çeşitli sulton kimyasalları (1,3-propansulton, 1,4-bütansulton) ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Schulz vd., 1986; Zhu vd., 2015). Sterik engelin az olduğu tersiyer azot atomu üzerinden reaksiyon ile hem kuaterner amin grubu ($-NR_3^+$) hemde uç grubunda sülfonat ($-SO_3^-$) grubu içeren polimerler elde edilir (Schulz vd., 1986). Farklı metot ile hem kuaterner amin grubu ($-NR_3^+$) hemde uç grupta sülfat ($-SO_4^-$) grubu içeren sülfobetainlerin de elde edilebilmesi mümkündür (Vasanth vd., 2015a). Farklı hidrofilik ve hidrofobik kısım içeren (met)akrilat ve (met)akrilamid türü sülfobetain polimerlerinin yapıları Şekil 2.22'de özetlenmiştir.

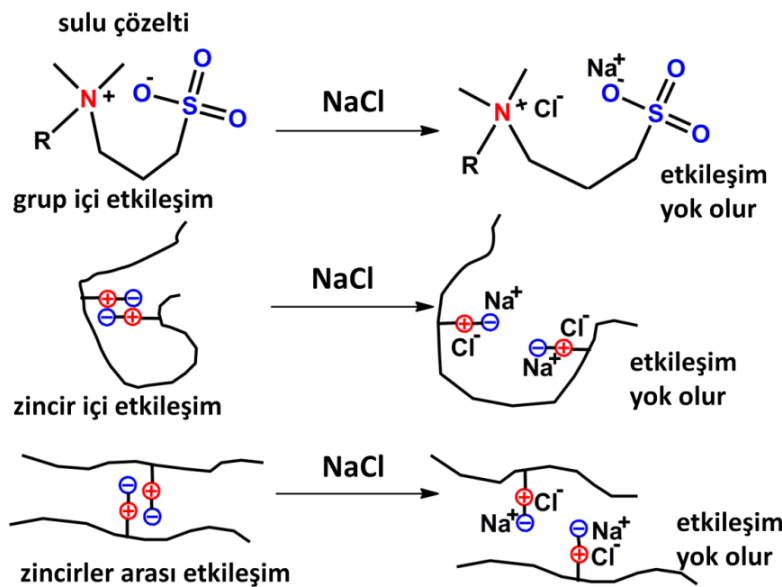
Sülfobetain türü polimerlerin biyoyumlu olması da bir diğer çok önemli özelliğidir (Chen vd., 2008). Yapılan çalışmada sentezlerde kullanılan RAFT ajan türünün bile çok UCST davranışında etkili olduğu ortaya konulmuştur. Bu çalışma ile polimerlerin uç gruplarında yer alan fonksiyonel grupların ne kadar önemli olduğu görülebilmektedir (Zhu vd., 2015). UCST davranışı sergileyen polimerlerin çözelti konsantrasyonu ve molekül ağırlıklarının artması ile sıcaklık değişimleri ile birlikte jel oluşumu da gerçekleşebilir (Ning vd., 2013). Farklı molekül ağırlığına sahip sülfobetain homopolimer çözeltilerinin ($50,0 \text{ g L}^{-1}$) UCST değerleri, molekül ağırlığı değişimi ile $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lere kadar farklılık gösterdiği görülmüştür. Yine bu çalışmada polimer konsantrasyonunun değişimi ile UCST değerinde $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar değişimler olduğu görülmüştür (Hildebrand vd., 2017). Polimerin yapısındaki hidrofilik ve hidrofobik kısımlar bu değişikliklerin temel sebebini oluşturmaktadır. Bazı UCST davranışı gösteren polimerler ve CP sıcaklıkları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Poli(asetonitril-*ko*-akrilamid) ve poli(akrilamid-*ko*-akrilik asit) gibi kopolimerlerin de UCST davranışı gösterdiği görülmektedir. Bu polimeri oluşturan homopolimerler UCST davranışı göstermezken kopolimer haldeyken UCST davranışı sergilerler. Bu tür kopolimerlerin UCST değerleri komonomer oranlarının değişimi ile önemli derecede

etkilenmektedir (Eustace vd., 1988; Zhou vd., 2003; Seuring ve Agarwal, 2012; Asadujjaman vd., 2017).



Şekil 2.22. Bazı sülfobetain içerikli polimerlerin yapıları (Vasantha vd., 2015b; Zhu vd., 2015; Hildebrand vd., 2017).



Şekil 2.23. NaCl tuzunun UCST davranışına etkisi (Ilcikova vd., 2015).

Sulu polimer çözeltilerinin UCST noktası eklenen tuz türü ve miktarı ile önemli derecede etkilenir (Schulz vd., 1986; Ning vd., 2013; Ilcikova vd., 2015). Ortama eklenen tuz şekilde görüleceği gibi pozitif ve negatif yüklere yönelir ve sülfobetain birimleri içindeki etkileşim azalır. Şekil 2.23'de görüleceği gibi tuz eklenmesi aynı zamanda polimer zinciri içindeki sülfobetain birimleri ve polimer zincirleri arasındaki sülfobetain birimleri arasındaki etkileşimleri de düşürür. Birbirleriyle etkileşimleri azalan polimer zincirlerinin çözünürlüğü artar ve bu sebeple daha düşük sıcaklıklarda bulutlanma noktası gözlemlenir (yani UCST düşer) (Ilcikova vd., 2015; Vasantha vd., 2015a). Tuzların çözünmesi ile oluşan anyonik ve kationik yüklerin etkisi farklı çalışmalarda detaylı şekilde incelenmiştir (Obiweluzor vd., 2014; Hildebrand vd., 2017). Polimer zincirleri arasındaki etkileşimin yansımaları olan çözelti viskozitesi Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , K^+ , Ni^{2+} kationları içeren

tuzlar kullanıldığında sırasıyla azalış gösterirken, Cl⁻, Br⁻, I⁻ anyonları içeren tuzlar kullanıldığında bu sırayla artış gözlenir (Obiweluzor vd., 2014). Tuz konsantrasyonunun artması ile 10-80 °C arasında UCST değerlerinin azaldığı görülmektedir (Hildebrand vd., 2017). Sülfobetain içerikli polimerlerin türü çözeltideki tuzdan ne oranda etkilenileceğini belirler.

Çizelge 2.2. UCST davranışı sergileyen bazı polimerler ve sıcaklıkları

Polimer	UCST (CP)*	Kaynak
<u>Metakrilatlar</u>		
Poli[4-((3-metakriloiloksi)propil)dimetil amonio) bütan-1-sülfonat]	41,0 °C (37000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
Poli[3-((3-(metakriloiloksi)propil)dimetil amonio)propan-1-sülfonat]	5,0 °C (74000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
Poli[4-((2-(metakriloiloksi)etil)dimetil amonio)butane-1-sülfonat]	82,0 °C (22000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
	26,5 °C (11000 g/mol)	(Zhu vd., 2015)
Poli[4-((2-(akriloiloksi)etil)dimetil amonio)butane-1-sülfonat]	52,7 °C (16000 g/mol)	(Zhu vd., 2015)
Poli[3-((2-metakriloiloksietil) dimetilammonyum)propan-1-sülfonat] (PSBMA)	41,0 °C (29000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
	13,2 °C (15000 g/mol)	(Zhu vd., 2015)
Poli[3-(4-(2-(metakriloiloksi)etil) morfolino)propan-1-sülfonat]	24,0 °C (41000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
Poli[4-(4-(2-(metakriloiloksi)etil) morfolino)bütan-1-sülfonat]	70,0 °C (30000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
Poli[4-(1-(2-(metakriloiloksi)etil) piperidin-1-ium-1-il)bütan-1-sülfonat]	4,0 °C (93000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
Poli[3-(1-(2-(metakriloiloksi)etil) piperidin-1-ium-1-il)propan-1-sülfonat]	0 °C < (104000 g/mol)	(Hildebrand vd., 2017)
<u>Metakrilamidler</u>		
Poli[3-((3-metakrilamidopropil)dimetil amonio) propan-1-sülfonat]	9,0 °C	(Virtanen vd., 2002)
Poli[3-((3-akrilamidopropil)dimetilammonio) propan-1-sülfonat]	8,5 °C (34500 g/mol)	(Woodfield vd., 2014)
poli[3-((2-metakrilamidoetil)dimetil amonio)propan-1-sülfonat] (SBMAm)	16,0 °C	(Cummings vd., 2014)
Poli(metakrilamid) (PMAAm)	57,0 °C	(Seuring ve Agarwal, 2012)

*Konsantrasyonların etkisi incelenmemiştir

2.3.3. Diğer çevre duyarlı-polimerler

Manyetik alana duyarlı-polimerler: Manyetik partiküllerin polimerlerle stabilize edildiği veya jellerin içerisine gömüldüğü hibrit türlerdir. Polimerin kendisinde manyetik özellik yoktur. Jellerin bulunduğu çözeltiye Fe^{2+}/Fe^{3+} karışımı eklenir ve manyetik Fe_3O_4 parçacıklarının sentezlenmesi ile manyetik alana duyarlı-polimerik malzemeler elde edilir. Manyetik alana duyarlı polimerler, manyetik parçacıkların yüzeyleri modifiye edilerek yüzeyde polimer zincirlerinin büyütülmesiyle de gerçekleştirilebilir. Manyetik parçacık içeren polimerik akışkanlar; çeşitli katalizleme, ayırma ve canlı bilimi çalışmalarında önemli olmaya başlamıştır. Bu malzemeler manyetik alan içerisinde istenildiği gibi yönlendirilebilirler. Özellikle manyetik parçacık bulunduran jeller daha çok ilgi görmektedir (Ahn vd., 2008; Sahiner, 2013).

Elektrik alana duyarlı-polimerler (EAP): Elektrik alanda boyut ve şekil değişimi gösteren polimerlerdir. İyonik EPA ve dielektrik EPA olmak üzere iki türde olabilirler. İyonik EPA'lar, elektrik alandaki malzemenin (veya çözelti) içindeki serbest iyonların taşınımı ile ilgilidir. İyonik EPA'lar iletken polimerlerden oluşur. Polimer/metal kompozitleri bu alanda sıklıkla kullanılmaktadırlar. Dielektrik EPA'lar, elektrotlar arasında oluşan elektrostatik güç ile meydana gelen deformasyonla ilgilidir. Dielektrik EPA'lar ise ana veya yan zincirinde bulunan gruplar ile sıvı-kristal polimer yapısındaki polimerlerdir. Elektrik alan içerisinde belirli düzenlere geçerler (Manouras ve Vamvakaki, 2017).

Tuz duyarlı-polimerler: UCST davranışına sahip sülfobetain içerikli polimerin yapısında, çözünme davranışını veya şişme (jeller) davranışı ortaya çıkarır. LCST davranışına sahip polimerler için ise bu etki genelde tam tersidir (Lee vd., 2010).

Glikoz duyarlı-polimerler: Genel olarak, fenil boronik asit fonksiyonel gruplu polimerlerdir. Bor atomuna bağlı hidroksil grupları bir diol olan glikoz ile reaksiyona girerek su çıkarmaktadır. pH değişimi ile tersinir olarak bağ oluşumu olmaktadır (Roy vd., 2009; Cao ve Wang, 2016).

Cözücüye duyarlı polimerler: Her bir polimerin farklı hidrofilik/hidrofobik yapısı vardır. Bazı polimerler su gibi polar çözücüde çözünebilirken, bazıları toluen gibi apolar

çözücülerde çözünmektedir. Sulu çözelti ortamında bulunan homopolimer veya blok kopolimer ortama eklenen aseton, metanol, THF gibi su içerisinde çözünebilir çözücüler eklediğinde homopolimerler faz değişimine uğrar (çökebilir), blok kopolimerler ise yapısına bağlı olarak miseller oluşturabilirler. Jellerde ise bu etki şişme veya büzülme davranışı olarak gözlemlenecektir (Lee vd., 2010).

Redoks duyarlı-polimerler: Bu polimerler, ortama eklenen yükseltgeyici kimyasal bileşikler ile yapılarında kimyasal değişimler meydana gelen polimerlerdir. Bu polimerler bozulabilir veya çapraz bağlayıcı ajan kırılabilir. Bu değişim ile polimerik (misel, jeli vd.) yapının bozulması da söz konusu olabilir. Bu ditienilenen, ferrosen, TEMPO ve disülfid gibi fonksiyonel grupları bulunduran polimerik malzemelerde karşımıza çıkmaktadır. Disülfid bağı içeren ticari olarak elde edilebilir kimyasal bileşikler bulunabilmektedir. Disülfid bağı (S-S) parçalanarak tiyol(-SH) grupları elde edilir. Bu tür bozunabilen polimerler, ilaç salım çalışmalarında sıklıkla kullanılan türde bir çevre davranışına sahiptirler (Van Hove vd., 2013; Schattling vd., 2014; Cao ve Wang, 2016).

Enzim duyarlı-polimerler: İlaç salım çalışmalarında enzim duyarlı polimerler önemlidir. Kanın bileşenleri ile bu polimerik malzemeler parçalanır (ya çapraz bağlayıcı ajan veya polimer zinciri) ve salım gerçekleşmiş olur (Van Hove vd., 2013; Hu vd., 2014).

Işık duyarlı-polimerler: Bu polimerlerde ultraviyole ve görünür ışık ile tersinir fotokimyasal reaksiyonlar başlar (Ahn vd., 2008). Polimerik yapılarda, azobenzen, kumarin, spiropiran, *o*-nitrobenzil ester, sinamat ester, pirenilmetil ester gibi ışığa duyarlı fonksiyonel grupların bulunması gerekir (Cao ve Wang, 2016; Manouras ve Vamvakaki, 2017). Bu fonksiyonel gruplar tersinir olarak [2+2] siklokatalma ile dimerler oluştururlar. Bu gruplar polimer zincirlerinde olduğunda bu reaksiyon tersinir çapraz bağlanma olarak ifade edilir. Çapraz bağlı misellerde ve jellerde, foto-çapraz bağlanabilen gruplar sıklıkla kullanılmaktadır (Liu ve Urban, 2010; Bertrand vd., 2014; Hu vd., 2014). Bu fonksiyonel yapılara sahip monomerlerin bazıları ticari olarak temin edilebilir.

2.3.4. Çoklu çevre duyarlı-polimerler

Çoklu çevre duyarlı-polimerler son yıllarda çok popüler olmuştur. Çevre şartlarına duyarlı olan polimerlerden (veya monomerlerden) iki veya daha fazlası kullanılarak bu türde polimerler hazırlanmaktadır (Zhang vd., 2007; Liu ve Urban, 2010; Guragain vd., 2015; Tuncer vd., 2015). Bu birleştirilebilir özellikler ile mevcut olan ilgi daha da artış göstermiştir. DMA ve MEMA gibi bazı özel monomerlerden elde edilen polimerler ise hem sıcaklık- hem de pH- duyarlı olabilmektedir (Hu vd., 2014; Tuncer vd., 2015). Tek başına bu iki özelliği de gösteren homopolimerler sınırlıdır fakat kopolimerlerle bu çeşitlik arttırılabilir (Çizelge 2.3) Hem sıcaklık- hem de pH-duyarlı polimerler bilim insanları tarafından sıklıkla çalışılan türlerdir.

Bir bloğu PSBMA gibi UCST-davranışı, diğer bloğu PNIPAm gibi LCST-davranışı sergileyen bloklardan oluşan diblok kopolimer çift-sıcaklık duyarlı olacaktır. Başka bir örnekte ise; bir bloğu PAAc gibi pH-duyarlı, diğer bloğu PNIPAm gibi sıcaklık duyarlı (LCST) olursa oluşan diblok kopolimer pH- ve sıcaklık-duyarlı (çoklu) blok kopolimer elde edilmektedir. Genelde PNIPAm (LCST, 32 °C) birçok kopolimerde sıcaklık duyarlı kısmı oluşturmaktadır (Guragain vd., 2015). Farklı monomer kombinasyonlarında ve mimarisinde (blok, rastgele, yıldız, jel vb.) birçok polimer dizayn edilebilir. Çoklu çevre duyarlı-polimerlerin bazıları Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çoklu çevre duyarlı-polimerler örnekleri.

Duyarlılık	Polimer içeriği	Tür	Kaynak
glikoz-, pH- ve sıcaklık-	PDMA- <i>ko</i> -PAAPBA	makrojel	(Wang vd., 2010)
ışık-, pH- ve sıcaklık-	PDMA- <i>ko</i> -PSP	misel	(Achilleos ve Vamvakaki, 2010)
glikoz- ve pH-	PVPBA- <i>ko</i> -PDMAEA	nanojel	(Wu vd., 2010)
glikoz- ve ışık-	MePEGA- <i>b</i> -(PNBA- <i>ko</i> -PAAPBA)	misel	(Jiang vd., 2015)
pH- ve manyetik-	PMAAc	mikrojel	(Ma vd., 2011)
pH- ve elektrik-	PAAc- <i>ko</i> -PVSA	makrojel	(Kim vd., 2004)
pH- ve redoks-	PEO- <i>b</i> -(PMAAc- <i>g</i> -Hyd)	misel	(Wei vd., 2011)
	RPHA- <i>g</i> -kumarin	misel	(Li vd., 2016)
sıcaklık- ve enzim-	PPDPMA- <i>ko</i> -PTEGMA	misel	(Kashyap vd., 2016)
pH- ve sıcaklık-	PVI- <i>ko</i> -PIMMA	kopolimer	(Wang vd., 2014)
	PNIPAm- <i>ko</i> -PDMA	nanojel	(Liu vd., 2009)
	PEPyM	makrojel	(González vd., 2005)
	PNIPAm- <i>b</i> -PAAc	misel	(Schilli vd., 2004)
	PEG- <i>b</i> -P4VP- <i>b</i> -PNIPAm	misel	(Zhang vd., 2005)
	PNIPAm- <i>b</i> -PDEA	misel	(Zhang vd., 2007)
	PDMA- <i>b</i> -PAAc	misel	(Dan vd., 2013)
	PDMA- <i>b</i> -PDPA	misel	(Butun vd., 2001b)
	PDMA- <i>b</i> -PMPS	misel	(Zhang vd., 2008)
	PNIPAm- <i>b</i> -PLGA	misel	(Deng vd., 2008)
pH-, sıcaklık- ve tuz-	PMEMA	mikrojel	(Tuncer vd., 2015)
	PDEA- <i>b</i> -PMEMA	misel	(Butun vd., 1999a)
	PQDMA- <i>b</i> -PMEMA	misel	(Butun vd., 2001a)
	PSBMA- <i>b</i> -PMEMA	misel	(Butun, 2003)

2.3.5. Çevre duyarlı-linear blok kopolimerler

Linear bir homopolimer bir monomerden elde edilirken, linear kopolimerler iki veya daha fazla monomerler kullanılarak elde edilmektedir. Rastgele, ardışık, gradient ve blok kopolimer türleri, monomerlerin polimer zincirindeki sıralanışına göre elde edilebilecek yapılardır. Rastgele ve gradient kopolimerler ile homopolimerler çözelti ortamında, çevre şartlarına bağlı olarak sadece çökme veya çözünme davranışı sergileyebilirken, blok kopolimerler çok farklı çözelti davranışları sergilerler. Yıldız, fırça, tarak, dendrimer, dallı gibi linear olmayan blok kopolimerlerdeki davranışlarla karıştırılmamalıdır. Bu polimerik yapılar arasında blok kopolimerler, kullanım alanlarının genişliği nedeniyle en çok kullanılan türdür (Kocak vd., 2017). Blok sayıları iki veya daha fazla olabilmektedir. Blok kopolimerleri açıklamak daha kolay olmasından dolayı, sadece diblok kopolimerler ele alınarak açıklamalar yapılacaktır.

Blok kopolimerler içerdikleri monomerlerin sulu çözelti ortamında çözünmelerine göre; çift hidrofilik (suda çözünür), çift hidrofobik (suda çözünmez) veya hidrofobik-hidrofilik (amfifilik, suda miseller oluşturur) türde olabilir. Sulu çözelti kimyası üzerine yürütülen bir tez olması nedeniyle su kimyası üzerinden örneklendirmeler verilecektir. Blok kopolimerler eğer amfifilik (yüzey aktif bileşik) yapıda ise su veya organik çözücülerde kendiliğinden düzenlenerek miselik yapılar oluşturabilir. Blok kopolimerlerle uğraşan bilim insanlarının genellikle amacı, blok kopolimeri üretmekten ziyade onların sulu ortamdaki çözelti davranışlarını incelemektir. Bunlar; misel çaplarındaki değişim, misel-teris misel oluşumu, farklı misel dönüşümleri, çökme (CP), çapraz bağlanma/parçalanma, tamamen çözünür hale gelmeleri gibi birçok özellik incelenmektedir (Kocak vd., 2017). Miselleşme, misel türleri, çapraz bağlanmaları ve karakterizasyonu bir sonraki bölümde detaylandırılacaktır.

Amfifilik blok kopolimerlerin çözelti ortamında miselleri hazırlandıktan sonra blokların çevre duyarlılığından faydalanılarak elde edilen misellerin çapları, misellerin şişme veya büzülme davranışı sergilemeleri sonucu değiştirilebilir. Blok kopolimer, üç veya daha fazla bloktan da oluşabilir ve birkaç bloğu çevre duyarlı olabilir. Bu dış çevre değişimleri misellerin yapısında çap değişimi (şişme-büzülme) gösterecektir. Amfifilik triblok kopolimerlerden (ABA tipi) ile çiçek miseller de elde edilebilir. Çevre şartları

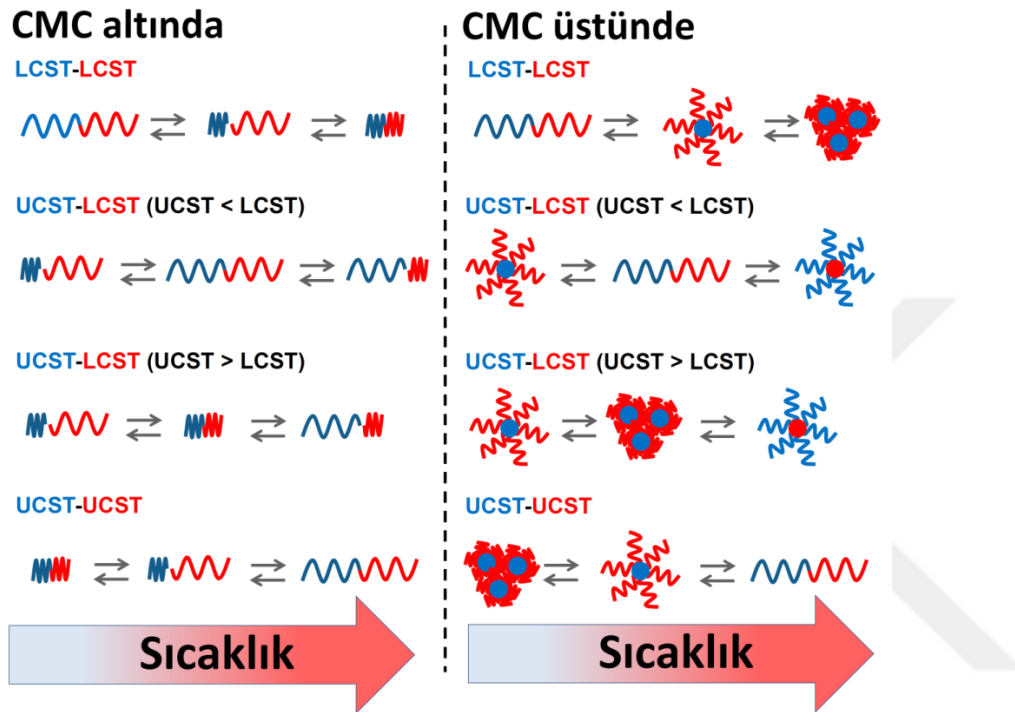
değiştirilerek miselik jellerin oluşumu sağlanabilir. Bu tamamen kopolimerin nasıl dizayn edildiği ile ilgilidir (Taktak ve Butun, 2010).

Çift hidrofilik (suda çözünür) blok kopolimerlerin miselleri, çözelti ortamındaki dış çevre şartlarının değişmesi ile farklı davranışlar sergileyebilmektedir. Örneğin; çift hidrofilik olan blok kopolimerin zincirleri sulu ortamda moleküler (unimer) çözünür. Bu bloklardan biri çevre duyarlı olarak dehidratasyona (faz ayrımı) uğratarak diblok kopolimer amfifilik yapıya geçirilebilir. Bilindiği üzere amfifilik blok kopolimerler, bir yüzey aktif bileşik sınıfındadır ve onlar gibi unimer yapıdan miselik yapıya kendiliğinden düzenlenerek dönüşebilir. Tabi burada unutulmaması gereken unsur blokların birbiri ile dengesidir. Yani blok uzunlukları unimer çözünme, çökme veya misel oluşumu davranışlarından hangisinin olacağını belirleyen önemli bir değişkendir. Tuz, çözücü vb. unsurlar bu blokları çözümlenebilir veya dehidratasyona uğratabilir Bu tür koşullar, polimerlerin hangi tür çevre duyarlılığına sahip olduğunu belirler (Kocak vd., 2017). Bölüm 2.4’de miselleşme kavramının izahında kritik miselleşme konsantrasyonu’nun (CMC) önemi vurgulanmıştır. Eğer miseller belirli bir çözelti pH değerinde oluşuyorsa bunu kritik miselleşme pH’ı (CMpH) ve belli bir çözelti sıcaklığında gerçekleşiyorsa da kritik miselleşme sıcaklığı (CMT) denilir. Bu CMT ve CMpH değerleri ulaşılmadığında çözelti ortamında misel oluşumu gözlemlenmez.

Blok kopolimeri oluşturan blokların çözünme kabiliyetlerinin dışında, blok yapısında bulunan foto-çapraz bağ yapabilen grupları sayesinde oluşan misellerin çapraz bağlanması da (Bölüm 2.4.4) sağlanabilir. Yine enzimler veya redoks bileşikleri ile blok kopolimer veya blok kopolimerlerden elde edilen çapraz bağlı misellerin, çapraz bağları yıkılabilir. Fenil boronik asit içeren blok kopolimerler glikoza duyarlılık gösterebilir ve çözelti davranışlarında değişimler ortaya çıkabilir (Kocak vd., 2017).

Eğer blok kopolimer hem UCST hemde LCST davranışına sahip bloklardan dizayn edilirse çift sıcaklık-duyarlı polimerlerin elde edilmesine imkan sağlanır (Kotsuchibashi vd., 2016). Polimerler dizayn edilirken seçilen blokların UCST ve LCST sıcaklıklarına göre farklı konformasyonel değişimler (çözelti davranışları) gözlemlenecektir. Bu değişimler kritik miselleşme konsantrasyonunun (CMC) altında veya üstünde olması ile de önemli değişiklikler gösterecektir (Kotsuchibashi vd., 2016). Bu değişiklikler Şekil 2.24’de

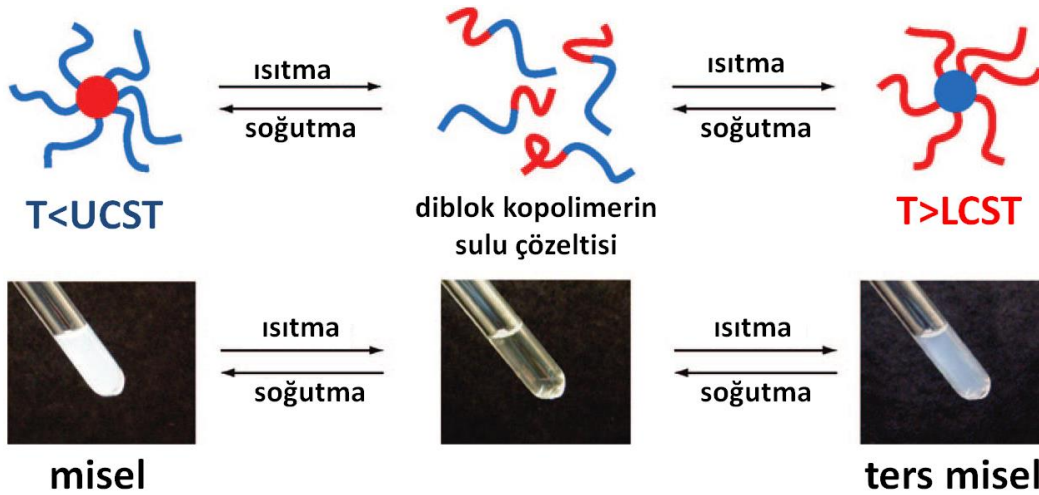
şematize edilmiştir. Bu davranışlar diğer çevre duyarlı polimerler içinde kullanılabilir. Bir blok pH-duyarlı diğer blok da sıcaklık duyarlı (UCST veya LCST) olduğunda da benzer davranışlar görülebilir. Yeni durumda ise sıcaklık ve pH değişimleri bu konformasyonlara ulaşmayı tetikleyecektir.



Şekil 2.24. UCST ve LCST'ye sahip blok kopolimerin (çift sıcaklık-duyarlı) sulu çözeltisinde meydana gelebilecek konformasyonel değişimler (Kotsuchibashi vd., 2016).

Şekil 2.25 yukarıdaki şekilde gösterilen konformasyonel değişikliklerin (Şekil 2.24) daha anlamlı olması için verilmiştir. Çift sıcaklık-duyarlı diblok kopolimerin sıcaklık değişimine bağlı miselleşmesine ait mavimsi renk (kolloidal) ve berrak çözeltileri görülebilmektedir. Ara sıcaklıkta ise berrak renk görülmektedir (UCST<LCST). Bunun olabilmesi için seçilen iki bloğun UCST ve LCST değerleri önem arz eder. Şekil 2.24'de özetlenen davranışlar incelendiğinde görülebileceği gibi agregasyon meydana gelebilir. Aradaki sıcaklıklarda gözlenen berrak renkli çözelti, UCST ve LCST değerlerinin birbirinden uzak olduğunu göstermektedir (UCST<LCST) ve burada blok kopolimeri oluşturan her iki blokta suda çözünür haldedir. Fakat çözelti ortamının sıcaklığı daha da düşerek UCST sıcaklığına gelindiğinde LCST'ye sahip blok çözünürken, UCST'ye sahip blok dehidratasyona uğrar (suda çözünmez hal) ve misel oluşumunu tetikleyerek misellerin çekirdeğinde yer alır. Eğer sıcaklık artırılırsa bu sefer UCST bloğu çözünür hale tekrar

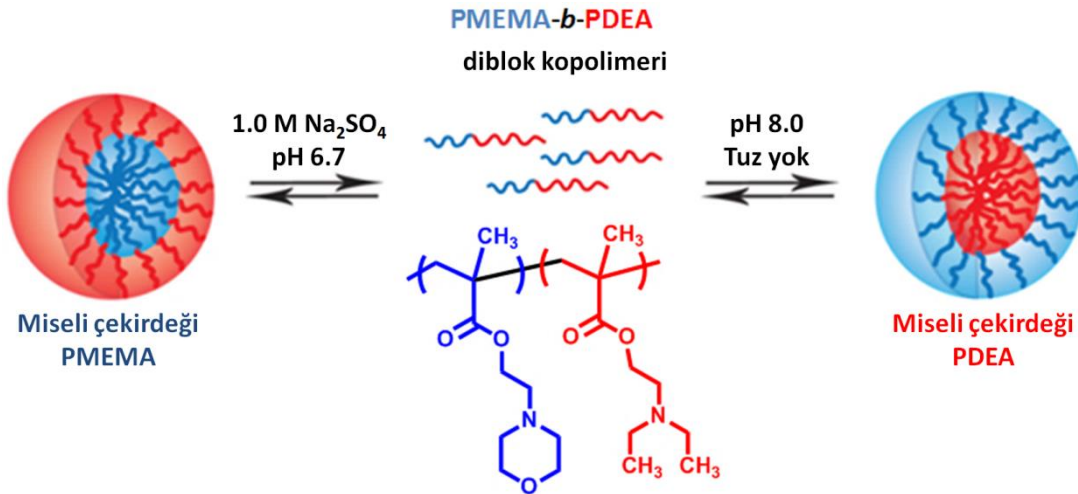
gelecek ve LCST sıcaklığına gelindiğinde ise LCST bloğu dehidratasyona uğrayarak çözünmez hale gelerek miselin çekirdeğini oluşturacaktır. Bu durum misel-ters misel (şizofrenik) oluşumuna iyi bir örnek olacaktır (Ueki vd., 2009).



Şekil 2.25. Çift sıcaklık-duyarlı blok kopolimere ait olan çözelti davranışı (bir blok UCST'ye sahip, diğer bloğu LCST'ye sahip) (Ueki vd., 2009).

1998 yılında keşfedilen “şizofrenik misel” (misel-ters misel) kavramı, misel dünyası (blok kopolimer) için devrim niteliğinde bir yaklaşımdır (Butun vd., 1998b). Misel-ters misel elde edilmesi su veya organik çözücü içerisinde gerçekleştirilmekteydi. Fakat aynı polimerden bunun elde edilmesi çok şaşırtıcı olmuş ve sonraki yıllarda büyük ilgi görmüştür (Butun vd., 1998b; Liu vd., 2001; Liu ve Eisenberg, 2003; Liu ve Armes, 2003; Schilli vd., 2004; Butun vd., 2006a; Butun vd., 2006b).

1998 yılında yapılan bu çalışmada (Şekil 2.26), pH- ve tuz- duyarlı olan PMEMA-*b*-PDEA diblok kopolimeri kullanılmıştır. 1,0 M Na₂SO₄ ve pH 6,7’de sulu ortamda çözünür PMEMA bloğu, dehidratasyona uğrar ve amfifilik karakter oluşması ile misel oluşumu gerçekleşir (PMEMA misel çekirdeğinde). Çözelti pH’ı 8,0’e ayarlandığında (tuz yok), PDEA bloğu çözünmezken (dehidratasyona uğrar), PMEMA bloğu çözünür ve amfifilik karaktere sahip olan blok kopolimer miselik yapının oluşumunu sağlar (Butun vd., 1998b). Çift pH-duyarlı, çift sıcaklık-duyarlı, sıcaklık- ve pH-duyarlı vb. çok çeşitli kombinasyonlar ile şizofrenik miseller üretilmiştir (Kocak vd., 2017).



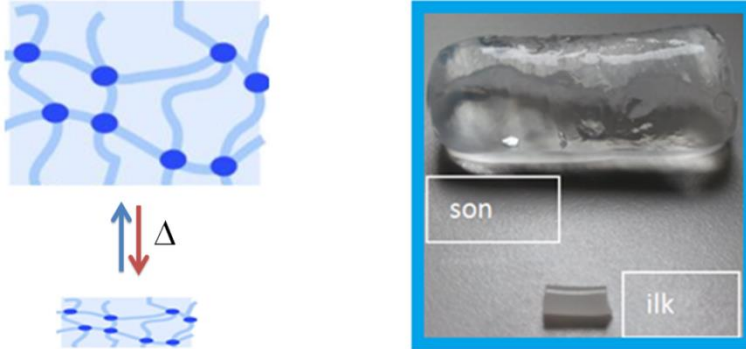
Şekil 2.26. PMEMA-*b*-PDEA diblok kopolimerin sulu çözeltisinde gözlemlenen şizofrenik misel davranışı (Butun vd., 1998b; Kocak vd., 2017).

2.3.6. Çevre duyarlı-jeller

Çevre duyarlı-jel; çevre şartlarına tepki veren jel türüne verilen addır. Bu tür jeller “akıllı” olarak adlandırılırlar. Akıllı polimer sınıfında en çok çalışılan hidrojellerdir. Bu alanda yazılmış birçok derleme mevcuttur. Özellikle ilaç salım çalışmalarında sıklıkla kullanıldıkları görülmektedir (Ahn vd., 2008; Van Hove vd., 2013).

Jeller, hidrojeller (su adsorplar) ve organojeller (organik çözücü adsorplar) olarak iki sınıfa ayrılırlar. Hidrojeller, sulu kimyanın zararsız ve biyoyumlu olması nedeniyle daha çok çalışmaktadır. Bu jeller kendi ağırlığının 100 katı kadar su adsorplayabilir (Şekil 2.27). Hidrojeller, çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak (kimyasal jeller) elde edilebileceği gibi, çapraz bağlayıcı olmaksızın kuvvetli moleküller arası bağlarla da (fiziksel jeller) oluşabilmektedir. Hidrojeller boyutlarına göre makrojel ($\geq 100 \mu\text{m}$), mikrojel (0,1-100 μm) ve nanojel (1-100 nm) olarak sınıflandırılabilir (Aleman vd., 2007). Gelişen heterojen polimerleşme (süspansiyon, emülsiyon, dispersiyon vd.) yöntemleri ile birlikte kullanıma uygun boyutlarda hidrojeller üretilebilir. Ayrıca, kimyasal jellerin kullanılacakları uygulamaya göre farklı yöntemlerle parçalanabilir olması (enzim, pH, foto, sıcaklık vb.) jellerin kullanım alanları için önemli bir gelişmedir. Aslında bu parçalanmalar hidrojelin çevre duyarlı olduğunu gösterir. Kimyasal jellerin boyutu fark etmeksizin dış çevre koşullarında (pH, çözücü, tuz, ışık, sıcaklık, enzim) şişme-büzülme veya parçalanma davranışı sergileyebilir. Fiziksel jellerde ise dış çevre şartları ile (sıcaklık, pH, tuz vb.) jel

oluşumu veya jelin viskozitesinde değişiklikler gözlenebilmektedir. Bu jellere alt kısımda örnekler verilecektir.



Şekil 2.27. a) Polimerik jelin 2 boyutlu yapısı ve b) jelin şişme davranışına ait dijital resim.

pH-duyarlı polimerler, çevredeki pH değişimi ile proton alan veya salan fonksiyonel grupları yapısında bulunduran pH'a duyarlı polimerlerden oluşmaktadır. Bölüm 2.3.1'de kullanılacak asidik veya bazik pH-duyarlı polimerler listelenmişti. Üç farklı türdeki pH-duyarlı hidrojinin şişme davranışı Şekil 2.28'de şematize edilmiştir. PMAAc (asidik), PDMA (bazik) ve PMAAc-ko-PDMA (amfoter) hidrojenleri pH değişimi ile şişip büzülebilir. Asidik hidrojenler bazik pH değerlerinde negatif yüke sahip olması ile, bazik hidrojenler ise asidik pH değerlerinde pozitif yüke sahip olması ile şişme davranışı gösterirler. Her ikisinin karışımında ise kullanılan monomer oranlarının değiştirilmesi ile farklı pH değerlerinde şişebilen hidrojenlerin sentezlenmesin de söz konusudur (Wu vd., 2010; Abou Taleb, 2013). Bu hidrojenler yük denkliliğinin sağlandığı izoelektronik noktada (IEP) en az hacime sahiptirler (Abou Taleb, 2013). pH-duyarlı hidrojenlerin çözelti pH değerine verdiği tepkilerin mekanizması kaynaklarda şöyle açıklanmıştır: Ortam pH'ına ve bileşenlerinin türüne göre nötr vaziyette şişme denge değerine ulaşmış bir hidrojen örnek alındığında; ortam pH'ının değişmesi ile iyonize olamaya başlayan jel, ortama verdiği iyonlar sayesinde jel içerisindeki osmotik basıncı artırır, ayrıca iyonize olan gruplar aynı yükte olduğundan birbirini itmeye başlayacaktır. Üç boyutlu ağ yapıda bu olay genişleme ile sonuçlanmaktadır (Philippova vd., 1997; Zhou vd., 2003). Çizelge 2.4'de farklı boyutlu hidrojenler ve hidrojen içerikleri sunulmuştur.

Çizelge 2.4. pH'a duyarlı bazı makro-, mikro- ve nanojeller ve çapraz bağlayıcı ajanlar.

Hidrojel içeriği	Tipi	Duyarlılığı	Kaynak
CS-PVP	Makro-	düşük pH ↑	(Risbud vd., 2000)
PAM- <i>ko</i> -PAAc- <i>ko</i> -PBUAm PMA- <i>ko</i> -PAAc- <i>ko</i> -PBUAm	Makro-	düşük ve yüksek pH ↑	(Brondsted ve Kopecek, 1991)
Dextrin/PAAc	Makro-	yüksek pH ↑	(Das vd., 2015)
4-kollu PEG	Makro-	düşük pH boznur	(He vd., 2011)
PEGMP-PHEMA	Makro-	yüksek pH ↑	(Miyata vd., 1994)
P2VP	Mikro-	düşük pH ↑	(Dupin vd., 2006)
P2VP- <i>ko</i> -PS	Mikro-	düşük pH ↑	
PMAAc	Mikro-	yüksek pH ↑	(Rodriguez vd., 1994)
PMMA-PMAAc	Mikro-	yüksek pH ↑	(Saunders vd., 1997)
CS/jelatin	Mikro-	düşük pH ↑	(Yao vd., 1996)
PMAAc/PAAc- <i>g</i> -PPEGMA	Mikro-	yüksek pH ↑	(Foss vd., 2004)
PEG-çitosan	Mikro-	düşük pH ↑	(Zhou vd., 2013)
PMEMA	Mikro-	düşük pH ↑	(Tuncer vd., 2015)
PMAA- <i>ko</i> -PNIPAm	Mikro-	yüksek pH ↑	(Liu vd., 2015b)
PDMA	Nano-	düşük pH ↑	(Hayashi vd., 2004)
PMMA- <i>ko</i> -PAAc	Nano-	yüksek pH ↑	(Sawai vd., 1991)
MPEG- <i>g</i> -PDEA	Nano-	düşük pH ↑	(Oishi ve Nagasaki, 2007)
PNIPAm- <i>ko</i> -PDMA	Nano-	düşük pH ↑	(Moselhy vd., 2009)
MPEG- <i>b</i> -P(LGA/CLG)	Nano-	düşük pH ↑	(Ding vd., 2011)
PMAAc- <i>g</i> -PPEGMA	Nano-	yüksek pH ↑	(Schoener vd., 2012)
P2VP	Nano-	düşük pH ↑	(Deka vd., 2010)
PLL- <i>g</i> -Lipo	Nano-	düşük pH ↑	(Zhang vd., 2016)

(↑) şişmeyi gösterir

LCST davranışı gösteren hidrojeller: Üst bölümde LCST davranışı (Bölüm 2.3.2) gösteren polimerler verilmişti. Listelenen polimerler ise genel olarak lineer polimerlerdir. Molekül ağırlıklarına göre CP değerleri de değişmekteydi. Bu bölümde ise çapraz bağlı hidrojellerin şişme-büzülme davranışı incelenecektir. Çözelti sıcaklığı arttıkça

dehidrastasyona uğrayan hidrojel suyu yapısından atarak hacimsel küçülme (büzülme) göstermektedir. Genel anlamda LCST'ye sahip olan birçok polimer içeren çapraz bağlı hidrojellerin (nano-, mikro- ve makrojel) üretildiği görülmektedir (Van Hove vd., 2013).

PNIPAm içerikli hidrojeller bu sınıfın en çok kullanılan türüdür. Hidrojellerin yapısında tek başına veya komonomer olarak PNIPAm bulunmaktadır (Uguzdogan vd., 2002; Tasdelen vd., 2004; Eke vd., 2006; Zhang vd., 2009; Kasgoz vd., 2013). Toksikitesinin düşük olması yanında, 30-33 °C gibi sıcaklık değerlerine gelindiğinde büyük hacimsel düşüş gösterirler. PNIPAm içerikli jeller; makrojel (Uguzdogan vd., 2002; Tasdelen vd., 2004; Zhang vd., 2009; Kasgoz vd., 2013) nanojel (Koc ve Alveroglu, 2016) ve mikrojel (Eke vd., 2006; Sahiner ve Ilgin, 2010) gibi farklı boyutlarda olabilmektedirler.

LCST davranışı gösteren polimerleri içeren nano, mikro ve makro boyutlarda bir çok hidrojel üretilmiştir. Farklı alkil zincir uzunluğuna sahip poli(*N*-akriloil-*N'*-alkil piperazin) içerikli hidrojeller (Gan vd., 2000; Gan vd., 2001; Deen ve Gan, 2008), PMEMA (Butun vd., 2011a; Tuncer vd., 2015; Taktak ve Alniacik, 2017), PEAm (Xue vd., 2003), PVCL (Van Durme vd., 2004; Deen vd., 2012; Demirel ve von Klitzing, 2013), PDMA makrojelleri (Burillo vd., 2007; Zhang vd., 2009; Wang vd., 2010; Demirel ve von Klitzing, 2013) vb. pek çok LCST davranışına sahip polimer içeren, değişen boyutlarda ve farklı yöntemlerle hidrojel üretilmiştir.

UCST davranışı gösteren hidrojeller: Üst bölümde UCST davranışı (Bölüm 2.3.2) gösteren polimerler verilmişti ve UCST davranışı gösteren polimerlerin oldukça az olduğu vurgulanmıştı. Bu hidrojeller çevre şartlarına bağlı olarak fiziksel jel oluşturabildiği gibi şişme-büzülme davranışı gösteren kimyasal jellerde görülmektedir. UCST davranışı gösteren polimerlerde, tuz konsantrasyonu polimer zincirleri arasındaki (veya zincir içi) etkileşimleri azaltarak çözünmeyi artırmakta ve UCST değeri daha da azaldığı vurgulanmıştı. Hidrojellerde ise çözelti ortamına tuz eklenmesi ile hacimsel artışlar görülmektedir. Bu durum, polimer zincirleri arasındaki etkileşimin azalması ile su molekülleri hidrojel içerisine daha fazla girmesi ile açıklanabilir (Van Hove vd., 2013).

PAAc/PAAm homopolimerlerinin karışımı ile elde edilen sulu polimer çözeltilerinin UCST davranışı göstererek fiziksel jel oluşturması ilk yapılan çalışmalardan

biridir (Ilmain vd., 1991). Çözeltinin soğutulması ile akrilamid ve akrilik asit birimleri arasındaki hidrojen bağı kuvvetlenerek faz ayrımı gözlenmektedir. Çözeltinin ısıtılması ile bu hidrojen bağları yıkılarak çözelti formuna geçiş sağlanmaktadır (Ilmain vd., 1991; Wang vd., 2009). Çapraz bağlayıcı ajan kullanılarak elde edilen P(AAc-*ko*-AAm) hidrojellerinde de sıcaklık artışı ile benzer şekilde beklenen şişmeler görülmüştür (Bouillot ve Vincent, 2000; Zhou vd., 2003). PAAc/PAAm IPN partikülleri UCST davranış göstermiştir (Bouillot ve Vincent, 2000). Yine literatürde yer alan bir çalışmada, poli(akrilamid-*ko*-akrilonitril-*ko*-*N*-(4-benzoikfenil) akrilamid) (PAAm-*ko*-PAN-*ko*-PBPA) içerikli çapraz bağlı hidrojel filmler UCST davranışı göstermiştir (Liu vd., 2015a).

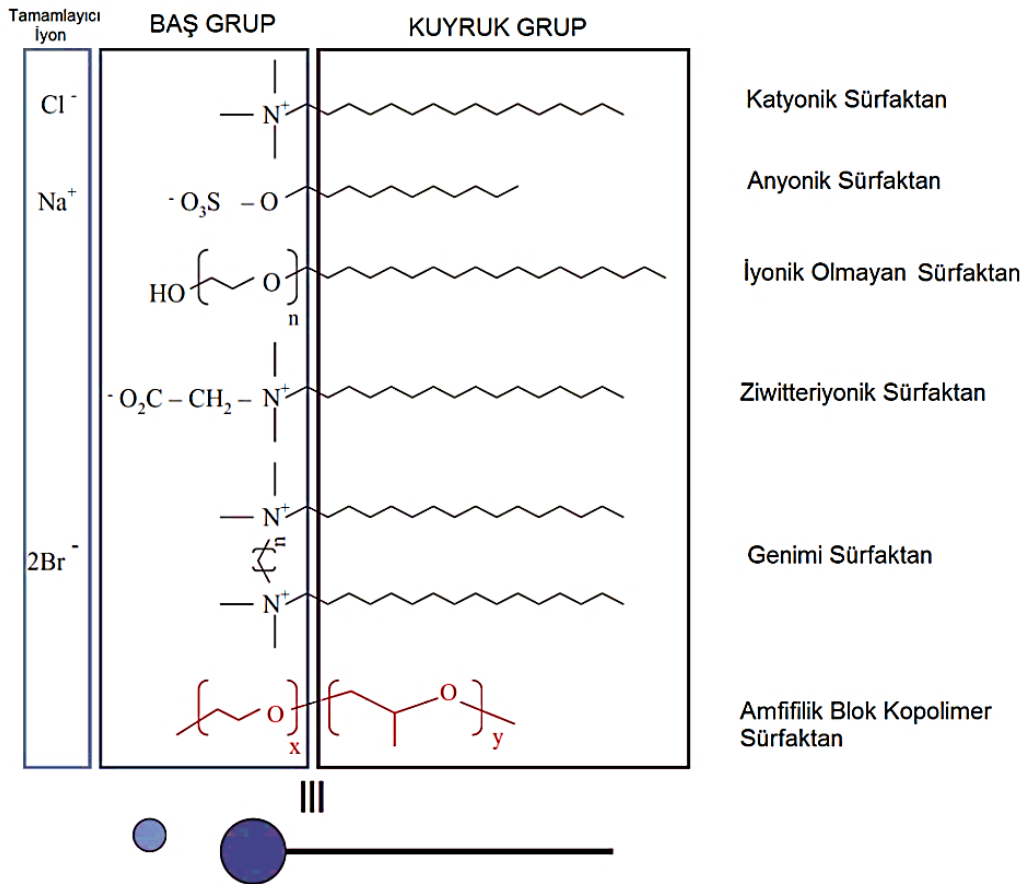
Poli[3-((3-akrilamidopropil)dimetilamonyum)propan-1-sülfonat] (PDMAAPS) homopolimerleri sıcaklık değişimi ile (UCST) jelleşme (fiziksel, yüksek polimer derişimi) gözlemlenir. PDMAAPS ve P(DMAAPS-*ko*-NIPAm) çapraz bağlı hidrojelleri üretilmiş ve UCST davranışları ortaya konulmuştur. P(DMAAPS-*ko*-NIPAm) hidrojelleri hem LCST (~50 °C) hemde UCST (~6 °C) davranışları göstermişlerdir (Ning vd., 2013). Bu çalışmalar dışında poli(allilüre-*ko*-allilamin) (Shimada vd., 2014), jelatin (Gillmor vd., 1999), poli[3-((2-metakriloiloksietil) dimetilamonyum)propan-1-sülfonat]/poli(2-akrilamido-2-meilpropil sülfonik asid) karışımı ile hazırlanan IPN çapraz bağlı hidrojeller (Chen vd., 2002) ve diğerleri UCST davranışı gösteren hidrojellerdir (Katono vd., 1991; Burillo vd., 2007; Shimada vd., 2011; Seuring vd., 2012; Shimada vd., 2013; Liu vd., 2014; Xia vd., 2015).

Son yıllarda pH değişimi ile bozunabilen hidrojellerin sentezi de dikkat çekmektedir (He vd., 2011; Wang vd., 2015; Cao vd., 2016). Bu çalışmalarda genelde asidik ortamda zayıf kovalent bağların parçalanması prensibi mevcuttur. Bunun için özel dizayn edilmiş çapraz bağlayıcı ajanlar veya polimerin ana iskeletinde parçalanmaların olması gereklidir. Bu şekilde pH değerinin değişimi ile bozunabilen hidrojeller medikal ve farmakolojik uygulamalarda önemli yere sahiptir.

2.4. Miseller ve Karakterizasyonları

Bir misel, koloidal solüsyonda (çözeltide) dağılmış yüzey-aktif (surfaktan) moleküllerin kümelenmesidir. Miselleri oluşturan yüzey aktif bileşikler küçük moleküller

olabileceği gibi (sodyum dodesil sülfat gibi) polimerler gibi büyük moleküller de olabilmektedirler. İstisnalar olsa da genel olarak misellerin çapları 10-100 nm aralığında değişmektedir (Kocak vd., 2017). Yüzey aktif bileşiklerin genel olarak yapısında hidrofilik baş grup ve hidrofobik kuyruk grubu bulunur. Genel olarak baş grubun yükü yüzey aktif bileşiğin türünü belirler. Yüzey aktif moleküller yüklerine göre; katyonik, anyonik, nötral ve zwitter iyonik olmak üzere sınıflandırılır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Yüzey aktif bileşiklerin genel sınıflandırılması.

Bilindiği gibi yüzey aktif bileşiklerin polar ve apolar gruplara sahip olması gerekmektedir ve ancak bu şekilde miselleşme gösterebilirler. Misel oluşumu sulu fazda olabileceği gibi organik çözücülerde de gözlemlenebilmektedir. Önemli olan çözücünün ve yüzey aktif bileşiğin polar ve apolar grupları arasındaki çözünme ilişkisidir. Çözücü bir bloğu seçici olarak çözmeli diğer grubu ise çözmemelidir. Fakat suda misel oluşturan yüzey aktif bileşikler daha geniş uygulama alanına sahip olmaları nedeniyle daha çok çalışılan bir alan olmuşlardır. Aşağıdaki bölümde suda çözünebilen türde blok kopolimer ile elde edilen polimerik miseller üzerinde durulacaktır.

2.4.1. Blok kopolimer miseller ve sınıflandırılmaları

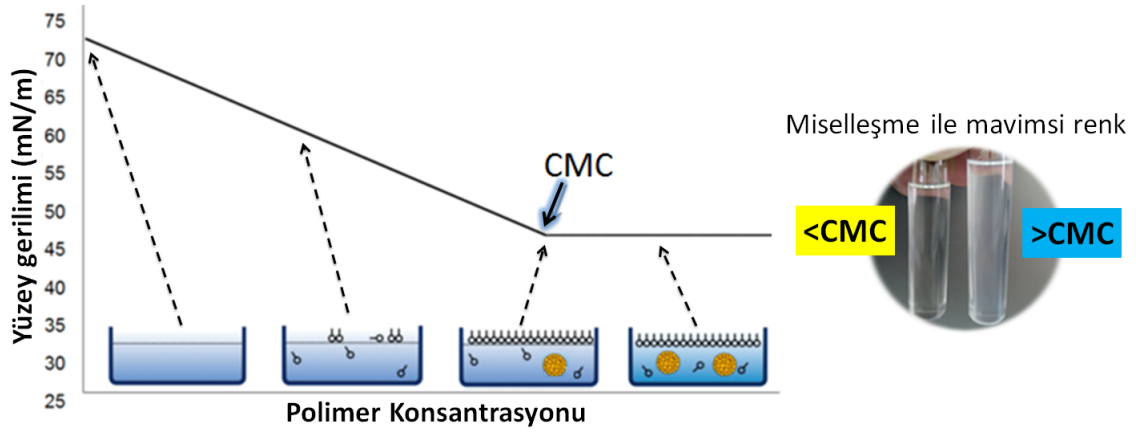
Polimerler çözünebilirliklerine göre suda çözünebilir ve çözünemeyen olarak iki gruba ayrılır. Suyun en ucuz çözücü olması ve biyouyumlu olması nedeniyle sulu kimya tercih sebebidir. Bir polimerin suda çözünebilir olmasını sağlayan, sentezinde kullanılan monomerlerin suda çözünebilir nitelikte olmasıdır (York vd., 2008). Kopolimerlerde bir blok suda çözünen, diğer blok suda çözünmeyen türde ise polimerin doğrudan suda çözündüğünü söylemek zordur. Polimeri oluşturan blokların uzunlukları da önem kazanacaktır. Suda çözünebilir polimerler homo, blok, rastgele, yıldız, dendrimer, tarak vb. gibi çok çeşitli mimaride olabilir. Bunlardan en çok kullanım alanına sahip olanı şüphesiz blok kopolimerlerdir.

Suda çözünebilir blok kopolimerler (lineer ve lineer olmayan) çok farklı mimaride olabilir. Kompleks mimarideki bu blok kopolimerler ATRP, RAFT, GTP, anyonik, katyonik vb. çok çeşitli polimerleşme yöntemleri ile sentezlenebilmektedir (Riess, 2003). Suda çözünen blok polimerler AB türü (diblok) ise; amfifilik ve çift hidrofilik olarak iki sınıfta toplayabiliriz. Amfifilik diblok kopolimerde bir blok suda çözünebilir türde diğer blok ise suda çözünemeyen türdedir. Çift hidrofilik diblok kopolimerde ise her iki blokta suda çözünebilir. Anlaşılması kolay olması bakımından blok sayısı özellikle iki olarak ele alınmıştır fakat ikiden fazla blok olabileceği unutulmamaktadır.

Eğer blok kopolimerler suda çözünebilir ve çözünemeyen bloklardan oluşuyorsa yüzey aktif özellik gösterirler. Yüzey aktif maddeler buldukları çözücünün yüzeyini kaplar (çözücü-hava) ve yüzey gerilimini düşürürler. Şekil 2.30'de görülebileceği gibi yüzey aktif maddelerin derişimi arttıkça yüzeyi kaplarlar (CMC altında). Polimer konsantrasyonu, kritik miselleşme konsantrasyonuna çıkartıldığında (\geq CMC) yüzey aktif maddeler kendiliğinden düzenlenerek miseller oluşturur ve bu miselleşme davranışı tersinirdir. Yüzey aktif maddenin konsantrasyonu arttıkça ortamda oluşan misellerin sayısı da artacaktır. Özetle, kritik miselleşme konsantrasyonu (CMC) misellerin oluşumu için gerekli en düşük polimer (bileşik) konsantrasyonudur. Sulu polimer çözeltilerinin CMC değeri 0,1-0,2 g L⁻¹ gibi düşük değerlerde olabilir (Kocak vd., 2016). Organik çözücülerde misel oluşturan blok kopolimerlerin çalışmaları daha eski yıllara dayanmaktadır fakat son yıllarda kullanım alanlarının fazla olması nedeniyle suda miseller veren polimerler daha

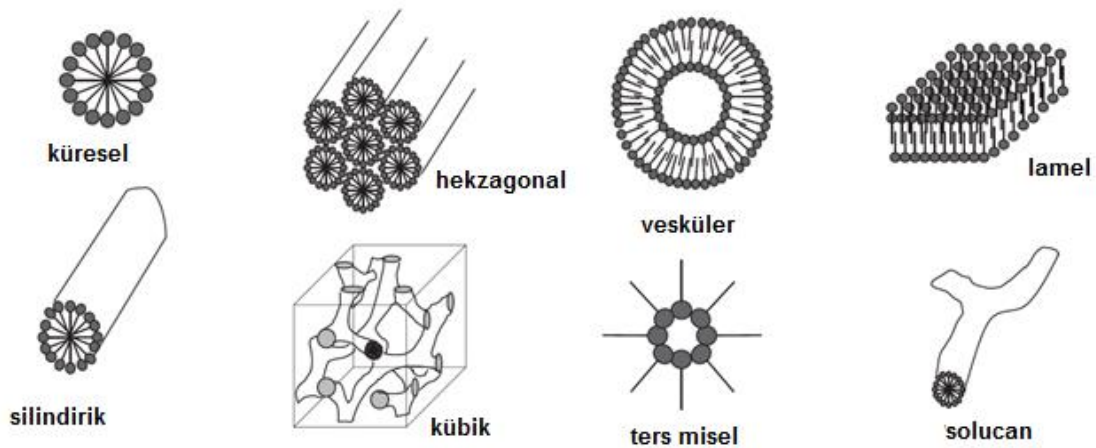
yoğun çalışılmaktadır. Blok kopolimer miselleri kullanılarak, misel çekirdeğinde daha fazla hidrofobik bileşiklerin (biyomalzeme ve ilaç gibi) çözünmesini sağlanmaktadır (Allen vd., 1999; Du ve Lu, 2002).

Miselleşme olayı tamamen tersinirdir ve uygulama alanına göre bu bazen avantaj olabileceği gibi bazen de dezavantaj olabilmektedir. Bu miseller çevre şartlarının değişimi (seyreltme, sıcaklık, pH vd.) ile unimer hale dönüşebilir. Misellerin çapraz bağlanması ile bu etki yok edilebilir. Bu konu, çapraz bağlı miseller başlığı altında ele alınacaktır (Bölüm 2.4.4).



Şekil 2.30. Sürfaktan konsantrasyonunun yüzey gerilimi ve misel oluşumuna etkisi.

Amfifilik kopolimerler, sulu çözeltilerinde kendiliğinden düzenlenerek misel oluştururlar. Bu misellerin çekirdeğini suda çözünmeyen blok oluştururken, miselin kabuğunu ise suda çözünebilir blok oluşturur. Blokların uzunlukları, blokları oluşturan birimlerin polarlığı ve sterik engeli gibi yapısal özellikleri, konsantrasyon, sıcaklık, çözücünün polaritesi, çözücünün dielektrik sabiti, eklenen tuz miktarı ve cinsi veya basınç gibi değişkenlere bağlı olarak çözeltilerde farklı morfolojide miseller oluştururlar (Lee, 2007). Farklı polimerler ile elde edilen bazı misel türlerinin örnekleri için Şekil 2.31 ve Çizelge 2.5'e bakınız.



Şekil 2.31. Çözelti ve yığın fazda kendiliğinden düzenlenme ile oluşabilecek yapılar (Kubowicz, 2005).

Çizelge 2.5. Blok kopolimerlerden elde edilen çeşitli misel türleri.

Polimer içeriği ^(a)	Misel türü	Çap (nm)	Kaynak
Diblok kopolimerler (AB-tipi)			
P2VP- <i>b</i> -PEG	küresel	100-170	(Martin vd., 1996)
PPO- <i>b</i> -PDEA	küresel	40-80	(Liu vd., 2001)
PβDMA- <i>b</i> -PDPA	küresel	~20	(Yusan vd., 2014)
PCL- <i>b</i> -PAAc	küresel	100-200	(Zhang vd., 2000)
PB- <i>b</i> -PGA	vesküler	-	(Checot vd., 2007)
Triblok kopolimerler (ABC- ve ABA-tipi)			
PDPA- <i>b</i> -PDMA- <i>b</i> -PDPA	çiçek	25-30	(Taktak ve Butun, 2010)
PAAc- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -P4VP	vesküler	100-150	(Liu ve Eisenberg, 2003)
PDMA- <i>b</i> -PMMA- <i>b</i> -PMAAc	küresel	~11	(Patrickios vd., 1994)
PDMA- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PDMA	solucan	212	(Petrov vd., 2008)

2.4.2. Misel çözeltilerinin hazırlanması

Diblok kopolimerlerin çift-hidrofilik ve amfilik türde olabileceği üst bölümde izah edilmişti. Çift hidrofilik blok kopolimerin miselleri hazırlanırken izlenecek en hızlı ve etkili yolda, çift hidrofilik blok kopolimerler su ortamında doğrudan çözdürülür. Bu blok kopolimerlerin misellerinin elde edilebilmesi için en az bir bloğunun çevre şatları ile hidrofobik hale geçmesini sağlamak gerekir. Örneğin; PMAAc-*b*-PNIPAm diblok kopolimeri oda sıcaklığında çift hidrofilik iken ortamın sıcaklığının artması ise PNIPAm

bloğu dehidratasyona uğrayarak hidrofobik karakter kazanır ve misellerin elde edilmesi sağlanabilir. Ortama eğer tuz eklenirse (CaCl_2) bu sefer PMMAc bloğu dehidratasyona uğrar ve oluşan misellerin çekirdeğinde yer alır (Alam vd., 2014). Bu dış etkenler üst bölümde izah edilen değişkenlerden herhangi biri veya birkaçı olabilir.

Amfifilik blok kopolimerler genelde doğrudan (kolayca) suda çözünmezler, bazen blok uzunluklarının oranına bağlı olarak uzun süreli karıştırma sonucunda misellerin oluştuğu görülebilir. Bu yöntemin dışında iki farklı yol izlenebilir. Bu yöntemlerde, amfifilik blok kopolimer organik bir çözücünde (suda çözünmeyen; etanol, aseton, THF vb.) çözülür. Diyaliz tüpüne alınan polimer çözeltisi su ile diyaliz yapılır ve suyun aseton ile yer değiştirmesi sağlanır. Bu yer değiştirmenin gerçekleşmesi ile kendiliğinden düzenlenme ile miseller elde edilir. Diğer bir yöntemde ise, tıpkı yukarıda anlatıldığı gibi organik çözücünde amfifilik blok kopolimer çözülür. Ardından yüksek hızda karışan polimer çözeltisi içerisine yavaş yavaş su eklenir ve miseller elde edilir. Organik çözücü vakum altında uzaklaştırılır ve uçan çözücü kadar ortama su eklenerek misel çözeltisi elde edilir (Allen vd., 1999; Shuai vd., 2004).

2.4.3. Misellerin karakterize edilmesi

Üst bölümlerde blok kopolimerlerin yapıları, misellerinin oluşum mekanizması, misel türleri ve CMC kavramı açıklanmaya çalışılmıştır. Misellerin oluşumu ve misellerin davranışı nasıl karakterize edilir sorusuna cevap bu başlık altında bulunacaktır.

Görsel olarak, berrak çözelti renginin hafif mavimsi renge dönmesi misel oluşumunun bir göstergesidir (Şekil 2.30). Bu mavimsi renk aslında çözelti ortamında kolloidal herhangi bir yapının oluştuğunu gösterir. Bu çözeltilere lazer ışığı tutulunca, miselik çözeltilerde aynı doğrultuda çizgi görülmesi de diğer basit ıspat yöntemidir. Ayrıca misel oluşumu ile çözeltinin köpürdüğü de gözlemlenir. Bu iki yöntem pratik çalışmada kolaylık sağlarken, kesinlikle misel karakterizasyon yöntemi değildir.

Yüzey gerilimi en basit ve kolay yapılabilen metotlardan biridir. Blok kopolimerlerin yüzey aktif özellikte olabileceği ve dolayısıyla çözüdüğü çözücünün yüzey gerilimini düşürdüğü bilinmektedir. Şekil 2.30'de misel oluşumu ve yüzey

gerilimi ölçümü verilmiştir. Blok kopolimerler, ortamda sayıca arttıkça buldukları çözeltinin yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey tamamen (su-hava) dolduktan sonra miselleşme başlar (=CMC). CMC geçildikten sonra (>CMC) doygun yüzeyde bir değişiklik olmazken, çözelti içinde misellerin sayısı gitgide artmaktadır. Fakat konsantrasyon artması ile CMC sonrasında yüzey gerilimi değişimi lineer seyrederek (değişmez). Eklenen sürfaktan miktarına karşın yüzey gerilimi değeri grafiğinden CMC belirlenir.

CMC noktasına gelindiğinde mavimsi renk gözlemlenir. Bu ayrıca % geçirgenliğin düştüğü noktadır. Yani geçirgenlik ölçümü de misel oluşumu veya CMC belirleme yöntemlerinden biridir. Bu ölçümler için UV spektrofotometre kullanılmaktadır. Misel oluşmadan önce ışık geçirgenliği % 100 iken misel oluşumu ile geçirgenlik düşer. Diğer bir yöntem ise çözelti iletkenliğinin ölçülmesidir.

UV spektroskopisi: Bu metotta hidrofobik karakterde ve UV spektroskopisinde aktif olan bileşikler kullanılır. Bilindiği gibi sulu ortamdaki diblok kopolimer misellerinin çekirdeğini hidrofobik blok oluştururken, kabuğu hidrofilik bloktan oluşur. Bu türde miseller suda çözünmeyen UV aktif bileşikler çekirdeğine alarak çözmektedir. Bu bilgiler ışığında, ortamda bulunan UV aktif bileşiğin absorbanstaki değişim izlenir. Kritik misel konsantrasyonuna gelene kadar UV aktif bileşiğin absorbanı değişmemektedir. Misel oluşumu ve sonrasında, UV aktif bileşiğin miselin çekirdeğinde çözünmesiyle absorbanları hızlı şekilde düşüş göstermiştir. Elde edilen absorban-polimer derişimi grafiğinden, CMC konsantrasyonu belirlenir (Dominguez vd., 1997; Du ve Lu, 2002; Al-Soufi vd., 2012).

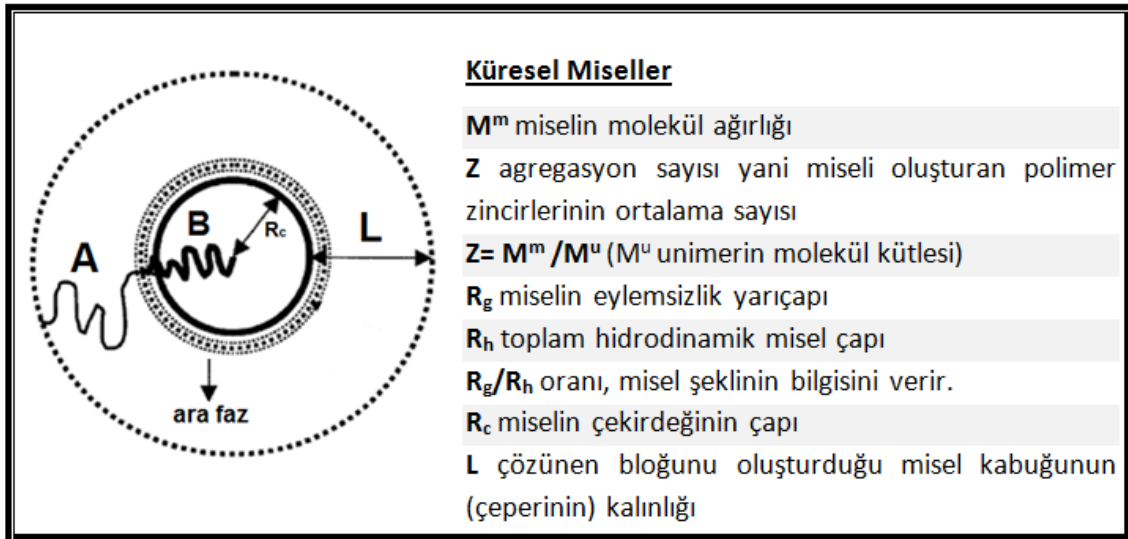
Floresans spektroskopisi: Bu yöntem UV spektroskopisi yöntemi ile aynıdır. Bu yöntemde değişen sadece eklene UV aktif bileşiği yerine floresansa aktif bileşiktir (Dominguez vd., 1997; Du ve Lu, 2002; Chakraborty vd., 2011; Al-Soufi vd., 2012).

İletkenlik ölçümü: Sürfaktanların moleküler çözünmelerde iletkenlikleri derişim arttıkça artacaktır fakat CMC'a gelindiğinde ise iletkenlik değeri artışı miselleşme öncesine göre yavaşlayacaktır. Veriler eklenen sürfaktan'a karşı iletkenlik değeri

grafiğinden CMC kolaylıkla belirlenebilir (Dominguez vd., 1997; Chakraborty vd., 2011; Al-Soufi vd., 2012).

Üst kısımdaki metotlar ile CMC değerleri belirlenebilirken, misellerin türü ve çapları gibi özelliklerin belirlenmesinde daha özel metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Miseller ile ilgili daha detaylı bilgiler; NMR, SANS, SLS, DLS, SAXS, ultrasantrifüj, AFM ve TEM gibi metotlar kullanılarak elde edilebilir (Butun vd., 2000; Du ve Lu, 2002; Riess, 2003). Bu bölümde bu yöntemler ile ilgili bilgiler verilecektir. Misellere ait bazı önemli değerler, yukarıdaki yöntemlerle belirlenebilmektedir. Şekil 2.32’de küresel misellerin karakterize edilmesinde kullanılan terimler sıralanmıştır. Çizelge 2.6’da ise yukarıda sıralanan metotlarla misellere ait hangi değerlerin elde edileceği gösterilmiştir.

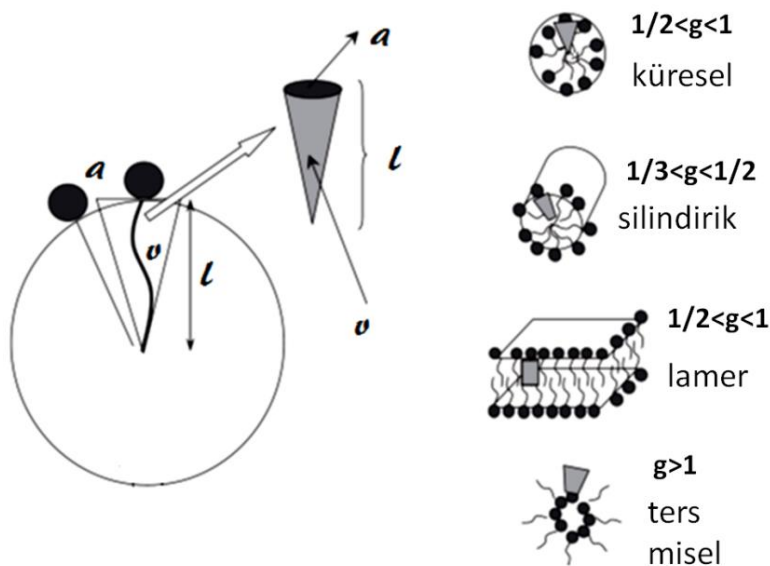
Bu misel morfolojileri içinde küresel miseller, kolayca tanımlanabilen çekirdek-çeper faz ayrımı ve hidrofobik çekirdek alanının sınırlı olması nedeniyle daha çok tercih edilmiştir (O’Reilly, 2007). Elde edilen küresel miselin bloklarının oranına göre yani küresel miselin çeper ve çekirdeğinin kalınlığı oluşacak miselin türünü belirler. Eğer $R_c > L$ ise miselin türü “asker-traşı misel” (crew-cut), $R_c < L$ ise “saçlı misel” (hairy) olarak adlandırılır (Şekil 2.32) (Kubowicz, 2005; Walther vd., 2008; Dan vd., 2013; Ratcliffe vd., 2013; Wen vd., 2013; Fielding vd., 2014).



Şekil 2.32. Küresel bir miseli karakterize etmek için kullanılan bazı terimler (Riess, 2003).

Çizelge 2.6. Misel karakterize etmek için kullanılan yöntemler (Riess, 2003).

Kullanılan Cihazlar	Yapılan Analiz
Geçirimli elektron mikroskopu (TEM)	Şekil ve çap
Büyükölçek ayırma kromatografisi (SEC)	R_h , dinamik misel denklığı
Dinamik ışık saçılımı (DLS)	R_h
Statik ışık saçılımı (SLS)	Moleküler ağırlık, R_g
Küçük açılı nötron saçılımı (SANS) ve Küçük açılı X ışını saçılımı (SAXS)	Moleküler ağırlık, R_g , R_c , makrokafes yapılar
Ultrasantrifüj	Moleküler ağırlık (Z ortalama), misel/unimer ağırlık oranı
Floresans tekniği	Zincir dinamikleri, CMC, misellerin hibridizasyonu
NMR	Zincir dinamikleri
Viskozimetre	R_h , instrik viskozite
Durgun akış tekniği	Misel oluşum ve ayrışma



Şekil 2.33. Yüzey aktifler bileşiklerin baş kuyruk oranlarının misel türüne etkisi.

Polimerin blok içeriği değiştiği zaman paketleme parametreside değişir ve bu oluşacak miselin türünü belirleyen en önemli etkenlerdendir. Paketleme parametresi ($g = v/l a$), burada a hidrofilik grubun yüzey alanıdır, v ve l ise hidrofobik segmentin hacim ve

uzunluğudur. Paketleme parametresinin değişimi ile elde edilecek misellerin türleri şekil 2.33'de gösterilmiştir (Du ve Lu, 2002; Lee, 2007; O'Reilly, 2007).

Dinamik ışık saçılması (DLS): Mikronaltı bölgedeki partiküllerin boyutunu ölçmek için kullanılan bir tekniktir ve mikro saniyenin onda biri ile mili saniye zaman aralığında, örnek çözeltinin küçük bir kısmından saçılan ışığın zamanla değişiminin ölçülmesidir. Örnek içerisinden geçirilen lazer ışığından saçılan ışık 90°'ye yerleştirilen dedektör tarafından ölçülmüştür. Dedektörde ölçülen ışık şiddeti, elektronik sinyallere dönüştürülüp korelatöre gelmektedir. Korelatörde küçük zaman aralıklarında saçılan ışık şiddeti değerleri karşılaştırılır ve ışık şiddetinin değişim hızı belirlenmektedir. Saçılan ışığın şiddetindeki değişimler, çalışılan bölgenin içindeki ve dışındaki moleküllerin difüzyon hızıyla ilgilidir (Brownian hareketi) ve analiz edilen veriler direkt olarak ışık saçılmasına neden olan partiküllerin difüzyon katsayılarını vermektedir.

DLS, Brownian hareketini ve bu hareketlerin partiküllerin boyutu ile ilişkisini ölçer. Brownian hareketleri; çözücü molekülleri ile sarılmış partiküllerin, çözücü molekülleri ile bombardımanından dolayı oluşan rastgele hareketlerdir. Normalde DLS sıvı içinde askıda kalabilen partiküllerin ölçümü ile ilgilidir. Büyük ebatlı partiküller, daha yavaş Brownian hareketi yaparlar. Küçük ebatlı partiküller ise çözücü molekülleri tarafından daha ileri ve daha hızlı bir şekilde itilirler. DLS ölçümleri için önemli bir faktör olan viskozitenin doğru olarak bilinmesi için sıcaklığın da bilinmesi gerekmektedir. Sıcaklık kararlı olmalı aksi takdirde konveksiyon Brownian hareketlerinden sapmaya ve ebatta yanlış ölçümlere neden olur. Brownian hareketlerinin hızı dönüşümsel difüzyon katsayısı (translational diffusion coefficient, D sembolü ile gösterilir) olarak bilinir.

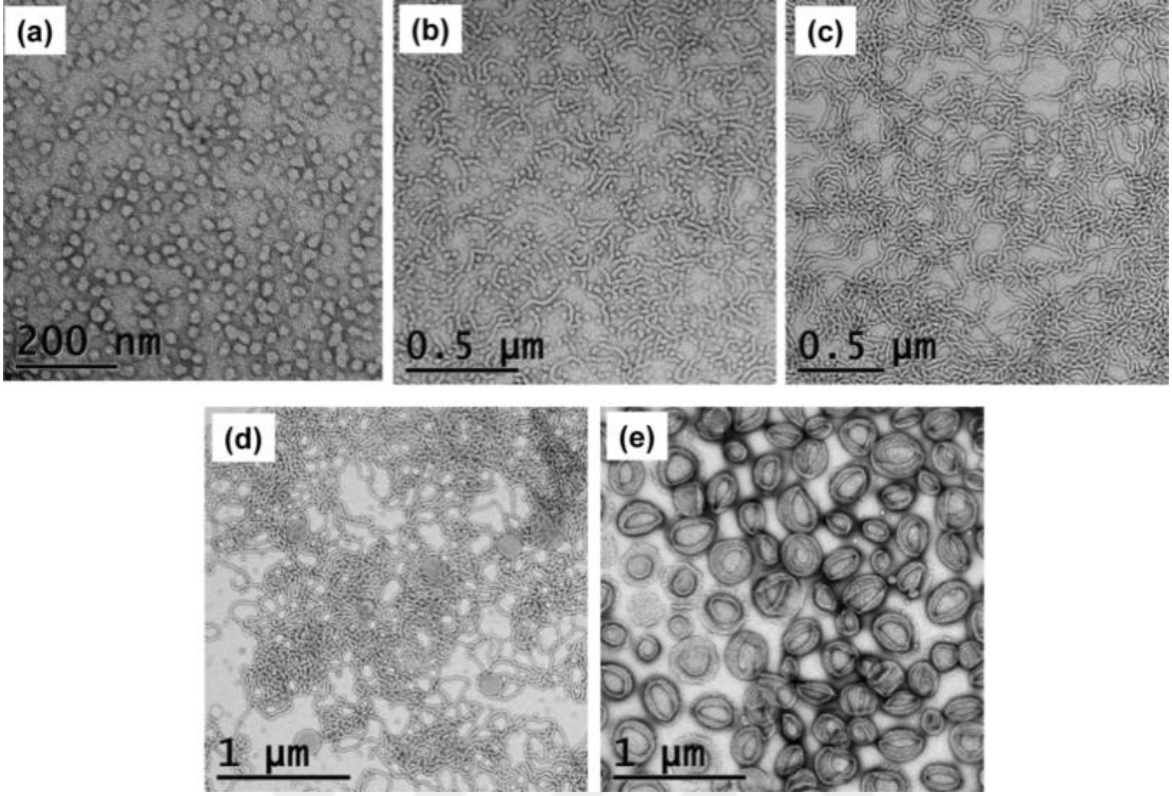
Partikül ebatı, Stokes-Einstein eşitliği (2.1) kullanılarak difüzyon katsayısından hesaplanır.

$$d(H) = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \quad (2.1)$$

d(H) : hidrodinamik yarıçap
D : dönüşümsel difüzyon katsayısı
k : Boltzman sabiti
T : Sıcaklık
η : viskozite

DLS ile ölçülen yarıçap, partikülün bir sıvı içine nasıl difüze olduğu ile ilgili olduğundan yarıçaptan genelde hidrodinamik yarıçap olarak bahsedilir. Bu teknikte elde edilen yarıçap partikülle aynı çevrimsel difüzyon katsayısına sahip olan kürenin yarıçapıdır. Çevrimsel difüzyon katsayısı sadece partikülün çekirdek ebatı ile ilgili değil, aynı zamanda yüzeyin yapısı ile de ilgilidir. Yüzey yapısını değiştiren etkilere biri ortamdaki iyonların tipi ve konsantrasyonudur. Bu teknikte elde edilen çap partikülle aynı öteleme katsayısına sahip olan kürenin çapıdır. Öteleme katsayısı sadece partikül çekirdeğinin boyutuna değil aynı zamanda yüzey yapısına, konsantrasyonuna ve ortamda bulunan iyonların türüne bağlıdır. Difüzyon ile partikül büyüklüğü arasındaki ilişki, küresel partiküller için Einstein tarafından geliştirilen ve Brownian hareketi ile açıklanan teorik denklikle açıklanmaktadır. Bu denklikten, küresel partiküllere ait difüzyon katsayıları fonksiyonlaştırılıp, hidrodinamik çap hesaplanmaktadır. Eğer partiküller kullanılan lazerin dalga boyuna göre kıyaslandığında küçükse (tipik olarak $d = \lambda/10$ veya He-Ne lazeri için 60 nm) dikey polarize lazer ile aydınlatılan partikülden saçılım eş yönlü olmalıdır. Rayleigh yaklaşımı bize şunu söyler: $I \propto d^6$ ve $I \propto 1/\lambda^4$ (I: saçılan ışığın yoğunluğu, d: partikül yarıçapı ve λ : lazer dalga boyu) d^6 terimi, 50 nm boyutundaki partikülün 5 nm'lik bir partikül gibi 10^6 veya bir milyon defa saçılım yapacağını söyler. Burada dikkat edilmesi gereken, büyük ebatlı partiküllerden saçılan ışık nispeten küçük partiküllerden saçılanları hiçe sayar. d^6 faktörü ayrıca 1000 nm ve 10 nm partikül içeren bir karışımın DLS ile ölçümünün güç olduğunu ifade eder. Çünkü küçük partiküllerden saçılan ışık, toplamda saçılan ışığa göre son derece küçüktür. $1/\lambda^4$ ifadesi kullanılan lazerin dalga boyunun azalması ile daha yüksek ışık saçılması elde edileceğini söyler.

TEM: Bu yöntemde elde edilen miselik yapıların oluşup oluşmaması, misel-inorganik (biyomalzeme vb.) etkileşimleri gibi misellik çözeltide meydana gelen değişiklikler gözle görülebilir. Bu bakımdan mikroskopik görüntüleme teknikleri ikna edici sonuçlar vermektedir. Poli(gliserol metakrilat)-*b*-poli(2-hidroksipropil metakrilat) (PG2MA-*b*-PHPMA) blok kopolimerlerinin kullandığı çalışmada, misellerin türünün polimerin blokları arasındaki oran (uzunluk) ve polimerlerin molekül ağırlıklarıyla değiştiği görülmüştür (Ratcliffe vd., 2013). Misel formlarının ne denli değişiklik gösterebileceği TEM görüntüleri ile net şekilde ortaya konulmuştur (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. PG2MA-*b*-PHPMA blok kopolimerlerinin blok uzunluklarının değişimi ile elde edilen miseller; a) PG2MA₅₆-*b*-PHPMA₁₉₄ küresel (%52 HPMA), b) PG2MA₅₆-*b*-PHPMA₂₇₂ küre/solucan (%73 HPMA), c) PG2MA₅₆-*b*-PHPMA₂₈₀ solucan (75% HPMA), d) PG2MA₅₆-*b*-PHPMA₂₉₈ solucan/vesküler (% 80 HPMA) ve e) PG2MA₅₆-*b*-PHPMA₃₃₆ vesküler (% 90 HPMA) (Ratcliffe vd., 2013).

NMR spektroskopisi: Misellerin oluşumu veya bozunum sıcaklıkları ve pH ile misel oluşumu gibi ayrıntıların belirlenebilmektedir. Misellerin kaç tane unimerden meydana geldiği gibi çok geniş alanda kullanıma sahiptir. Deneysel süreçler çok zaman aldığı için bilim insanı tarafından çok çalışılan bir yöntem değildir. Fakat tez kapsamında yapılan çalışmalarda da görülebileceği gibi belirli bir sıcaklık ve pH'da misellerin NMR spektrumu alınarak misel oluşumu ispatı daha kısa ve kolaydır.

2.4.4. Çapraz bağlı miseller

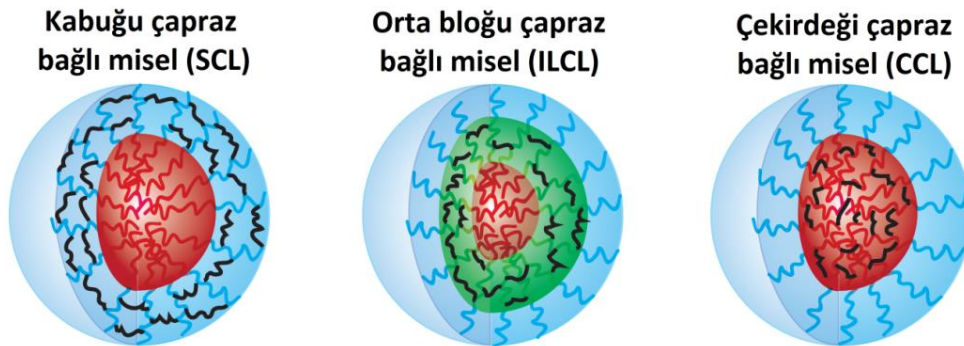
CMC, CMT, CMpH kavramları misel oluşumu için gereken şartları bize tanımlayan birkaç terimdir. Yani misel çözeltisi seyreltildiğinde, sıcaklığı veya pH değeri değiştiğinde miselik yapı unimer yapıya geri dönebilmektedir (Read ve Armes, 2007). Bu misel oluşumunun yok oluşu uygulama açısından faydalı olabileceği gibi tam tersine istenmeyen durumda olabilir. Stabilizasyonu sağlamak için çekirdeği çapraz bağlı misel (CCL)

(O'Reilly vd., 2006; O'Reilly, 2007; van Nostrum, 2011; Kocak vd., 2017), kabuğu çağraz bağlı misel (SCL) (O'Reilly vd., 2006; O'Reilly, 2007; Read ve Armes, 2007; van Nostrum, 2011; Kocak vd., 2017) ve orta bloğu çağraz bağlı miseller (ILCL) (Butun vd., 2000; van Nostrum, 2011; Kocak vd., 2017) geliştirildi (Şekil 44).

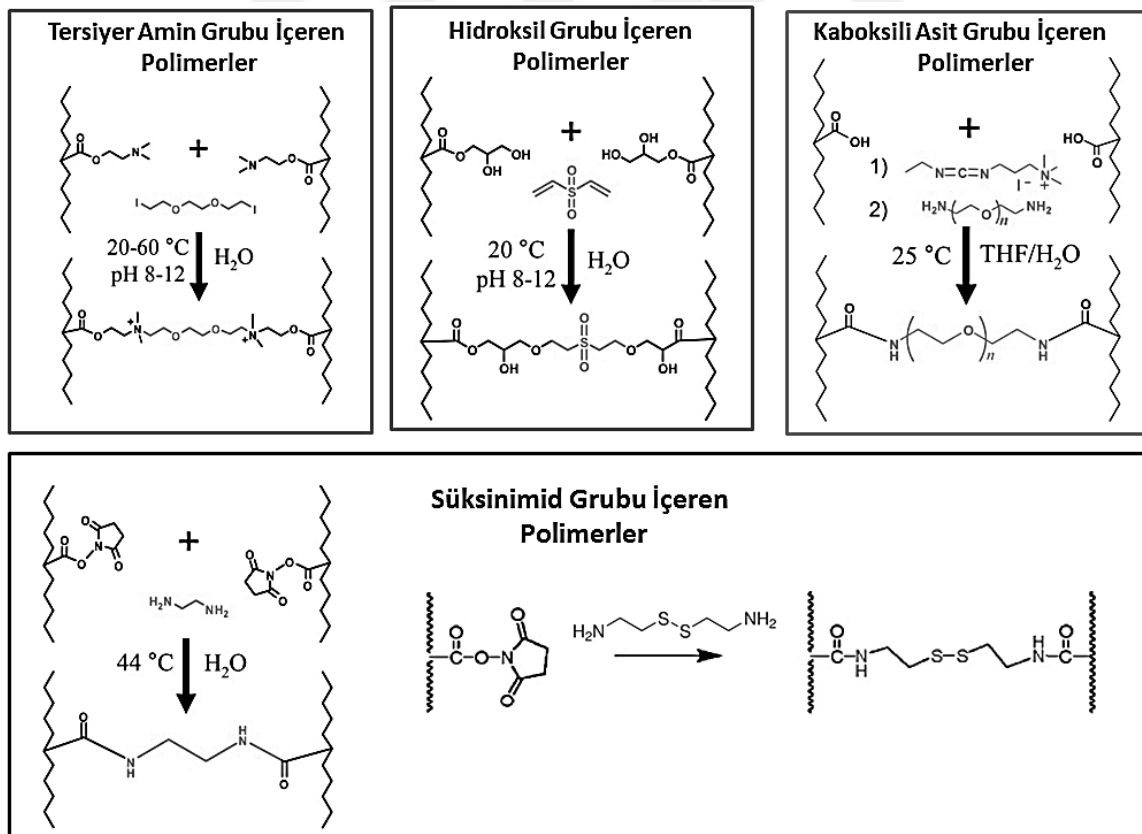
SCL miseller elde edilirken eklenen çağraz bağlayıcı ajan ile miseller arasında çağraz bağlanma oluşabilmektedir. Bu yüzden düşük derişimlerde çalışılma zorunluluğu vardır (Butun vd., 1998a). Fakat elde edilen misellerin ilaç salınımı gibi çalışmalarında verimli olacağı görülmüştür. CCL misellerin üretimi kolay olmasına rağmen çekirdekte ilaç depolama için çok iyi olmadığı düşünülebilir. Her iki çağraz bağlı misellerin dezavantajlarını yok etmek amacıyla ILCL miseller üretilmiştir (Butun vd., 2000). Bu miseller üç veya daha fazla bloktan oluşabilir ve bu bloklardan çekirdek veya çeperdeki blokların dışındaki bloklar üzerinden çağraz bağlanmalar yapılabilir. Şekil 2.35'de bu türde yapılan literatürdeki ilk çalışmalardan biri verilmiştir (Butun vd., 2000). Küresel misellerin dışında vesküler (Du ve Armes, 2005; Smith vd., 2009; Chang vd., 2016) ve solucan tipi (Petrov vd., 2008; Smith vd., 2009) misellerinde çağraz bağladığı görülmektedir. Çağraz bağlı, küresel, asidik veya bazik gruplar içeren misellerin ayrıca nanojel olarak da adlandırıldığı görülebilmektedir (Jin vd., 2010a; Jin vd., 2010b).

Çağraz bağlanma için monomerlerin fonksiyonel gruplara sahip olması gerekmektedir ve uygun fonksiyonel grup için çağraz bağlayıcı ajanın seçilmesi önemlidir. Armes ve Van Nostrum yaptığı iki farklı çalışmada, çağraz bağlı misellerin hazırlanışını detaylı şekilde ele almışlardır (Read ve Armes, 2007; van Nostrum, 2011). Çağraz bağlı miseller; ortama eklenen 1,2-bis(2-iyodoetoksi)-etan (BIEE), divinil sülfon (DVS), diaminler, dikarboksi asitler, bifonksiyonel azitler (klik kimyası) ve glutraldehit gibi çeşitli çağraz bağlayıcılar kullanılarak hazırlanabilir (O'Reilly, 2007; Read ve Armes, 2007; van Nostrum, 2011; Wei vd., 2011; Ding vd., 2013; Kocak vd., 2017). Bu verilen çağraz bağlanma türlerinin bazıları Şekil 2.36'da şematize edilmiştir. İkinci metotta ise, kumarin ve isopiren gibi grupları içeren monomerlerden oluşan polimerik misellerin UV ışığı altında tersinir foto-çağraz bağlanması ile yapılır (Du ve Lu, 2002; Du ve Armes, 2005; Jin vd., 2010a; Jin vd., 2010b; Chang vd., 2011).

Sıcaklık, biyomateryal, fotokimyasal, çeşitli kimyasallar ve pH gibi farklı etkiler ile bozulabilen çapraz bağlayıcı ajanlar ile hazırlanan miseller biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (O'Reilly, 2007; Read ve Armes, 2007; van Nostrum, 2011; Li vd., 2016; Nakabayashi vd., 2016). Bazı çapraz bağlı miseller ve kullanılan çapraz bağlayıcı ajan bilgileri Çizelge 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.35. Küresel misellerden elde edilebilecek çapraz bağlı misel türleri (Kocak vd., 2017).



Şekil 2.36. Çapraz bağlı misellerin elde edilmesi için kullanılabilir ajanlar ve polimer türleri (Read ve Armes, 2007).

Çizelge 2.7. Çapraz bağlı misel türlerine örnekler ve kullanılan çapraz bağlayıcı ajanlar.

Blok kopolimer ve CLM türü	Çapraz bağlanan birim	Çapraz bağlayıcı ajan	Kaynak
Küresel CCL misel			
P(MEO ₂ MA- <i>b</i> -P(DEA- <i>ko</i> -TPHMA)	TPHMA	RuCl ₃	(Ge ve Liu, 2013)
MPEO- <i>b</i> -PG2MA- <i>b</i> -PDPA	PG2MA	DVS	(Schmidt vd., 2009)
PS- <i>b</i> -PAAc	PAAc	BIEE	(Butun vd., 2006a)
P(QDMA- <i>ko</i> -DMA)- <i>b</i> -PMEMA	DMA	BIEE	(Butun vd., 1998a)
P(MMA- <i>ko</i> -MPMA)- <i>b</i> -PNIPAm	MPMA	Si-O-Si	(Chang vd., 2011)
P(MMA- <i>ko</i> -MPMA)- <i>b</i> -PDEA	MPMA	Si-O-Si	
PAAPBA- <i>b</i> -PAEA	AEA	dikarboksi asit	(Zou vd., 2012)
MPEO- <i>b</i> -P(DEA- <i>ko</i> -CMA)	CMA	UV ışığı	(Jin vd., 2010a)
PEO- <i>b</i> -(PMAAc-Hyd)	MAAc-Hyd	DTE	(Wei vd., 2011)
PVAm- <i>b</i> -PNIPAm	PVAm	antresen	(Nakabayashi vd., 2016)
Küresel ILCL misel			
PDEA- <i>b</i> -PDMA- <i>b</i> -PMEMA, PDPA- <i>b</i> -PDMA- <i>b</i> -PMEMA	DMA	BIEE	(Butun vd., 2006b)
MPEO- <i>b</i> -PG2MA- <i>b</i> -PDEA	G2MA	DVS	(Liu vd., 2002b)
PEG- <i>b</i> -P(GMA- <i>ko</i> -G2MA) - <i>b</i> -PDEA	CGMA	UV ışığı	(Jiang vd., 2006)
MPEO- <i>b</i> -PG2MA- <i>b</i> -PDPA	G2MA	DVS	(Schmidt vd., 2009)
MPEO- <i>b</i> -PAPMAm- <i>b</i> -PNIPAm	APMAm	TDA	(Xu vd., 2011b)
MPEG- <i>b</i> -P(LGA- <i>ko</i> -CELG)	LGA	DTbDEA	(Ding vd., 2013)
Küresel SCL misel			
PDMA- <i>b</i> -P(MMA- <i>ko</i> -CMA)	CMA	UV ışığı	(Babin vd., 2008)
PAAc- <i>b</i> -PDMA	DMA	BIEE	(Zhang vd., 2011)
PSPMA- <i>b</i> -P(DEGMMA- <i>ko</i> -CMA)	CMA	UV ışığı	(Jin vd., 2010b)
PDMA- <i>b</i> -PMAA	A veya B	BIEE	(Butun vd., 1999b)
CNPBA-Dex- <i>b</i> -PLA	CNPBA	CNPBA	(Zhao vd., 2014)
MPEO- <i>b</i> -PDMA- <i>b</i> -PMEMA	DMA	BIEE	(Butun vd., 2000)
Diğer misel türleri			
MPEO- <i>b</i> -P(DEA- <i>ko</i> -TMSPMA)	TMSPMA	Si-O-Si bağı	(Du ve Armes, 2005)
PDMA- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PDMA	DMA	BIEE	(Petrov vd., 2008)
MPEO- <i>b</i> -P(DEA- <i>ko</i> -GMA)	GMA	EN	(Chang vd., 2016)

2.4.5. Misel ve çapraz bağlı misellerin kullanım alanları

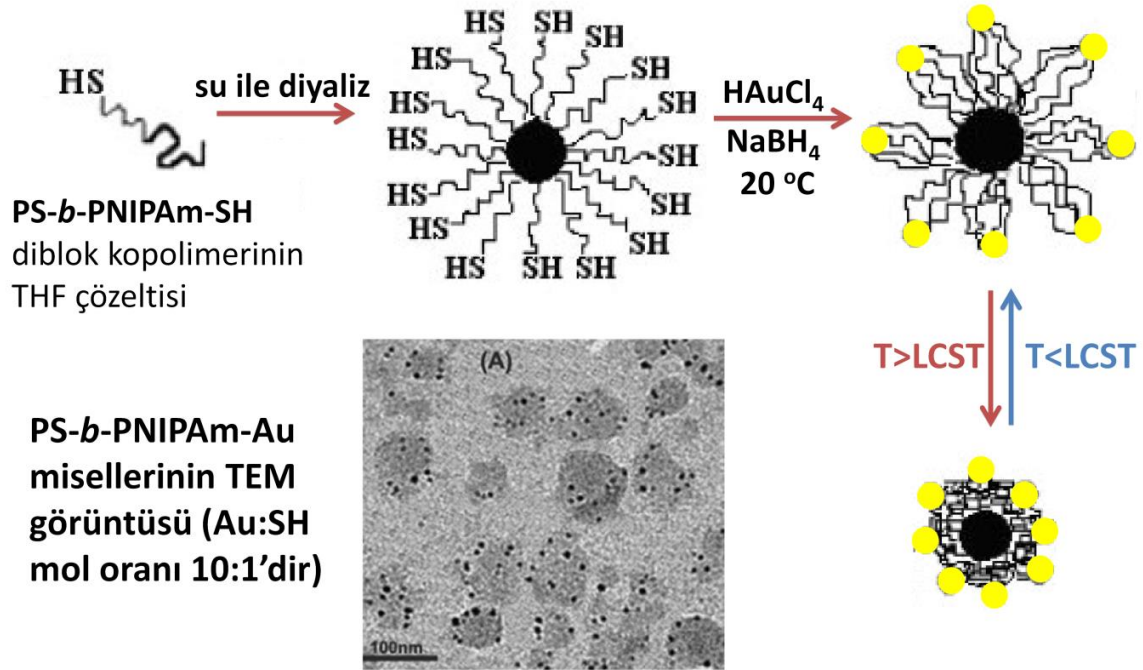
Blok kopolimerlerden elde edilen misellerin çok geniş kullanım alanları vardır. Bu avataj, blok kopolimerlerin yüzey aktif bileşik olmalarının sağladığı önemli katkı ile gerçekleşmektedir. Diğer bir önemli katkı ise fonksiyonel grupları olan bu polimerlerin çevre duyarlı olmalarından (akıllı) kaynaklanmaktadır. Tez kapsamında nanopartiküllerin üretimi olması sebebi ile nanoreaktör ve stabilizasyon ajanı olarak kullanımlarının üzerinde daha fazla durulmuştur. Diğer uygulamalar için yüzeysel bilgiler verilip konuyu ele alan derleme çalışmaları ile desteklenmiştir.

Nanoreaktör ve stabilizatör: Farklı türde blok kopolimerin misellerinin aracılığı ile metal, metal oksit vd. (Au, CdS, ZnS, Fe₃O₄, Ag, Pt vd.) inorganik nanopartiküller sentezlenebilir (nanoreaktör) veya sentezlenmiş (veya sentezlenecek) partiküllerin uzun süreli stabilizasyonunun sağlanmasında aktif görev alabilir (Liu vd., 2002b; Kim ve Taton, 2007; Papaphilippou vd., 2009). Blok kopolimer miselleri ile elde edilecek olan inorganik partiküllerin küçük çaplarda üretilmesinde amaçlanır, çünkü çap küçülmesi ile yüzey alanı büyür ve bu da özellikle kataliz uygulamalarında etkinliğin artması demektir. Çözelti ortamında kullanılan blok kopolimerin derişimi, metal öncüsü tuzun derişimi ve kullanılan indirgeyici ajanın gücü, elde edilecek partikülün çapı için önemi değişkenlerdendir (Mayer, 2001; Bronstein vd., 2005).

Misellerin nanoreaktör olarak kullanılmasında, çözelti ortamına metal öncüsü tuzlar eklenir ve miselik yapı ile etkileşim (kompleksleşme, elektrostatik etkileşimler) için uzun süre çözelti karıştırılır. Ekleme öncesinde kimi zaman ekleme ile misellerin oluşumu gerçekleşebilir. Çözeltinin uzun süre karıştırılmasındaki amaç misellerin metal öncüsü tuzlar (inorganik partiküle göre değişir) ile iyi şekilde adsorbe etmesidir. Daha sonra ortama eklenen indirgeyici ajan (NaBH₄) ile metalik partiküllerin elde edilmesi sağlanır. Burada miselik yapı, oluşan nanopartikül çekirdeklerinin bir araya gelerek büyük partiküller oluşturması engelleyerek (difüzyon hızını düşürür ve elektrostatik itmeler) küçük çaplı partiküllerin oluşumunu sağlar.

Kullanılan miselik yapı (blok kopolimer) oluşan partiküllerin miselin neresinde elde edileceğini belirler (Mayer, 2001; Luo vd., 2005; Li vd., 2007). Örneğin; PS-*b*-PNIPAm-SH amfifilik diblok kopolimerinin PNIPAm bloğu suda çözünen gruptur ve

oluşan miselin kabuğunda yer alır. Şekil 2.37’de görülebileceği gibi indirgenme reaksiyonu sonrasında Au NP’leri miselin kabuğunda elde edilecektir (Li vd., 2007). Tiyol (-SH) grubu PS bloğu uç grubu olsaydı AuNP’leri çekirdekte elde edilebilecektir.



Şekil 2.37. İn-sitü olarak AuNP üretimi ve blok kopolimerler ile stabilize edilmeleri (Li vd., 2007).

Başka bir yaklaşımda ise daha önce üretilen partiküllerin daha sonra blok kopolimerle (misel) stabilize edilmesidir. Her ne kadar ilk yöntem (reaksiyon ortamında üretim) en çok kullanılan yöntem olsa da yapılan çalışmalarda ikinci teknik de kullanılmaktadır. Örneğin; -SH son grubuna sahip MPEG-*b*-PDMA-SH çift hidrofilik diblok kopolimeri RAFT yöntemi ile üretilmiştir. RAFT yöntemi ile üretilen polimer NaBH₄ ile indirgenerek -SH son gruplu polimerler üretilmiştir. Ortama eklenen AuNP’leri ile blok kopolimeri karıştırılarak tiyol grupları üzerinden DMA bloğu içte, PEG bloğu dışta olacak şekilde kuvvetli etkileşim nedeniyle AuNP’lerin çekirdekte yer aldığı miselik yapılar elde edilir (Luo vd., 2005). Her iki örnek çalışmada da tiyol gruplarından faydalanılmıştır. Bu gruplar altın ile çok kuvvetli etkileşimler kurarlar. İnorganik partiküller miselin çekirdeğinde, orta bloğunda veya miselin dış kabuğunda yer alabilir. Bu oluşumu tayin eden, dizayn edilen blok kopolimerin yapısıdır. İnorganik partiküllerle etkileşim sağlayacak fonksiyonel gruplar, polimer zincirinin uçlarında veya polimer zinciri

boyunca olabilir. Misel türleri ve blok kopolimer türleri (monomer ve blok sayısı) ile farklı bir çok inorganik partiküllerin stabilize edilmesi sıklıkla karşımıza çıkmaktadır.

Malzeme taşınımı ve salımı: Özellikle akıllı malzeme sınıfına giren blok kopolimerle, taşınım ve salım çalışmalarında geniş kullanım alanına sahiptir. Akıllı (çevre duyarlı) blok kopolimer miselleri, yüksek yükleme kapasitesi ve çevre şartlarının değişimi ile çeşitli malzemelerin salınımı ve taşınımı yapabilmektedir. Sulu ortamda oluşan misellerin suda çözünmeyen birçok malzemeyi çözebildiği (stabilize) çok iyi bilinmektedir (Du ve Lu, 2002; Hamley, 2005; Ganta vd., 2008; Kocak vd., 2017).

Bu tür çalışmalarda, blok kopolimerlerden elde edilen küresel veya vesküler miseller kullanılarak çoğunlukla ilaç etken malzemelerin salımı ve taşınımı gerçekleştirilmektedir. Tüm ilaç aktif bileşiklerin etkili olabilmesi için, kanda uzun süreli, sabit konsantrasyonda kalabilmesi istenilen önemli bir özelliktir. Hızlı şekilde kanda yüksek konsantrasyonda ilacın tükenmesi istenmeyen bir durumdur. İlacın kanda istenilen konsantrasyonda sabit olarak uzun süre kalabilmesi bu ilacın etkinliği için idealdir. Bu ihtiyacı blok kopolimer miselleri ile karşılanmaktadır. İlacın misellerin yapısına yüklenmesi ve salımı ile ilgili birçok uygulama mevcuttur (Gaucher vd., 2005). Biyo-, pH-, ışık-, sıcaklık-bozunur çapraz bağlı misellerin salım çalışmalarında kullanıldıkları görülmektedir (Kocak vd., 2017). Misel çekirdeğinde sulu ortamda apolar veya inorganik malzemelerin çözünmesi ile hazırlanan miseller tabaka tabaka (LbL) film oluşturulması ve sonrasında salım çalışmalarında kullanılmaktadır (Kocak vd., 2017).

Gen taşınması: Katyonik polimerler, plazmid DNA (pDNA) ve küçük interferans RNA₁ (siRNA) gibi negatif yüklü biyomoleküller ile kuvvetli elektrostatik etkileşimler kurarlar. Özellikle tersiyer amin içeren metakrilat polimerleri (PDMA, PDEA gibi) DNA ile kuvvetli etkileşim kurarlar. Bu yüzden bu polimerlerden elde edilen miseller gen taşınımı için iyi bir transfer ajanıdır (Kabanov ve Kabanov, 1998; Kataoka vd., 1999; Discher ve Eisenberg, 2002; Hamley, 2005; Ganta vd., 2008; Kocak vd., 2017).

Stabilizasyon ajanı: Blok kopolimerlerin başarılı bir başka uygulaması ise, dispersiyon ve emülsiyon polimerleşmelerinde stabilizasyon ajanı olarak kullanılmasıdır (Liudvikas Segewicz, 2009).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

MEMA, MEMAm, MPMAm, AEMA, MePMAm, ve MAMP ve monomerleri sırasıyla 4-(2-hidroksietil)morfolin, 4-(2-aminoetil)morfolin, 4-(3-aminopropil)morfolin, etanolamin hidroklorür, 1-amino-4-metilpiperazin ve 1-metil piperazin gibi monomer öncüsü bileşiklerin metakriloil klorür ile reaksiyona sokulması ile elde edilmiştir. Reaksiyon sırasında polimerleşmenin gerçekleşmemesi için ortama hidrokinon eklenmiştir. Çözücü olarak diklorometan ve nem çekme işleminde ise kuru susuz MgSO₄ veya Na₂SO₄ kullanılmıştır.

ATRP polimerleşmelerinde başlatıcı olarak PEG içerikli makrobaşlatıcılar kullanılmıştır. Poli(etilen glikol) (PEG, 5000 g mol⁻¹) ve poli(etilen glikol) metil eter (MPEG, 2000 ve 6000 g mol⁻¹)'in 2,2'-bromo-2-metil-propinonil bromür'ün (BIBB) reaksiyonu ile PEG temelli ATRP başlatıcıları elde edilmiştir. Bu makrobaşlatıcıların yanında küçük mol kütleli 2-etil α-bromoisobütirat (EBIB) ATRP başlatıcısı da kullanılmıştır. Katalizör sistemlerinde, bakır (I) bromür (CuBr) ve bakır (I) klorür (CuCl) gibi metal halojenürler ve 2,2'-bipiridin (Bpy), 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilentetramin (HMTETA) ve tris[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆TREN) gibi ligantlar kullanılmıştır.

RAFT polimerleşmelerinde radikal başlatıcı olarak 2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN), RAFT zincir transfer ajanı olarak 4-siyano-4-(dodesilsülfaniltiyokarbonil)sülfanil pentanoik asit (CDSTP) veya 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) kullanılmıştır.

FRP polimeleşmelerinde ve hidrojenlerin hazırlanmasında radikal başlatıcı olarak AIBN veya amonyum persülfat (APS) monomerler kullanılmıştır.

Farklı polimerleşme yöntemleri kullanılarak tarafımızca sentezlenen monomerler ve ticari olarak temin edilen glisidil metakrilat (GMA), 2-(diisopropilamino)etil metakrilat (DPA), 2-(dietilamino)etil metakrilat (DEA), akrilik asit (AAc) ve metil metakrilat (MMA) gibi monomerleri kullanılmıştır.

PGMA içerikli polimerler morfolin, dietilamin ve 1-metil piperazin gibi sekonder aminler kullanılarak modifiye edilmiştir. Poli[2-hidroksi-3-(4-metilpiperazin-1-il)propil metakrilat] (PHMPPMA) içerikli polimerlerin betainizasyonunda 1,3-propan sulton (1,3-PS) kullanılmıştır. PHMPPMA içerikli polimerlerin kuaternizasyonunda; metil iyodür (1Q), etil iyodür (2Q), propil iyodür (3Q), bütül iyodür (4Q), pentil iyodür (5Q), hekzil bromür (6Q) ve benzil klorür (BzQ) kullanılmıştır.

Çapraz bağlı misellerin elde edilmesinde 1,2-bis(2-iyodoetoksi)etan (BIEE) ve divinil sülfon (DVS) kullanılmıştır. Hidrojellerde ise PEGDMA kullanılmıştır.

Polimer saflaştırma işlemlerinde silika jel kolonlar hazırlanmıştır. Monomerlerin saflaştırılmasında ise bazik alümina kolon kullanılmıştır. Çözücü olarak ise toluen, etanol (EtOH), deiyonize su, metanol (MeOH), diklorometan (CH_2Cl_2), kloroform (CHCl_3), *n*-hekzan, tetrahidrofuran (THF), aseton ve dietileter kullanılmıştır. Tüm kimyasalların teknik özellikler ek belgede detaylı şekilde verilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC): Tüm nötral polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak belirlenmiştir. Bir Agilent Iso Pompa, bir refraktif indeks dedektör, otomatik numune bölmesi, gaz giderici ve refraktif indeks detektörden oluşan Agilent Technologies 1200 serisi GPC sisteminde, Mixed 'E' ve Mixed 'D' kolon kombinasyonu kullanılmış, molekül ağırlıkları 680 g mol^{-1} ile $218600 \text{ g mol}^{-1}$ arasında değişen PMMA standartları kullanılarak kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. GPC akışkanı olarak BHT ve TEA ile stabilize edilmiş HPLC dereceli THF ($1,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında) kullanılmıştır.

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR): Tüm kopolimerlerin polimerleşme dereceleri, reaksiyonlardaki % dönüşümleri ve tüm diblok kopolimerlerin kompozisyonları, bir JEOL ECZ500R 500 MHz cihazı kullanılarak incelenmiştir. Merck

firmasından temin edilen $CDCl_3$, D_2O , $DMSO-d_6$, $MeOD-d_4$, DCl ve $NaOD$ gibi çözücü ve asit/baz bileşikleri kullanılmıştır.

Fourier dönüştümlü infrared (FT-IR) spektroskopisi: FT-IR Spektrumları, Perkin Elmer (Spektrum100) cihazında ATR (azaltılmış toplam yansıma) ünitesi kullanılarak alınmıştır. FT-IR bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Elde edilen spektrumlardaki fonksiyonel grupların ($-NH$, $-NH_2$, $C=C$, $C=O$) verdiği piklerden sentezlerin başarılı olup olmadığının anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

Dinamik ışık saçılması (DLS): Kopolimer misellerin hidrodinamik çap (R_h) ve polidispersite indeks değerleri (veya göreceli varyans, μ_2/Γ^2) DLS ile belirlenmiştir. DLS çalışmaları Zetasizer Nano ZS aleti (Malvern, Inc, UK) veya ALV/CGS-3 kompakt goniometre sistemi (Malvern, Inc, UK) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ALV/CGS-3 kompakt goniometre sistemi, λ_0 632,8 nm'de 22 mW He-Ne lazeri, yüksek kuantum verimliliği ile çalışan fotodiyot dedektörü, bir ALV/LSE-5003 çoklu tau dijital korelatör elektronik sistemi ile donatılmıştır. Bütün ölçümler % 0,1-1,0 arası konsantrasyonlara sahip polimer çözeltileri üzerinden 90° sabit açılı saçılmalar ile yapıldı. Veriler ikinci dereceden kümülatif analizlerle değerlendirilmiştir. Tüm ölçümlerden önce çözeltiler 200 nm gözenekli tek kullanımlık şırınga filtreleri ile filtrelenmiştir. Çözelti sıcaklığı ısı kontrollü su banyosu ile $\pm 1^\circ C$ duyarlılıkta sabit tutulmuştur.

UV-Vis spektrofotometre: Elde edilen metal nanopartiküllerinin karakterizasyonunda Perkin Elmer Lambda 35 kullanılmıştır. Elde edilen maksimum absorpsiyon pikleri metallerin çapları hakkında bilgi edinilmesinde kullanılmıştır. Aynı zamanda metal nanopartikül dispersiyonlarının katalitik etkisinin incelendiği reaksiyonlarda da UV-Vis ile reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Yüzey gerilim ölçer: Blok kopolimerin çözeltilerinin yüzey gerilimi ölçümleri Kruss K11 yüzey gerilim cihazı (halka metodu) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $25^\circ C$ 'de gerçekleştirilmiştir. Bu metot ile sulu ortamda blok kopolimerlerin konsantrasyonunun artması ile yüzey gerilimi ölçümü gerçekleştirilmiştir. Yüzey gerilimi,

misellerin oluşumu ile aynı seviyede ilerler. Misellerin oluştuğu bu nokta CMC olarak bilinir. Benzer ölçüm pH değişimi ile yapıldığında CMpH değerleri tespit edilmiştir.

Geçirimli elektron mikroskopu (TEM): Elde edilen polimerik malzemelerin ve nanometallerin ortalama partikül çapı Jeol JEM-1220 elektron mikroskopu ile belirlenmiştir. TEM örnekleri karbon kaplı TEM gritler üzerinde hazırlanmıştır.

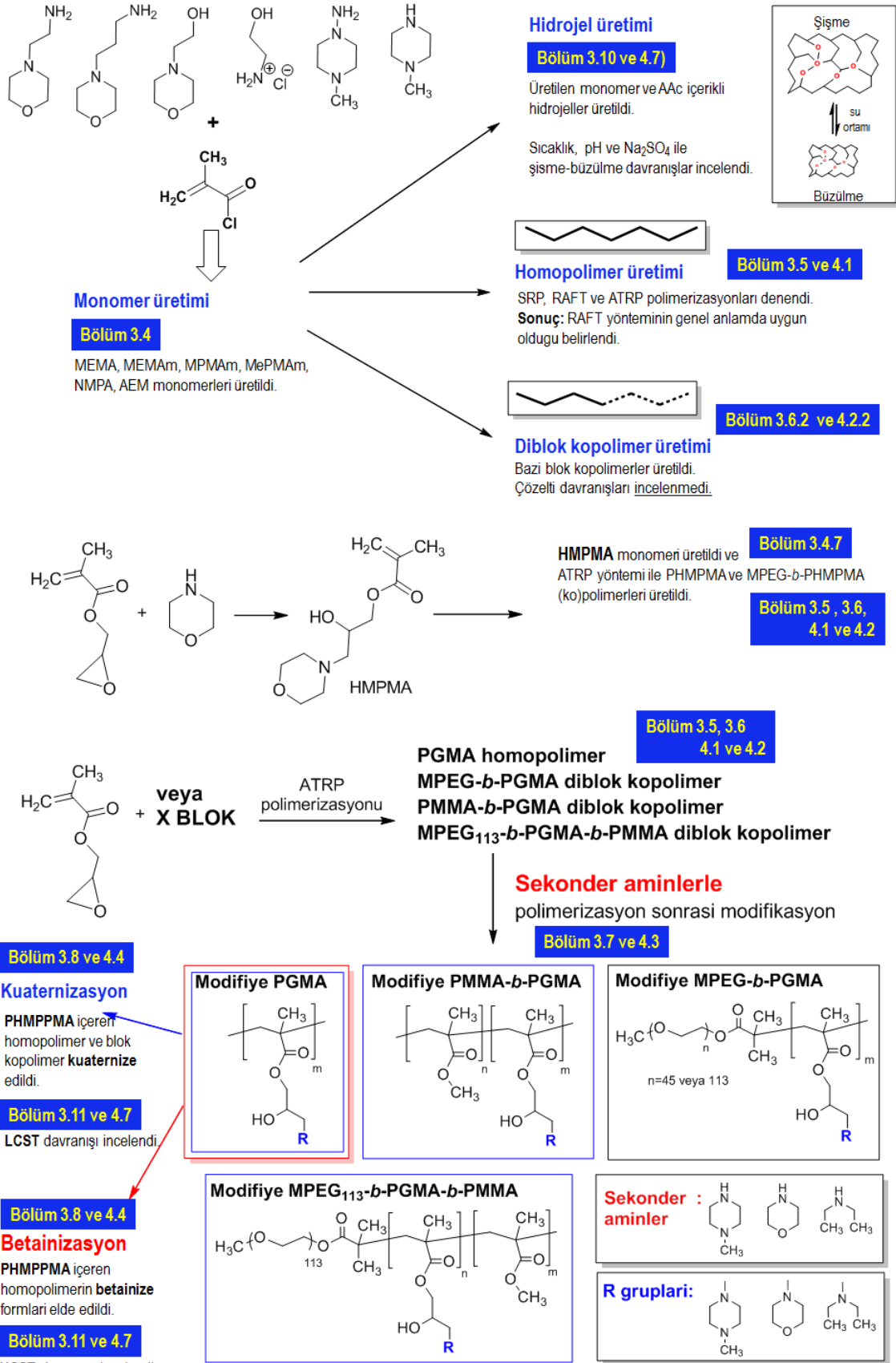
Ultrasonik banyo: Bandelin Sonorex (frekansı 35 KHz ve nominal gücü 350 W) ultrasonik banyo metal nanopartiküllerin sentezinde kullanıldı. Bunun dışında polimerlerin çözülmesinde ve DLS çalışmaları için degaze etmek için kullanıldı.

Dijital sıcaklık ölçer: Sıcaklık ölçümlerinde CHY 503 K/J dijital termometre (± 1 K hassasiyetli) kullanılmıştır.

3.3. Şematik Özeti

Bu tez kapsamında üretilen polimerler, morfolin, piperazin, dietilamin gibi çevre şartlarına duyarlı olabilecek fonksiyonel gruplar içermiştir. Konunun daha iyi anlaşılması bakımından şematik bir özet aşağıda verilmiştir.

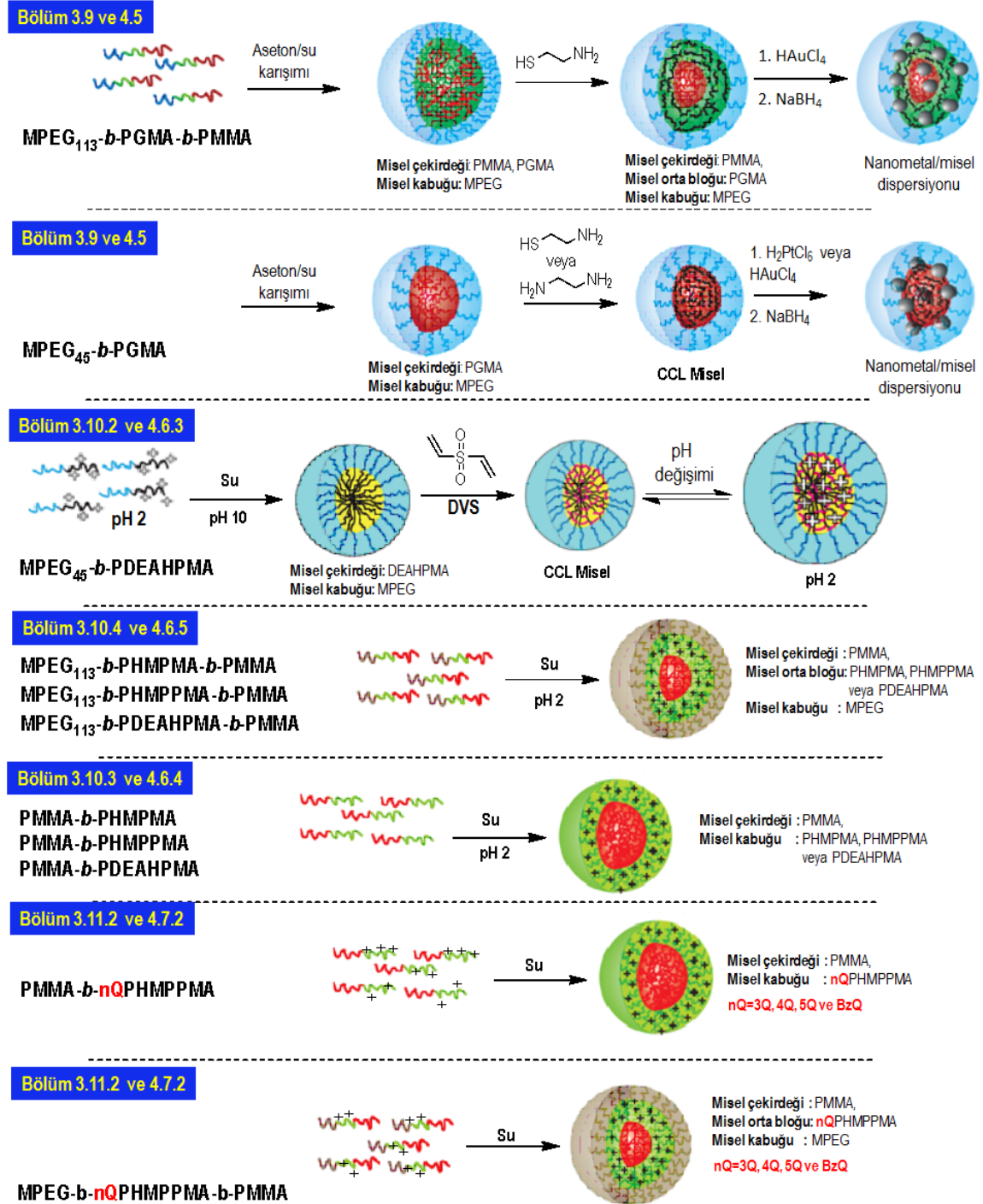
Tez içeriğinde; çözelti ortamında sıcaklık, pH ve tuz gibi çevre şartlarına duyarlı polimerik malzemeler üretilmesi planlanmıştır. Bu kapsamda bilim dünyasında az çalışılan, ticari olarak ulaşılması zor veya pahalı monomerlerin üretilmesi düşünülmüştür. Üretilen monomerlerin homopolimeri ve ticari bazı monomerler ile (DPA, MMA, DMA) blok kopolimerleri hazırlanmıştır. Ayrıca üretilen monomerlerden hidrojeller de üretilmiştir. Blok kopolimerlerin çözelti davranışları tez içeriğinde çalışılmamıştır. Hidrojel çalışmalarında ise hidrojellerin su adsorplama kapasiteleri dış çevre şartları değiştirilerek incelemiştir. Yapılan çalışmalar Şekil 3.1’de özetlenmiştir.



Şekil 3.1. Üretilen monomerler ve (ko)polimerler

Tez ağırlıklı olarak GMA temelli modifiye polimerlerden oluşmuştur. GMA monomeri Bölüm 2.2’de ele alınmış ve bir çok fonksiyonel polimerik malzemenin üretilmesinde kullanıldığı vurgulanmıştır. Fakat literatürde üretilen bu polimerlerin sulu ortamdaki davranışları incelenmemiştir. Görülen bu açık iyi şekilde değerlendirilmiş ve bu alanda farklı çalışmalar ortaya konulmuştur. GMA temelli polimer üretimi ilk olarak, GMA monomeri ile morfolin bileşiğinin reaksiyonu ile üretilen 2-hidroksi-3-morfolinopropil metakrilat (HMPMA) monomeri ve onların polimerleştirilmesi ile başlamıştır (Şekil 3.1). Fakat ilgili bölümde izah edilen gerekçeler nedeniyle PGMA üretilmesi ve polimerleşme sonrası modifikasyon ile (morfolin, piperazin ve dietilamin) birçok homopolimer ve blok kopolimer türleri üretilmiştir. Üretilen poli[2-hidroksi-3-(4-metilpiperazin-1-il)propil metakrilat] (PHMPPMA) homopolimerlerinin çeşitli alkil ve aril halojenürlerle modifiye edilmesi ve yine 1,3-propan sulton (1,3-PS) ile modifiye edilmesiyle üretilen homopolimerlerin sulu ortamdaki çözelti davranışları incelenmiştir (Şekil 3.1)

Elde edilen homopolimerlerin sulu çözeltilerindeki çökme-çözünme (CP), blok kopolimerlerin ise miselleşme davranışları incelenmiştir. Blok kopolimerlerin miselleşme davranışları ortaya konulduktan sonra uygun fonksiyonellikte olan bu miselik yapıların çapraz bağlanmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çapraz bağlı miseller, Au ve Pt nanopartiküllerinin üretilmesinde nanoreaktör ve stabilizasyonunda kullanılmıştır (Şekil 3.2). Tüm yapılan bu çalışmalar şematize edilmiş ve ilgili bölümler verilmiştir. Kılavuz niteliğinde olan bu görsel özet kısmın okuyuculara yardımcı olacağı umulmaktadır (Şekil 3.1 ve 3.2).

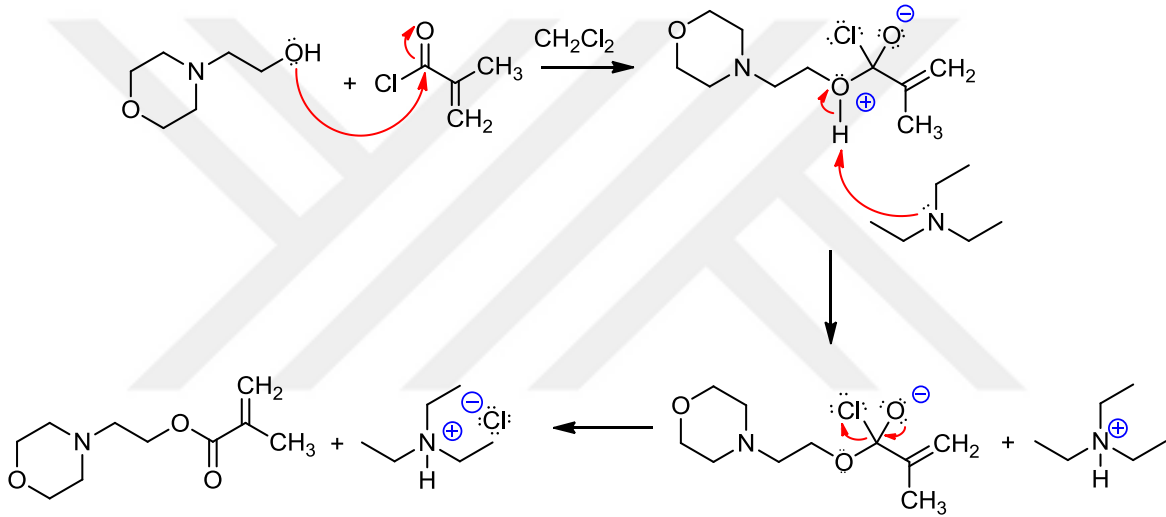


Şekil 3.2. PGMA modifiye polimerler, çözelti davranışları ve uygulamaları.

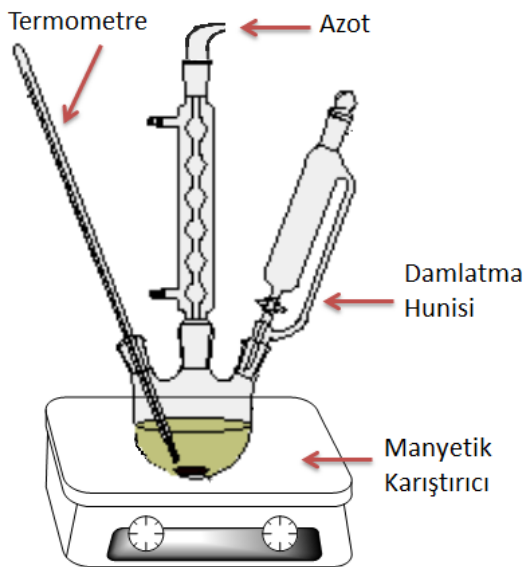
3.4. Monomer Sentezleri

Metakriloil klorür gibi açıl klorürler kullanılarak nükleofilik katılma-ayırılma reaksiyonu ile monomer sentezlenebilir. Bu tür reaksiyonların mekanizması Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Reaksiyonlarda baz olarak TEA kullanılmıştır. Bu baz reaksiyon sonucunda

ortaya çıkan hidrojen klorür ile reaksiyona girerek trietilamin hidroklorür tuzunu oluşturur ve reaksiyon ortamında genelde çöker (çözücüye göre). Bu tür reaksiyonlar susuz THF, CH_2Cl_2 , dioksan, CHCl_3 , vb. çözücülerde yapılabilmektedir (Senel vd., 2002; Velasco vd., 2008; Pargen vd., 2011). Reaksiyonların yapıldığı deney düzeneği Şekil 3.4’de gösterilmiştir. Yukarıda verilen sentez yöntemi literatürde genel olarak tercih edilen bir yöntem olsa da hedeflenen monomerin yapısına ve kullanılacak diğer bileşenlere bağlı olarak bazı değişiklikler veya ek işlemler gerektirmektedir (Kosvintsev vd., 2001; Senel vd., 2002; Narain ve Armes, 2003; Iriepa vd., 2006; Estrin vd., 2008; Velasco vd., 2008; Deng vd., 2009; Raynor vd., 2009; Dai vd., 2012).



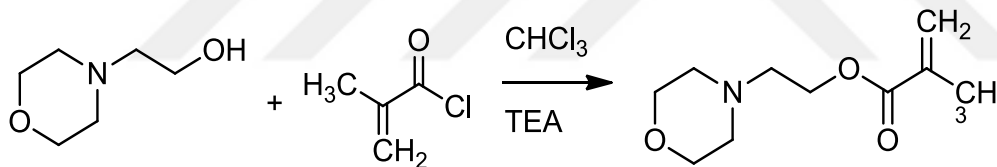
Şekil 3.3. Metakriloil klorür ile sentezlenen monomerlerin genel reaksiyon mekanizması.



Şekil 3.4. Metakriloil klorür kullanılarak monomer sentezlerinin yapıldığı deney düzeneği.

3.4.1. 2-N-morfolinoetil metakrilat (MEMA) monomeri

250 mL'lik altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 4-(2-hidroksietil)morfolin (9,2 mL, 76 mmol), 75 mL susuz kloroform da çözüldü ve üzerine trietilamin (10,6 mL, 76 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 500 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklendi. Damlatma hunisine konulan kloroform ile seyreltilmiş metakriloil klorür (9,5 mL, 90 mmol) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve balonun ağzı kapatılarak oda sıcaklığına gelene kadar (1-2 saat) karıştırıldı (Şekil 3.5). Reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Her seferinde 100 mL % 5'lik NaOH çözeltisi ile 4-5 kez ekstraksiyon yapıldı. Çözücü $30-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Ürün $65-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında vakum altında distile edilerek saflaştırıldı (Velasco vd., 2008). Elde edilen ürün % 80 verimle sentezlenmiştir. Farklı oranda giriş maddeleri ile ürün bittikçe çoğaltılmıştır.



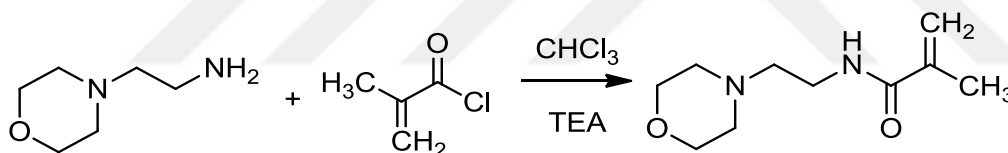
Şekil 3.5. MEMA monomerinin sentezi.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6,04 ve 5,52 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 2H), 4,23 ($-\text{CH}_2\text{O}-$, t, $J=5,9$ Hz, 2H), 3,64 (siklik $-\text{CH}_2\text{O}-$, t, $J=5,9$ Hz, 4H), 2,62 ($-\text{CH}_2\text{N}<$, t, $J=5,9$ Hz, 2H), 2,47 (siklik $-\text{CH}_2\text{N}<$, t, $J=5,9$ Hz, 4H), 1,88 ($-\text{CH}_3$, s, 3H) (Ek Şekil 1).

FT-IR: 4-(2-hidroksietil)morfolin bileşiğinin $-\text{OH}$ grubuna ait 3400 cm^{-1} civarındaki pik reaksiyon sonunda kaybolmuş ve 1716 cm^{-1} karbonil piki gözlenmiştir. Bunun yanında elde edilen üründe 1637 cm^{-1} civarı $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pik gözlenmiş olması ürünün başarılı bir şekilde elde edildiğinin göstergesi niteliğindedir (Ek Şekil 2). Ayrıca MEMA monomerinin sulu çözeltisi pH 2,0 civarına getirilmiş ve 0,01 M NaOH ile titrasyon yapılarak monomerin pK_a değeri 6,2 olarak belirlenmiştir (Ek Şekil 3).

3.4.2. N-(2-morfolinoetil)metakrilamid (MEMAm) monomeri

250 mL'lik altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 4-(2-aminoetil)morfolin (10,2 mL, 77 mmol), 75 mL susuz kloroform çözüldü ve üzerine trietilamin (10,7 mL, 77 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 500 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklendi. Damlatma hunisine konulan kloroform ile seyreltilmiş metakriloil klorür (8,0 mL, 80 mmol) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve balonun ağzı kapatılarak bu sıcaklıkta 1-2 saat karıştırıldı (Şekil 3.6). Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Her seferinde 100 mL % 5'lik NaOH ile 4-5 kez ekstraksiyon yapıldı. Na_2SO_4 ile nem uzaklaştırıldı.(Senel vd., 2002; Velasco vd., 2008) Çözücünün büyük bölümü uçuruldu ve 2-3 kez soğuk heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün katı ve % 85 yüksek verimle elde edilmiştir. Farklı oranda giriş maddeleri ile ürün bittikçe çoğaltılmıştır.



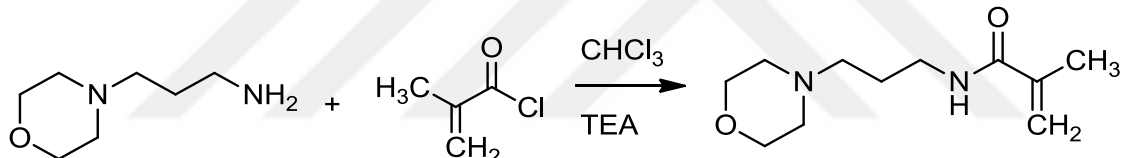
Şekil 3.6. MEMAm monomerinin sentezi.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6,46 (-NH, s, 1H) ve 5,70 ve 5,33 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 2H), 3,71 (siklik $-\text{CH}_2\text{O}$, t, J = 4,5 Hz, 4H), 3,41 (NH- CH_2 , q, J = 11,3 ve 5,8 Hz, 2H), 2,54 (t, J = 6,0 Hz, $>\text{N}-\text{CH}_2$, 2H), 2,48 (siklik $-\text{CH}_2\text{N}<$, t, J = 4,5 Hz, 4H), 1,96 ($-\text{CH}_3$, s, 3H) (Ek Şekil 4).

FT-IR: 4-(2-aminoetil)morfolin bileşiğinin 3364 ve 3302 cm^{-1} deki $-\text{NH}_2$ grubuna ait çift başlı pik reaksiyon sonunda 3296 cm^{-1} de orta şiddetli keskin $-\text{NH}$ piki gözlenmiştir. Bunun yanında elde edilen üründe 1615 cm^{-1} civarı $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pik gözlenmiş olması ürünün başarı ile elde edildiğinin göstergesi niteliğindedir (Ek Şekil 5). Tüm veriler literatür ile uyum içindedir.(Velasco vd., 2008) Ayrıca MEMAm monomerin sulu çözeltisi pH 2,0 civarına getirilmiş ve 0,01 M NaOH ile titrasyon yapılarak monomerin pK_a değeri 6,7 olarak belirlenmiştir (Ek Şekil 6).

3.4.3. N-(3-morfolinopropil)metakrilamid (MPMAM) monomeri

250 mL'lik altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 3-morfolinopropilamin (50,0 mL, 343 mmol), 500 mL susuz kloroform çözüldü ve üzerine trietilamin (51,6 mL, 377 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 1000 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklendi. Damlatma hunisine konulan kloroform ile seyreltilmiş metakriloil klorür (37,3 mL, 360 mmol) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve balonun ağzı kapatılarak bu sıcaklıkta 1-2 saat karıştırıldı (Şekil 3.7). Reaksiyon karışımı 5 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Her seferinde 100 mL %5'lik NaOH ile 4-5 kez ekstraksiyon yapıldı. Na_2SO_4 ile nem uzaklaştırıldı. Çözücünün büyük bölümü uçuruldu ve 2-3 kez soğuk heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün sarımsı renkte sıvı ve % 78 verimle elde edilmiştir.



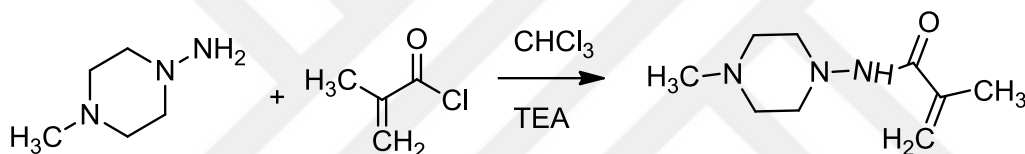
Şekil 3.7. MPMAM monomerinin sentezi.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7,35 (NH, s, 1H) ve 5,65 ve 5,29 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 2H), 3,67 (siklik $-\text{CH}_2\text{O}$, t, $J = 4,56$ Hz, 4H), 3,37 (NH- CH_2 , q, $J = 11,47$ ve $5,87$ Hz, 2H), 2,67-2,29 ($>\text{N}-\text{CH}_2-$ ve siklik $-\text{CH}_2-\text{N}<$, m, 6H), 1,94 (CH_3 , s, 3H), 1,81-1,62 ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, m, 2H) (Ek Şekil 7).

FT-IR: 3-morfolinopropilamin bileşiğinin 3371 ve 3301 cm^{-1} deki $-\text{NH}_2$ grubuna ait çift başlı pik reaksiyon sonunda 3332 cm^{-1} de orta şiddetli $-\text{NH}$ piki gözlenmiştir. Bunun yanında elde edilen üründe 1616 cm^{-1} civarı $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pik gözlenmiş olması ürünün başarı ile elde edildiğinin göstergesi niteliğindedir (Ek Şekil 8). Ayrıca MPMAM monomerinin sulu çözeltisi pH 1,0 civarına getirilmiş ve 0,01 M NaOH ile titrasyon yapılarak monomerin pK_a değeri 7,1 olarak belirlenmiştir (Ek Şekil 9).

3.4.4. N-(4-metilpiperazin-1-il) metakrilamid (MePMAm) monomeri

250 mL'lik altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 1-amino-4-metilpiperazin (25,0 mL, 226 mmol), 400 mL susuz kloroform çözüldü ve üzerine trietilamin (34,0 mL, 244 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 500 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklendi. Damlatma hunisine konulan kloroform ile seyreltilmiş metakriloil klorür (23 mL, 237 mmol) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı (Şekil 3.8). Reaksiyon sonunda %5'lik NaOH ile 5x100 mL çözelti ile ekstraksiyon yapıldı ve organik faz ayrılarak Na_2SO_4 ile kurutuldu. Elde edilen beyaz katı ve % 90 verimle elde edilmiştir.



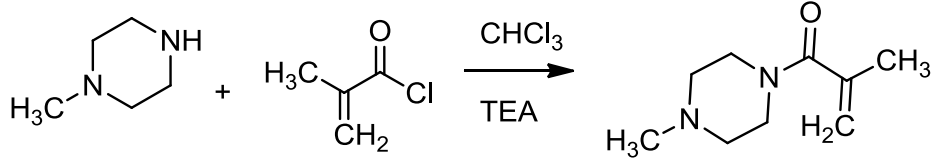
Şekil 3.8. MePMAm monomerinin sentezi.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 6,51 (NH, s, 1H) ve 5,61 ve 5,33 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 2H), 2,90 (siklik N-N- CH_2 -,t, 4H), 6,62 (C-NH- CH_2 , t, 4H), 2,32 (- CH_3 , s, 3H), 1,97 (>N- CH_3 , s, 3H) (Ek Şekil 10). Ayrıca MePMAm monomerinin sulu çözeltisi pH 1,0 civarına getirilmiş ve 0,01 M NaOH ile titrasyon yapılarak monomerin pK_a değeri 7,6 olarak belirlenmiştir (Ek Şekil 11).

3.4.5. N-metakriloil-N'-metilpiperazin (MAMP) monomeri

250 mL'lik altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 1-metilpiperazin (50,0 mL, 446 mmol), 400 mL susuz kloroform çözüldü ve üzerine trietilamin (63,0 mL, 490 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 500 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirildi ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklendi. Damlatma hunisine konulan kloroform ile seyreltilmiş metakriloil klorür (49,3 mL, 490 mmol) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklendi ve reaksiyon karışımı 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı

(Şekil 3.9). Reaksiyon sonunda %5'lik NaOH ile 5x100 mL çözelti ile ekstraksiyon yapıldı ve organik faz ayrılarak Na₂SO₄ ile kurutuldu. Vakumda 95 °C'de destilasyon yapıldı ve % 90 verimle berrak viskoz sıvı elde edilmiştir (Xie ve Hogen-Esch, 1996).

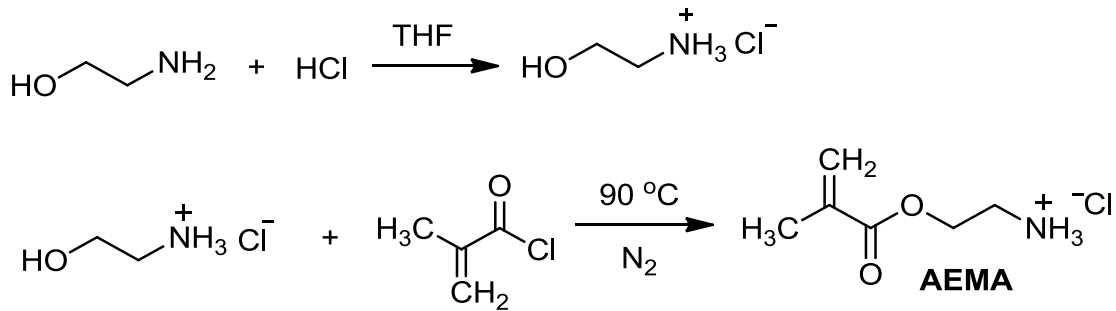


Şekil 3.9. MAMP monomerinin sentezi.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5,15 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 3,58 (d, J = 52,1 Hz, 4H), 2,36 (s, 4H), 2,28 (s, 3H), 1,92 (s, 3H) (Ek Şekil 12)

3.4.6. 2-aminoetil metakrilat hidroklorür (AEMA) monomeri

AEMA monomeri daha önce yapılan çalışmalara çok benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.10) (Narain ve Armes, 2003; Read vd., 2010). THF ortamında etanolamin içerisine derişik HCl eklenerek çöktürülen ve THF ile yıkanıp vakumda kurutularak elde edilen etanolamin hidroklorür (17,0 g, 174 mmol), metakriloil klorür (20,4 mL, 200 mmol) ve hidrokinon (0,1 g) ile birlikte dibi yuvarlak üç boyunlu balona konularak azot atmosferinde 3 saat boyunca 90-95 °C'de reflüks yapıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 20 mL THF eklendi ve sonra 300 mL *n*-pentan'da çöktürüldü. Elde edilen katı ürün etil asetat/isopropanol (7:3) karışımında -25 °C'de kristallendirildi. Bu karışımında çözünmeyen kısım reaksiyon ortamında polimerize olan AEMA monomeridir. Elde edilen ürün beyaz renkli katı ve % 55 verimle sentezlenmiştir.

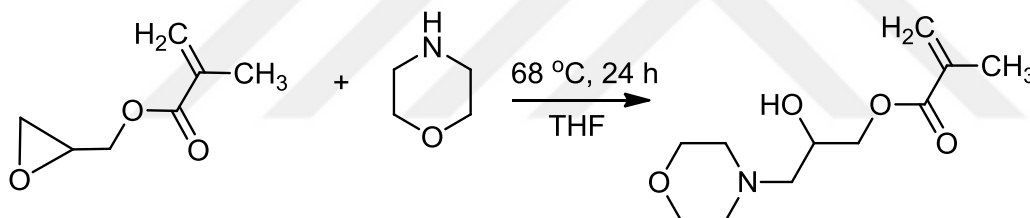


Şekil 3.10. AEMA monomerinin sentezi.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 8,29 (s, NH_3^+), 6,17 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 1H), 5,68 ($\text{CH}_2=\text{C}$, s, 1H), 4,22 ($\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-$, $J=4,22$ Hz, t, 2H), 3,05 ($-\text{CH}_2-\text{N}$, $J=4,22$ Hz, t, 2H), 1,84 (CH_3- , s, 3H) (Ek Şekil 13).

3.4.7. 2-hidroksi-3-morfolinopropil metakrilat (HMPMA) monomeri

HMPMA monomerinin sentezi daha önce yapılan çalışmaya çok benzer şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.11) (Shuang-ji vd., 1989). 500 mL'lik altı yuvarlak reaksiyon balonunun içerisinde glisidil metakrilat (GMA, 30,0 mL, 213 mmol) 250 mL susuz tetrahidrofuranda (THF) çözüldü ve üzerine morfolin (20,0 mL, 290 mmol) eklendi. Polimerleşmeyi engellemek için 500 ppm civarı hidrokinon eklendi. Reaksiyon 68°C sıcaklığında 24 saat karıştırılarak HMPMA sentezlendi (Şekil 3.11). Çözücünün büyük bölümü uçuruldu. Ürün soğuk heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürün sarımsı sıvı ve % 70 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.11. HMPMA monomerinin sentezi.

HMPMA monomerinin 1 mmHg basınçta kaynama noktası $130-132^\circ\text{C}$ olduğundan vakum destilasyonu ile saflaştırma işlemi yapılmamıştır. Elde edilen $^1\text{H NMR}$ spektrumu ikinci dereceden spektrum olması nedeniyle yorumlamada sıkıntı yaşanmıştır. Ayrıca Bölüm 2.2.2.'de anlatıldığı gibi izomer oluşumları mevcuttur (Ek Şekil 14). FT-IR spektrumu incelendiğinde (Ek Şekil 15) ise reaksiyon sonunda 3434 cm^{-1} 'deki şiddetli -OH'a ait pik epoksi halkasının açıldığı dolayısıyla reaksiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir. Yine 1635 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{C}$ bağına ait pikin varlığı da reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir nitelik taşımaktadır. Fakat literatürdeki FT-IR ve $^1\text{H NMR}$ spektrumları kıyaslandığında yüksek benzerlik görülebilmektedir (Shuang-ji vd., 1989).

3.5. Homopolimer Sentezleri

Tarafımızca sentezlenen monomerler ve ticari olarak elde edilen monomerlerin polimerleştirilmesinde FRP, RAFT ve ATRP gibi yöntemler kullanılmıştır. Tarafımızca sentezlenen monomerlerin hangi polimerleşme türü ile polimerleştiğinin belirlenmesi amacıyla ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu sayede blok kopolimerlerin elde edilmesi için ön bilgiler elde edilmiştir.

Ayrıca ATRP ve RAFT yöntemleri ile sentezlenen bu homopolimerler canlı polimerleşme yöntemi olması sayesinde makrobaşlatıcı veya makro zincir transfer ajanı olarak blok kopolimerlerin sentezlerinde kullanılmışlardır. Bu bağlamda üretilen tüm polimerler kullanılan yöntem başlığı altında toplanmıştır.

3.5.1. FRP yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi

Ağız septum ile kapalı 50 mL'lik reaksiyon balonu içinde monomer uygun bir çözücüde çözüldü ve kanola ile 15 dk azotlandı. Reaksiyon ortamına daha evvel azotlanmış 1,0 mL çözücüde çözülen radikal başlatıcısı (monomerin molce % 1'i kadar) kanola yardımı ile eklendi ve reaksiyon balonu soğuk yağ banyosuna konuldu ve polimerleşme sıcaklığına ayarlanarak reaksiyon 24 saat sürdürüldü. Elde edilen polimerler uygun çözücüde *n*-hekzan veya dietileterde çöktürülerek saflaştırıldı. Tüm monomerler ile gerçekleştirilen deneysel şartlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. FRP yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.

Polimer kodu	Monomer	Başlatıcı	Çözücü	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)
D1	2,0 g MEMA	16,4 mg AIBN	8,0 mL Toluen	24	70	90
D2	1,0 g MEMA	8,3 mg AIBN	4,0 mL Toluen	24	70	85
D3	2,0 g MEMAm	25,0 mg APS	10,0 mL Su	24	25	90
D4	2,0 g MPMAm	15,4 mg AIBN	10,0 mL Toluen	24	70	90
D5	2,0 g MePMAm	25,0 mg APS	7,0 mL Su	24	25	x

(x) reaksiyonun olmadığını temsil eder.

3.5.2. ATRP yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi

100 mL'lik altı yuvarlak reaksiyon balonunun içerisinde CuBr ve ligant eklenerek ağzı septumla kapatılıp 10 dk boyunca N₂ ile degaz işlemi yapıldı. Bu karışıma daha önceden degaz edilmiş olan çözücü kanola yardımı ile eklendi. 5-10 dk daha degaz işlemi yapıldıktan sonra ortama EBIB başlatıcısı eklenerek karıştırıldı. Son olarak degaz edilmiş monomer eklendi ve 30 °C sıcaklıkta 500 rpm hızında karıştırıldı. Elde edilen ürün silika kolondan geçirilerek saflaştırıldı ve gece boyunca vakumda kurutuldu. Sentezlenen homopolimerler ve deneysel şartlar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

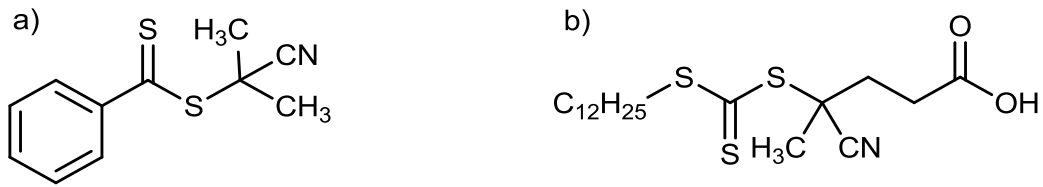
Çizelge 3.2. ATRP yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.

Kodu	Monomer	EBIB	CuBr	Ligant	Çözücü	Süre	Sıcak.	Verim
			(mg)		(mL)	(saat)	(°C)	(%)
D6	2,0 g MEMA	30,0 µL	28,6 mg	71,6 mg Bpy	5,0 MeOH	48	30	90
D7	2,0 g MEMAm	30,0 µL	30,0 mg	72,0 mg Bpy	10,0 Su	48	30	x
D8	2,0 g MPMAm	28,0 µL	27,0 mg	67,4 mg Bpy	8,0 MeOH	24	30	x
D9	MePMAm	28,0 µL	27,0 mg	67,4 mg Bpy	8,0 MeOH	24	30	x
D10	10,0 g HMPMA	215,0 µL	210,0 mg	0,40 mL HMTETA	22,0 THF	6	25	95
G1	25,0 mL GMA	1,7 mL	1,25 g	3,13 g Bpy	50,0 THF	4	50	98
G2	25,0 mL GMA	0,68 mL	0,50 g	1,26 g Bpy	50,0 THF	4	50	95
G3	25,0 mL GMA	0,34 mL	0,25 g	0,62 g Bpy	50,0 THF	24	50	97
G4	25,0 mL GMA	0,20 mL	0,15 g	0,37 g Bpy	50,0 THF	48	50	98
G5	3,0 g GMA	18,1 µL	79 g	0,15 mL HMTETA	5,0 THF	50	50	95

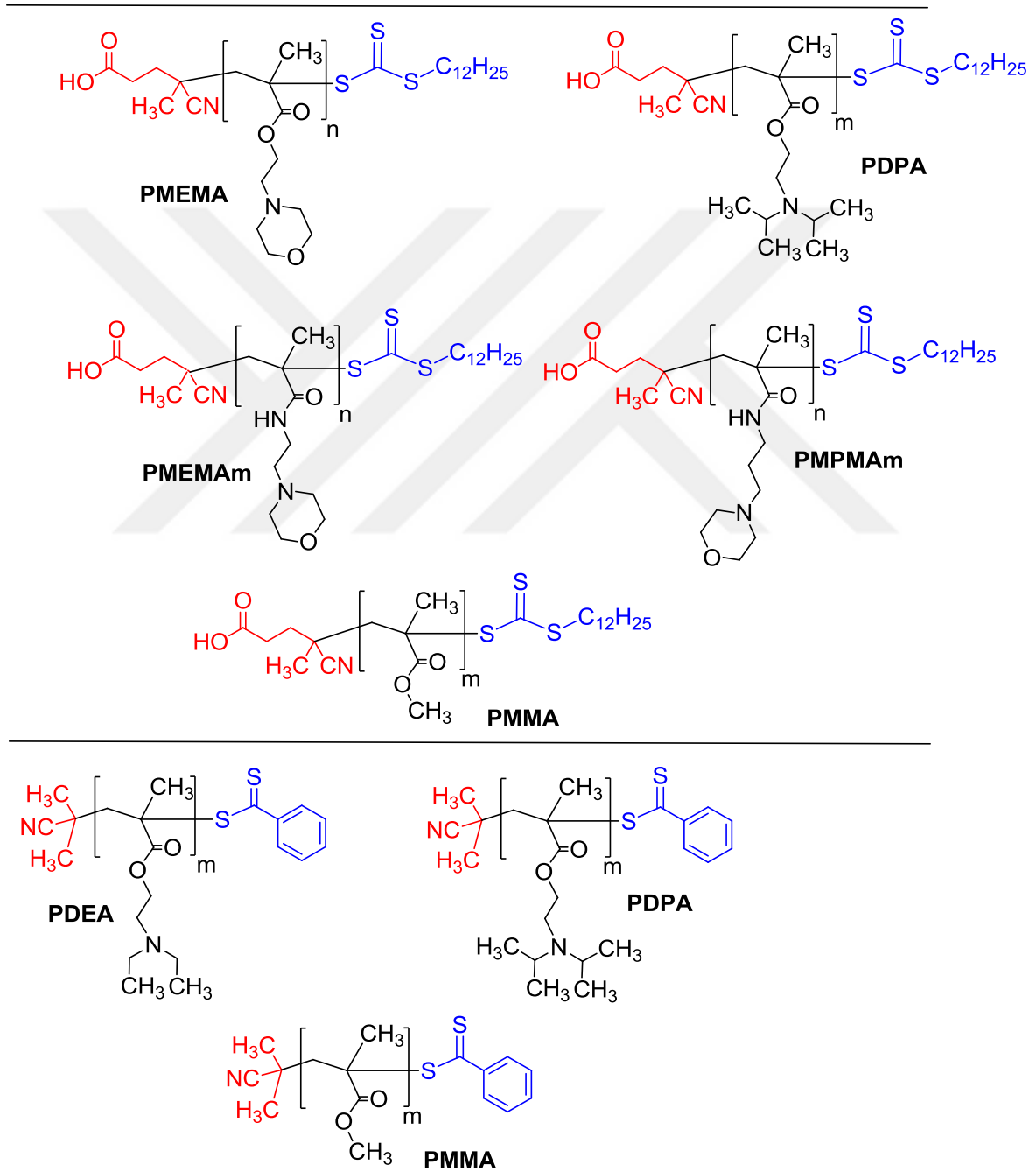
(x) reaksiyonun olmadığını temsil eder.

3.5.3. RAFT yöntemi ile monomerlerin polimerleştirilmesi

Ağız septum ile kapalı 50 mL'lik reaksiyon balonu içinde monomer uygun çözücüde çözüldü ve kanola yardımı ile 15 dk azotlandı. Reaksiyon ortamına RAFT CTA (4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit veya 2-siyano-2-propil benzoditiyonat) eklendi (Şekil 3.12). 1,0 mL çözücüde çözülüp azotlanan AIBN radikal başlatıcısı kanola yardımı ile eklendi ve reaksiyon balonu 70 °C'ye getirilmiş yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatıldı. Reaksiyon bittikten sonra elde edilen polimer uygun çözücüde çöktürülüp vakum altında 1 gece boyunca kurutuldu. Sentezlenen homopolimerler ve deneysel şartlar Çizelge 3.3'de verilmiştir. Farklı RAFT ajanları ile elde edilen homopolimerler Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Sentezlerde kullanılan RAFT CTA ajanları; a) 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) ve b) 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit (CDSTP).



Şekil 3.13. Farklı RAFT ajanları ile sentezlenen homopolimerler.

Çizelge 3.3. RAFT yöntemi ile monomerlerin polimerleşmesi.

Polimer kodu	Monomer	AIBN (mg)	RAFT ajanı* (mg)	Çözücü (mL)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)
D11	2,0 g MEMA	16,6	CDSTP 162	6,0 DMF	48	70
D12	18,0 g MEMA	92,2	CDSTP 900	50,0 DMF	5	75
D13	2,0 g MEMAm	16,6	CDSTP 162	4,0 DMF	24	70
D14	2 g MPMAm	16,6	CDSTP 162	6,0 DMF	24	70
D14R	2 g MPMAm	16,6	CDSTP 162	6,0 DMF	24	70
D15	1,0 g MePMAm	86,0	CPB 30	4,0 Toluen	5	75
D16	1,0 g MEMAm	86,0	CPB 30	4,0 Toluen	5	75
D17	1,0 g MPMAm	86,0	CPB 30	4,0 Toluen	6	75
D18	15,0 g MMA	154,0	CDSTP 1500	30,0 DMF	4	75
D19	4,0 g MMA	66,0	CPB 228	16,0 Toluen	3	80
D20	20,0 g DPA	96,0	CDSTP 930	40,0 DMF	4	75
D21	4,0 g DPA	31,0	CPB 107	16,0 Toluen	3	80
D22	4,0 g DEA	35,0	CPB 107	160 Toluen	3	80
D33	2,0 g MEMAm	16,6	CDSTP 162	4,0 DMF	24	70

*Reaksiyonlarda 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit (CDSTP) ve 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) olmak üzere iki farklı RAFT ajanı kullanılmıştır.

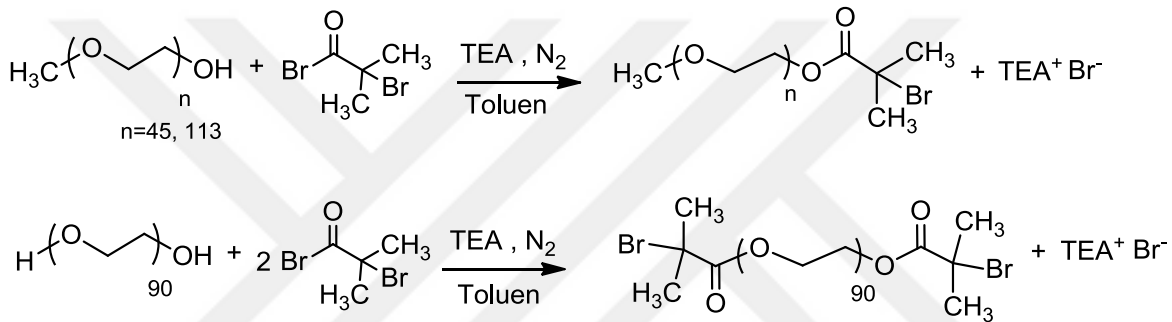
3.6. Blok Kopolimer Sentezleri

3.6.1. ATRP yöntemi ile blok kopolimerlerin sentezi

3.6.1.1. MPEG makrobaşılatıcılarının sentezi

Farklı molekül ağırlığına sahip MPEG içerikli ATRP makrobaşılatıcıları sentezlenmiş ve bu ajanlar kullanılarak kolayca blok kopolimer sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu sentezler literatüre benzer şekilde aşağıdaki gibi yapılmıştır. 250

mL'lik altı yuvarlak reaksiyon balonunun içerisine 200 mL toluen ve 2000 g mol^{-1} 'lük MPEG-OH (20 g, 10 mmol) eklenerek çözünmesi sağlandı. Balonun ağzı septum ile kapatıldı ve 10 dk boyunca N_2 ile degaz işlemi yapıldı. Reaksiyon balonuna TEA (1,6 mL, 10,5 mmol) eklendikten 3-4 dk sonra 2-2'-bromo-2-metil-propionil bromür (BIBB, 2,0 mL, 16,2 mmol) yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon sonunda TEA tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücünün bir kısmı uçurulup dietileterde çöktürülerek ürün MPEG-Br (GK1) saflaştırıldı (Şekil 3.14). Saflaştırılan ürün 10 saat boyunca vakumda kurutuldu. Çizelge 3.4'de reaktiflerin oranları değiştirilerek benzer şekilde sentezlenen makrobaşlatıcılar ve bunların GPC sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.14. MPEG₄₅-Br, MPEG₁₁₃-Br ve Br-PEG₉₀-Br ATRP makrobaşlatıcı sentezi.

Çizelge 3.4. Sentezlenen makrobaşlatıcılar ve GPC sonuçları.

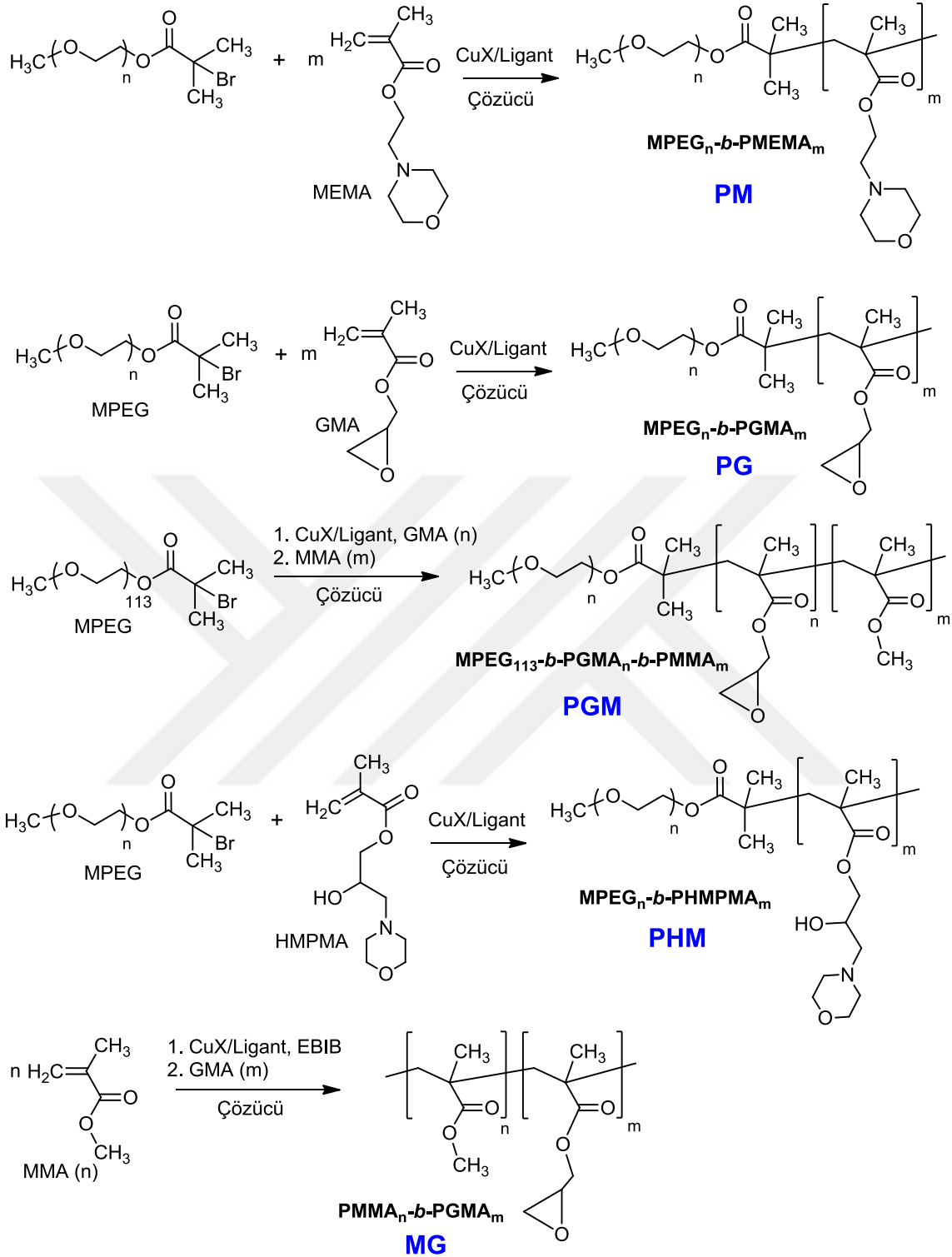
Başlatıcı kodu	Makrobaşlatıcı	Öncü PEG M_n (g mol^{-1})	Makrobaşlatıcı M_n (g mol^{-1})	GPC M_n (g mol^{-1})	GPC M_w/M_n
GK1	MPEG ₄₅ -Br	2000	2150	3150	1,02
GK49	Br-PEG ₉₀ -Br	4000	4300	6330	1,05
GK64	MPEG ₁₁₃ -Br	5000	5150	6880	1,04

3.6.1.2. Blok kopolimer sentezi

100 mL'lik altı yuvarlak reaksiyon balonunun içerisine CuBr ve ligant eklenerek ağzı septumla kapatılıp 10 dk boyunca N_2 ile degaz işlemi yapıldı. Bu karışıma daha önceden degaz edilmiş olan uygun çözücü kanula yardımı ile eklendi. 5-8 dk daha degaz işlemi yapıldıktan sonra ortama MPEG₄₅-Br makrobaşlatıcının çözündüğü homojen çözelti eklenerek karıştırıldı. Oda sıcaklığında karıştırma işlemi 3-4 dakika devam ettikten sonra ortama degaz edilmiş monomer (GMA, HMPMA, MMA veya MEMA) eklendi ve 500

rpm hızında karıştırıldı. Elde edilen blok kopolimer yürütücü faz olarak aseton kullanılarak silika kolondan geçirilip çözücü uçuruldu. Ürün asetonda çözülerek 6-7 katı miktardaki uygun çöktürücüde (*n*-hekzanda veya dietileter) çöktürüldü ve çökelek bir gece boyunca vakumda kurutuldu. ATRP yöntemi ile sentezlenen polimerlerin reaksiyon şartları Çizelge 3.5 ve 3.6'da verilmiştir. Elde edilen polimerlerin açık yapıları ise Şekil 3.15'de verilmiştir. PMMA-*b*-PGMA diblok kopolimerlerinin sentezinde ortama PEG içerikli radikal başlatıcı yerine EBIB ATRP başlatıcısı eklenerek ilk homopolimer sentezlendi ve GPC ile molekül ağırlığı artışı takip edilerek MMA monomerinin ortamda azalmasıyla GMA monomeri eklenmiştir.

MPEG₄₅-*b*-PGMA-*b*-PMMA triblok kopolimerinde ise benzer yöntemler kullanılmış fakat reaksiyon takip edilerek ilk monomer olan GMA bittikten sonra ortama ikinci monomer eklenerek reaksiyon sürdürülmüş ve triblok kopolimerler sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler GPC ve ¹H NMR spektrometresi ile karakterize edilmiştir.



Şekil 3.15. ATRP yöntemi ile sentezlenen polimerlerin kimyasal yapıları.

Çizelge 3.5. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan reaktifler ve reaksiyon şartları.

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Monomer	Başlatıcı (g)	CuBr (mg)	Bpy (mg)	Çözücü (mL)	Süre (saat) ve sıcaklık
(PG1) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₁₁₅	5,0 mL GMA	3,1, GK64	80	210	20, THF	48, 50 °C
(PG2) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₁₁₀	5,5 mL GMA	3,1, GK64	80	210	20, THF	55, 50 °C
(PG3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₅₂	5,5 mL GMA	2,8, GK1	160	410	30, THF	55, 50 °C
(PG4) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₅	5,5 mL GMA	2,8, GK1	160	410	30, THF	55, 50 °C
(PG5) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₈₁	6,4 mL GMA	2,0, GK1	143	360	25, THF	72, 50 °C
(PG6) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₆₃	5,5 mL GMA	2,8, GK1	160	410	30, THF	55, 50 °C
(PG7) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₈₃	6,4 mL GMA	2,0, GK1	143	360	25 , THF	72, 50 °C
(PG8) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₄	1,3 mL GMA	1,0, GK1	66	0,125 mL HMTETA	4,5, THF	1, 25 °C
(PG9) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₆	4 mL GMA	3,0, GK1	200	500	20, THF	72, 50 °C
(PHM1) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₅	1,8 g HMPMA	1,0, GK64	28	61	6, MeOH	2, 25 °C
(PHM2) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₅	3,8 g HMPMA	0,8 g, GK1	53	132	12, THF	72, 25 °C
(PHM3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₅₁	4,2 g HMPMA	0,6 g, GK1	40	99	12, THF	72, 25 °C
(PM1) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₃₅	2,0 g MEMA	1,0, GK1	66	167	7, MeOH	72, 30 °C
(PM2) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₆₃	3,0 g MEMA	1,0, GK1	66	167	8, MeOH	72, 30 °C
(PM3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₈₇	4,0 g MEMA	1,0, GK1	66	167	9, MeOH	72 , 30 °C

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

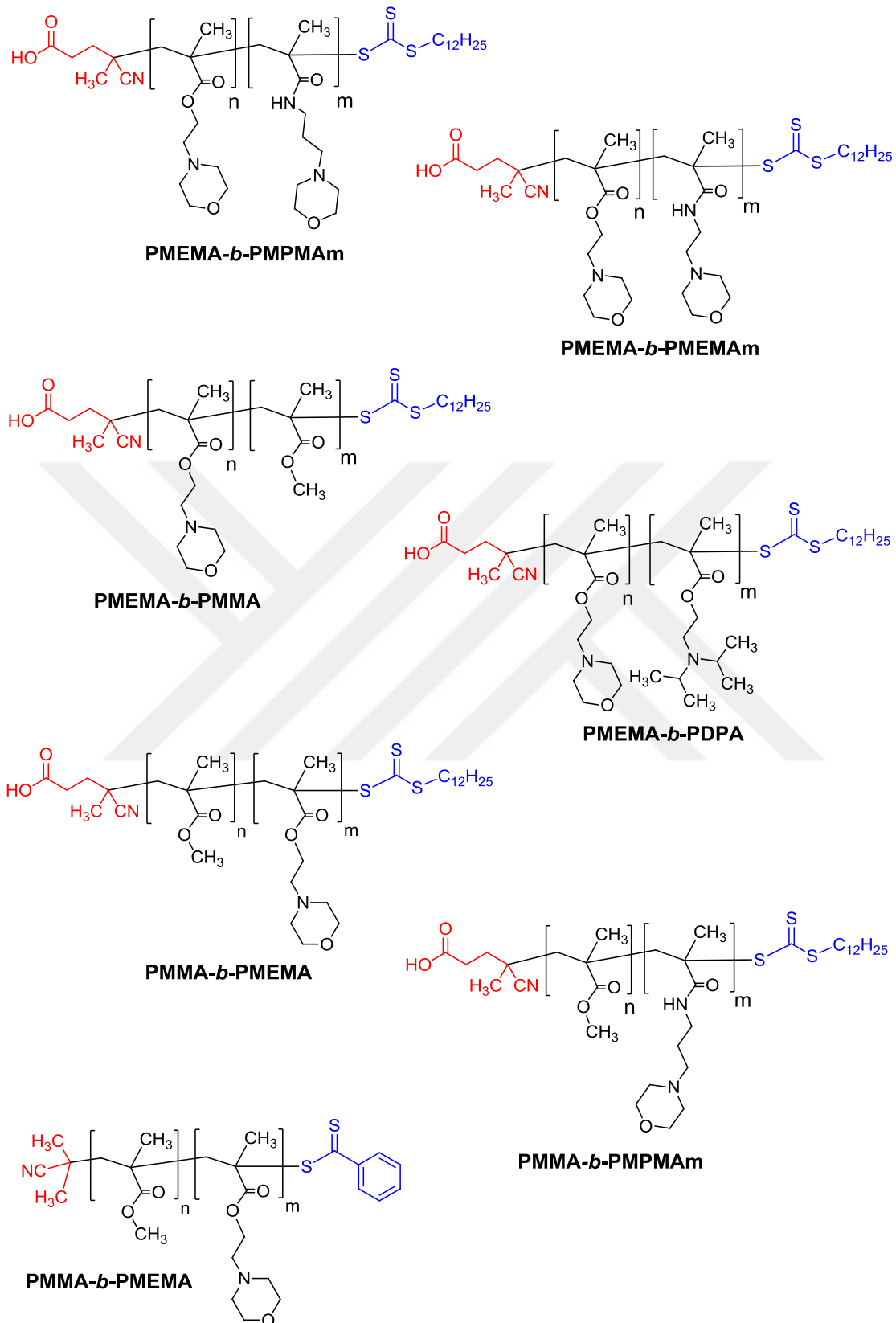
Çizelge 3.6. (Devam) ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin sentezinde kullanılan reaktifler ve reaksiyon şartları.

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Monomer	Başlatıcı (g)	CuBr (mg)	Bpy (mg)	Çözücü (mL)	Süre (saat) ve sıcaklık
(MG1) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PGMA _{0,54}	I. 4,5 mL MMA II. 4,0 mL GMA	0,2 g, EBIB	144	360	12, THF	23, 55 °C
(MG2) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PGMA _{0,60}	I. 4,5 mL MMA II. 6,0 mL GMA	0,2 g, EBIB	144	360	12, THF	23, 55 °C
(MG3) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PGMA _{0,53}	I. 4,5 mL MMA II. 6,0 mL GMA	0,2 g, EBIB	144	360	21, THF	21, 55 °C
(MG4) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PGMA _{0,64}	I. 4,5 mL MMA II. 8,0 mL GMA	0,2 g, EBIB	144	360	25, THF	22, 55 °C
(PGM1) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ - <i>b</i> -PMMA ₃₄	I. 2,4 mL GMA II. 1,9 mL MMA	3,0 g, GK64	80	720	4, THF	I.72, 50 °C II. 48, 50 °C
(PGM2) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	I. 4,0 mL GMA II. 8,0 mL MMA	5,15 g, GK64	143	360	40, THF	94, 50°C
(PGM3) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	I. 4,0 mL GMA II. 5,0 mL MMA	10,3 g, GK64	287	720	45, THF	70, 50°C
(PGM4) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	I. 8,2 mL GMA II. 6,4 mL MMA	10,3 g, GK64	287	720	45, THF	70, 50°C
(PGM5) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	I. 4,1 mL GMA II. 6,5 mL MMA	5,15 g, GK64	143	360	45, THF	70, 50°C

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

3.6.2. RAFT yöntemi ile blok kopolimerlerin sentezi

Ağız septum ile kapalı 100 mL'lik reaksiyon balonu içerisinde monomer çözücü içinde çözüldü ve kanola yardımı ile 15 dk azotlandı. Reaksiyon ortamına daha önce RAFT yöntemi ile sentezlenen polimerik zincir transfer ajanı ve AIBN (radikal başlatıcı) eklenerek 10 dakika azotlandı. Reaksiyon balonu 75 °C'ye getirilmiş yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatıldı. Elde edilen ürün uygun çözücüde çöktürüldü ve vakumda 1 gece kurutuldu. Tüm sentezlenen blok kopolimer ve reaksiyon şartları Çizelge 3.7'de verilmiştir. Tarafımızca sentezlenmesi planlanan tüm monomerlerin temel anlamda MEMA, MMA ve DPA içerikli en az üç farklı polimer türünde farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme derecesine sahip polimerler elde edilmiştir. Elde edilecek bu polimerlerle birçok pH, sıcaklık ve tuz duyarlı blok kopolimerler elde edilerek literatüre yeni polimerler kazandırılacaktır. Şimdiye kadar RAFT yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerler Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. RAFT yöntemi ile üretilen diblok kopolimerin kimyasal yapıları.

Çizelge 3.7. RAFT yöntemi ile sentezlenen blok kopolimer ve reaksiyon şartları.

Polimer kodu ve içeriği	Monomer	AIBN (mg)	RAFT ajanı	Çözücü (mL)	Süre (saat)	Verim (%)
(D23) PMEMA- <i>b</i> -PDPA	1,05 g DPA	6,0	1,0 g, D12 PMEMA ^{a)}	3,0 DMF	18	90
(D24) PMEMA- <i>b</i> -PMPMAm	1,60 g MPMAm	15,0	1,0 g, D12 PMEMA ^{a)}	12,0 Toluen	6	95
(D25) PMEMA- <i>b</i> -PMMA	0,36 g MMA	6,0	1,0 g, D12 PMEMA ^{a)}	3,0, DMF	18	90
(D26) PMMA- <i>b</i> -PMEMA	2,77 g MEMA	2,4	1,0 g, D18 PMMA ^{a)}	4,0/4,0 DMF/THF	18	85
(D27) PDPA- <i>b</i> -PMEMAm	1,25 g MEMAm	13,4	1,30 g, D21 PDPA ^{b)}	12,0 Toluen	5	x
(D28) PDEA- <i>b</i> -PMPMAm	1,33 g MPMAm	11,0	1,15 g, D22 PDEA ^{b)}	12,0 Toluen	5	x
(D29) PMMA- <i>b</i> -PMPMAm	2,15 g MPMAm	30,0	1,0 g, D18 PMMA ^{a)}	12,0 Toluen	5	95
(D30) PMMA- <i>b</i> -PMPMAm	2,14 g MPMAm	17,0	1,0 g, D19 PMMA ^{b)}	12,0 Toluen	5	x
(D31) PMMA- <i>b</i> -PMEMA	2,00 g MEMA	17,0	1,0 g, D19 PMMA ^{b)}	12,0 Toluen	8	90
(D32) PMMA- <i>b</i> -PMEMA	2,00 g MEMA	40,0	1,0 g, D18 PMMA ^{a)}	12,0 Toluen	7	95

(x) reaksiyonun olmadığını temsil eder. a) 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit; b) 2-siyano-2-propil benzoditiyonat RAFT ajanı kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyonların tamamı 75 °C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

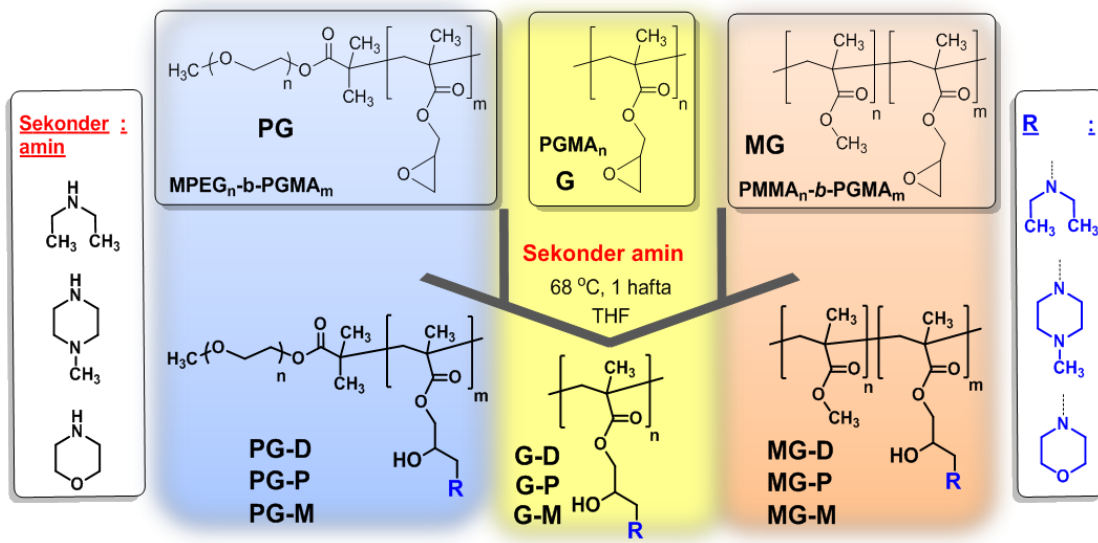
3.7. Modifiye PGMA İçerikli (Ko)polimerlerin Sentezi

Bölüm 2.2.1’de glisidil metakrilat (GMA) yapısında yer alan epoksi halkasının çok reaktif olduğu ve aminler ile (sekonder ve primer) kolayca reaksiyona girerek birçok monomer veya polimerlerin üretilebildiği ile ilgili geniş bilgi sunulmuştu. Bu bölümde, benzer metotlar ile sekonder ve primer amin kullanılarak modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir.

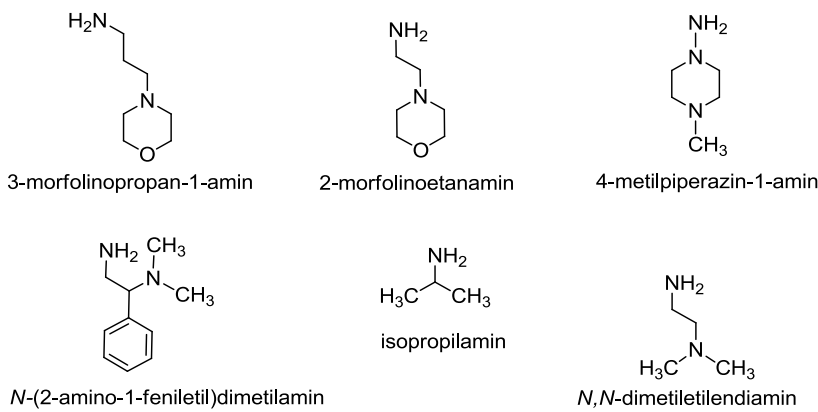
Elde edilen homopolimer, diblok ve triblok kopolimerlerin 2,0 gramı (Çizelge 3.8-3.10) 250 mL’lik altı yuvarlak reaksiyon balonu içerisinde 100 mL THF içerisinde çözüldü ve ortama sekonder amin’in (dietilamin, morfolin veya 1-metilpiperazin) aşırısı (15 mL) eklendi (bakınız Şekil 3.17). Reaksiyon 1 hafta boyunca reflüks yapılarak sürdürüldü.

Reaksiyonun % 100 dönüşümle tamamlanması önemli olduğu için reaksiyon süresi uzun tutuldu ve sekonder aminin aşırısı kullanılması tercih edildi. Reaksiyonun sonunda elde edilen polimerin çözücüsünün çoğu uçuruldu ve dietileterde 3 kez çöktürülerek polimer saflaştırıldı. Çözücü vakum altında 2 gece boyunca kurutularak uçuruldu (> % 98 verim). Çizelge 3.8-3.10'da GMA içerikli öncü polimerler ve modifiye edilen polimerlerin listesi verilmiştir. Elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin ^1H NMR spektrumlarından % dönüşümleri oranları belirlendi. GPC cihazı ile polimerlerin kromotogramları alınmıştır.

Ayrıca GMA bloğundaki epoksi halkaları ile primer aminlerin reaksiyon verdiği bilinmektedir (Shechter vd., 1956). Yukarıdaki modifikasyonlardaki deneysel şartlara benzer şekilde primer aminler kullanılarak da reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.18).



Şekil 3.17. PGMA içerikli homopolimer ve kopolimerlerin sekonder aminlerle modifiyesinin şematik gösterimi.



Şekil 3.18. PGMA modifiyesinde kullanılan primer aminler.

Çizelge 3.8. Morfolin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.

Modifiye sonrası (ko)polimer kodu ve içeriği	Öncü (ko)polimer kodu ve içeriği
G5-M PHMPMA ₆₅	G5^{b)} PGMA ₆₅
PG1-M MPEG _{113-b} -PHMPMA ₁₁₅	PG1^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA ₁₁₅
PG2-M MPEG _{113-b} -PHMPMA ₁₁₀	PG2^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA ₁₁₀
PG3-M MPEG _{45-b} -PHMPMA ₅₂	PG3^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₅₂
PG6-M MPEG _{45-b} -PHMPMA ₆₃	PG6^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₆₃
PG7-M MPEG _{45-b} -PHMPMA ₈₃	PG7^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₈₃
MG1-M PMMA _{0,46-b} -PHMPMA _{0,54}	MG1^{a)} PMMA _{0,46-b} -PGMA _{0,54}
MG2-M PMMA _{0,40-b} -PHMPMA _{0,60}	MG2^{a)} PMMA _{0,40-b} -PGMA _{0,60}
MG3-M PMMA _{0,47-b} -PHMPMA _{0,53}	MG3^{a)} PMMA _{0,47-b} -PGMA _{0,53}
MG4-M PMMA _{0,36-b} -PHMPMA _{0,64}	MG4^{a)} PMMA _{0,36-b} -PGMA _{0,64}
PGM2-M MPEG _{113-b} -PHMPMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆	PGM2^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆
PGM3-M MPEG _{113-b} -PHMPMA _{22-b} -PMMA ₄₇	PGM3^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{22-b} -PMMA ₄₇
PGM4-M MPEG _{113-b} -PHMPMA _{43-b} -PMMA ₅₃	PGM4^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{43-b} -PMMA ₅₃
PGM5-M MPEG _{113-b} -PHMPMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈	PGM5^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir

b) GPC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.9. Dietilamin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.

Modifiye sonrası (ko)polimer kodu ve içeriği	Öncü (ko)polimer kodu ve içeriği
G5-D PDEAHPMA ₆₅	G5^{b)} PGMA ₆₅
PG4-D MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₄₅	PG4^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₄₅
PG5-D MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₈₁	PG5^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₈₁
PG6-D MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₆₃	PG6^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₆₃
PG7-D MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₈₃	PG7^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₈₃
MG1-D PMMA _{0,46-b} -PDEAHPMA _{0,54}	MG1^{a)} PMMA _{0,46-b} -PGMA _{0,54}
MG2-D PMMA _{0,40-b} -PDEAHPMA _{0,60}	MG2^{a)} PMMA _{0,40-b} -PGMA _{0,60}
MG3-D PMMA _{0,47-b} -PDEAHPMA _{0,53}	MG3^{a)} PMMA _{0,47-b} -PGMA _{0,53}
MG4-D PMMA _{0,36-b} -PDEAHPMA _{0,64}	MG4^{a)} PMMA _{0,36-b} -PGMA _{0,64}
PGM2-D MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆	PGM2^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆
PGM3-D MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{22-b} -PMMA ₄₇	PGM3^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{22-b} -PMMA ₄₇
PGM4-D MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{43-b} -PMMA ₅₃	PGM4^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{43-b} -PMMA ₅₃
PGM5-D MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈	PGM5^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir

b) GPC ile belirlenmiştir.

Çizelge 3.10. 1-metil piperazin ile muamele edilen PGMA içerikli (ko)polimerler listesi.

Modifiye sonrası (ko)polimer kodu ve içeriği	Öncü (ko)polimer kodu ve içeriği
G1-P PHMPPMA ₃₉	G1^{b)} PGMA ₃₉
G2-P PHMPPMA ₅₇	G2^{b)} PGMA ₅₇
G3-P PHMPPMA ₉₈	G3^{b)} PGMA ₉₈
G4-P PHMPPMA ₁₄₈	G4^{b)} PGMA ₁₄₈
G5-P PHMPPMA ₆₅	G5^{b)} PGMA ₆₅
PG1-P MPEG _{113-b} -PHMPPMA ₁₁₅	PG1^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA ₁₁₅
PG6-P MPEG _{45-b} -PHMPPMA ₆₃	PG6^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₆₃
PG3-P MPEG _{45-b} -PHMPPMA ₅₂	PG3^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₅₂
PG7-P MPEG _{45-b} -PHMPPMA ₈₃	PG7^{a)} MPEG _{45-b} -PGMA ₈₃
MG1-P PMMA _{0,46-b} -PHMPPMA _{0,54}	MG1^{a)} PMMA _{0,46-b} -PGMA _{0,54}
MG2-P PMMA _{0,40-b} -PHMPPMA _{0,60}	MG2^{a)} PMMA _{0,40-b} -PGMA _{0,60}
MG3-P PMMA _{0,47-b} -PHMPPMA _{0,53}	MG3^{a)} PMMA _{0,47-b} -PGMA _{0,53}
MG4-P PMMA _{0,36-b} -PHMPPMA _{0,64}	MG4^{a)} PMMA _{0,36-b} -PGMA _{0,64}
PGM2-P MPEG _{113-b} -PHMPPMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆	PGM2^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆
PGM3-P MPEG _{113-b} -PHMPPMA _{22-b} -PMMA ₄₇	PGM3^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{22-b} -PMMA ₄₇
PGM4-P MPEG _{113-b} -PHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃	PGM4^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{43-b} -PMMA ₅₃
PGM5-P MPEG _{113-b} -PHMPPMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈	PGM5^{a)} MPEG _{113-b} -PGMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir

b) GPC ile belirlenmiştir.

3.8 PHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Modifikasyonu

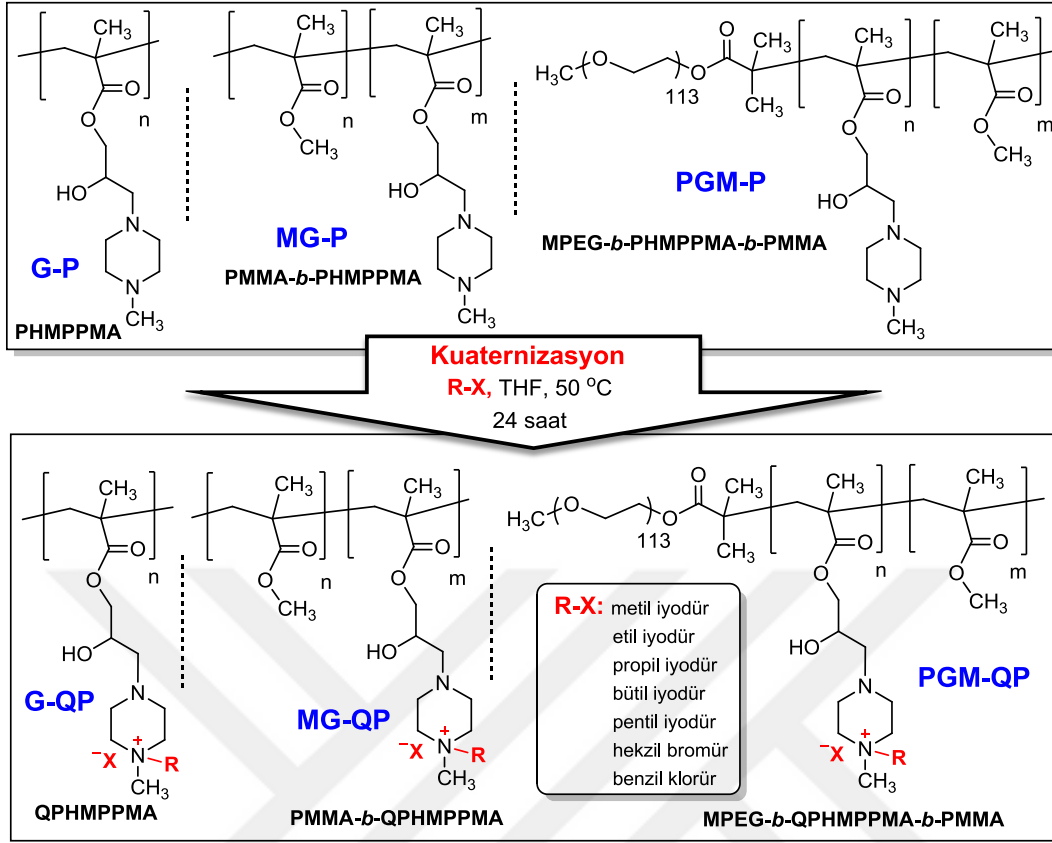
Metil piperazin grubunun, farklı alkil halojenürler ile kolayca kuaternize olduğu bilinmektedir (Deen ve Gan, 2009). Bu bilgi doğrultusunda sentezlenen PHMPPMA homopolimerleri ve $PMMA_{0,47}$ -*b*-PHMPPMA_{0,53} (MG3-P) diblok ve $MPEG_{113}$ -*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimerlerinin kuaternize edilmesi düşünülmüştür. Farklı uzunlukta alkil (metil-, etil-, propil-, bütil-, pentil- ve heksil-) ve aril (benzil klorür) halojenür ile kuaternize edilmiştir.

Ayrıca PHMPPMA homopolimerleri 1,3-propan sulton ile reaksiyona sokularak sülfobetain yapıları elde edilmiştir. Üretilen kuaternize ve betainize polimerlerin sulu çözeltideki davranışları incelenmiştir.

3.8.1. PHMPPMA homopolimerlerinin kuaternizasyonu

Farklı molekül ağırlığına sahip PGMA homopolimerleri, 1-metil piperazin ile modifiye edilmesiyle PHMPPMA homopolimerleri ($9450-35900 \text{ g mol}^{-1}$) elde edildi (Bölüm 3.7). Elde edilen bu polimerler metil iyodür (1Q), etil iyodür (2Q), propil iyodür (3Q), bütil iyodür (4Q), pentil iyodür (5Q), heksil bromür (6Q) ve benzil klorür (BzQ) gibi alkil ve aril halojenürler ile kuaternize edilmiştir. Kuaternizasyon reaksiyonu sterik engelin az olduğu azot atomu üzerinden gerçekleşmiştir (Şekil 3.19).

PHMPPMA homopolimeri (2,0-3,0 g) ve halojenür bileşik (molce 1,1 katı) THF çözücüsünde (50,0 mL) çözüldü. Geri soğutucu altında reaksiyon 1 hafta süresince sürdürüldü. Oluşan kuaternize polimerler yavaş yavaş reaksiyon süresi ilerledikçe çöktüğü gözlemlendi. ^1H NMR spektroskopisi ile % kuaternizasyon oranları belirlenmiştir.



Şekil 3.19. QPHMPPMA içerikli (ko)polimerler sentezi

3.8.2. PHMPPMA içerikli blok kopolimerlerin seçimli kuaternizasyonu

Aynı homopolimerlerde olduğu gibi $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,53}$ (MG3-P) diblok ve $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4-P) triblok kopolimerlerinin kuaternizasyonu farklı halojenürler kullanılarak (propil iyodür, bütül iyodür, pentil iyodür ve benzil klorür) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.19). Yukarıdaki gibi polimerdeki metil piperazin molünün 1,1 katı halojenür eklenmiştir. Reaksiyon sonunda bir bloğu kuaterner yapıya sahip olan $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-QPHMPPMA}_{0,53}$ (MG3-QP) diblok ve $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-QPHMPPMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4-QP) triblok kopolimerleri elde edilmiştir. ^1H NMR spektroskopisi ile % kuaternizasyon oranları belirlenmiştir.

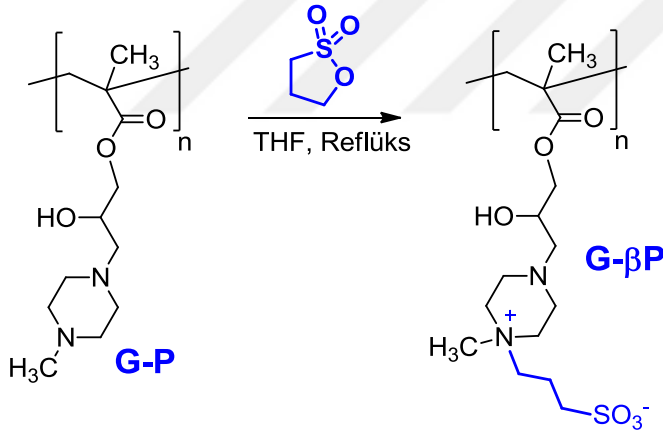
3.8.3. PHMPPMA homopolimerlerinin betainizasyonu

DMA gibi sterik engelin az olduğu azot atomlarının 1,3-propan sulton ile reaksiyona girdiği bilinmektedir. HMPPMA bloğunda yer alan metil piperazin

gruplarındaki metilin bağlı olduğu uç gruptaki azot atomu bu türde reaksiyonlara girebilmektedir.

PHMPPMA homopolimeri (2,5 g, 10,3 mmol) ve 1,3-propansulton (11,4 mmol) 100 mL THF içinde çözüldü ve 24 saat reflüks yapıldı. Reaksiyon ortamında sülfobetain yapılarının oluşması ile polimerin çöktüğü gözlemlendi (Şekil 3.20). Elde edilen ürün iki kez dietileterde çöktürüldü ve 2 gece vakumda kurutuldu. ^1H NMR spektroskopisi ile % betainizasyon oranı belirlenmiştir.

Ayrıca PHMPPMA (2,5 g, G2-P) homopolimerinin %20, 40, 60, 80 ve 100 betainizasyon derecelerine sahip polimerlerinin de elde edilmesi amacı ile beş ayrı deney kurularak sırasıyla 0,26 g (%20), 0,51 g (%40), 0,77 g (% 60), 1,03 g (% 80) ve 1,29 g (% 100) 1,3-PS eklenerek 1 gün boyunca reflüks yapıldı. Ürünler benzer şekilde ürünler saflaştırıldı ve karakterize edildi.



Şekil 3.20. β PHMPPMA homopolimerler sentezi

3.9. MPEG-*b*-PGMA ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA İçerikli Blok Kopolimerlerin Miselleri ve Uygulamaları

Sentezlenen MPEG₄₅-*b*-PGMA_n (PG6 ve PG9) diblok ve MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ (PGM1) triblok kopolimerlerinin sulu ortamda misel çözeltileri hazırlanmış ve etilendiamin (EDA) ve 2-aminoetantiyol (AET) çapraz bağlayıcı ajanları ortama ilave edilerek çapraz bağlı miselleri elde edilmiştir. Elde edilen CCL ve ILCL miselleri Pt ve Au nanopartiküllerlerinin hazırlanmasında nanoreaktör olarak kullanılmışlardır. Elde edilen Pt

ve Au CLM dispersiyonlarının *p*-nitrofenol'ün (*p*-NP) *p*-aminofenol'e (*p*-AP) indirgenmesinde katalitik etkinlikleri incelenmiştir.

3.9.1. Misellerin hazırlanması

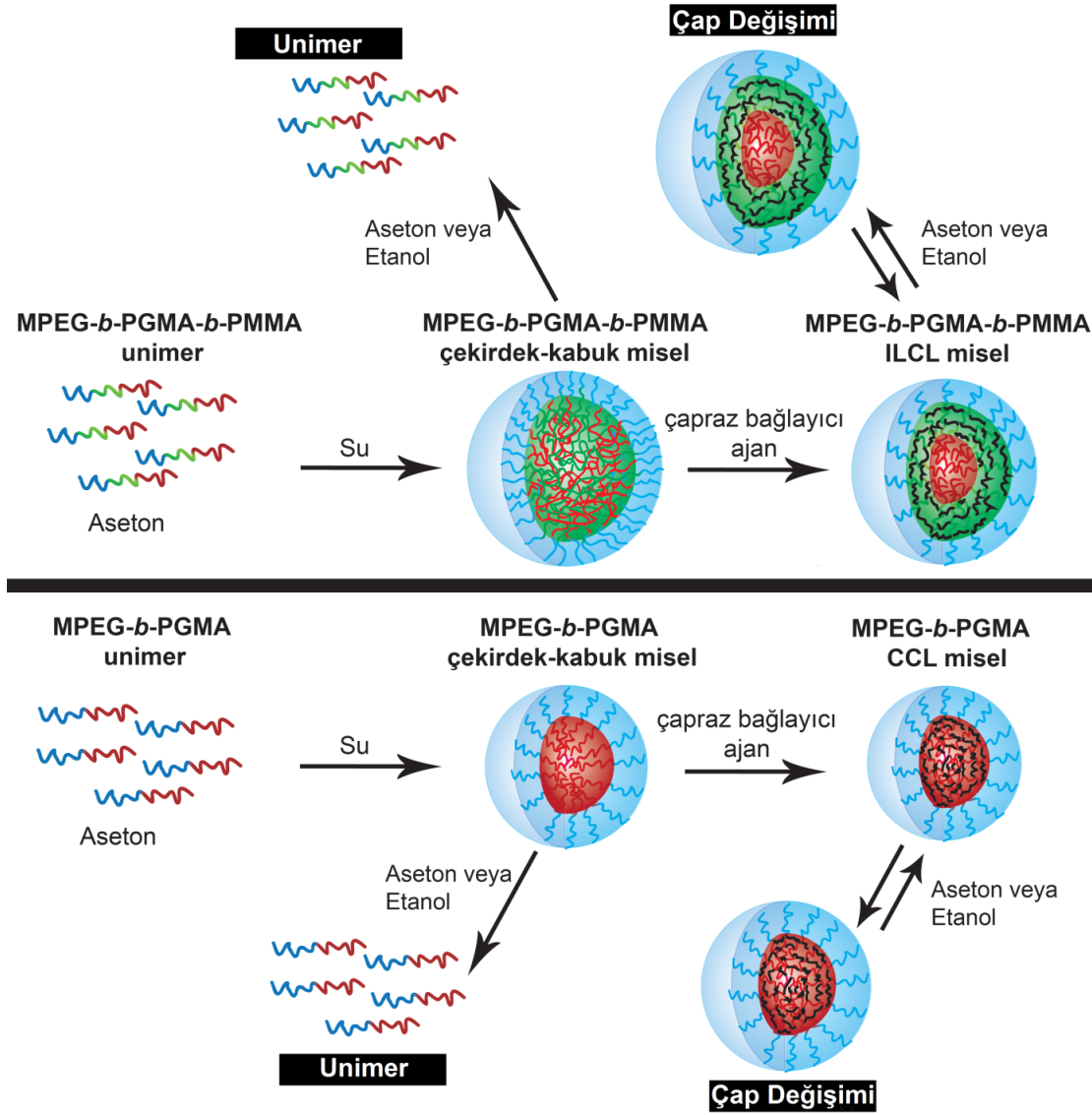
MPEG₄₅-*b*-PGMA_n diblok kopolimeri, hidrofobik GMA bloğu ve hidrofilik PEG bloklarından oluşan amfifilik karakterli polimerdir. Sulu ortamda elde edilen miselin çekirdeğini hidrofobik özellikte olan GMA çeperini ise hidrofilik PEG bloğu oluşturmuştur. MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ triblok kopolimerlerinde ise PGMA ve PMMA suda çözünmeyen bloklar olması nedeniyle çekirdeği oluşturacaklardır (Şekil 3.21). Polimer direk olarak suda çözünmediği için ilk olarak asetonda çözülmüş ardından ortama su eklenerek miseller elde edilmiştir. Çözeltinin spesifik mavimsi renge bürünmesi misel oluşumunu gösteren önemli bir belirtidir. DLS çalışmaları ile misel çapı ve misel oluşumu incelenmiştir.

1,0 mL aseton içinde MPEG₄₅-*b*-PGMA₆₃ (0,05 g, PG6) diblok kopolimeri çözülerek 50,0 g L⁻¹ çözelti hazırlandı. Yaklaşık 10 dakika sonra 1000 rpm hızında karıştırılan polimer çözeltisine 9,0 mL su yavaşça eklendi (2,0 mL dk⁻¹). Aseton/su (9/1) karışımında 5,0 g L⁻¹ lik misel çözeltisi hazırlanmıştır. Bu misel çözeltisi, 1CCL-EDA çapraz bağlı misellerin üretilmesinde kullanıldı.

10 mL aseton içinde MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ (1,0 g, PG9) diblok kopolimeri çözülerek 100,0 g L⁻¹ lik çözelti hazırlandı. Yaklaşık 10 dakika sonra 1000 rpm hızında karıştırılan polimer çözeltisine 90 mL su yavaşça (2,0 mL dk⁻¹) eklendi. Aseton/su (9/1) karışımında 10,0 g L⁻¹ lik misel çözeltisi hazırlanmış oldu. Bu misel çözeltisi, 2CCL-AET çapraz bağlı misellerin üretilmesinde kullanılmıştır.

GMA ve MMA bloklarının hidrofobik karakteri nedeniyle sudaki çözünürlüğünün azalmasından dolayı daha fazla aseton kullanılmıştır. 30 mL aseton içinde MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ (1,0 g, PGM1) triblok kopolimeri çözülerek 33,3 g L⁻¹ lik çözelti hazırlandı. Yaklaşık 10 dakika sonra 1000 rpm hızında karıştırılan polimer çözeltisine 70 mL su yavaşça eklendi (2 mL dk⁻¹). Aseton/su (7/3) karışımında 10,0 g L⁻¹ lik misel çözeltisi hazırlanmıştır. Bu misel çözeltisi, 1LCL-AET çapraz bağlı misellerin

ürettilmesinde kullanıldı. Şekil 3.21’de CCL ve ILCL misellerinin oluşumuna ait şematik gösterim verilmiştir.



Şekil 3.21. MPEG₄₅-b-PGMA_n diblok kopolimerinden elde edilen CCL miselleri ve MPEG₁₁₃-b-PGMA₄₆-b-PMMA₃₄ triblok kopolimerinden elde edilen ILCL misellerinin hazırlanmasına ait şematik gösterim (25 °C).

3.9.2. CCL ve ILCL misellerin hazırlanması

Farklı blok kopolimerlerle hazırlanan küresel misel çözeltilerine etilendiamin (EDA) ve 2-aminoetantiyol (AET) gibi bifonksiyonel nükleofiller eklenerek CCL ve ILCL türünde çapraz bağlı miseller (CLM) üretilmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu bifonksiyonel nükleofiller ile PGMA'nın fonksiyonel epoksi grupları arasında

gerçekleşmiştir. GMA ve bifonksiyonel gruplar arasında gerçekleşebilecek reaksiyonlar Bölüm 4.5.2’de verilmiştir.

Reaksiyonlar 24 saat boyunca 25 °C sıcaklığında sürdürüldü. Reaksiyonlarda eklenen çapraz bağlayıcılar ve miktarları Çizelge 3.11’de verilmiştir. Polimerlerdeki GMA birimlerinin molce 1,0-1,5 katı nükleofil konulmuştur. AB tipi MPEG₄₅-*b*-GMA_n diblok kopolimerlerden CCL miseller ve ABC tipi MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ triblok kopolimerinden ILCL miseler elde edilmiştir. Çapraz bağlanmanın gerçekleştiği GMA ve PEG bloğunu kolayca çözebilen (aseton, MeOH, EtOH ve THF) organik çözücülerdeki DLS ölçümleri ile anlaşılmıştır. Çapraz bağlanma sonrasında farklı çözücülerle (14000 g mol⁻¹’lük diyaliz membran) diyaliz edilmiş ve DLS ile çap değişimleri incelenmiştir.

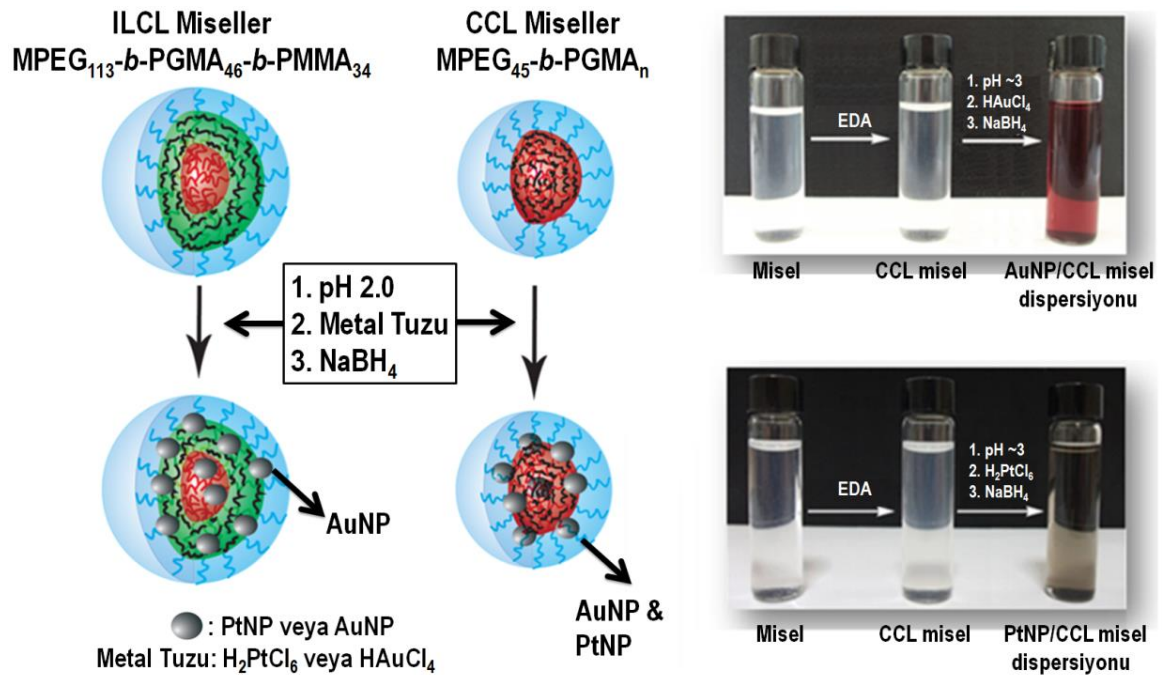
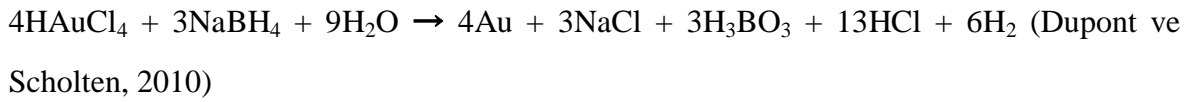
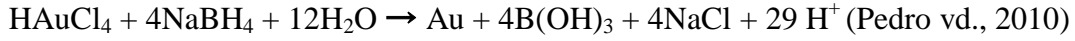
Çizelge 3.11. CCL ve ILCL misellerin hazırlanmasında kullanılan polimerler ve bifonksiyonel nükleofiller (10,0 mL misel çözeltisi).

CLM kodu	Polimer kodu	Konst. (g L ⁻¹)	[bağlayıcı]/[GMA] molar oranı	EDA (mmol)	AET (mmol)
1CCL-AET	PG9	10	1,0	-	0,50
2CCL-EDA	PG6	5	1,0	0,25	-
ILCL-AET	PGM1	10	1,0	-	0,31

3.9.3. AuNP/CML ve PtNP/CML dispersiyonlarının hazırlanması

Platin (Pt) ve altın (Au) nanopartikül sentezleri hazırlanan CCL ve ILCL misel çözeltilerine metal tuzlarının eklenmesi ve ardından indirgeyici ajan kullanılarak metal öncü tuzların indirgenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Altın metal öncüsü olarak HAuCl₄. 3H₂O ve Pt metal öncüsü olarak H₂PtCl₆. 6H₂O tuzları kullanılmıştır. Sentezlerde Çizelge 3.12’de verilen miktarlarda metal tuzu ve indirgeyici ajanlar kullanıldı. HCl ile pH ~3’e ayarlanan çapraz bağlı misel çözeltilerine metal öncüsü tuz eklenip 12 saat karıştırmadan sonra ultrasonik banyoda taze hazırlanan NaBH₄ çözeltisinin eklendi ve 3-4 saat boyunca 25 °C’de sürdürülerek metal dispersiyonları hazırlandı. Bu metal tuzları ile NaBH₄ arasında gerçekleşen farklı çalışmalarda önerilen reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Ortama eklenen indirgeyici ajan ile PtNP dispersiyonlarında sarı renkten siyah renge dönüş gerçekleşirken, Au dispersiyonlarında ise sarı renkten kırmızı-pembe renge hızlı dönüşler

gerçekleşmiştir. Bu değişimler reaksiyonun başarı ile gerçekleştiğinin önemli bir göstergesidir. Dispersiyonların safsızlıkları distile su ile diyaliz (2000 g mol⁻¹'lik diyaliz membran) yapılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen bu dispersiyonlardaki nanometaller UV-Vis spektroskopisi ve TEM görüntüleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen Au ve PtNP'lerin prosedürü ve dispersiyonların dijital fotoğrafları Şekil 3.22'de gösterilmiştir.



Şekil 3.22. MPEG-*b*-PGMA CCL miseller kullanılarak sentezlenen Au ve Pt nanopartikül dispersiyonları ve reaksiyon adımlarının dijital görüntüleri.

Çizelge 3.12. CCL ve ILCL miseller kullanılarak Pt ve Au nanopartikül dispersiyonlarının sentezinde kullanılan kimyasallar (10 mL misel çözeltisi).

Dispersiyon kodu	Polimer konst. (g L ⁻¹)	[GMA]/[Tuzu] mol oranı	Metal Tuzu (mol)	NaBH ₄ (mol)
Au/1CCL-AET	10	4/1	1,25 x 10 ⁻⁴	1,00 x 10 ⁻³
Au/ILCL-AET	10	4/1	7,80 x 10 ⁻⁵	6,10 x 10 ⁻⁴
Au1/2CCL-EDA	2,5	4/1	3,55 x 10 ⁻⁵	2,83 x 10 ⁻⁴
Au2/2CCL-EDA	2,5	8/1	1,78 x 10 ⁻⁵	1,42 x 10 ⁻⁴
Pt1/2CCL-EDA	2,5	4/1	3,55 x 10 ⁻⁵	2,83 x 10 ⁻⁴
Pt2/2CCL-EDA	2,5	8/1	1,78 x 10 ⁻⁵	1,42 x 10 ⁻⁴

3.9.4. AuNP/CLM ve PtNP/CLM dispersiyonlarının katalitik etkinlikleri

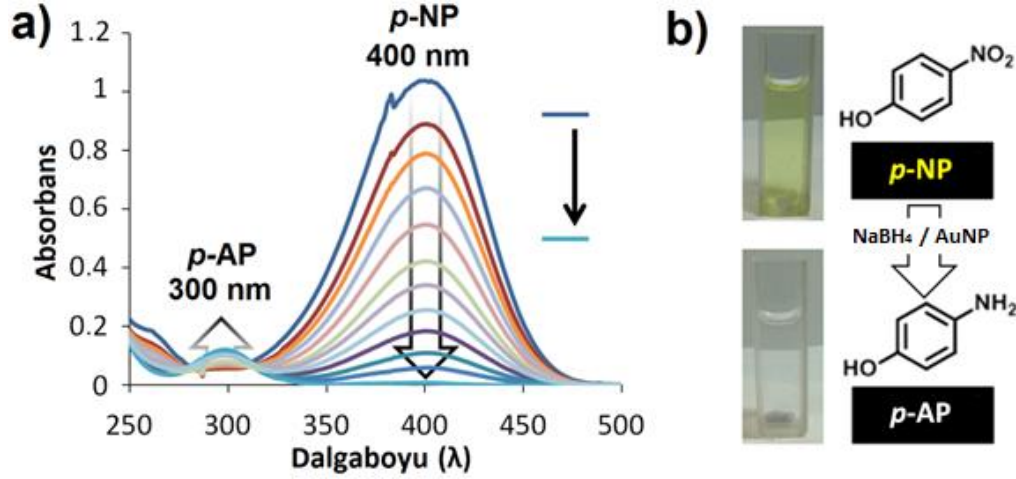
CCL misel bünyesinde sentezlenip stabilize edilen AuNP ve PtNP'lerinin katalitik etkinliği çok bilinen *p*-NP'nin *p*-AP'ye indirgenmesi model reaksiyonunda kullanıldı (Herves vd., 2012; Aditya vd., 2015). Metalik nanopartiküller ile *p*-NP'nin katalitik olarak indirgenmesinin mekanistik modeli (Langmuir-Hinshelwood) daha evvel çalışılmıştır (Herves vd., 2012). Bu reaksiyon çok hızlı ve yalancı birinci dereceden kinetik izlemektedir (3.1) (Aditya vd., 2015).

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (3.1)$$

Burada, A; t anındaki reaktantın konsantrasyonuna bağlı olan absorbansdır, A₀; reaktantın başlangıç konsantrasyonundaki absorbansdır ve k; yalancı birinci dereceden hız sabitidir. Ln(A/A₀)'a karşı zaman grafiğinin eğimi hız sabiti değerini (-k) verir (Murugadoss ve Chattopadhyay, 2008).

Oda sıcaklığında kuartz UV küveti içerisinde taze hazırlanan NaBH₄ (0,1 M), CCL misel-metal dispersiyonu ve su karıştırıldı. Daha sonra bu ortama *p*-NP (1,15 mM) ortama eklenerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi 250-550 nm aralığında UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile takip edilmiştir (Şekil 3.23). Yaklaşık 400 nm dalga boyundaki *p*-NP'ün absorpsiyon piki indirgenme ile azalıp *p*-AP'e ait 300 nm'de yeni absorpsiyon piki oluşmaktadır. Reaksiyon sonunda 400 nm absorpsiyon piki tamamen yok olacaktır. Reaksiyonun ilerleyişi *p*-NP'nin sarı çözelti renginin yok olarak *p*-AP'nin şeffaf

rengine dönüşmesiyle rahatlıkla anlaşılmaktadır (Şekil 3.23). Elde edilen değerler Bölüm 4.5.4’de verilmiştir.



Şekil 3.23. a) *p*-NP’ün indirgenmesinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu ve b) AuNP/CLM dispersiyonu varlığında NaBH₄ ile *p*-NP’nin (sarı) *p*-AP’ye (renksiz) indirgenmesi.

3.10. DEAHPMA, HMPMA ve HMPPMA İçerikli Diblok ve Triblok Kopolimerlerin Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

Elde edilen blok kopolimerlerin çözelti davranışlarına geçilmeden evvel polimerlerin pK_a değerlerinin belirlenmesi, sıcaklık, tuz ve pH gibi değişenlerle ne türde çözelti davranışlarını gösterdiği araştırılacaktır. Bunun için öncelikle polimerlerin 10,0, 5,0, 2,5 ve 1,0 g L⁻¹ şeklinde polimer çözeltileri hazırlandı. PGMA₆₅’nın (G5, 9200 g mol⁻¹) modifiye edilmesi ile Poli[3-(diethylamino)-2-hidroksi propil metakrilat] (PDEAHPMA, G5-D), PHMPMA (G5-M) ve PHMPPMA (G5-P) homopolimerleri elde edilmiştir. PDEAHPMA asidik pH’larda çözünebilirken, PHMPMA (G5-M) ve PHMPPMA (G5-P) asidik ve bazik tüm pH’larda çözünebilmektedir. Literatürde benzer polimerlerin pH, sıcaklık ve tuza karşı davranış gösterdikleri bilindiği için bu polimerlerinde benzer davranışlar sergileyeceği düşünüldü ve sulu ortamdaki çözelti davranışları incelendi. Bu polimerlerin farklı konsantrasyonlardaki (10, 5,0, 2,5 ve 1,0 g L⁻¹) 100 mL’lik çözeltileri hazırlandı ve değişen pH, Na₂SO₄ (0,25-0,75 M) ve sıcaklıklardaki çözelti davranışları belirlendi.

Farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme dereceli diblok ve triblok kopolimerin (Çizelge 3.13) sulu çözelti davranışları incelenmiştir. PEG içerikli çift hidrofilik diblok

kopolimerler ve MMA içerikli amfifilik diblok kopolimerler sentezlenmiştir. Ayrıca PEG ve MMA içerikli triblok kopolimerlerin ele alınacaktır. Bu polimerlerin sulu ortamdaki çözelti davranışları incelenecektir. Mevcut çalışmalar farklı başlıklar altında ele alınacaktır.

Çizelge 3.13. GMA içerikli (ko)polimerlerin sekonder aminlerle muamelesi ile elde edilen polimer yapıları.

Homopolimerler	PEG içerikli blok kopolimerler
PHMPMA _n	MPEG _n - <i>b</i> -PHMPMA _m
PDEAHPMA _n	MPEG _n - <i>b</i> -PDEAHPMA _m
PHMPPMA _n	MPEG _n - <i>b</i> -PHMPPMA _m
MMA içerikli blok kopolimerler	PEG ve MMA içerikli triblok kopolimerler
PMMA _n - <i>b</i> -PHMPMA _m	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA _n - <i>b</i> -PMMA _m
PMMA _n - <i>b</i> -PDEAHPMA _m	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA _n - <i>b</i> -PMMA _m
PMMA _n - <i>b</i> -PHMPPMA _m	MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA _n - <i>b</i> -PMMA _m

3.10.1. MPEG-*b*-PHMPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA diblok kopolimeri

Farklı uzunlukta PEG (2000 ve 5000 g mol⁻¹) bloğu ve içeren MPEG_n-*b*-PHMPMA_m ve MPEG_n-*b*-PHMPPMA_m türü çift hidrofilik diblok kopolimerler suda doğrudan çözünbilmesiyle farklı derişimlerde 100 mL'lik çözeltiler hazırlandı (10,0 5,0, 2,5 ve 1,0 g L⁻¹). Bu yüzden hazırlanan sulu polimer çözeltilerinin misellerinin elde edilmesi için değişen pH, Na₂SO₄ (0,25-0,75 M) ve sıcaklıklardaki (25-75 °C) çözelti davranışları incelendi. DLS çalışmaları ile elde edilen misel-agregat davranışları tartışma kısmında verilmiştir.

3.10.2. MPEG-*b*-PDEAHPMA diblok kopolimerleri ve çapraz bağlı misel sentezi

3.10.2.1. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA_n misellerinin hazırlanması

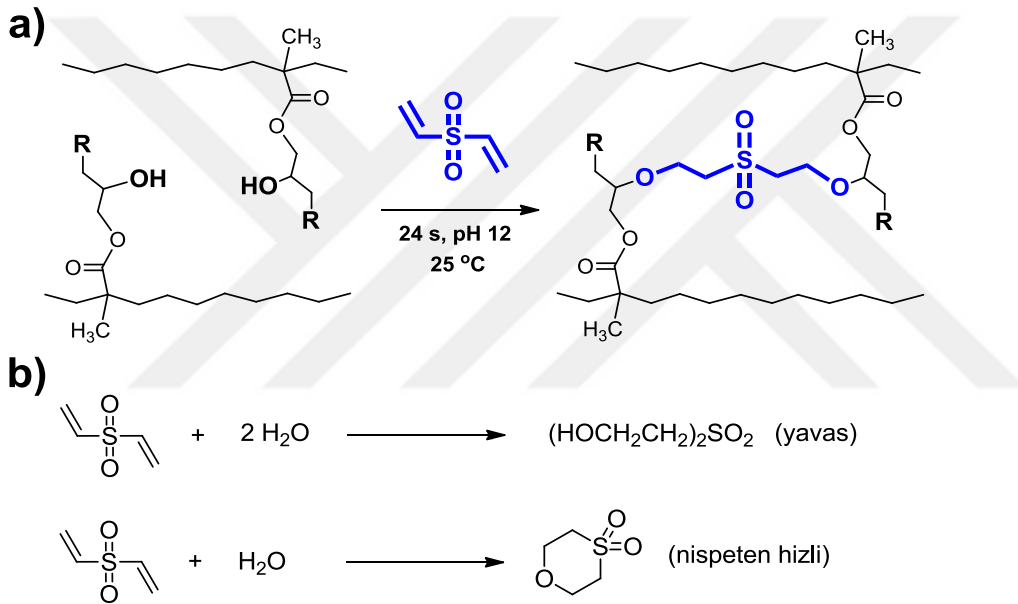
Farklı molekül ağırlıklı PDEAHPMA içerikli, MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA_n diblok kopolimeri, pH değeri 2,0'e ayarlanan seyreltik HCl çözeltisinde moleküler olarak çözülerek farklı konsantrasyonlarda (3,0 ve 10,0 g L⁻¹) çözeltileri hazırlandı. Misel oluşumu pH'ın 1,0 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH 12,0'ye ayarlanması ile sağlandı. Misel oluşumu ile çözelti rengi hafif mavimsi renk alması ile anlaşıldı. Misel çözeltisi 1200 rpm'de 12 saat karıştırıldı. Misel oluşumu DLS, yüzey gerilimi ve ¹H NMR spektroskopisi ile belirlendi. Misel oluşumu şematik olarak Şekil 3.25'de gösterilmiştir.

MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ kopolimerinin sulu çözeltisi (5,0 g L⁻¹, 20 mL) 0,01 M NaOH çözeltisi ile titre edilerek blok kopolimerin pK_a değeri belirlendi. Polimerin 25 °C'deki sulu çözeltisindeki CMC ve CMpH değerleri yüzey gerilim değerleri ile belirlendi. CMpH belirlenirken R_h ve μ_2/Γ^2 değerleri DLS ile eş zamanlı olarak belirlendi. CMC değeri pH 9,0'daki 5,0 g L⁻¹'lik polimer çözeltisi kullanılarak belirlendi. pH ayarlamalarında 0,01-1,0 M NaOH ve 0,01-1,0 M HCl çözeltileri kullanıldı.

3.10.2.2. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimer misellerinin çapraz bağlanması

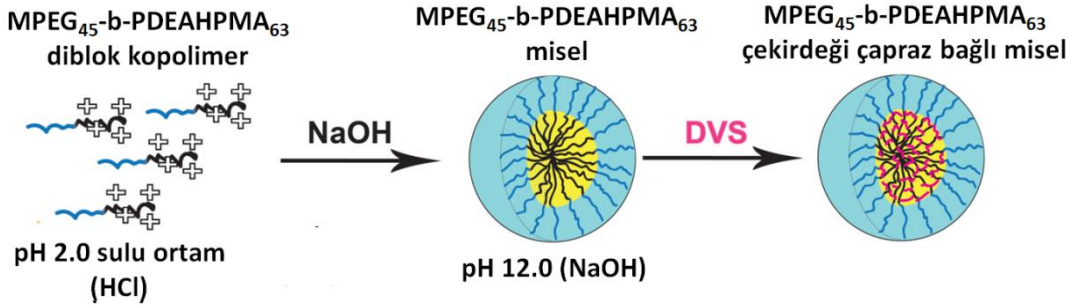
MPEG₄₅-*b*-PGMA₆₃ blok kopolimerinin dietilamin ile muamelesi sonucunda MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ blok kopolimerinin sentezi Bölüm 3.7 detaylı şekilde ele alınmıştır. Bu blok kopolimer nötral ve bazik pH'lardaki sulu çözeltilerinde amfifilik karaktere sahip iken tersiyer amin grubu sayesinde çift hidrofilik karaktere de sahiptir. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimeri dietilamin ve hidroksil gruplarına sahip özel bir yapıya sahiptir. Yapıda bulunan dietilamin grubu pH'a duyarlılık sağlarken, hidroksil grupları üzerinden çapraz bağlanma gerçekleşebilmektedir. Bu yaklaşım ile hem pH'a duyarlı hem de çapraz bağlanmanın gerçekleştiği polimer grubu elde edilmiş oldu. Üstelik GMA modifiye edilmesi ile elde edilebilecek birçok polimerin olması da yapılan bu çalışmaya değer katmaktadır.

Çekirdeğin çapraz bağlanması ılımlı şartlar altında (oda sıcaklığı ve bazik ortam) önceden yapılan çalışmalarda gibi DVS ajanı kullanılarak gerçekleştirildi (Liu vd., 2002a; Li vd., 2006; Pilon vd., 2006; Schmidt vd., 2009; Mocanu vd., 2015). Çapraz bağlanma reaksiyonu pH 12,0'deki misel çözeltisine DVS eklendikten sonra 500 rpm hızında 24 saat süresince karıştırma ile gerçekleştirildi. Reaksiyon başladığında ortamda alınan numunelerin DLS sonuçları kontrol edilerek gerekli süre belirlenmiştir. Şekil 3.24'de DVS ve hidroksil grupları arasında gerçekleşen reaksiyon ve yan reaksiyonlar verilmiştir. Çapraz bağlanmaların başarılı olması için reaksiyon süresi ve DVS miktarını artırılmıştır. Polimer konsantrasyonları ve eklenen DVS miktarları sonuçlar kısmında verilmiştir.



Şekil 3.24. a) Hidroksil grupları üzerinden DVS ile çapraz bağlanma reaksiyonunun şematik gösterim, b) Nötral ve alkali ortamdaki DVS'nin sulu ortamdaki bozunma ürünleri.

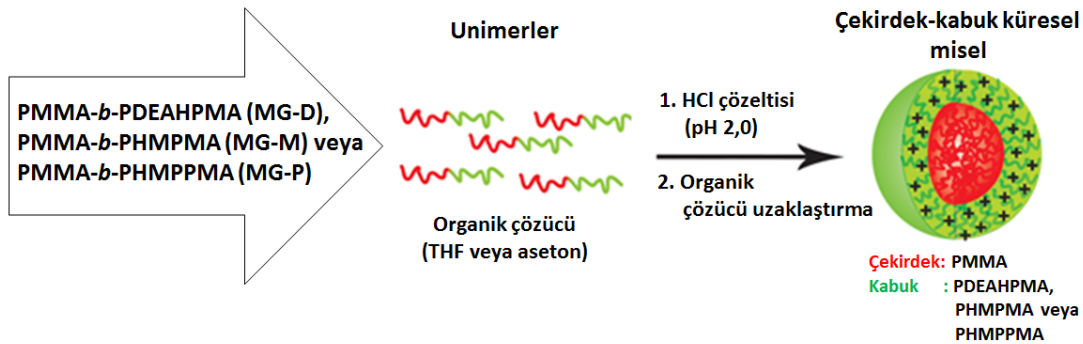
Çapraz bağlanmanın başarısı pH 2,0'deki sulu ortamda misellerin varlığını korumasıyla anlaşıldı. Çapraz bağlanma sonrasında safsızlıklar diyaliz yöntemi ile giderildi (14000 g mol⁻¹ geçiren diyaliz membranı). Elde edilen CCL miseller DLS ölçümleri ve TEM görüntüleri ile karakterize edildi. Ek olarak pH değişimi ile meydana gelen şişme-büzülme davranışları DLS çalışmaları ile incelendi. CCL misellerin hazırlanmasını şematik gösterimi Şekil 3.25'da verilmiştir.



Şekil 3.25. MPEG₄₅-b-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimerinden elde edilen CCL misellerin şematik gösterimi.

3.10.3. PMMA-*b*-PHMPPMA, PMMA-*b*-PDEAHPMA ve PMMA-*b*-PHMPMA diblok kopolimerler

Farklı molekül ağırlığında ve moleküler ağırlık dağılımına sahip PMMA_n-b-PHMPPMA_m (MG-P), PMMA_n-b-PDEAHPMA_m (MG-D) ve PMMA_n-b-PHMPMA_m (MG-M) içerikli amfifilik diblok kopolimerin 0,5 gramı 2,0 mL organik çözücünde çözüldü ve üzerine pH 2,0'deki 50 mL HCl çözeltisi ortama yavaş yavaş eklendi ve miseller elde edildi. PHMPPMA içerikli olan polimerler THF içinde, PDEAHPMA ve PHMPMA içerikli olanlar ise aseton içinde çözüldü. Daha sonra ortamdaki organik çözücü vakumda uçuruldu ve son çözelti hacmi distile su ile 50 mL'e getirildi. Sonuçta 10,0 g L⁻¹lik sulu polimer çözeltisi içerisinde miseller hazırlanmış oldu. Misel oluşumu ile çözelti rengi hafif mavimsi renk alması ile anlaşıldı. Misel çözeltisi 1200 rpm'de 12 saat karıştırıldı. Ayrıca su ile seyreltme ile 5,0 g L⁻¹lik sulu çözeltileri ve aseton uçurulmadan 3,0 ve 1,0 g L⁻¹lik aseton/su karışım çözeltileri elde edildi. Elde edilen çözeltilerin çözelti davranışları DLS ve ¹H NMR spektroskopisi ile incelendi. Misel oluşumu şematik olarak Şekil 3.26'da gösterilmiştir.

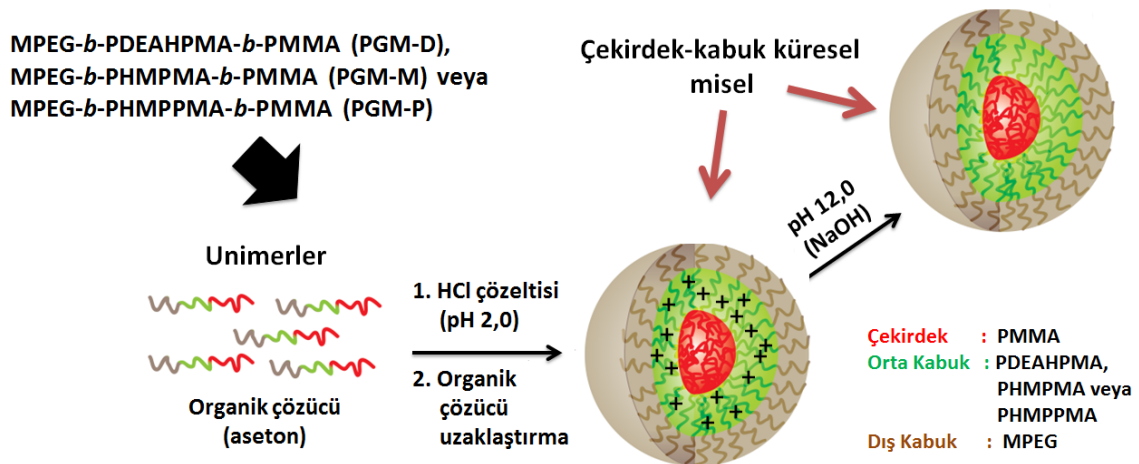


Şekil 3.26. PMMA-*b*-PDEAHPMA, PMMA-*b*-PHMPMA ve PMMA-*b*-PHMPPMA blok kopolimerlerinden elde edilen misellerin şematik gösterimi.

3.10.4. MPEG-*b*-PHMPPMA-*b*-PMMA, MPEG-*b*-PDEAHPMA-*b*-PMMA ve MPEG-*b*-PHMPMA-*b*-PMMA triblok kopolimerler

Farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme derecesine sahip olan MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA-*b*-PMMA (PGM-P), MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA-*b*-PMMA (PGM-D), ve MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA-*b*-PMMA (PGM-M) triblok kopolimerlerinin sulu ortamdaki çözelti davranışları incelendi. PMMA bloğunun suda çözünmeyen doğası gereği misellerin çekirdeğinde yer alırken diğer iki blok ortamında pH'ına göre hidrasyon-dehidrasyona uğrayabilir.

Çalışmalarda kullanılmak üzere 50 mL 10,0 g L⁻¹ triblok kopolimer çözeltileri hazırlandı ve bu çözeltilerden su ile seyreltme ile 2,5 g L⁻¹ lik polimer çözeltileri elde edildi. İlk önce 20 mL asetonda polimerler çözüldü (0,5 g) ve üzerine pH 2,0'de ki 50 mL su eklenerek miseller elde edildi. Aseton vakumda ortamdan uzaklaştırıldı ve miseller elde edildi. Ayrıca çözelti pH'ı 2,0-0,1 M NaOH kullanılarak pH' 12,0'ye getirilerek çözelti davranışları incelendi. Elde edilen sulu çözeltilerin hafif mavimsi renkte gözükməsi misel-agregat oluşumunu göstermektedir. Elde edilen çözeltilerin çözelti davranışları DLS ve ¹H NMR spektroskopisi ile incelendi. Misel oluşumu şematik olarak Şekil 3.27'da gösterilmiştir.



Şekil 3.27. Modifiye MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA triblok kopolimerlerinden elde edilen misellerin şematik gösterimi.

3.11. QPHMPPMA ve β PHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Sulu Ortamdaki Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

3.11.1. QPHMPPMA homopolimerin çözelti davranışları

Farklı molekül ağırlığında (9450-35900 g mol⁻¹) sentezlenen PHMPPMA homopolimerlerin farklı konsantrasyonlardaki sulu çözeltilerinin bulutlanma noktaları (0-100 °C) incelenmiştir. Bunun için 0,1-0,5 g (G-P) aralığında polimerler tartılmış ve 5,0 mL suda çözülmüştür. Değişen polimer konsantrasyonu (10-50,0 g L⁻¹), molekül ağırlığı (9450-35900 g mol⁻¹), pH ve Na₂SO₄ konsantrasyonu (0,025-1,00 M) ile sulu ortamdaki LCST davranışları ortaya konulmuştur.

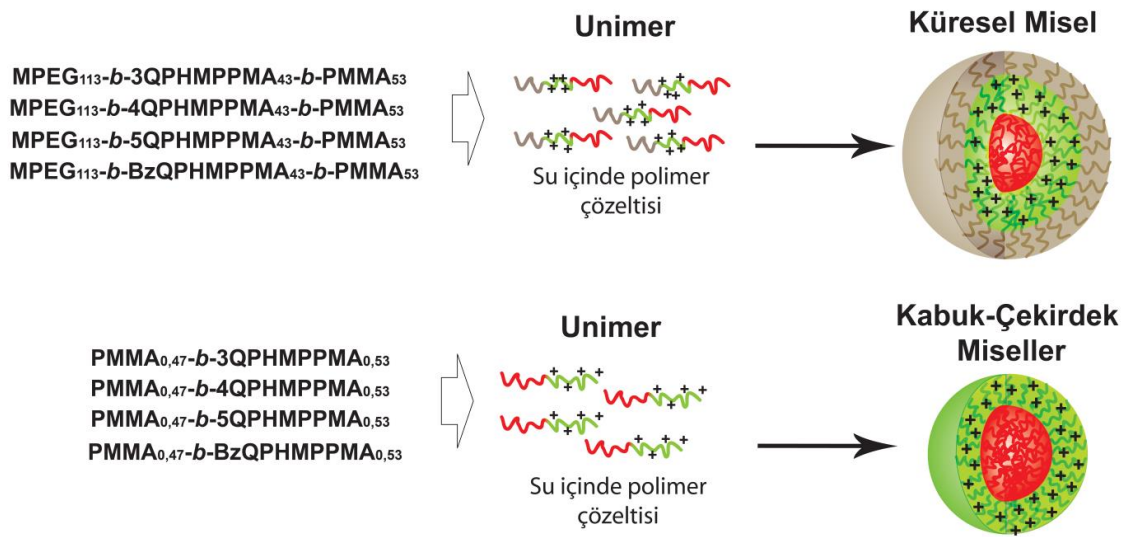
Bölüm 4.4.2 ele alınan farklı alkil ve aril halojenürler ile elde edilen kuaterner PHMPPMA homopolimerlerinin sulu ortamdaki LCST davranışları da incelenmiştir. Elde edilen değerler ile kuaternize olmadan önce ve sonrasındaki değişim ortaya konulmuştur. Bunun için 10-50,0 g L⁻¹'lik derişimlerde farklı alkil halojenürler ile % 100 kuaternize edilen polimerlerin 5,0 mL hacimde sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra çözeltilerin pH değerleri 2,0 M NaOH ile 12,0'ye ayarlandı. Değişen molekül ağırlığı, kuaterner yapı (alkil zincir uzunluğu) ve Na₂SO₄ konsantrasyonu (0,025-1,00 M) ile sulu ortamdaki LCST davranışları (0-100 °C) ortaya konulmuştur. LCST yani bulutlanma noktası, termoçip eşliğinde düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa çıkarken çözeltideki geçirgenliğin yok olduğu (bulutlanma) sıcaklıktır.

3.11.2. QPHMPPMA içeren diblok kopolimerlerin çözelti davranışları

Bölüm 3.8.3'de karakterize edilen PMMA_{0,47}-*b*-QPHMPPMA_{0,53} (MG3-QP) diblok ve MPEG₁₁₃-*b*-QPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-QP) triblok kopolimerler sentezlendi. MAA bloğu hidrofobik grup olması nedeniyle HPMPMA bloğunun kuaternize olması ile hidrofilik karakterinde kuaternize edilen halojenürün türüne göre değişiklik gösterebilmektedir. Alkil iyodürlerin 10 ve daha üstünde muhtemelen suda çözünme gerçekleşmeyebilir. Fakat kullanılan propil iyodür, bütil iyodür, pentil iyodür ve benzil klorür baskın hidrofobik karaktere sahip olmalarını sağlayamaz. Bu nedenle PMMA_{0,47}-*b*-QPHMPPMA_{0,53} içerikli tüm kuaternize edilen polimerler ultrasonik banyoda miselleri

elde edilebilmiştir. Benzer şekilde triblok kopolimerlerde de PEG ve QPHMPPMA blokları suda çözünür karakterdedir. PMMA bloğu yapıya hidrofobiklik katması ile diblok ve triblok kopolimerler kolayca miseller oluşturabilir.

Kuaterner yapıda olan bu polimerlerin sulu ortamda 3,0 ve 10,0 g L⁻¹'lik polimeri çözeltileri hazırlanarak çözelti davranışları incelenecektir. Bunun için gerekli polimer (0,03 veya 0,1 g) 10,0 mL su eklendi ve ultrasonik banyoda 90 dakika kadar bırakılarak misel çözeltileri elde edildi. Şekil 3.28'de sulu ortamda diblok ve triblok kopolimer misellerinin elde edilmesine ait şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.28. QPHMPPMA içerikli diblok ve triblok kopolimerlerden elde edilen misellerin şematik gösterimi.

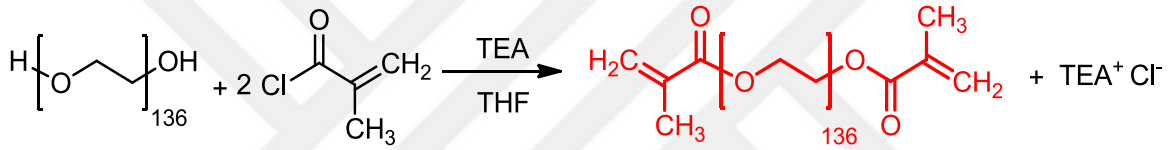
3.11.3. β PHMPPMA homopolimerlerin çözelti davranışı

Farklı molekül ağırlığındaki PHMPPMA (9450-35900 g mol⁻¹) homopolimerlerinin betainize edilmesi ile elde edilen polimerlerin (Çizelge 4.12) UCST değerlerindeki değişim incelenmiştir. 5,0 mL'lik farklı konsantrasyonlarda (10-50,0 g L⁻¹) sulu polimer çözeltileri hazırlandı. Polimer çözeltilerinin değişen molekül ağırlığı, Na₂SO₄ ve NaCl konsantrasyonu ile UCST (0-100 °C) değişimi incelendi. Ayrıca betainizasyon derecesinin değişimi ile UCST değişimi incelendi. UCST yani bulutlanma noktası, termoçip eşliğinde yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğru inilirken çözeltideki geçirgenliğin yok olduğu (bulutlanma) sıcaklıktır.

3.12. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve PMePMAm Hidrojellerinin Hazırlanması

3.12.1. Suda çözünebilen PEGDMA çapraz bağlayıcısının sentezi

PEG₆₀₀₀ ile metakriloil klorürün reaksiyonu sonucunda PEG içerikli uzun zincirli çapraz bağlayıcı sentezlenmiştir. Termometre ve azot girişinin bulunduğu 500 mL altı yuvarlak üç boyunlu reaksiyon balonu içerisinde PEG₆₀₀₀ (25,0 g, 4,16 mmol) 200 mL THF'de çözülmüştür ve üzerine TEA (1,5 mL, 8,32 mmol) eklenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı tuz-buz banyosu ile -10 °C'ye getirilmiştir. Ardından 5,0 mL THF ile seyreltilmiş metakriloil klorür (1,0 mL, 8,32 mmol) ortama damla damla ilave edilmiştir. Sıcaklığın -5 °C'yi geçmemesine dikkat edilmiştir. Reaksiyon azot altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.29'da PEGDMA çapraz bağlayıcısının sentezi gösterilmiştir.



Şekil 3.29. PEGDMA çapraz bağlayıcı sentezi.

Reaksiyon bir gece karıştırılmıştır ve çöken trietilamonyum klorür tuzu süzülerek ayrılmıştır. Reaksiyon esnasında oluşan bu tuz reaksiyonun ilerlediğinin bir göstergesidir. Ürünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda 30 °C'de uzaklaştırılmıştır. Dietileter ortamında çöktürülerek saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çöktürme işlemi en az üç kez tekrarlanarak etkin saflaştırma yapılmış ve vakumda kurutma ile çözücü tamamen uzaklaştırılmıştır.

3.12.2. Hidrojellerin hazırlanması

PEG içerikli makroçapraz bağlayıcı kullanılarak homo ve komonomerler kullanılarak hidrojeller sentezlenmiştir. Sentezlenen jellere ait deneysel koşullar Çizelge 3.14 ve 3.15'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Sentezlenen jellerin çapraz bağ oranı değiştirilerek şişme üzerine etkisi incelendi. Ek olarak sıcaklık ve tuz gibi dış etkilere duyarlılığı araştırılmıştır. Jellerin genel olarak sentezi;

- i. İlk 1 mL suda PEGDMA₁₃₆ çapraz bağlayıcısı (molce 0,2 ve 0,5'i kadar) ve monomer(ler) çözüldü.
 - ii. 1 mL suda amonyum persülfat (APS, radikal başlatıcı) çözüldü monomer(ler)in molce % 1'i kadar),
 - iii. Başlatıcı ile monomerlerin bulunduğu şişeler karıştırıldı ve hızlıca 1-2 dakika viskozlaşana kadar karıştırıldı,
 - iv. Karışım pipetlere konuldu ve 40 °C'deki fırına konuldu,
- Elde edilen jeller pipetlerden çıkarılarak 1 cm boyutlarında kesildi ve nötral sulara atılarak reaksiyona girmeyen monomer gibi safsızlıklar uzaklaştırılarak yapılmıştır.

Çizelge 3.14. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı homo ve komonomerler kullanılarak sentezlenen hidrojellerin hazırlanışı (40 °C).

Hidrojel kodu	Monomer (g)	Monomer (g)	PEGDMA molce % 0,5 (mg)	APS molce % 1 (mg)
Jel1	MEMA, 1,0 g	-	154	11,4
Jel2	MEMAm, 1,0 g	-	155	11,5
Jel3	MPMAm, 1,0 g	-	146	10,8
Jel4	MePMAm, 1,0 g	-	168	12,4
Jel5	MEMA, 0,5 g	AAc, 0,5 g	290	21,6
Jel6	MEMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	291	21,6
Jel7	MPMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	286	21,2
Jel8	MePMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	297	22,0

Çizelge 3.15. Molce % 0,2 PEGDMA çapraz bağlı homo ve komonomerler kullanılarak sentezlenen hidrojellerin hazırlanışı (40 °C).

Hidrojel kodu	Monomer (g)	Monomer (g)	PEGDMA molce % 0,2 (mg)	APS molce % 1 (mg)
Jel10	MEMA, 0,5 g	AAc, 0,5 g	116,3	21,6
Jel11	MEMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	116,5	21,6
Jel12	MPMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	114,7	21,3
Jel13	MePMAm, 0,5 g	AAc, 0,5 g	119,0	22,1

3.12.3. Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi

Yukarıda sentezi ayrıntılı şekilde anlatılan jellerin çapraz bağ oranı değiştirilerek şişme üzerine etkisi incelendi. Şişme testleri 100 mL'lik pH 2,0, 5,0, 7,0, 9,0 ve 11,0 çözeltilerinde 30 °C'de gerçekleştirildi. pH çözeltileri distile suya HCl ve NaOH eklenerek hazırlandı ve şişme süresince şişelerin ağzı kapalı tutuldu. % şişme oranları ilk kuru jelin ağırlığı ve maksimum şişmenin gerçekleştiği andaki jelin ağırlığı belirlenerek belirlendi.

Elde edilen jellerin sıcaklığa duyarlılığı incelenmiştir. Bunun için 30 °C'de maksimum şişme seviyesine ulaşan jeller 50 °C'ye sabitlenmiş ısıtma banyosunda 30 dk kadar saklanmış ve tartımlar yapılmıştır. 30 °C'deki jellerin ağırlıkları ile karşılaştırılarak şişme-büzülme davranışları incelenmiştir. Ek olarak, jellerin şişme davranışı 30 °C sıcaklıkta 0,5 M Na₂SO₄ varlığında incelenmiştir. Na₂SO₄ tuzu nötral bir tuz olduğu için pH çözeltilerinin pH değerleri değişmeksizin eklenmesi ile hazırlandı. 1 gün bekletildikten sonra tartımlar yapılmış ve 30 °C'deki jellerin ağırlıkları ile karşılaştırılarak şişme-büzülme davranışları incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Homopolimerlerin Karakterizasyonu

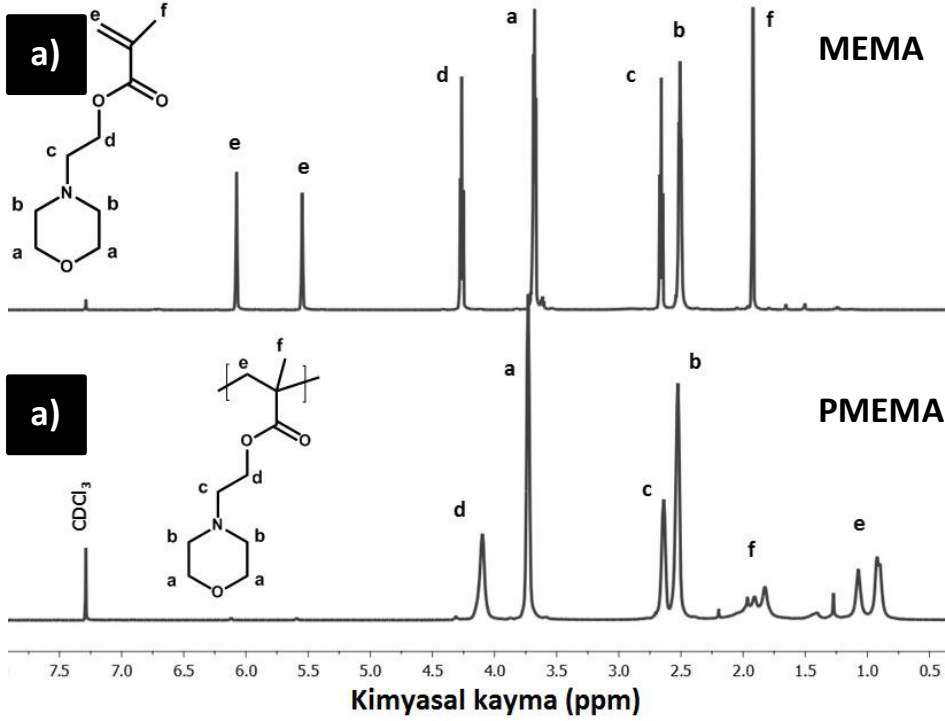
Bölüm 3.1’de elde edilen monomerlerin başarı ile sentezlendiği NMR ve FT-IR ölçümleri ile ortaya konulmuştu. Bu monomerlerin polimerleşme sonuçları bu kısımda ele alınacaktır. RAFT ve ATRP yöntemi ile elde edilen polimerler, genelde istenilen molekül ağırlığında ve düşük molekül ağırlık dağılımlıdır (M_w/M_n). FRP yönteminde ise, birçok monomer polimerleştirilebilir, polimerlerin molekül ağırlığı kontrol edilemez ve yüksek M_w/M_n ’lidir. FRP’nin neredeyse tüm monomerlere uygun olması nedeniyle günümüzde halen yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Polimerleşmelerde temel amaç yüksek monomer dönüşümü ve düşük M_w/M_n ’ye sahip polimerlerin elde edilmesidir. RAFT ve ATRP ile elde edilen homopolimerlerin zaman-molekül ağırlığı grafikleri blok kopolimerlerin hazırlanmasında ikinci monomerin ortama eklenme zamanı ile ilgili bilgi vermektedir. ATRP ve RAFT canlı polimerleşme türleri olması nedeniyle homopolimerler saflaştırılma sonrasında sırasıyla makro-ATRP başlatıcı ve makro-RAFT ajanı olarak kullanılmaktadırlar. Örneğin, çalışmada RAFT yöntemi ile üretilen PMEMA (D12) homopolimeri; PMEMA_n-*b*-PMPMAm (D24), PMEMA-*b*-PMMA (D25) ve PMEMA-*b*-PDPA (D23) gibi diblok kopolimerlerin elde edilmesinde makrobaşlatıcı görevi yapmıştır.

Genel anlamda her ne kadar RAFT ajanlarından gelen istenmeyen renk (pembe veya sarı) olsa da RAFT polimerleşmesi özellikle (met)akrilamidlerin için uygun olması bakımından RAFT yöntemi ile homopolimerin üretimi tercih edilmiştir. Bu polimerler (makro CTA) kullanılarak blok kopolimerlerin üretilmesi yolu tercih edilmiştir (Bölüm 4.2.2).

4.1.1. PMEMA homopolimerinin sentezi

Bölüm 3.4.1’de karakterizasyonu yapılan MEMA monomeri ve PMEMA’nin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.1) polimerleşmeye ait en önemli gösterge olan sinyallerdeki genişlemesi ile Şekil 4.1 b’de 6,25 ve 5,75 ppm civarındaki e ile gösterilen vinilik protonların yok olması polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. MEMA

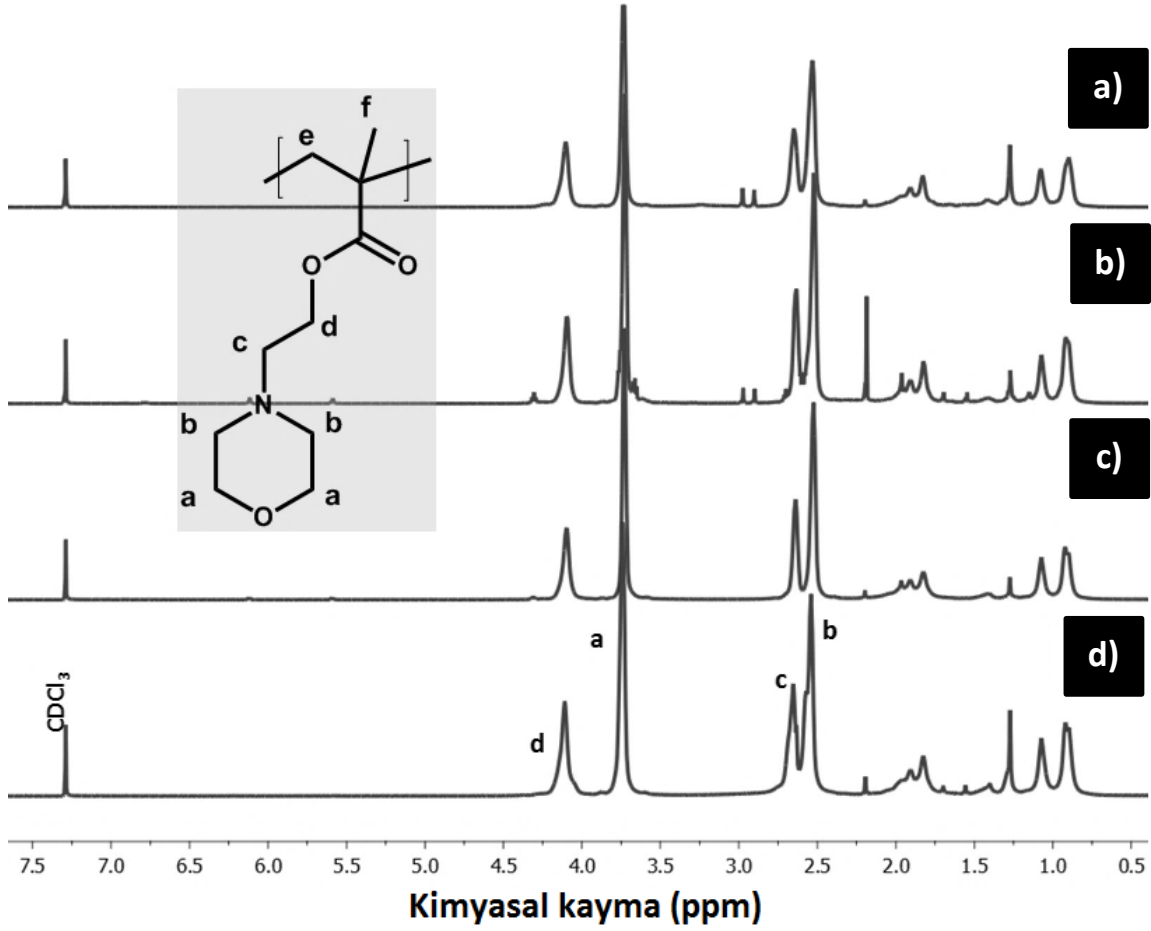
monomerinin RAFT, ATRP ve FRP yöntemleri ile polimerleşebildiği fakat ATRP ve RAFT yönteminin çok daha etkili olduğu ortaya çıkmıştır. Çizelge 4.1 incelendiğinde FRP tekniği kullanıldığında M_w/M_n değerinin büyük olduğu görülebilmektedir. Elde edilen PMEMA homopolimerlerinin 1H NMR spektrumları Şekil 4.2’de, GPC kromotogramları ise Ek Şekil 17’de verilmiştir.



Şekil 4.1. a) MEMA monomerinin ve b) PMEMA (D1) homopolimerinin 1H NMR spektrumları ($CDCl_3$).

Çizelge 4.1. Sentezlenen PMEMA homopolimerlerinin GPC sonuçları.

Polimer kodu	Yöntem	Hedef M_n ($g\ mol^{-1}$)	Hedef DP	GPC M_n ($g\ mol^{-1}$)	GPC Deneysel DP	GPC M_w/M_n
D1	FRP	10000	50	26640	133	1,50
D2	FRP	10000	50	53700	268	2,00
D6	ATRP	10000	50	7500	38	1,35
D11	RAFT	5000	25	4170	21	1,17
D12	RAFT	8000	40	6800	34	1,16



Şekil 4.2. RAFT, ATRP ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMEMA homopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları; a) D11, b) D6, c) D1 ve d) D2 (CDCl₃).

4.1.2. PMEMAm homopolimerlerinin sentezi

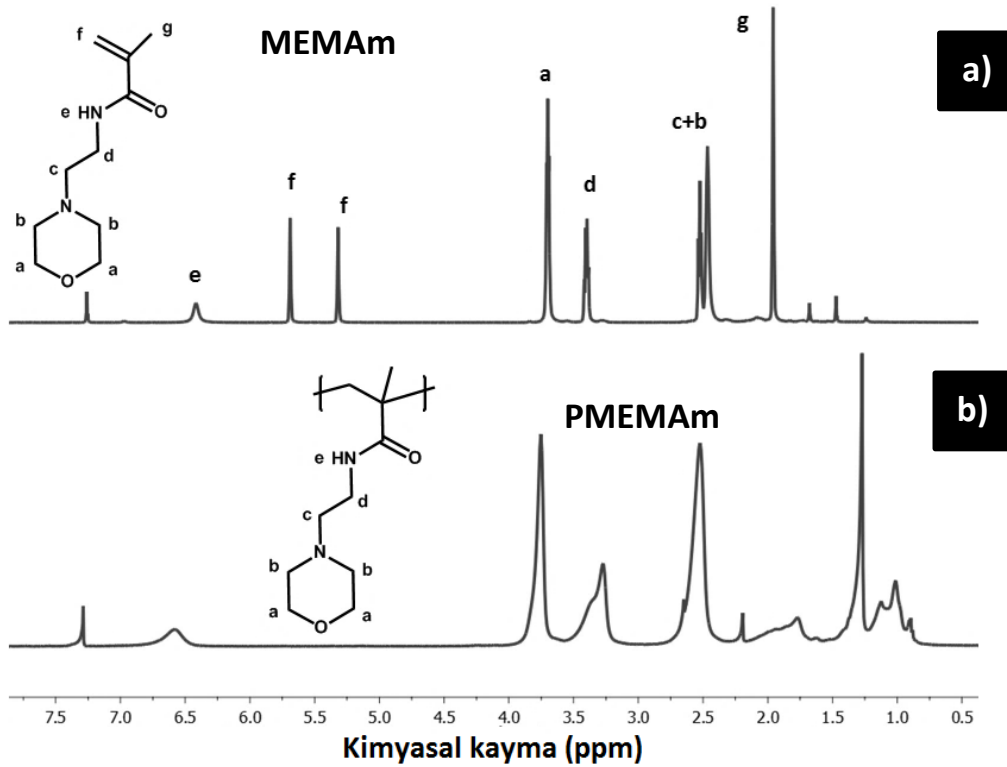
MEMAm monomerinin RAFT, ATRP ve FRP yöntemleri ile polimerleşebilmesine ait teorik molekül ağırlıkları ve DP'leri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Polimerleşme ile birlikte reaksiyon ortamında gözlemlenen viskozluk reaksiyonun olduğunu göstermiştir, ancak GPC ölçümleri çözünme problemleri nedeniyle alınamamıştır. Polimerleşmelerin başarısı ¹H NMR spektrumları incelendiğinde görülmüştür. Bölüm 3.4.2'de karakterizasyonu yapılan MEMAm monomeri ve PMEMA'nin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.2) polimerleşmeye ait en önemli gösterge olan sinyallerdeki genişleme ile Şekil 4.3 a'daki 5,25 ve 5,75 ppm civarındaki f ile gösterilen vinilik protonların yok olması polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Farklı yöntemlerle elde edilen PMEMAm homopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları Şekil 4.4'de verilmiştir.

RAFT ve FRP yöntemlerinde polimerleşme gerçekleşmişken, ATRP yönteminde metakrilamidlerin polimerleştirilmesinde yaşanan zorluklardan dolayı polimerleşme başarısız olmuştur. ATRP ile farklı metakrilamid monomerlerinin polimerleri elde edilse de her monomer polimerleşmemektedir. CuBr/Bpy kataliz sistemi ve ATRP başlatıcısı olarak MPEG-Br kullanılarak polimerleşmeler yapılmış bu denemelerde de polimerleşme gerçekleşmemiştir. Yine metakrilamidlerin polimerleştirilmesinde önemli yer tutan güçlü ligant Me₆TREN/CuCl kataliz sistemi kullanılarak yapılan sentezde de polimerleşmelerde başarı sağlanamamıştır.

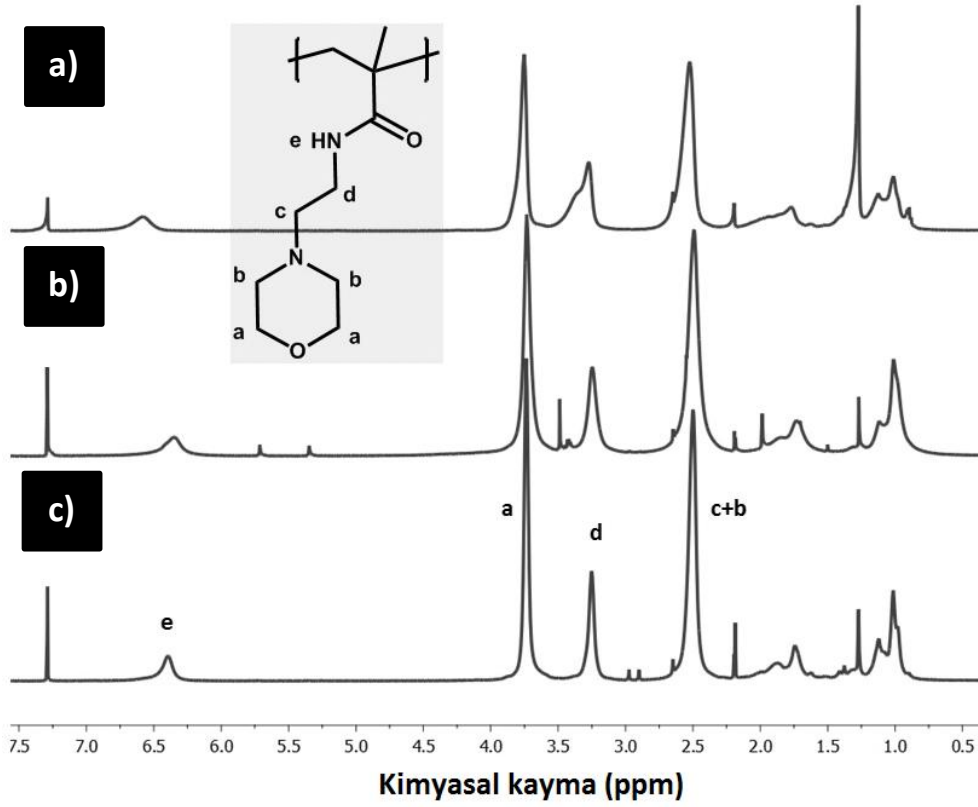
Çizelge 4.2. PMEMAm homopolimerlerinin teorik molekül ağırlığı ve DP'leri.

Polimer kodu	Yöntem	Hedef M _n (g mol ⁻¹)	Hedef DP	GPC M _n (g mol ⁻¹)	GPC M _w /M _n
D3	RAFT	10000	25	-	-
D7	ATRP	10000	50	x	x
D13	FRP	10000	50	-	-
D33	RAFT	10000	25	-	-

(x) reaksiyon olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.3. a) MEMAm monomeri ve b) PMEMAm (D33) homopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



Şekil 4.4. RAFT ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMEMAm homopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları; a) D33, b) D3 ve c) D13 (CDCl_3).

4.1.3. PMPMAm homopolimerlerinin sentezi

MPMAm monomerinin RAFT, ATRP ve FRP yöntemleri ile polimerleşebilmesine ait teorik molekül ağırlıkları ve DP'leri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Polimerleşme ile birlikte reaksiyon ortamında gözlemlenen viskozluk reaksiyonun olduğunu göstermiştir, ancak GPC ölçümleri çözünme problemleri nedeniyle alınamamıştır. Polimerleşmelerin başarısı ^1H NMR spektrumları incelendiğinde görülmüştür. Bölüm 3.4.3'de karakterizasyonu yapılan MPMAm monomeri ve PMPMA'nin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.5) polimerleşmeye ait en önemli gösterge olan sinyallerdeki genişleme ile Şekil 4.5 a'daki 5,25 ve 5,75 ppm civarındaki **h** ile gösterilen vinilik protonların Şekil 4.5 b'de yok olması polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Farklı yöntemlerle elde edilen PMPMAm homopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları Şekil 4.6'da verilmiştir (bakınız Çizelge 4.3).

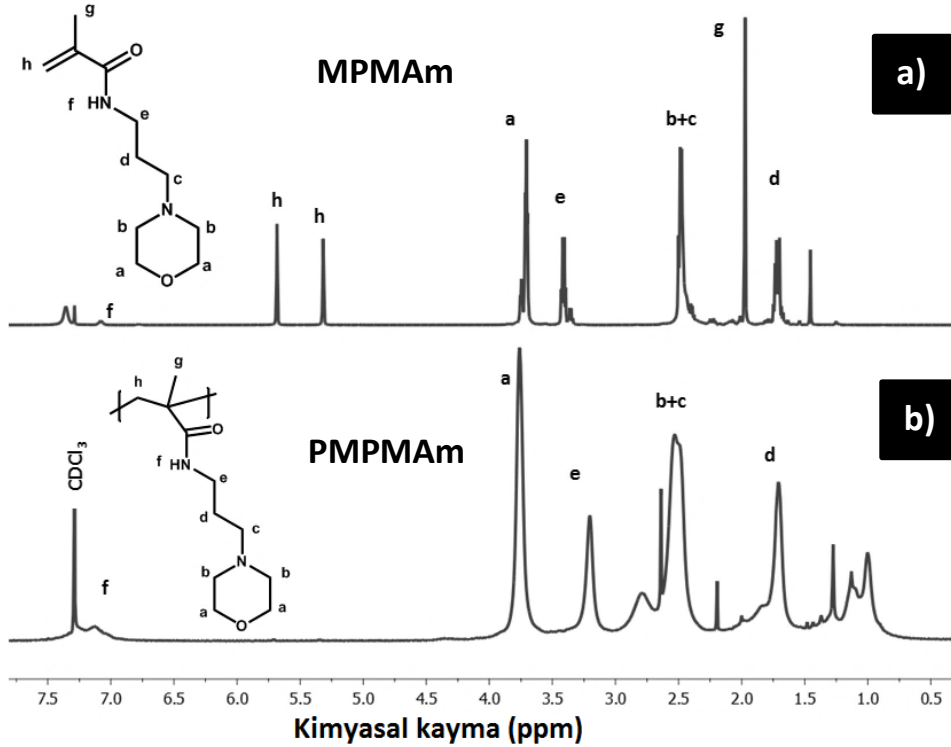
RAFT ve FRP yöntemlerinde polimerleşme gerçekleşmişken, ATRP yönteminde metakrilamidlerin polimerleştirilmesinde yaşanan zorluklardan dolayı polimerleşme

yapılamamıştır. CuBr/Bpy kataliz sistemi ve ATRP başlatıcısı olarak MPEG-Br kullanılarak polimerleşmeler yapılmış bu denemelerde de polimerleşme gerçekleşmemiştir. Yine metakrilamidlerin polimerleştirilmesinde önemli yer tutan güçlü ligant Me₆TREN/CuCl kataliz sistemi kullanılarak yapılan sentezlerde de polimerleşme gerçekleşmemiştir.

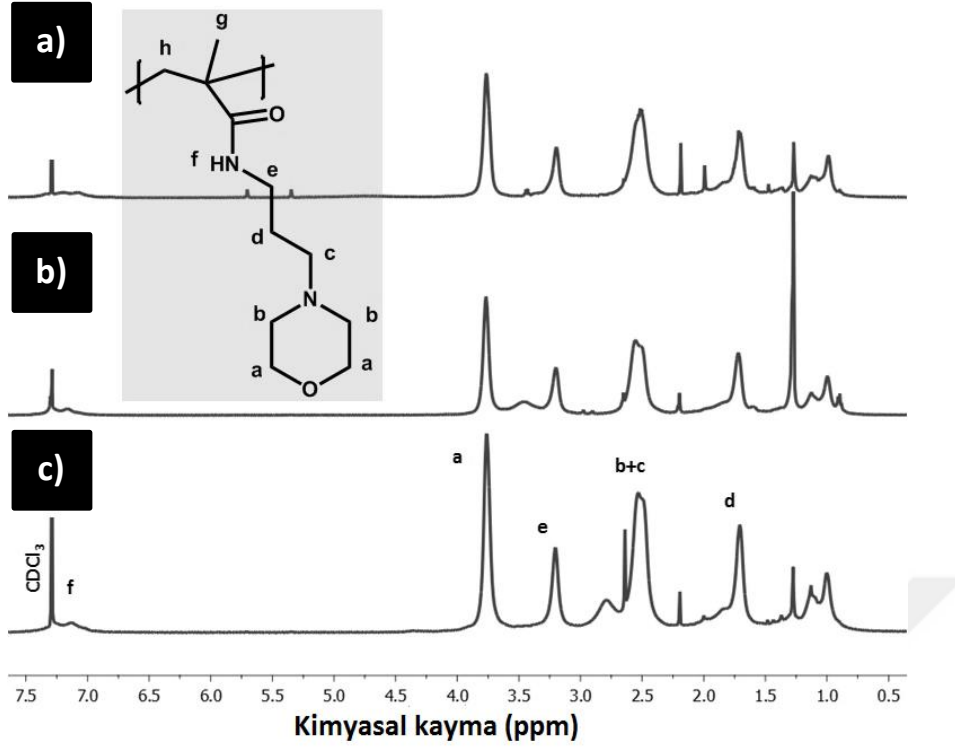
Çizelge 4.3. PMPMAM homopolimerlerinin teorik molekül ağırlığı ve DP'leri.

Polimer kodu	Yöntem	Hedef M _n (g mol ⁻¹)	Hedef DP	GPC M _n (g mol ⁻¹)	GPC M _w /M _n
D4	FRP	10000	50	-	-
D8	ATRP	10000	50	x	x
D14	RAFT	5300	25	-	-
D14R	RAFT	5300	25	-	-

(x) reaksiyon olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.5. a) MPMAM monomeri ve b) PMPMAM (D4) homopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



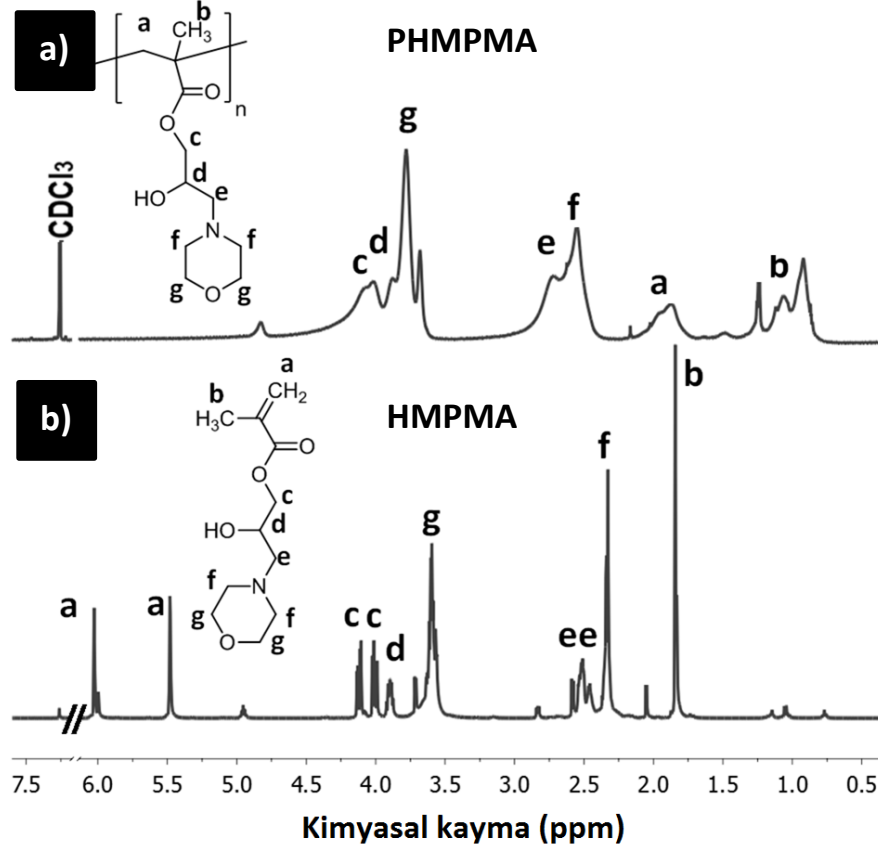
Şekil 4.6. RAFT ve FRP yöntemleri ile sentezlenen PMPMAm homopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları; a) D14R, b) D14 ve c) D4 (CDCl₃).

4.1.4. PHMPMA ve PGMA homopolimerinin sentezi

HMPMA monomerinin ilk olarak FRP yöntemi ile polimerleştirildiği görülmektedir. (Shuang-ji vd., 1989). HMPMA monomerinin ATRP ile polimerleştirilmesi bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bir bloğu PEG olan blok kopolimerlerin sentezi yapılmış ve bir sonraki bölümde tartışılmıştır. Fakat bunun yerine PGMA üretilip sonrasında morfolin ile modifiyesi avantajları nedeniyle tercih edilmiştir. Etkili metodun seçimi Bölüm 4.3’de izah edilmiştir. Şekil 4.7 a’daki ¹H NMR spektrumunda incelendiğinde ise monomere ait alken protonlarının sinyalleri spektrumda görülmediği ve mevcut sinyallerde gözlemlenen yayvanlaşma polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. ATRP yöntemi ile üretilen PHMPMA homopolimerinin molekül ağırlığı 10200 g mol⁻¹ ve M_w/M_n değeri ise 1,20 olarak GPC kromotogramından belirlenmiştir.

Bölüm 2.2’de, GMA monomerinin polimerleşmesi ve bazı genel bilgiler verilmişti. Farklı molekül ağırlığında PGMA homopolimerleri ATRP yöntemi ile başarılı şekilde üretilerek bu polimerlerin GPC sonuçları Çizelge 4.4’te verilmiştir. Elde edilen PGMA

homopolimerler çeşitli sekonder aminlerle modifiye edilmek için kullanılmıştır (Bölüm 4.3). Özellikle PHMPMA içerikli olanlar sonrasinda kuaternize ve sülfobetain yapılarının elde edilmesinde kullanılmıştır (Bölüm 4.4). PGMA'nın ^1H NMR sinyalleri diğer bölümlerde açıklanacaktır (Şekil 4.27).



Şekil 4.7. a) PHMPMA₄₄ homopolimer (D10) ve b) HMPMA monomerinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).

Çizelge 4.4. ATRP yöntemi ile üretilen PGMA içerikli homopolimerlerin M_n , DP ve M_w/M_n değerleri.

Polimer kodu	Polimer içerik ^{a)}	Teorik		GPC ^{b)}		
		M_n	DP	M_n	M_w/M_n	DP
G1	PGMA ₃₉	2985	21	5600	1,39	39
G2	PGMA ₅₇	7400	52	8070	1,29	57
G3	PGMA ₉₈	14925	105	14000	1,31	98
G4	PGMA ₁₄₈	24876	175	21000	1,38	148
G5	PGMA ₆₅	7100	50	9200	1,32	65

a) ^1H NMR spektroskopisinden elde edilmiştir.

b) GPC sonuçlarından elde edilmiştir.

4.1.5. PDPA, PMMA ve PDEA homopolimerlerinin sentezi

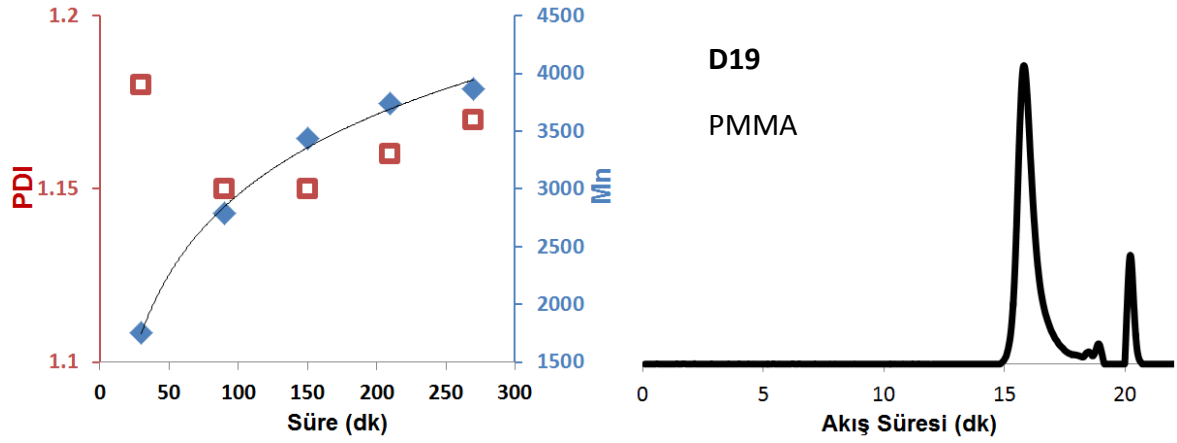
Farklı RAFT zincir transfer ajanları kullanılarak ve farklı molekül ağırlıklı PDPA, PMMA ve PDEA homopolimerleri üretilmiştir. Bu homopolimerler, Bölüm 4.2.2’de görülebileceği gibi blok kopolimerlerin elde edilmesinde kullanılmıştır.

PMMA, PDPA ve PDEA homopolimerlerinin Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi RAFT ajanları ile homopolimerler sentezlenmiş ve eş zamanlı olarak GPC kromotogramları ile M_n artışları ve M_w/M_n değişimleri Şekil 4.8-4.10’da verilmiştir. Elde edilen polimerlerin son GPC kromotogramlarında bu şekillerde verilmiştir. Kullanılan RAFT ajanı ve deneysel şartlarda reaksiyonların 250-300 dk arasında neredeyse tüm monomerlerin ortamda kalmadığı görülmektedir. Görüleceği gibi 200’üncü dakikada alınan GPC kromotogramlarından sonra molekül ağırlığı çok fazla artmamıştır. Bu ortamda monomerin oldukça azaldığını göstermektedir. RAFT yöntemi ile sentezlenen diğer PMMA ve PDPA homopolimerlerinin GPC kromotogramları Ek Şekil 16’da verilmiştir. Ayrıca PDPA ve PMMA’ya ait 1H NMR spektrumları Ek Şekil 18 ve 19’da verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde polimerleşmenin göstergesi olan alken piklerinin yok olarak alifatik bölgede gelmesi ve sinyallerde yayvanlaşmalar görülmektedir. RAFT ajanı olarak 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) seçildiği durumda 1H NMR spektrumundan gerçek DP değerlerine ulaşmak mümkün olabilmektedir. Fakat yüksek molekül ağırlığında doğru tespit imkansız hale gelebilir.

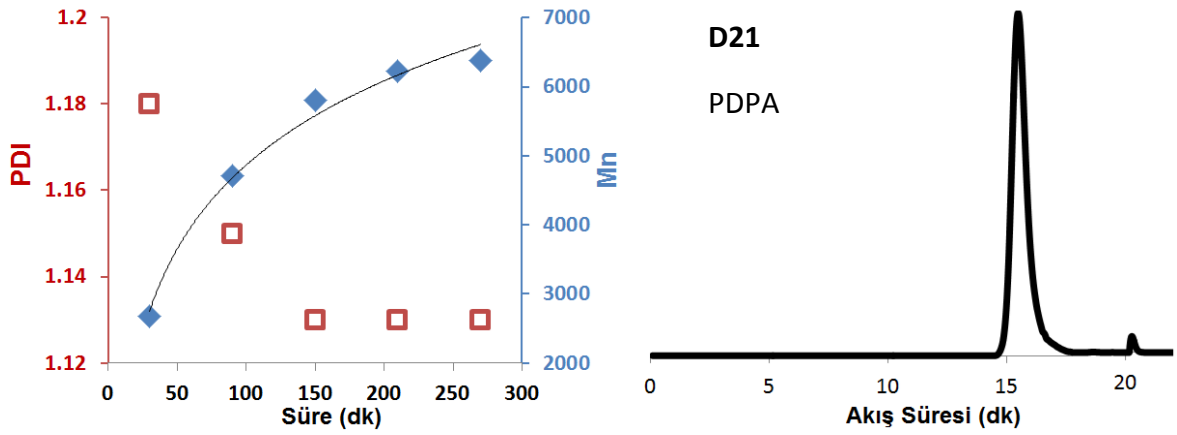
Çizelge 4.5. Ticari monomerler ile RAFT yöntemi ile elde edilen homopolimerlerin M_n ve DP’leri.

Polimer kodu	Monomer	Teorik		GPC		
		M_n (g mol ⁻¹)	DP	M_n (g mol ⁻¹)	DP	M_w/M_n
D18	PMMA ^{a)}	4000	40	16950	169	1,45
D19	PMMA ^{b)}	4000	40	3870	39	1,17
D20	PDPA ^{a)}	8500	40	31400	147	1,29
D21	PDPA ^{b)}	8500	40	6400	30	1,13
D22	PDEA ^{b)}	7400	40	6730	36	1,15

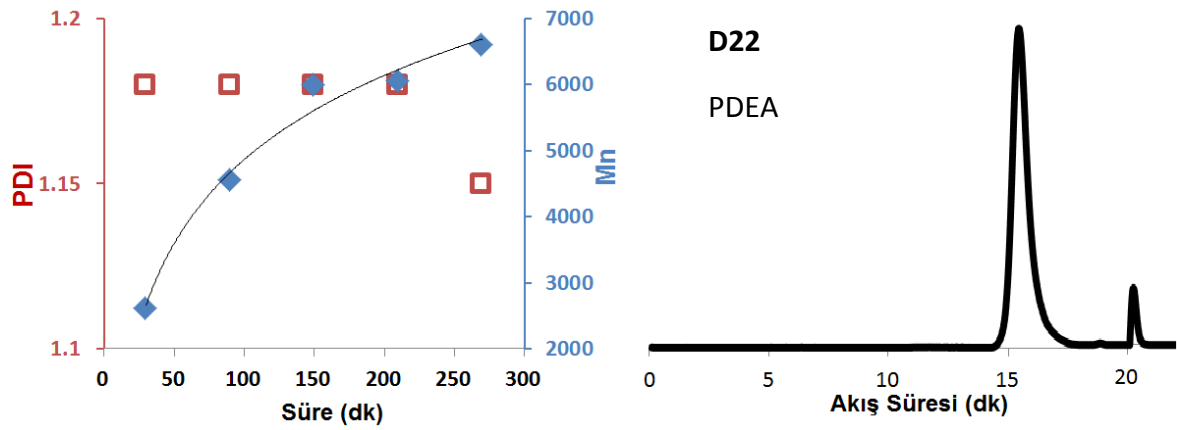
a) 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit (CDSTP), b) 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) RAFT ajanı kullanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 4.8. PMMA (D19) homopolimerinin zamana bağlı olarak M_n ve M_w/M_n değişimi.



Şekil 4.9. PDPA (D21) homopolimerinin zamana bağlı olarak M_n ve M_w/M_n değişimi.

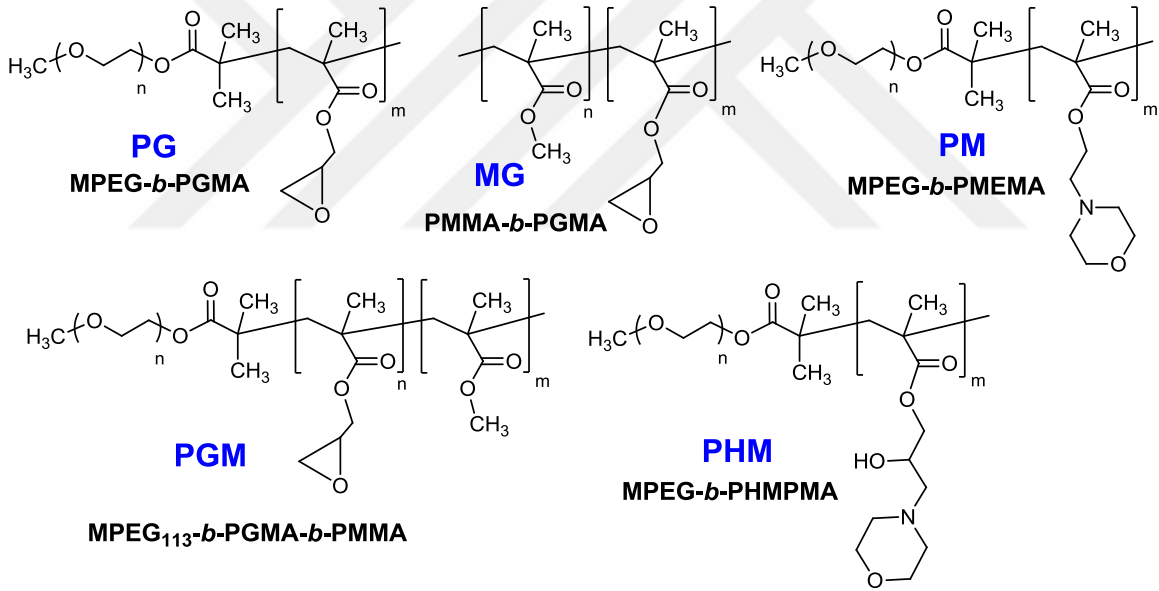


Şekil 4.10. PDEA (D22) homopolimerinin zamana bağlı olarak M_n ve M_w/M_n değişimi.

4.2. Blok Kopolimerlerin Karakterizasyonu

4.2.1. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu

ATRP yöntemi, bazı kısıtlamalar olsa da birçok monomerin polimerleştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Bu kısıtlamalardan biri metakrilamidlerin kolay kolay polimerleştirilememesidir (Coessens vd., 2001). Yayımlanan çalışmalara bakıldığında kullanılan monomerlerin çoğunun met(akrilat) köklü olduğu görülebilir. Tarafımızca sentezlenen metakrilat monomerlerinin ATRP ile polimerize olmaması bu şekilde açıklanabilir. Bu nedenle MEMAm, MPMAm ve MePMAm gibi monomerler kullanılmamıştır. ATRP yöntemi ile sadece MEMA, GMA, HMPMA, PEG içerikli blok kopolimerler üretilmiştir. Şekil 4.11’de sentezlenen polimerlerin genel yapıları verilmiştir.

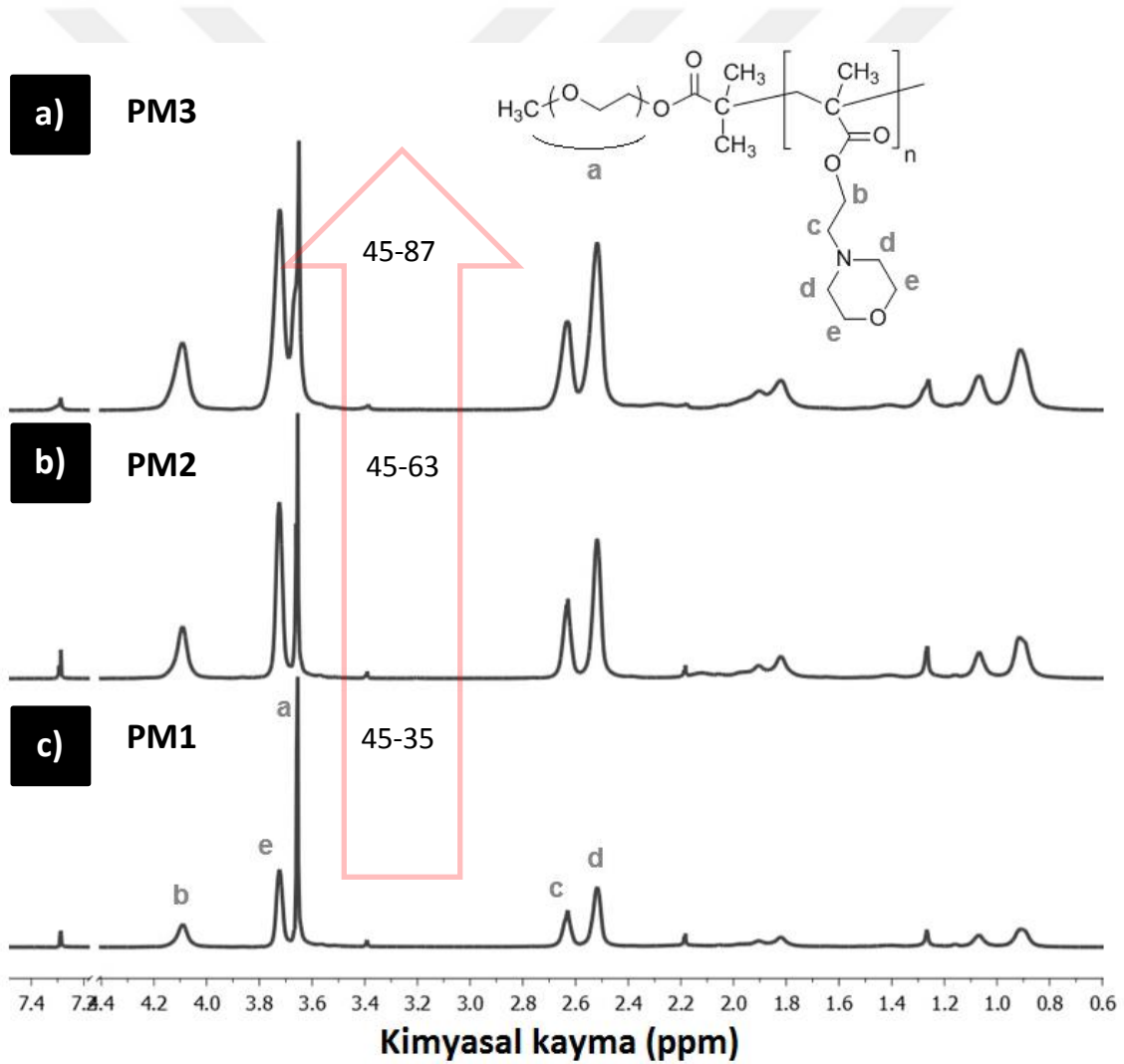


Şekil 4.11. ATRP yöntemi ile sentezlenen farklı polimer yapıları.

4.2.1.1. PMEMA içerikli blok kopolimerler

Laboratuvar şartlarında sentezlediğimiz monomerin iyi çalıştığını göstermek için yapılan homopolimer sentezlerinin yanında MPEG-Br makrobaşlatıcısı kullanılarak çift hidrofilik karakterdeki MPEG-*b*-PMEMA diblok kopolimerleri de sentezlenmiştir (Çizelge 4.7). Ek Şekil 20’deki GPC kromotogramlarından görülebileceği gibi düşük M_w/M_n değerlerine sahip diblok kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlerde kullanılan MPEG-

Br'nin molekül ağırlığı 2150 g mol^{-1} 'dir. Bu makro ATRP makrobaşlatıcısı 45 tekrar eden $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ grubuna ve zincir sonunda da $\text{CH}_3-\text{O}-$ şeklinde bir metil grubuna sahiptir ve bunlar 3,4-3,7 ppm arasında gelen 182 protona denk gelmektedir. Şekil 4.12'de MPEG bloğuna ait **a** piki ile MEMA bloğuna ait **b** pikinin integral alanları karşılaştırıldığında MEMA bloklarının gerçek polimerleşme dereceleri belirlenmiştir. Polimerlerdeki PEG bloğu sabit iken proton NMR spektrumunda PMEMA bloklarına ait sinyallerdeki artışlar MEMA bloğunun uzadığını göstermektedir. Elde edilen bu çift-hidrofilik diblok kopolimer tuz, sıcaklık ve pH duyarlı olan PMEMA bloğu sayesinde sulu ortamda miseller oluşturabilecek türdedir. Çizelge 4.6 ve 4.7'de ATRP yöntemi ile elde edilen tüm blok kopolimerlerin GPC ve ^1H NMR sonuçları ayrıntılı şekilde verilmiştir.

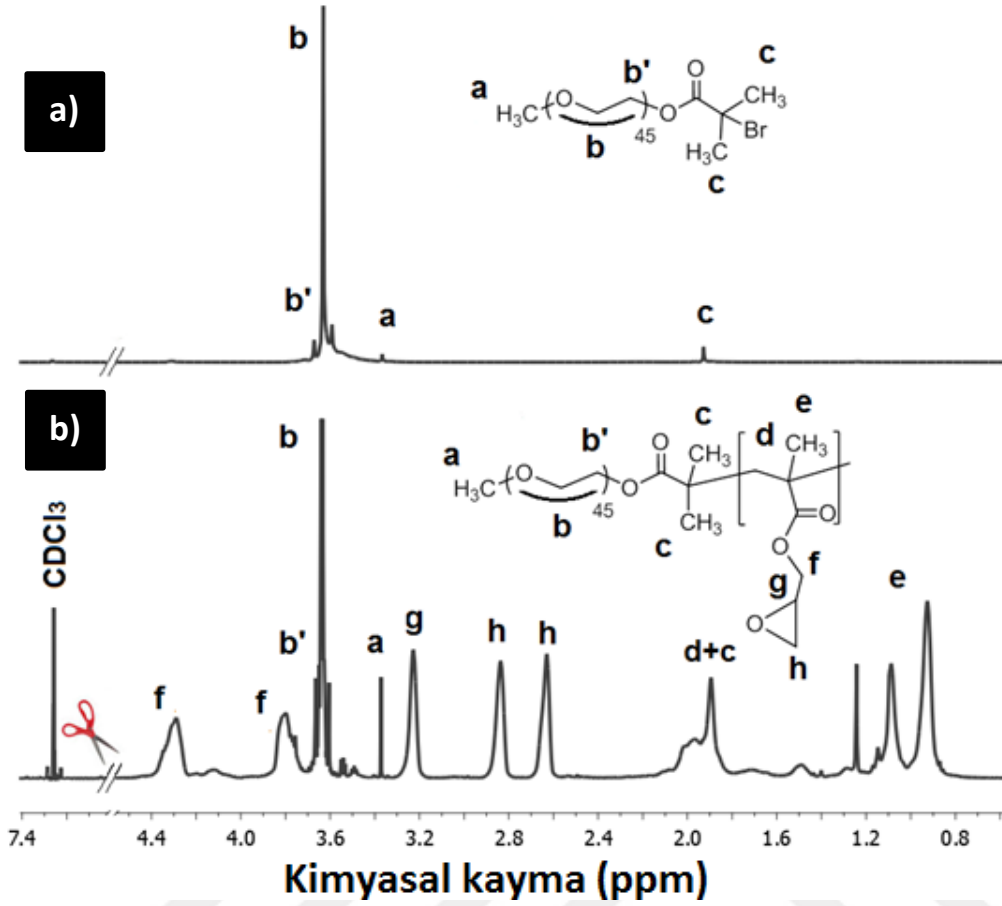


Şekil 4.12. a) MPEG₄₅-b-PMEMA₈₇ (PM3), b) MPEG₄₅-b-PMEMA₆₃ (PM2) ve c) MPEG₄₅-b-PMEMA₃₅ (PM1) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

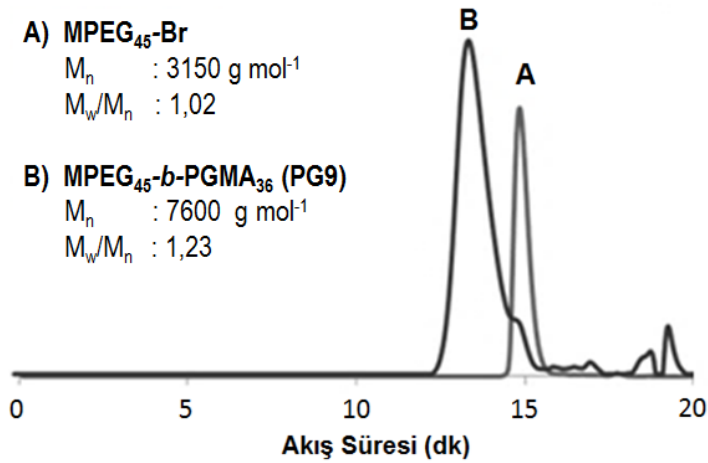
4.2.1.2 PGMA içerikli blok kopolimer

İkinci grup blok kopolimerler ise GMA içerikli olarak sentezlenen ve sonraki basamaklarda farklı amaçlar için kullanılan AB-tipi MPEG-*b*-PGMA (PG), PMMA-*b*-PGMA (MG) diblok ve ABC-tipi MPEG₁₁₃-*b*-PGMA-*b*-PMMA (PGM) triblok kopolimerler olmuştur. Sentezlenen polimerler GPC kromotogramları ve proton NMR spektrumları ile karakterize edildi. Sentezlenen tüm polimerlerin komonomer oranları (yani polimerleşme derecesi) ¹H NMR spektroskopisi ile belirlendi. Elde edilen tüm polimerlerin GPC (M_n ve M_w/M_n) ve proton NMR değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Temel olarak üç tipte sentezlenen polimerlerin ¹H NMR spektrumları ve GPC kromotogramları aşağıdaki Şekil 4.13-4.18 aralığında verilmiştir.

Sentezlenen MPEG₄₅-*b*-PGMA (PG9) diblok kopolimerinin CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu Şekil 4.13'de verilmiştir. MPEG-Br ATRP makrobaşılatıcısı kullanılarak elde edilecek olan blok kopolimerde GMA bloğuna ait olan **d**, **e**, **g**, **h** ve **f** sinyallerinin gözlemlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğini ve aynı zamanda 5-6 ppm civarındaki alken piklerine ait sinyallerin gözlemlenmemesi de ortamda monomer kalmadığını göstermektedir. PGMA'nın proton sinyalleri ait olan **f** (4,27 ve 3,79 ppm), **g** (3,22 ppm), **h** (2,82 ve 2,62 ppm) sinyalleri ile PEG bloğuna ait **b** (3,63 ppm'deki) sinyalinin integral alanları karşılaştırılarak PGMA bloğunun polimerleşme derecesi 36 olarak bulunmuş ve polimer içeriğinin MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MPEG-*b*-PGMA içerikli bu polimerlerin GPC kromotogramlarından M_w/M_n değerleri maksimum 1,23 olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.14). Benzer içerikli olan tüm polimerler bu şekilde aydınlatılmıştır. Diğer MPEG-*b*-PGMA içerikli polimerlerin ¹H NMR spektrumları ve GPC kromotogramları Ek Şekil 21-23'de verilmiştir.



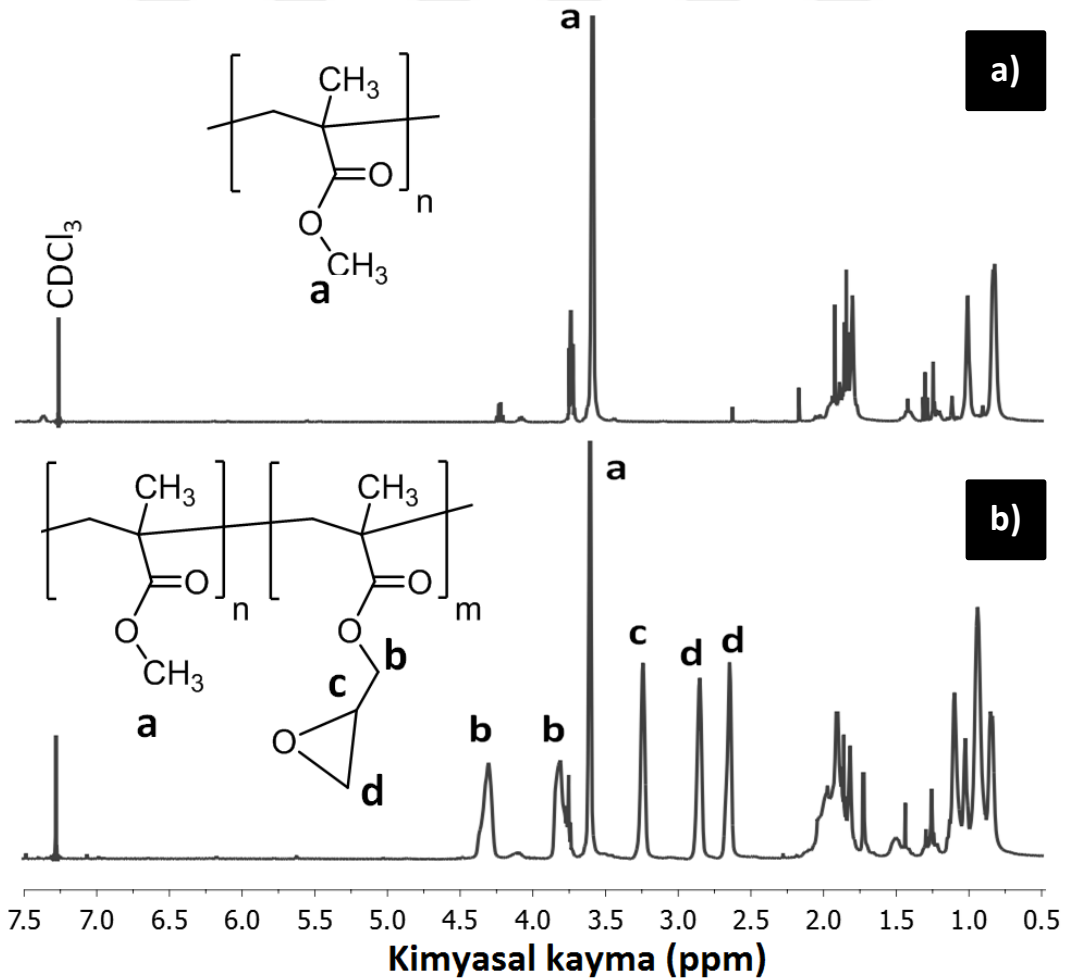
Şekil 4.13. a) MPEG₄₅-Br makro-ATRP başlatıcısı ve b) MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ (PG9) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



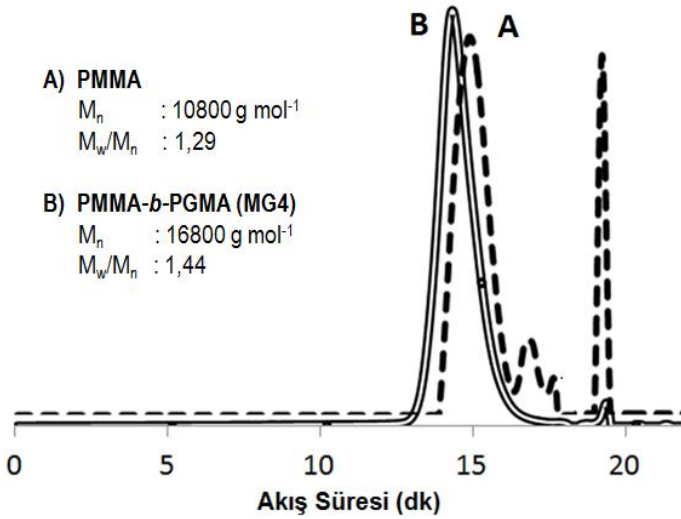
Şekil 4.14. a) MPEG₄₅-Br ve b) MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ diblok (PG9) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.

Sentezlenen PGMA_n-*b*-PMMA_m (MG4) diblok kopolimerinin CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu Şekil 4.15’de verilmiştir. Bu blok kopolimerin sentezi 2 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta, eklenen GMA monomerinin

polimerleşmesi ile oluşan molekül ağırlığındaki artış GPC ile izlenmiş monomer bitimine yakın zamanda ve ikinci monomer ortama eklenerek diblok kopolimer sentezlenebilir. Şekil 4.15 incelendiğinde GMA bloğuna ait olan **b**, **c** ve **d** sinyallerinin varlığı gözlemlenmektedir. Aynı şekilde blok kopolimerin ikincin bloğu olan MMA bloğundaki -OCH₃ gruplarına ait 3,59 ppm'deki **a** sinyalleri gözlemlenmiştir. Gözlemlenen monomere spesifik olan bu sinyallerin integral alanları karşılaştırılarak polimerin içeriğinin PMMA_{0,36}-*b*-PGMA_{0,64} olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PMMA-*b*-PGMA içerikli bu polimerlerin GPC kromotogramlarından M_w/M_n değerlerinin 1,22-1,52 aralığında olduğu görülmektedir (Çizelge 4.7 ve Şekil 4.16). Benzer içerikli olan tüm polimerler aynı şekilde aydınlatılmıştır. Diğer PMMA-*b*-PGMA içerikli polimerlerin ¹H NMR spektrumları ve GPC kromotogramları Ek Şekil 24-26 ve 30'de verilmiştir.

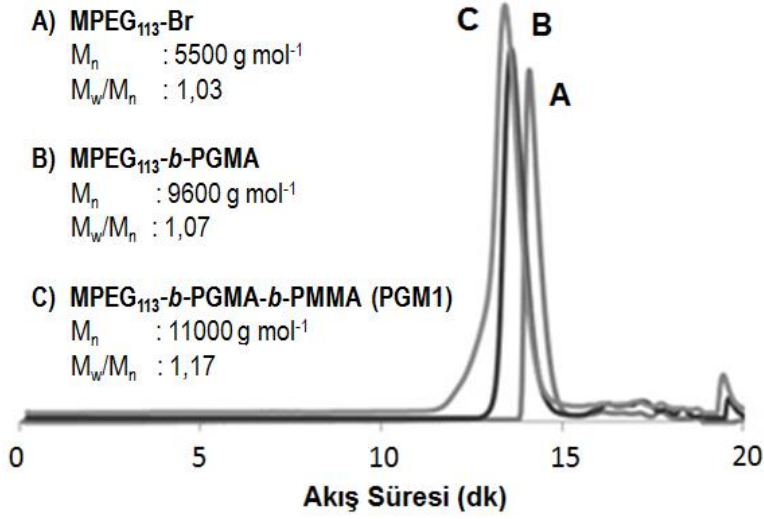


Şekil 4.15. a) PMMA homopolimeri (MG4-Homo) ve b) PMMA_{0,36}-*b*-PGMA_{0,64} (MG4) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).

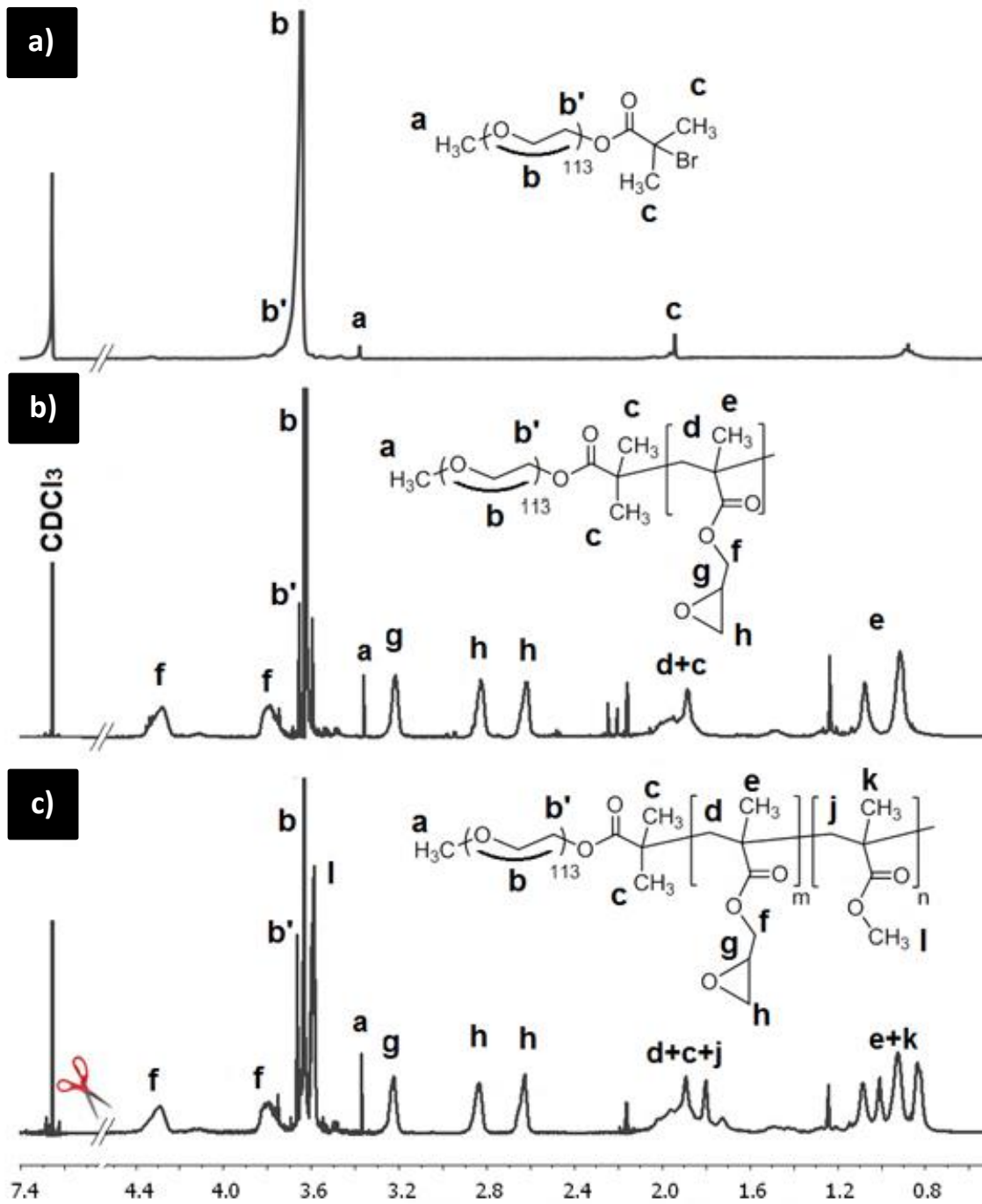


Şekil 4.16. a) PMMA homopolimeri (MG4-Homo) ve b) PMMA_{0,36}-*b*-PGMA_{0,64} (MG4) diblok kopolimerinin GPC kromotogramları.

Sentezlenen MPEG₁₁₃-*b*-PGMA_n-*b*-PMMA_m (PGM) triblok kopolimerinin CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir. PEG makrobaşlatıcı içerikli triblok kopolimerlerin elde edilmesi 2 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta, eklenen GMA monomerinin polimerleşmesi ile oluşan molekül ağırlığındaki artış GPC ile izlenmiş monomer bitimine yakın zamanda ve ikinci monomer ortama eklenerek triblok kopolimer sentezlenebilir (Şekil 4.17). GMA monomeri ortama eklenip polimerleşmesinin ardından ortandan alınan polimer örneğinin proton spektrumu Şekil 4.18 b'de görülmektedir. GMA bloğuna ait olan **d**, **e**, **g**, **h** ve **f** sinyallerinin gözlemlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğini ve aynı zamanda 5-6 ppm civarındaki alken piklerine ait sinyallerin gözlemlenmemesi de ortamda monomer kalmadığını göstermektedir. PGMA'nın proton sinyalleri ait olan **f** (4,27 ve 3,79 ppm), **g** (3,22 ppm), **h** (2,82 ve 2,62 ppm) sinyalleri ile PEG bloğuna ait **b** (3,63 ppm) sinyalinin integral alanları karşılaştırılarak PGMA bloğunun polimerleşme derecesi 46 olarak bulunmuş. MMA monomerinin eklenmesi ile MMA bloğundaki -OCH₃ gruplarına ait **l** (3,59 ppm) sinyali gözlemlenmiştir (Şekil 4.18 c). Benzer şekilde integral alanları karşılaştırılarak elde edilen polimerin MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ olduğu belirlenmiştir. Diğer MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA içerikli polimerlerin ¹H NMR spektrumları ve GPC kromotogramları Ek Şekil 27-30'da verilmiştir.



Şekil 4.17. a) MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcı, b) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆ diblok (PGM1-Di), c) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ triblok (PGM1) kopolimerlerinin GPC kromotogramları.

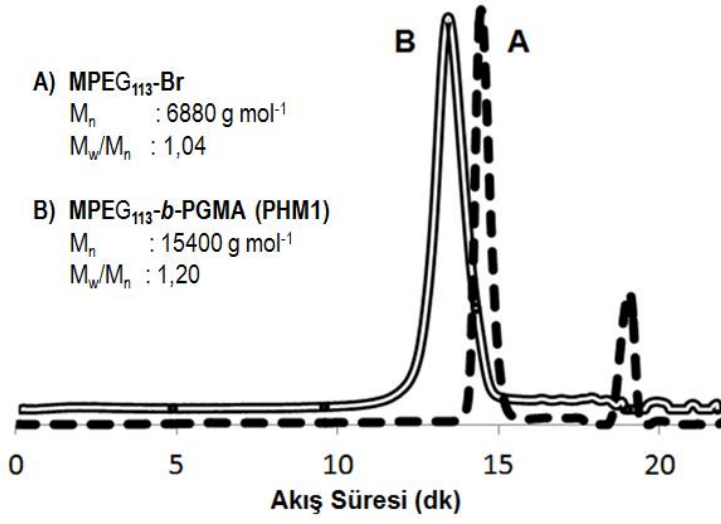


Şekil 4.18. a) MPEG₁₁₃-Br makro-ATRP başlatıcısı, b) MPEG₄₅-*b*-PMMA₄₆ (PGM1-di) ve c) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ (PGM1) triblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl₃).

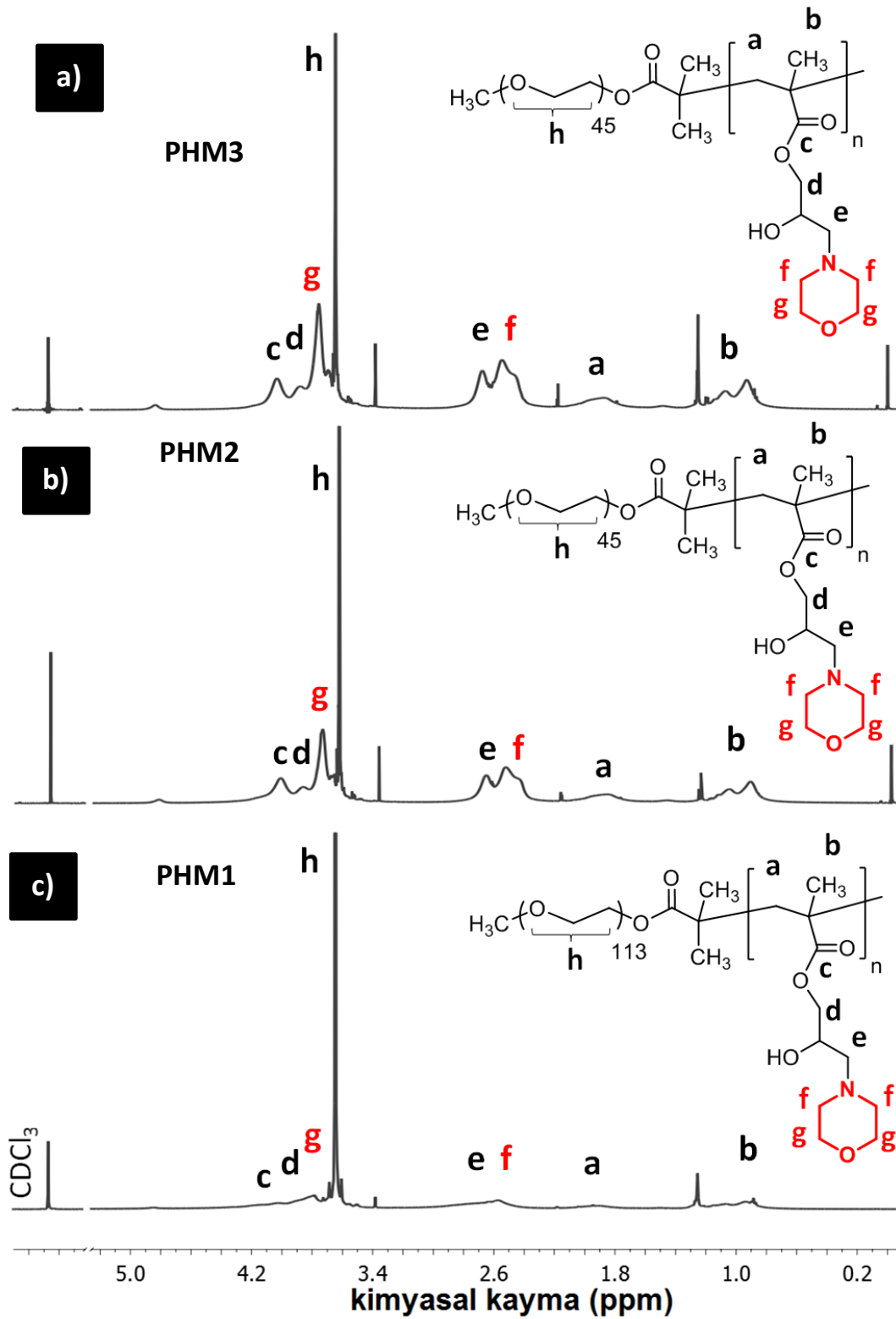
4.2.1.3. HMPMA içerikli blok kopolimerler

Bir diğer polimer türü ise tarafımızca sentezlenen HMPMA monomerinin farklı içerikli blok kopolimerleridir. Literatürde mevcut olan fakat çok fazla çalışılmayan bu monomerin kontrollü polimerleşme yöntemlerinden biri olan ATRP yöntemi ile polimerleştirilmesi ilk kez grubumuzca yapılmıştır. Fakat alt bölümde anlatılacağı gibi GMA içerikli polimerlerin öncelikle elde edilmesi sonrasında modifiye edilmesi ile HMPMA içerikli polimerlerin elde edilmesi daha pratik ve elverişlidir. HMPMA monomerinin üst bölümlerde verilen proton NMR spektrumu incelendiğinde biraz karmaşık olduğu görülmektedir. Bu durum, yan reaksiyonlardan kaynaklı ürünlerin de monomerle birlikte elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda bir kısım monomer çapraz bağlanmalar gerçekleştirerek reaksiyonun veriminin düşmesine sebep olmaktadır. Ayrıca yapılan sentezlerde polimerleşme reaksiyonunun 3 gün kadar uzun sürdüğü de görülmüştür. Bu yüzden GMA'nın polimerlerinin öncelikle elde edilerek ardından modifiye edilmesi yolu tercih edilerek HMPMA'nın doğrudan kullanıldığı polimerleşme reaksiyonları üzerinde pek durulmamıştır.

PHMPMA homopolimerinin ATRP yöntemi elde edildiği daha evvel Bölüm 4.1.4'de belirtilmişti. Sentezlenen MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA (PHM1) diblok kopolimerinin CDCl₃ çözücüsü içerisinde alınan ¹H NMR spektrumu Şekil 4.20 c'de verilmiştir. MPEG₄₅-Br ATRP makrobaşılatıcısı M_n değerindeki artış polimerleşmenin olduğunun en önemli göstergesidir. Elde edilen polimerin M_n 6900'dan 15400 g mol⁻¹'e kadar yükselmiştir (Şekil 4.19). Polimerleşme ile birlikte HMPMA monomerine ait olan 5-6 ppm'deki alken piklerini temsil eden sinyaller yok olmuş ve alifatik bölgedeki (1-2 ppm) sinyallerde artışlar gözlemlenmiştir. Ayrıca PHMPMA bloğuna ait olan **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f** ve **g** sinyalleri görülebilmektedir. PEG bloğuna ait sinyal olan **h** ile PHMPMA bloğuna ait olan bu sinyallerin integral alanları karşılaştırılarak PHMPMA bloğunun polimerleşme derecesi 25 olarak bulunmuş ve polimerin MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₂₅ olduğu belirlenmiştir. Benzer içerikli olan tüm polimerler bu şekilde aydınlatılmıştır. Çift uçlu PEG başlatıcıları kullanılarak triblok kopolimerde (PHM4) hazırlanmıştır. Elde edilen triblok kopolimere ait GPC kromotogramı ve proton NMR spektrumu Ek Şekil 31-33'de verilmiştir.



Şekil 4.19. a) MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcısı ve b) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₂₅ (PHM1) blok kopolimerinin GPC kromotogramları.



Şekil 4.20. a) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₅₁ (PHM3) diblok, MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₄₅ (PHM2) diblok ve c) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₂₅ (PHM1) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).

Çizelge 4.6. ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerler.

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Teorik		DP ^{a)}	Deneysel		
	M _n	DP		M _n ^{a)}	M _n ^{b)}	M _w /M _n ^{b)}
(PG1) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₁₁₅	13700	113/60	113/115	21500	17400	1,08
(PG2) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₁₁₀	15000	113/70	113/110	20800	16450	1,10
(PG3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₅₂	7120	45/35	45/52	9500	10000	1,22
(PG4) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₅	7120	45/35	45/45	8300	7100	1,21
(PG5) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₈₁	10680	45/60	45/81	13700	10700	1,20
(PG6) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₆₃	7120	45/35	45/63	11100	8900	1,08
(PG7) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₈₃	10680	45/60	45/83	14000	11500	1,17
(PG8) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₄	5000	45/20	44/34	7000	8370	1,18
(PG9) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₃₆	5000	45/20	45/36	7260	7600	1,23
(MG1) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PGMA _{0,54}	8327	42/29	0,46/054	-	5100	1,22
(MG2) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PGMA _{0,60}	10459	42/44	0,40/0,60	-	13300	1,33
(MG3) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PGMA _{0,53}	10459	42/44	0,47/0,53	-	13800	1,52
(MG4) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PGMA _{0,64}	12592	42/59	0,36/0,64	-	16800	1,44

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir, b) GPC cihazından belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. (Devam) ATRP yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerler.

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Teorik		Deneysel			
	M_n	DP	DP ^{a)}	M_n ^{a)}	M_n ^{b)}	M_w/M_n ^{b)}
(PGM2) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	16781	113/29/75	113/35/336	43720	50000	1,57
(PGM3) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	14545	113/33/47	113/22/47	13000	16800	1,14
(PGM4) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	15400	113/30/60	113/43/53	16600	20700	1,15
(PGM5) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PGMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	21400	113/30/120	113/52/128	25340	26000	1,17
(PGM1) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PGMA ₄₆ - <i>b</i> -PMMA ₃₄	12400	113/30/30	113/46/34	15000	11000	1,17
(PHM1) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₅	14340	113/40	113/25	10900	15400	1,28
(PHM2) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₅	12400	45/45	45/45	12500	9700	1,10
(PHM3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₅₁	17500	45/67	45/51	13850	12500	1,14
(PHM4) PHMPMA ₁₀ - <i>b</i> -PEG ₉₀ - <i>b</i> -PHMPMA ₁₀	11180	15/90/15	10/90/10	8900	11960	1,22
(PM1) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₃₅	6550	45/22	45/35	9150	8800	1,09
(PM2) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₆₃	8750	45/33	45/63	14750	10500	1,09
(PM3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PMEMA ₈₇	10900	45/44	45/87	19550	13500	1,09

a) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir, b) GPC cihazından belirlenmiştir.

4.2.2. RAFT yöntemi ile sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu

Öncü olarak sentezlenen PMEMA ve PMMA gibi polimerik RAFT zincir transfer ajanları kullanılarak Çizelge 4.8'deki blok kopolimerleri sentezlenmiştir. Bu amfifilik karakterde veya çift hidrofilik (bir veya iki bloğu çevre duyarlı) olan blok kopolimer ile kolaylıkla sulu ortamda miseller elde edilebilir. Sentezlenen bu blok kopolimerlerin M_n ve M_w/M_n değerleri GPC kromotogramları (Ek Şekil 34) ile belirlenmiştir. Şekil 4.21-4.26'daki ^1H NMR spektroskopisi ile polimerleri oluşturan monomerlerin % mol oranları belirlenmiştir. Bu monomere ait spesifik piklerin integral alanlarının karşılaştırılması ile yapılmıştır. Elde edilen GPC ve ^1H NMR sonuçları toplu şekilde Çizelge 4.8'de paylaşılmıştır. Elde edilen bilgilere göre ilk homopolimerin 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit (CDSTP) RAFT ajanı kullanılarak elde edildiği durumlarda ikinci monomerin reaksiyona girebilmektedir. Fakat ilk homopolimer 2-siyano-2-propil benzoditiyonat (CPB) RAFT ajanı kullanılarak elde edildiğinde istenilen polimerleşme gerçekleşmemiştir. Bu durum literatürde bir çok RAFT ajanının neden tek olmadığını açıklayan önemli bir deneysel sonuçtur. Çünkü her RAFT ajanı her monomerin polimerleşmesinde kullanılamamaktadır (Moad vd., 2006).

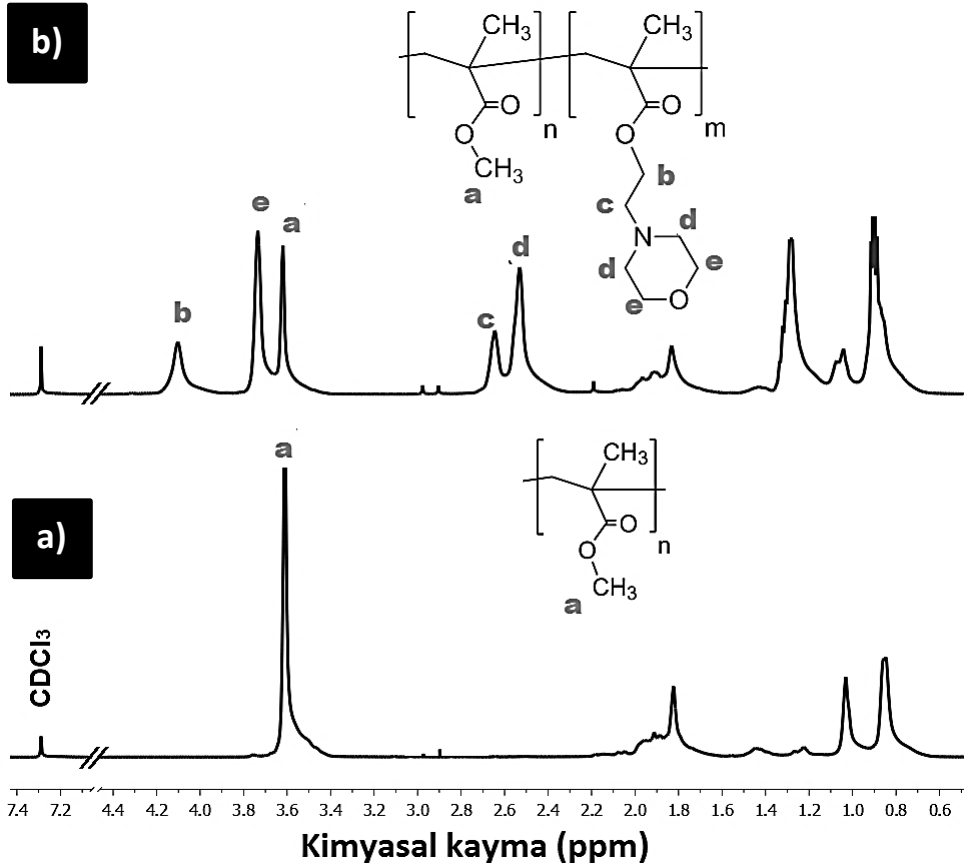
Şekil 4.21'de sentezlenen PMMA (D18) homopolimerinin (makro-RAFT ajanı) ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMMA homopolimerine ait olan **a** piki ile PMMA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin **b** veya **c+d** gibi **a** pikinden izole olmuş farklı ppm'de gelen sinyallerin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerlerin % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre PMMA_{0,43}-*b*-PMEMA_{0,57} diblok kopolimerinin (D26) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8'de görülebileceği gibi homopolimerin (D18) 16950 g mol^{-1} olan M_n değeri blok kopolimer oluşumu ile 38300 g mol^{-1} 'e kadar yükselmiştir.

Çizelge 4.8. RAFT yöntemi ile sentezlenen homo ve diblok kopolimerlerin ^1H NMR ve GPC sonuçları.

Polimer kodu ve içeriği	Teorik		Deneysel		
	M_n (g mol^{-1})	DP	NMR (% içerik)	GPC M_n (g mol^{-1})	GPC M_w/M_n
D12 PMEMA ^{a)}	8000	40	-	6800	1,16
D20 PDPA ^{a)}	8500	40	-	31400	1,29
D18 PMMA ^{a)}	4000	40	-	16950	1,45
D19 PMMA ^{b)}	4000	40		3870	1,17
D25 (öncü D12) PMEMA- <i>b</i> -PMMA ^{a)}	10200	34/34	0,55/0,45	10300	1,27
D23 (öncü D12) PMEMA- <i>b</i> -PDP ^{a)}	13940	34/34	0,65/0,35	13700	1,35
D26 (öncü D18) PMMA- <i>b</i> -PMEMA ^{a)}	50750	169/169	0,43/0,57	38300	1,40
D24 (öncü D12) PMEMA- <i>b</i> -PMPMA ^{a)}	10200	34/34	0,55/0,45	8500	1,10
D29 (öncü D18) PMMA- <i>b</i> -PMPMA ^{a)}	50750	169/169	0,56/0,44	-	-
D31 (öncü D19) PMMA- <i>b</i> -PMEMA ^{a)}	12000	39/39	0,46/0,54	8300	1,20

a) 4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit; b) 2-siyano-2-propil benzoditiyonat RAFT ajanı kullanılarak sentezlenmiştir. Reaksiyonların tamamı 75 °C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.22’de sentezlenen PMEMA (D12) homopolimerinin (makro-RAFT ajanı) ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMEMA homopolimerine ait olan **b** piki ile PMEMA-*b*-PMMA diblok kopolimerinin **e+a** sinyallerin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerlerin % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre PMEMA_{0,55}-*b*-PMMA_{0,45} diblok kopolimerinin (D25) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8’de görülebileceği gibi homopolimerin (D12) 6800 g mol^{-1} ’lik M_n ’değeri blok kopolimer oluşumu ile 10275 g mol^{-1} ’e kadar yükselmiştir.

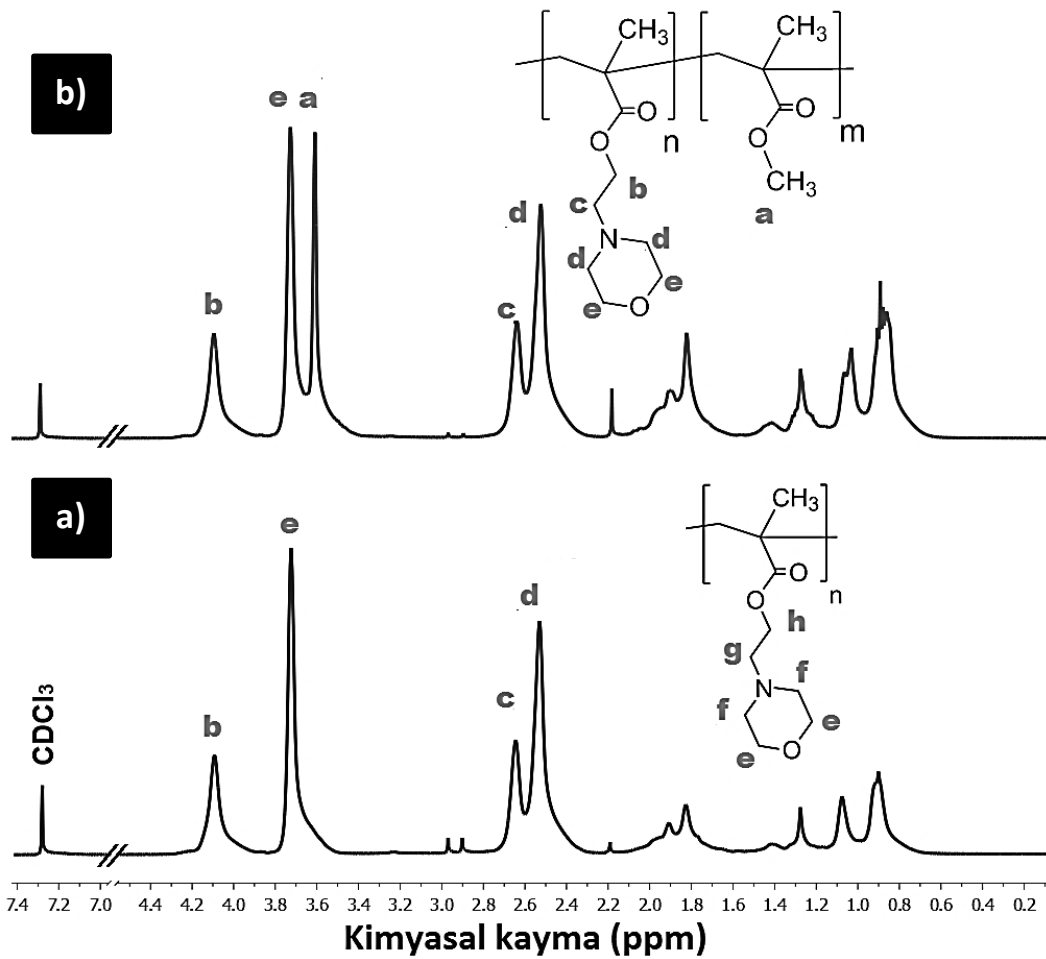


Şekil 4.21. a) PMMA homopolimeri (D18) ve b) PMMA_{0,43}-*b*-PMEMA_{0,57} diblok kopolimerinin (D26) ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).

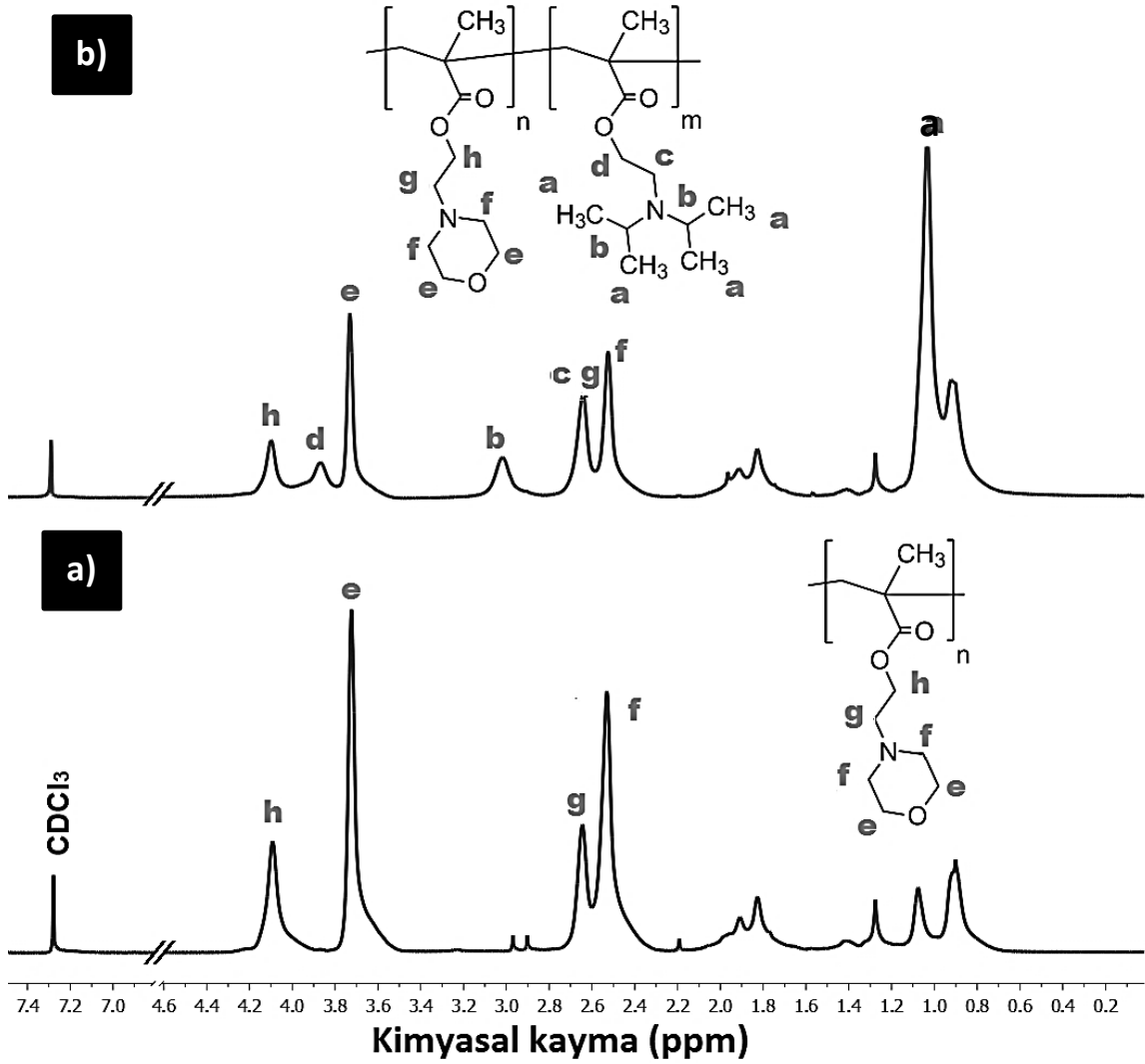
Şekil 4.23'de sentezlenen PMEMA (D12) homopolimerinin (makro-RAFT ajanı) ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMEMA homopolimerine ait olan **h** veya **e** pikleri ile PMEMA-*b*-PDPA diblok kopolimerinin izole olan **b** pikinin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerleri % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre PMEMA_{0,65}-*b*-PDPA_{0,35} diblok kopolimerinin (D23) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8'de görülebileceği gibi homopolimerin (D12) 6800 g mol⁻¹'lik M_n' değeri blok kopolimer oluşumu ile 13700 g mol⁻¹'e kadar yükselmiştir.

Şekil 4.24'de PMEMA (D12) homopolimeri (makro-RAFT ajanı) kullanılarak elde edilen PMEMA-*b*-PMPMAm diblok kopolimerinin (D24) ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMEMA homopolimerine ait olan **a**, **b**, **c** ve **d** sinyallerinin yanında PMPMAm bloğuna ait **e**, **f**, **g**, **h** ve **l** sinyalleri görülmektedir. Bu sinyallerin varlığı MPMAM monomerinin polimerleşme reaksiyonuna girdiğini göstermektedir. PMEMA-*b*-PMPMAm diblok kopolimerinin izole olan sinyallerin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerleri % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre

PMEMA_{0,55}-*b*-PMPMAm_{0,45} diblok kopolimerinin (D24) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8 incelendiğinde PMEMA (D12) bloğunun GPC kromotogramından homopolimer 6800 g mol⁻¹'lük M_n değeri elde edilmişken blok kopolimer oluşumu ile bu değer 8300 g mol⁻¹ olarak elde edilmiştir. Elde edilen molekül ağırlığındaki artış her ne kadar polimerleşmenin gerçekleştiğini gösterse de proton NMR'ından elde edilen sonuç birbirini desteklememektedir. Bu GPC kromotogramında MPMAm bloğunun yeterince iyi çözünmemesi veya polar yapı nedeniyle sürüklenme hızında değişikliklerinin olması ile açıklanabilir.



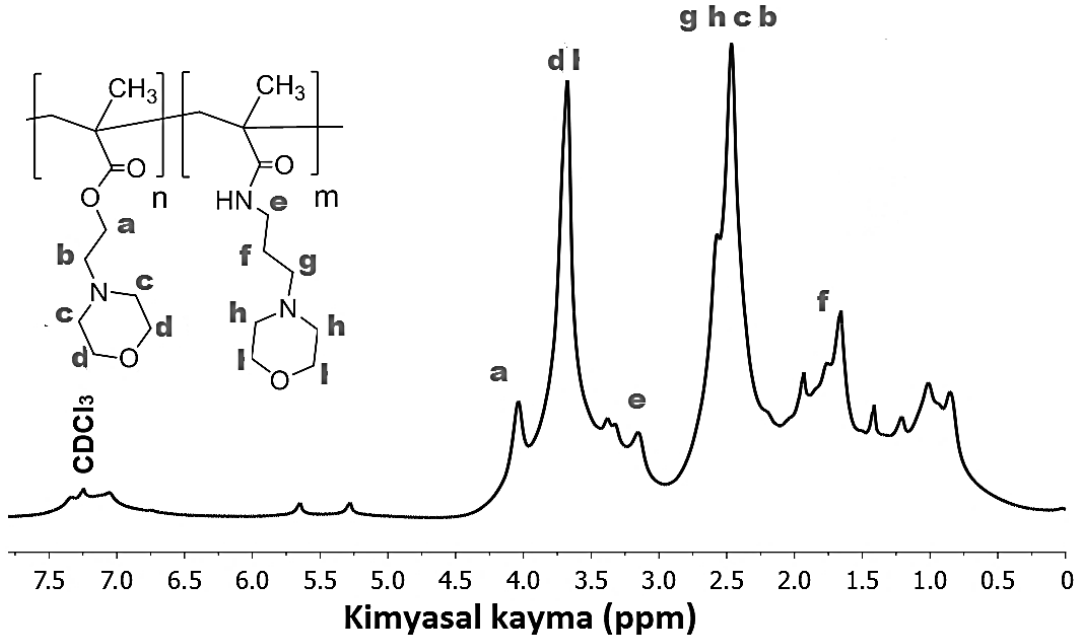
Şekil 4.22. a) PMEMA homopolimeri (D12) ve b) PMEMA_{0,55}-*b*-PMMA_{0,45} diblok kopolimerinin (D25) ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



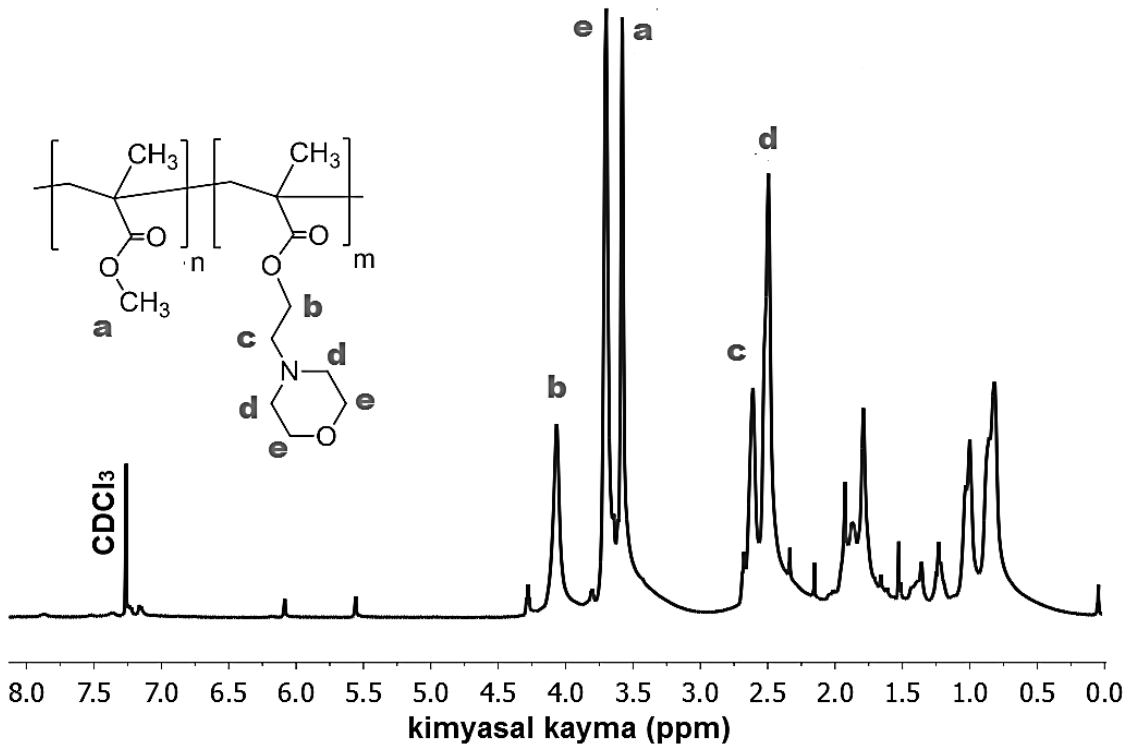
Şekil 4.23. a) PMEMA homopolimeri (D12) ve b) PMEMA_{0.65}-*b*-PDPA_{0.35} diblok kopolimerinin (D23) ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).

Şekil 4.25’de PMMA (D19) homopolimeri (makro-RAFT ajanı) kullanılarak elde edilen PMMA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin (D31) ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMMA homopolimerine ait olan **a** sinyallerinin yanında PMEMAm bloğuna ait **b**, **c**, **d** ve **e** sinyalleri görülmektedir. Bu sinyallerin varlığı MEMA monomerinin polimerleşme reaksiyonuna girdiğini gösterir niteliktedir. Spektrum incelendiğinde PMMA bloğuna ait olan **a** sinyali ile PMEMA bloğuna ait olan **b** pikinin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerleri % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre PMMA_{0.46}-*b*-PMEMA_{0.54} diblok kopolimerinin (D31) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8 incelendiğinde PMMA (D19) homopolimerinin

GPC kromotogramından (Ek Şekil 34) homopolimerin 4125 g mol^{-1} 'lük M_n değeri varken blok kopolimer oluşumu ile 8300 g mol^{-1} gibi daha yüksek bir değer elde edilmiştir.

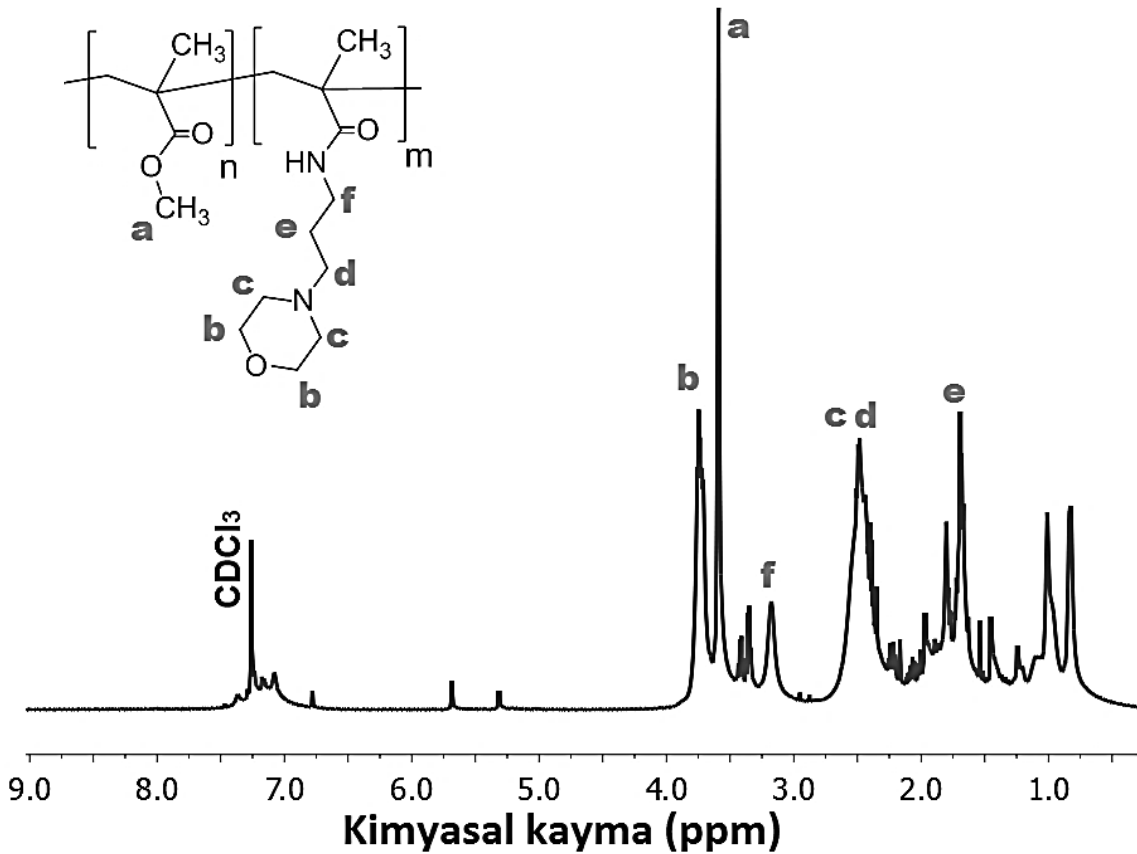


Şekil 4.24. PMEMA_{0,55}-*b*-PMPMAm_{0,45} diblok kopolimerinin (D24, CDCl₃) ¹H NMR spektrumu.



Şekil 4.25. PMMA_{0,46}-*b*-PMEMA_{0,54} diblok kopolimerinin (D31, CDCl₃) ¹H NMR spektrumu.

Şekil 4.26’de PMMA (D18) homopolimeri (makro-RAFT ajanı) kullanılarak elde edilen PMMA-*b*-PMPMAM (D29) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMMA homopolimerine ait olan **a** sinyalinin yanında PMPMAM bloğuna ait **b**, **c**, **d** **e** ve **f** sinyalleri görülmektedir. Bu sinyallerin varlığı MPMAM monomerinin polimerleşme reaksiyonuna girdiğini gösterir niteliktedir. Spektrum incelendiğinde PMMA bloğuna ait olan **a** sinyali ile PMPMAM bloğuna ait olan **b** veya **c+d** sinyallerinin integral alanları karşılaştırılarak polimeri oluşturan monomerleri % mol oranları belirlenmiştir. Buna göre PMEMA_{0,56}-*b*-PMPMAM_{0,44} diblok kopolimerinin (D29) sentezlendiği anlaşılmıştır. Çizelge 4.8’de görülebileceği gibi GPC kromatogramı çekilemediği için M_n ve M_w/M_n değerleri mevcut değildir. Polar yapıya sahip PMPMAM bloğu nedeniyle GPC çekilememiştir.



Şekil 4.26. PMMA_{0,56}-*b*-PMPMAM_{0,44} diblok kopolimerinin (D29, CDCl₃) ¹H NMR spektrumu.

4.3. Modifiye PGMA (Ko)polimerlerin Karakterizasyonu

PGMA içerikli olan (ko)polimerlerin sekonder aminler ile (dietilamin, morfolin ve 1-metil piperazin) modifiye edilmesi ile oluşan yeni polimerler hem tersiyer amin hem de hidroksil gruplarını içeren bifonksiyonel yapıya sahip olmuştur. Bu kullanılan sekonder aminlerin değiştirilmesi ile yeni bir çok polimerlerinde üretilmesi mümkündür. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde detaylı şekilde ele alınmıştır.

GMA içeren PGMA homopolimer, MPEG-*b*-PGMA, PMMA-*b*-PGMA ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA farklı blok kopolimerler sekonder aminler kullanılarak modifiye edilmesine gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4.9-4.11). Ayrıca, çalışmamızda GMA monomerinin morfolin grubu ile modifiye edilmesi ile HMPMA monomeri de sentezlenmiş (Bölüm 3.4.7) ve ATRP yöntemi ile PHMPMA homopolimer ve MPEG-*b*-PHMPMA diblok kopolimerleri sentezlenmiştir (Bölüm 4.1.4 ve 4.2.1.3). Bu bakımdan HMPMA monomeri ilk kez bu tez kapsamında ATRP yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin düşük M_w/M_n (1,10-1,22) ile elde edildiği görülmektedir. Yani iki farklı şekilde PHMPMA içerikli (ko)polimerlerin sentezi yapılabilmektedir. İki farklı yöntemden, polimerleşme sonrası modifikasyon yöntemi tercih edilmiştir. Yani ilk önce PGMA üretilmiş sonrasında modifiye edilmiştir. Çünkü PGMA (ko)polimeri elde edildikten sonra birçok farklı polimerin elde edilmesi ortama eklenen sekonder aminin değişimi ile kolayca sağlanırken, modifiye monomer sentezleri bu kadar kolay olmamaktadır. Sentezlenen her monomerin saflaştırılması gerekmesi buradaki en büyük zorluktur. Üretilen üründe izomerlerinde olduğu bilinmektedir (Bölüm 2.2.2). Ayrıca reaksiyon sırasında istenmeyen polimerleşme reaksiyonlar verimi düşürmektedir.

PGMA içerikli polimerlerin sentezi ve modifiye edilesinde birkaç önemli hususun altı çizilmelidir. Bunlardan ilki, PGMA (G) içerikli polimerler sentezlenir sentezlenmez modifikasyon reaksiyonlarına sokulmalıdır. Herhangi safsızlıkta epoksi halkaları açılarak polimerlerin çapraz bağlanması söz konusu olabilmektedir. İkinci dikkat edilmesi gereken husus ise, kopolimer sentezlerinde diğer bloğun yapısında epoksi grubu ile reaksiyona girecek herhangi fonksiyonel monomerin kullanılmamasıdır. Yani PEG ve MMA kullanılarak kopolimerler kolaylıkla hazırlanırken, sterik engeli az olan DMA gibi tersiyer aminler ve farklı nükleofilik fonksiyonel gruba sahip monomerler ile kopolimerlerin

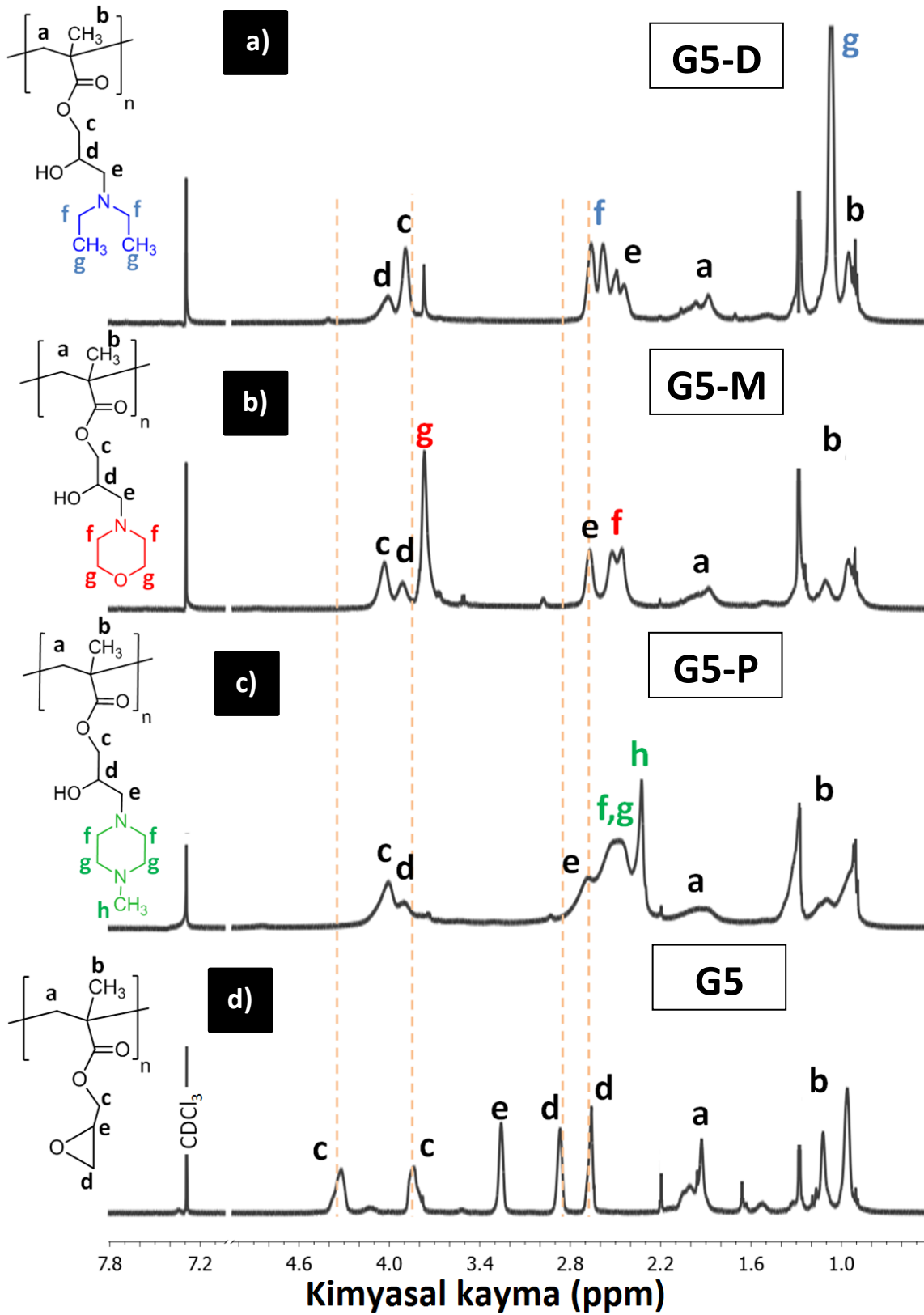
sentezlenmesi çapraz bağlanmalar nedeniyle imkansızdır (Şekil 2.11) (Ooi vd., 2000; Jiang vd., 2007; Fernández-Francos vd., 2008; Fernández-Francos vd., 2009; Benaglia vd., 2013; Fernández-Francos, 2014; Kocak ve Butun, 2015). Diğer bir önemli nokta ise epoksi birimlerinin tamamının dönüşümünün sağlanmasıdır. Aksi takdirde yukarıda söylendiği gibi oluşan yeni tersiyer amin artı kalan epoksi halkaları ile reaksiyona girerek çapraz bağlanmalara sebebiyet verebilmektedir (Fernández-Francos, 2014). Bu durumun gerçekleşmemesi için ortama sekonder aminlerin aşırısının eklenmesi ve reaksiyon süresinin uzatılması önemlidir. Hatta reaksiyon ^1H NMR spektroskopi sonuçları ile takip edilmelidir. Epoksi halkalarının modifiye edilmesinde, primer aminlerin ikinci kez reaksiyon girerek çapraz bağlı polimerler oluşturması nedeniyle kullanılmaması gerekmektedir (Shechter vd., 1956). Literatürde her ne kadar GMA'nın primer aminlerle modifiye edildiği yönünde çalışmalar varsa da, ortama 50 katı kadar primer aminin eklenmesi gerektiği görülmektedir. Bu tez kapsamında farklı farklı primer aminler (3-morfolinopropilamin, 2-morfolinoetilamin, 1-amino-4-metilpiperazine, *N*-(2-amino-1-feniletıl) dimetilamin, isopropilamin, ve *N,N*-dimetiletilediamine) MPEG-*b*-PGMA içerikli polimerlere eklenmiş ve tamamında jel elde edilmiştir. Bu bakımdan primer aminlerin kullanılması üzerine gidilmemiştir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde düşük molekül ağırlıklı olan $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PGMA}_{0,54}$ (MG1, 5100 g mol^{-1}) polimerinin modifikasyonu ile elde edilen $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,54}$ (MG1-D, 6450 g mol^{-1}), $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,54}$ (MG1-M, 6570 g mol^{-1}) ve $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,54}$ (MG1-P, 6250 g mol^{-1}) diblok kopolimerlerinin GPC analizleri sonucunda molekül ağırlıklarında çok az artışlar gözlemlenmiştir. Bu artışlar olması gerekenin maksimum % 20'si kadardır. Genel olarak modifiye edilen polimerlerin THF yürütücülü olan GPC cihazlarında her ne kadar çözeltileri hazırlansa da sağlıklı GPC kromatogramları elde edilememiştir. Bunun yapıdaki polar hidroksil grupları ve tersiyer amin grupları olması ve dolayısıyla kullanılan GPC cihazının kolonlarına uygun olmadığını göstermektedir. Bu bakımdan ^1H NMR sinyalleri üzerinden molekül ağırlığı ve dönüşümler belirlenmiştir.

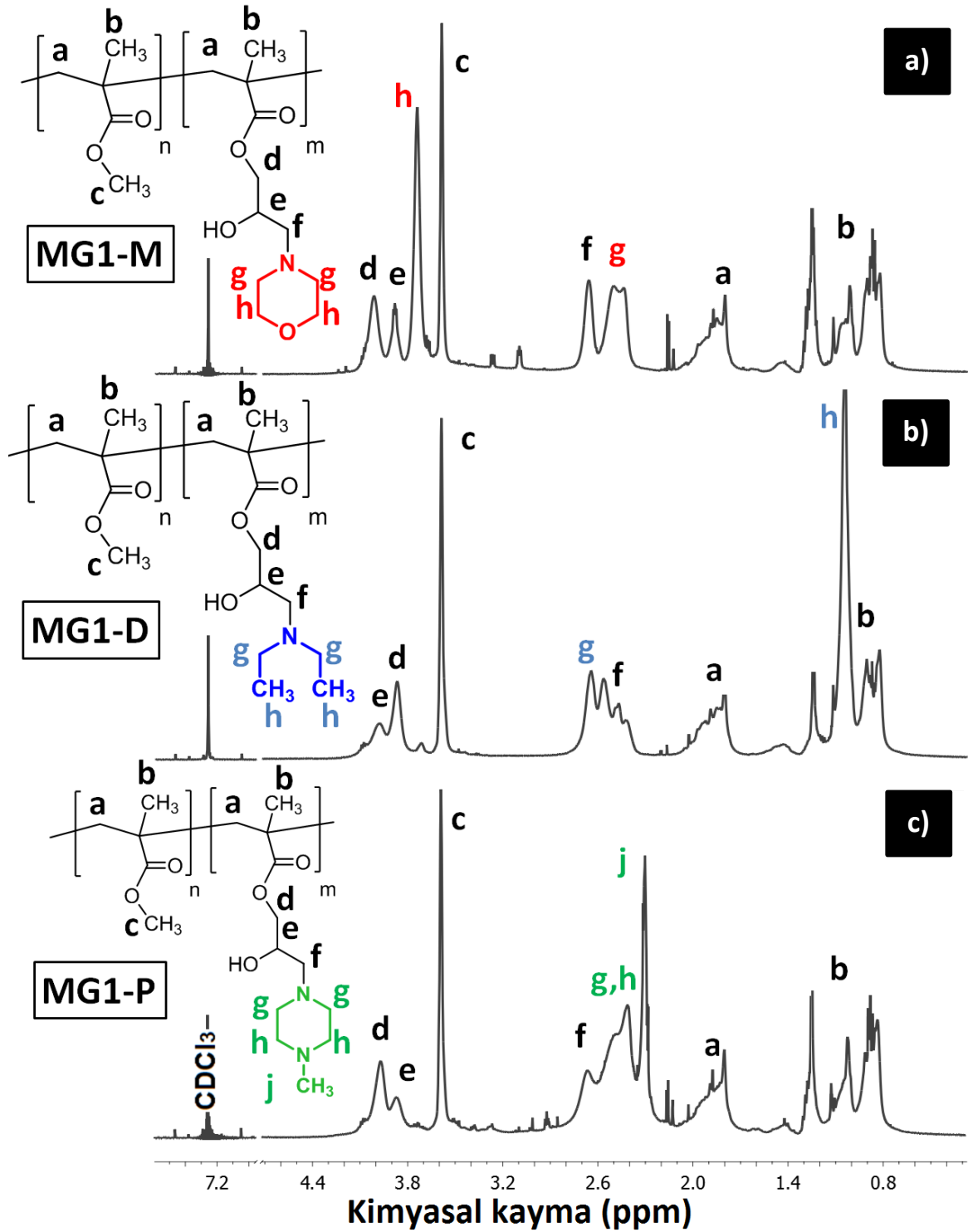
PGMA_{65} (G_5 , 9200 g mol^{-1} , M_w/M_n : 1,32) homopolimerinin sekonder aminler ile modifiye edilmesi ile elde edilen polimerlerin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.27 d'de verilmiştir. G_5 homopolimerinin % 100 dönüşüme uğraması GMA birimlerine ait 3,80 ve

4,30 ppm'deki **c** ve 2,60 ve 2,84 ppm'deki **d** sinyallerinin modifikasyon sonrasında daha aşağı alana kayarak bu sinyallerin 4,00-3,80 ppm aralığında gözlemlenmesinden anlaşılmaktadır. G5-M'in proton NMR spektrumunda piperazin halkasına ait yeni 3,73 ppm'deki **g** ve 2,42 ve 2,49 ppm'deki **f** sinyallerinin görüldüğü, **c** ve **d** sinyallerinin yerlerinin değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.27 b). G5-P'nin proton NMR spektrumunda morfolin halkasına ait yeni 2,64 ppm'deki **f**, 2,46 ppm'deki **g** ve 2,29 ppm'deki **h** sinyallerinin sinyallerin görüldüğü, **c** ve **d** sinyallerinin yerlerinin değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.27 c). Benzer şekilde, G5-D'nin proton NMR spektrumunda dietilamin ait yeni 2,53 ve 2,63 ppm'deki **f** ve 1,03 ppm'deki **g** sinyallerinin görüldüğü, **c** ve **d** sinyallerinin yerlerinin değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.27 a).

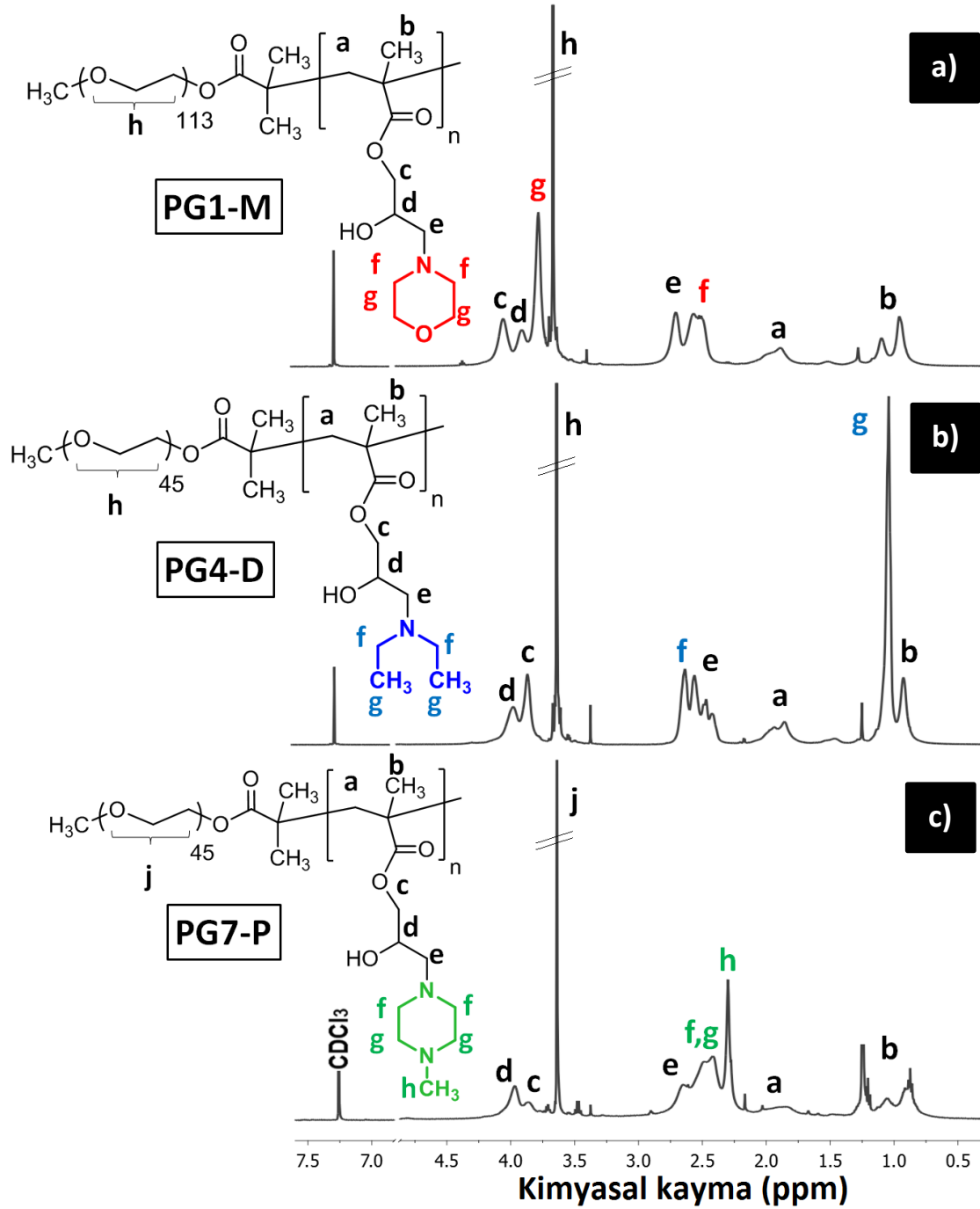
MPEG-*b*-PGMA, PMMA-*b*-PGMA diblok ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA ve triblok kopolimerler benzer şekilde modifiye edilmişlerdir. PDEAHPMA, PHMPMA ve PHMPPMA homopolimerlerin Şekil 4.27'de gösterilen ¹H NMR spektrumlarında beklenen spesifik sinyaller gösterilmiş ve yukarıdaki paragrafta tartışılmıştır. Şekil 4.28-4.30'de ise sekonder aminlerle modifiye edilen üç farklı türdeki polimerlerin birer spektrumlar paylaşılmıştır. Homopolimerlere ek olarak PEG bloğunun 3,75'deki sinyali ile PMMA bloğunun 3,50 ppm'deki sinyalleri ekstra görülmektedir bu bakımdan tekrardan yorumlama ihtiyacı duyulmamıştır. MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA triblok kopolimerlerden türetilenlerde ise, hem PEG hem de PMMA bloğuna ait olan iki sinyalin birden gözükteği görülmektedir (Şekil 4.30). Modifiye edilen tüm polimerlerin ¹H NMR spektrumları ek dokümanda paylaşılmıştır (Ek Şekil 35-45). Ayrıca çok doğru sonuçlar elde edilemeyen GPC kromotogramlarında verilmiştir (Ek Şekil 47).



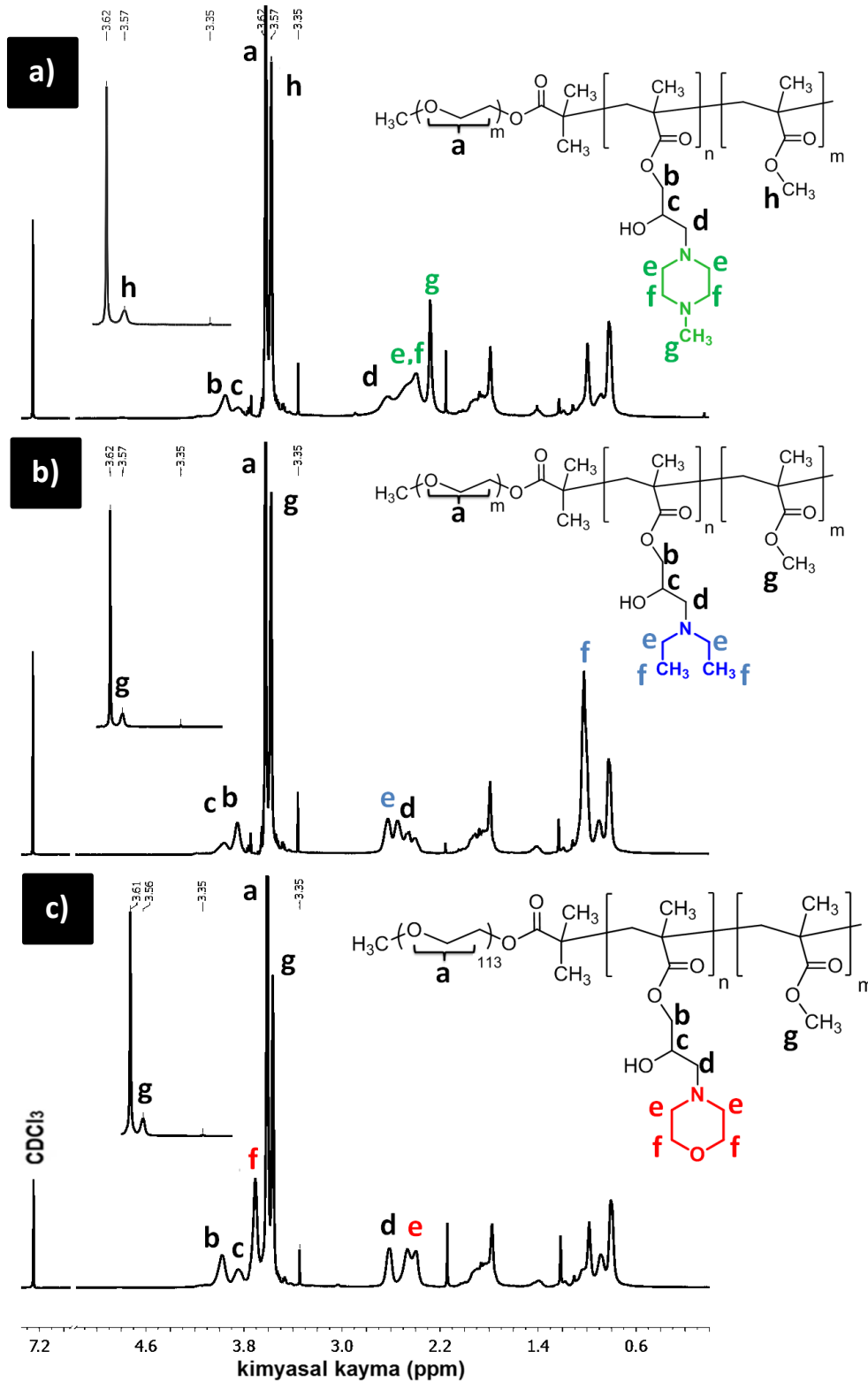
Şekil 4.27. Sekonder aminlerle modifiye edilmesi ile elde edilen homopolimerlerin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3); a) dietilamin modifiye (G5-D), b) morfolin modifiye (G5-M), c) 1-metil piperazin modifiye (G5-P) ve d) PGMA homopolimeri (G5).



Şekil 4.28. a) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,54}$ (MG1-M), b) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,54}$ (MG1-D), ve c) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,54}$ (MG1-P) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

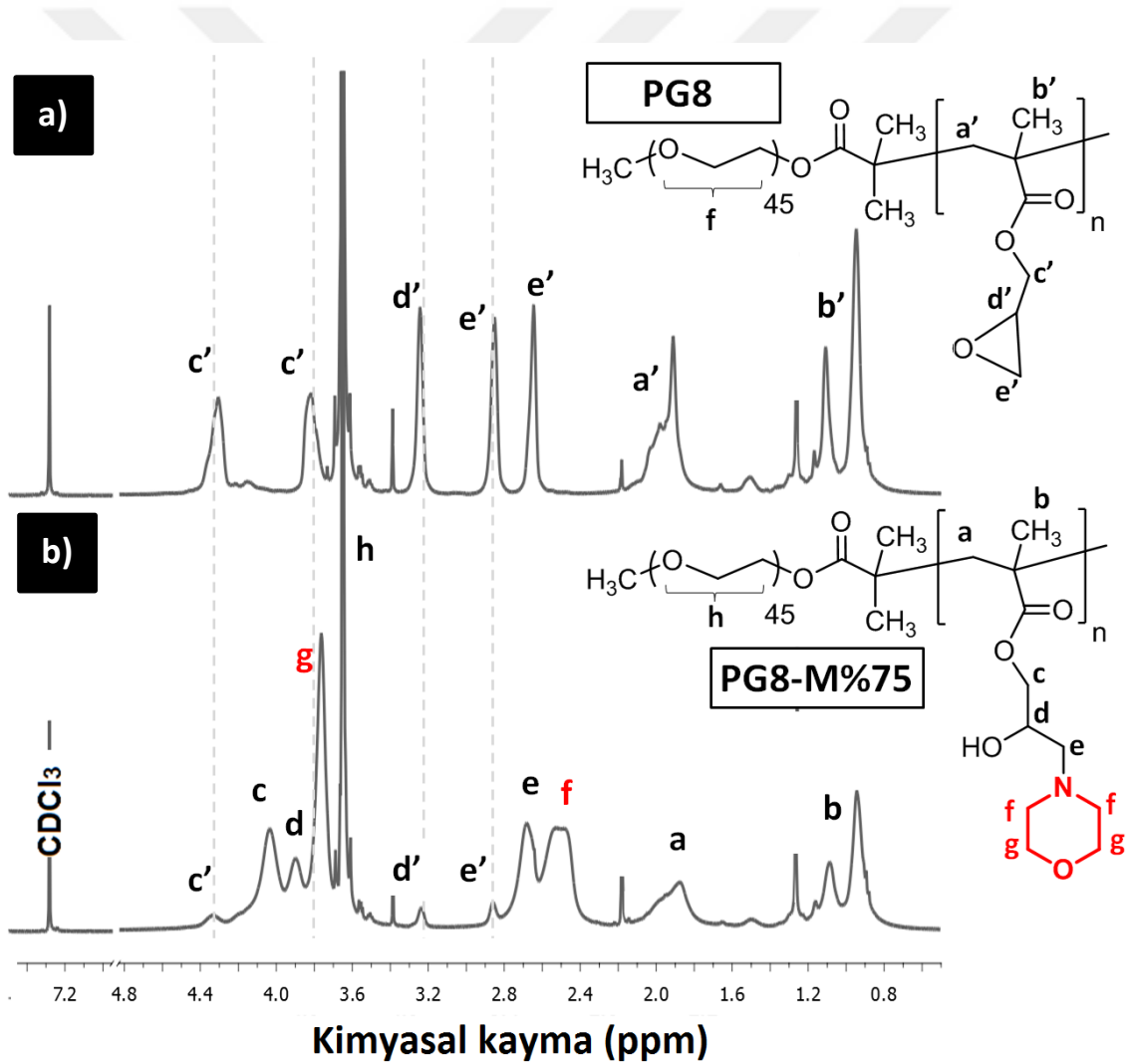


Şekil 4.29. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{115}$ (PG1-M), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{45}$ (PG4-D), ve c) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{83}$ (PG7-P) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



Şekil 4.30. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{22}\text{-}b\text{-PMMA}_{47}$ (PGM3-P), b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{22}\text{-}b\text{-PMMA}_{47}$ (PGM3-D) ve c) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{22}\text{-}b\text{-PMMA}_{47}$ (PGM3-M) triblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₄ (PG8) diblok kopolimeri ve morfolin ile modifiye edildikten sonra elde edilen PG8-M polimerlerinin ¹H NMR spektrumu Şekil 4.31'de verilmiştir. Şekil 4.31 b incelendiğinde dönüşüme uğramayan GMA birimlerine ait c', d' ve e' sinyalleri görülmektedir. Bu sinyallerin modifikasyon sonrasında gözlemlenmesi dönüşümün % 100 olmadığını göstermektedir. ¹H NMR spektrumunda bu sinyaller ile dönüşüme uğrayan sinyallerin integral alanları karşılaştırıldığında elde edilen polimerin MPEG₄₅-*b*-(PGMA₈-*ko*-PHMPMA₂₆) (% 75 dönüşüm) içerikte olduğu belirlenmiştir. Bu polimer yukarıda da anlatıldığı şekilde mekanizma izleyerek zamanla çözünmez hal alarak kullanılmaz hale gelmiştir. Bu bakımdan dönüşümlerin % 100 olması elzemdir (Bölüm 2.2.3).



Şekil 4.31. a) MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₄ (PG8) ve b) MPEG₄₅-*b*-(PGMA₈-*ko*-PHMPMA₂₆) (%75 dönüşüm, PG8-M) diblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).

Çizelge 4.9. GMA içerikli polimerlerin morfolin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler.

Modifiye Sonrası Polimerler				Öncü Polimer		
Polimer kodu ve içeriği ^{b)}	GPC M_n	M_w/M_n ^{a)}	% dönüşüm ^{b)}	Kodu	GPC M_n	M_w/M_n ^{a)}
(G5-M) PHMPMA ₆₅	9350	1,38	100	G5	9200	1,32
(PG1-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA ₁₁₅	19680	1,36	100	PG1	17400	1,08
(PG2-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA ₁₁₀	18500	1,10	100	PG2	16450	1,10
(PG3-M) MPEG _{45-b} -PHMPMA ₅₂	12150	1,23	100	PG3	10000	1,22
(PG4-M) MPEG _{45-b} -PHMPMA ₄₅	10500	1,23	100	PG4	7100	1,22
(PG6-M) MPEG _{45-b} -PHMPMA ₆₃	7400	1,31	100	PG6	8900	1,08
(PG7-M) MPEG _{45-b} -PHMPMA ₈₃	8780	1,34	100	PG7	11500	1,17
(PG8-M) MPEG _{45-b} -(PGMA _{8-ko} -PHMPMA ₂₆)	-	-	%75	PG8	8370	1,18
(MG1-M) PMMA _{0,46-b} -PHMPMA _{0,54}	6570	1,24	100	MG1	5100	1,20
(MG2-M) PMMA _{0,40-b} -PHMPMA _{0,60}	15250	1,37	100	MG2	13300	1,33
(MG3-M) PMMA _{0,47-b} -PHMPMA _{0,53}	17800	1,54	100	MG3	13800	1,52
(MG4-M) PMMA _{0,36-b} -PHMPMA _{0,64}	21200	1,57	100	MG4	16800	1,44
(PGM2-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆	40500	1,68	100	PGM2	50000	1,57
(PGM3-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA _{22-b} -PMMA ₄₇	16800	1,14	100	PGM3	16800	1,14
(PGM4-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA _{43-b} -PMMA ₅₃	-	-	100	PGM4	20700	1,15
(PGM5-M) MPEG _{113-b} -PHMPMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈	-	-	100	PGM5	26000	1,17

a) GPC ile belirlenmiştir. b) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.10. GMA içerikli polimerlerin 1-metil piperazin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler (% 100 dönüşüm).

Modifiye Sonrası Polimerler			Öncü Polimer		
Polimer kodu ve İçeriği ^{b)}	GPC M_n	M_w/M_n ^{a)}	Kodu	GPC M_n	M_w/M_n ^{a)}
(G1-P) PHMPPMA ₃₉	-	-	G1	5600	1,39
(G2-P) PHMPPMA ₅₇	-	-	G2	8070	1,29
(G3-P) PHMPPMA ₉₈	-	-	G3	14000	1,31
(G4-P) PHMPPMA ₁₄₈	-	-	G4	21000	1,38
(G5-P) PHMPPMA ₆₅	-	-	G5	9200	1,32
(PG1-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₁₁₅	-	-	PG1	17400	1,08
(PG2-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₁₁₀	-	-	PG2	16450	1,10
(PG3-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₅₂	-	-	PG3	10000	1,22
(PG6-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₆₃	-	-	PG6	8900	1,08
(PG7-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₈₃	-	-	PG7	11500	1,17
(MG1-P) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,54}	6250	1,23	MG1	5100	1,20
(MG2-P) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,60}	-	-	MG2	13300	1,33
(MG3-P) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53}	-	-	MG3	13800	1,52
(MG4-P) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,64}	-	-	MG4	16800	1,44
(PGM2-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	-	-	PGM2	50000	1,57
(PGM3-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	-	-	PGM3	16800	1,14
(PGM4-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	-	-	PGM4	20700	1,15
(PGM5-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	-	-	PGM5	26000	1,17

a) GPC ile belirlenmiştir. b) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. GMA içerikli polimerlerin dietilamin ile muamelesi sonrasında elde edilen polimerler (% 100 dönüşüm).

Modifiye Sonrası Polimerler			Öncü Polimer		
Polimer kodu ve İçeriği ^{b)}	GPC M _n	M _w /M _n ^{a)}	Kodu	GPC M _n	M _w /M _n ^{a)}
(G5-D) PDEAHPMA ₆₅	-	-	G5	9200	1,32
(PG4-D) MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₄₅	-	-	PG4	7100	1,22
(PG5-D) MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₈₁	-	-	PG5	12300	1,20
(PG6-D) MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₆₃	-	-	PG6	8900	1,08
(PG7-D) MPEG _{45-b} -PDEAHPMA ₈₃	-	-	PG7	11500	1,17
(MG1-D) PMMA _{0,46-b} -PDEAHPMA _{0,54}	6450	1,15	MG1	5100	1,20
(MG2-D) PMMA _{0,40-b} -PDEAHPMA _{0,60}	-	-	MG2	13300	1,33
(MG3-D) PMMA _{0,47-b} -PDEAHPMA _{0,53}	-	-	MG3	13800	1,52
(MG4-D) PMMA _{0,36-b} -PDEAHPMA _{0,64}	-	-	MG4	16800	1,44
(PGM2-D) MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{35-b} -PMMA ₃₃₆	-	-	PGM2	50000	1,57
(PGM3-D) MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{22-b} -PMMA ₄₇	-	-	PGM3	16800	1,14
(PGM4-D) MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{43-b} -PMMA ₅₃	-	-	PGM4	20700	1,15
(PGM5-D) MPEG _{113-b} -PDEAHPMA _{52-b} -PMMA ₁₂₈	-	-	PGM5	26000	1,17

a) GPC ile belirlenmiştir. b) Proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

4.4. PHMPPMA İçerikli (Ko)polimerlerin Modifikasyonu

Farklı molekül ağırlığında ve polimerleşme derecesine sahip PHMPPMA içerikli homopolimer ve blok kopolimerler, kuaternizasyon ve betainizasyon reaksiyonuna girerek katyonik ve zwitter iyonik polimerik yapılar elde edilmiştir. Elde edilen yapılar hakkında daha detaylı inceleme bu bölümde ele alınacaktır.

4.4.1. QPHMPPMA homopolimer sentezi

Azot etrafında sterik engelin az PDMA gibi tersiyer amin içeren polimerler, kuaternizasyon reaksiyonuna girebilmektedir (Butun vd., 2001a; Vamvakaki vd., 2001; Mruk vd., 2004; Deen ve Gan, 2009). Metil piperazin fonksiyonel gruba sahip olan PHMPPMA polimerlerde kuaternize olabilecek kadar düşük sterik engele sahiptir (Mruk vd., 2004; Deen ve Gan, 2009). Reaksiyonda kullanılan alkil halojenürün karbon sayısı/uzunluğu arttıkça çözelti ortamında daha uzun sürelerde çökmeler meydana geldiği yani reaksiyonun daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür.

Kuaternizasyonun % 100 gerçekleşmesini sağlamamak için alkil veya aril halojenler reaksiyon ortamına polimerdeki HMPPMA birimlerinin molce 10 % fazlası olacak şekilde eklemeler yapılmıştır. Ayrıca reaksiyonunu 1 hafta kadar sürdürülmesi ile % 100 dönüşümün tamamlanması planlanmıştır. Tüm polimerler kuaternizasyon öncesi ve sonrası ¹H NMR spektrumum ile karakterize edilmiş ve dönüşümlerin % 100 gerçekleştiği görülmüştür. Kuaternizasyon sonrasında elde edilecek olan polimerlerin son molekül ağırlıkları Çizelge 4.12'de verilmiştir. Bu değerler PGMA homopolimerinin GPC kromotogramından elde edilen polimerleşme derecesinde belirlemiş olup % 100 kuaternizasyon olması durumundaki molekül ağırlıklarıdır.

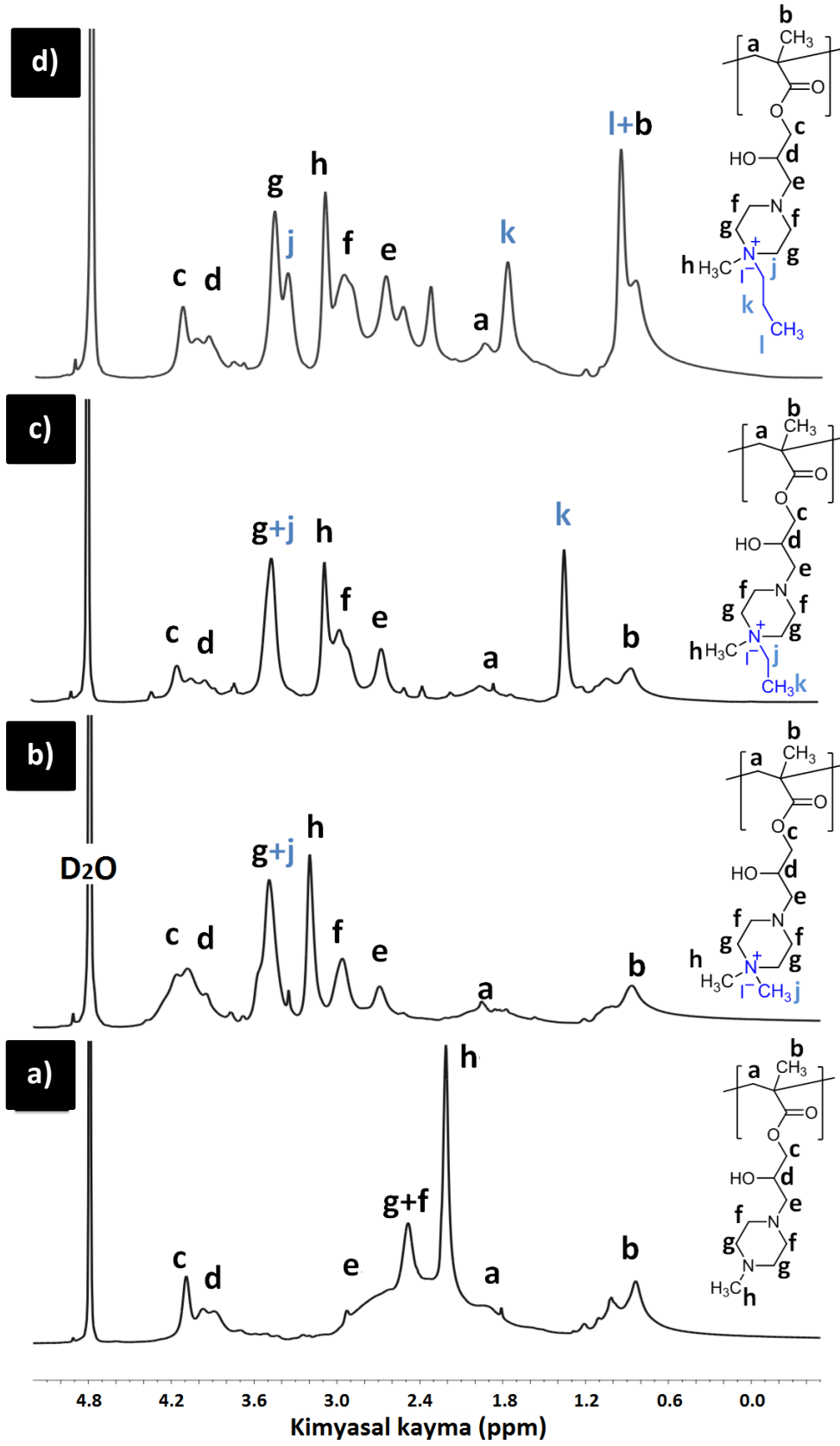
Çizelge 4.12. PHMPPMA homopolimerlerinin kuaternizasyonu ve % 100 kuaternizasyon sonunda elde edilen polimerlerin molekül ağırlıkları.

Polimer içeriği	Polimerin deneysel molekül ağırlığı (g mol ⁻¹) ve kodu			
PGMA	5600 1P	8070 2P	14000 3P	21000 4P
PHMPPMA	9450 G1-P	13800 G2-P	23750 G3-P	35900 G4-P
1QPHMPPMA	1500 G1-1QP	21900 G2-1QP	37650 G3-1QP	56900 G4-1QP
2QPHMPPMA	15500 G1-2QP	22700 G2-2QP	39000 G3-2QP	59000 G4-2QP
3QPHMPPMA	16100 G1-3QP	23500 G2-3QP	40400 G3-3QP	61000 G4-3QP
4QPHMPPMA	16600 G1-4QP	24300 G2-4QP	41800 G3-4QP	63100 G4-4QP
5QPHMPPMA	17170 G1-5QP	25100 G2-5QP	43150 G3-5QP	65200 G4-5QP
6QPHMPPMA	15900 G1-6QP	23200 G2-6QP	39900 G3-6QP	60300 G4-6QP
BzQPHMPPMA	14400 G1-BzQP	21030 G2-BzQP	36150 G3-BzQP	54600 G4-BzQP

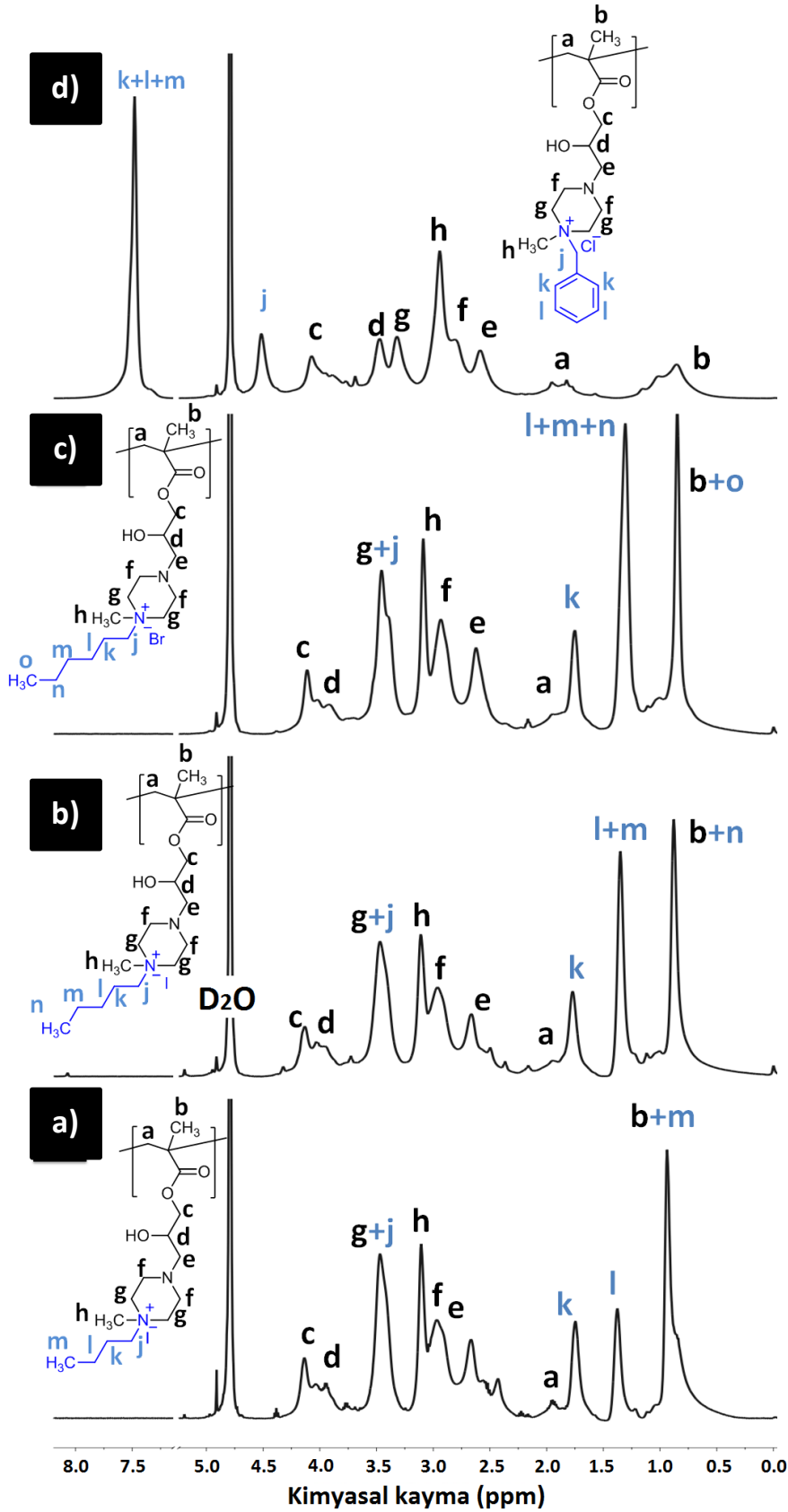
PHMPPMA (2G-P, 13800 g mol⁻¹) homopolimerinin farklı alkil ve aril halojenürler ile (1Q, 2Q, 3Q, 4Q, 5Q, 6Q, BzQ) kuaternize edilmesi ile elde edilen QPHMPPMA (G2-QP) yapılarının ¹H NMR spektrumları Şekil 4.32 a-d ve Şekil 4.33 a-d'de verilmiştir. Metil iyodür ile kuaternize edilen 1QPHMPPMA homopolimerinin (Şekil 4.32 b, G2-1QP) % 100 dönüşüm ile elde edilmiştir. ¹H NMR spektrumlarından görüleceği gibi kuaternizasyon ile birlikte (Şekil 4.32 b) HMPPMA birimlerinin ait olan **h**, **g** ve **f** (Şekil 4.32 a) sinyallerinin yok olarak daha aşağı alanda ortaya çıktığı görülmektedir. Etil iyodür ile kuaternize edilen PHMPPMA homopolimerinin (Şekil 4.32 b, G2-2QP) % 100 kuaternizasyon dönüşümü ile elde edildiği görülmektedir. ¹H NMR spektrumlarından da görüleceği gibi kuaternizasyon ile birlikte (Şekil 4.32 c) HMPPMA birimlerine ait olan **h**, **g** ve **f** (Şekil 4.32 a) sinyallerinin yok olarak daha aşağı alanda **h**, **g** ve **f** sinyallerinin olduğu görülmektedir. **g** ve **j** (~3,4 ppm) sinyallerin üst üste çakışmasından dolayı **j** sinyali net şekilde görülmesi de etil iyodürün -CH₃ grubunu temsil eden **k** sinyali (~1,3 ppm) alifatik bölgede görülmektedir. Propil iyodür ile kuaternize edilen PHMPPMA

homopolimerinin (Şekil 4.32 d, G2-3QP) % 100 dönüşüm ile elde edildiği spektrumdan görülmektedir. ^1H NMR spektrumlarından görüleceği gibi kuaternizasyon ile birlikte **h**, **g** ve **f** sinyallerinde kaymaklar görülmektedir. Ayrıca **j**, **k** ve **l** sinyallerinin oluştuğu görülebilmektedir. Bütil iyodür ile kuaternize edilen PHMPPMA homopolimerinin (Şekil 4.33 a, G2-4QP) % 100 dönüşüm ile elde edildiği spektrumdan görülmektedir. ^1H NMR spektrumlarından görüleceği gibi kuaternizasyon ile birlikte **h**, **g** ve **f** sinyallerinde kaymaklar görülmektedir. Ayrıca **j**, **k**, **l** ve **m** sinyallerinin genelde üst üste çakışmalar nedeniyle net gözlemlenemese de sinyallerin integral alanlarında artışlardan anlaşılmaktadır. Şekil 4.33 b ve c'de pentil (G2-5QP) ve heksil halojenürler (G2-6QP) ile kuaternizasyonlarda 0,5-1,5 ppm arasındaki sinyallerde uzayan alkil zincirinden kaynaklı olarak artışlar net şekilde ortaya çıkmaktadır. Benzil klorür ile kuaternize edilen homopolimerinin (Şekil 4.33 d, G2-BzQP) % 100 dönüşüm ile elde edildiği görülmektedir. ^1H NMR spektrumlarından görüleceği gibi kuaternizasyon ile birlikte (Şekil 4.33 d) HMPPMA birimlerinin ait olan **h**, **g** ve **f** (Şekil 4.32 a) sinyallerinin yok olarak daha aşağı alanda **h**, **g** ve **f** sinyallerinin oluştuğu görülmektedir. Benzil klorürün aromatik halkasına ait olan **k**, **l** ve **m** sinyalleri (7,5 ppm) ve fenil halkasına komşu olan $-\text{CH}_2-$ 'ye ait **j** sinyallerinin (4,5 ppm) gözlemlendiği görülebilmektedir.

^1H NMR spektrumları incelendiğinde, 1-metil piperazin halkasına ait olan sinyallere bakılarak metilin azota bağlandığı azot atomu üzerinden kuaternizasyonun gerçekleştiği görülmüştür. Kuaternizasyon ile birlikte beklendiği gibi azot atomuna bağlı atomların **f**, **g** ve **h** sinyalleri daha düşük alana kayma göstermiştir. Diğer azot atomunun sterik engel nedeniyle kuaternizasyon reaksiyonuna girmediği de teyit edilmiştir. Eğer kuaternizasyona katılsaydı olsaydı **c**, **d** ve **e** sinyallerinde kaymaların olması gerekmekeydi. Ayrıca **f** sinyali daha da aşağı alana kayması beklenmektedir. Bu kaymalarında olmaması kuaternizasyonun sadece uçtaki metilin bağlı olduğu azot üstünden olduğu kanıtlanmıştır. Ayrıca sinyallerin integral alanlarından da tek azot üstünden kuaternizasyonun gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.32. a) PHMPPMA (2G-P) homopolimer ve farklı alkil iyodürler ile kuaternize edilen homopolimerler; b) metil iyodür (G2-1QP), c) etil iyodür (G2-2QP) ve d) propil iyodür (G2-3QP) kullanılarak elde edilen homopolimerlerin ^1H NMR spektrumları (D_2O).



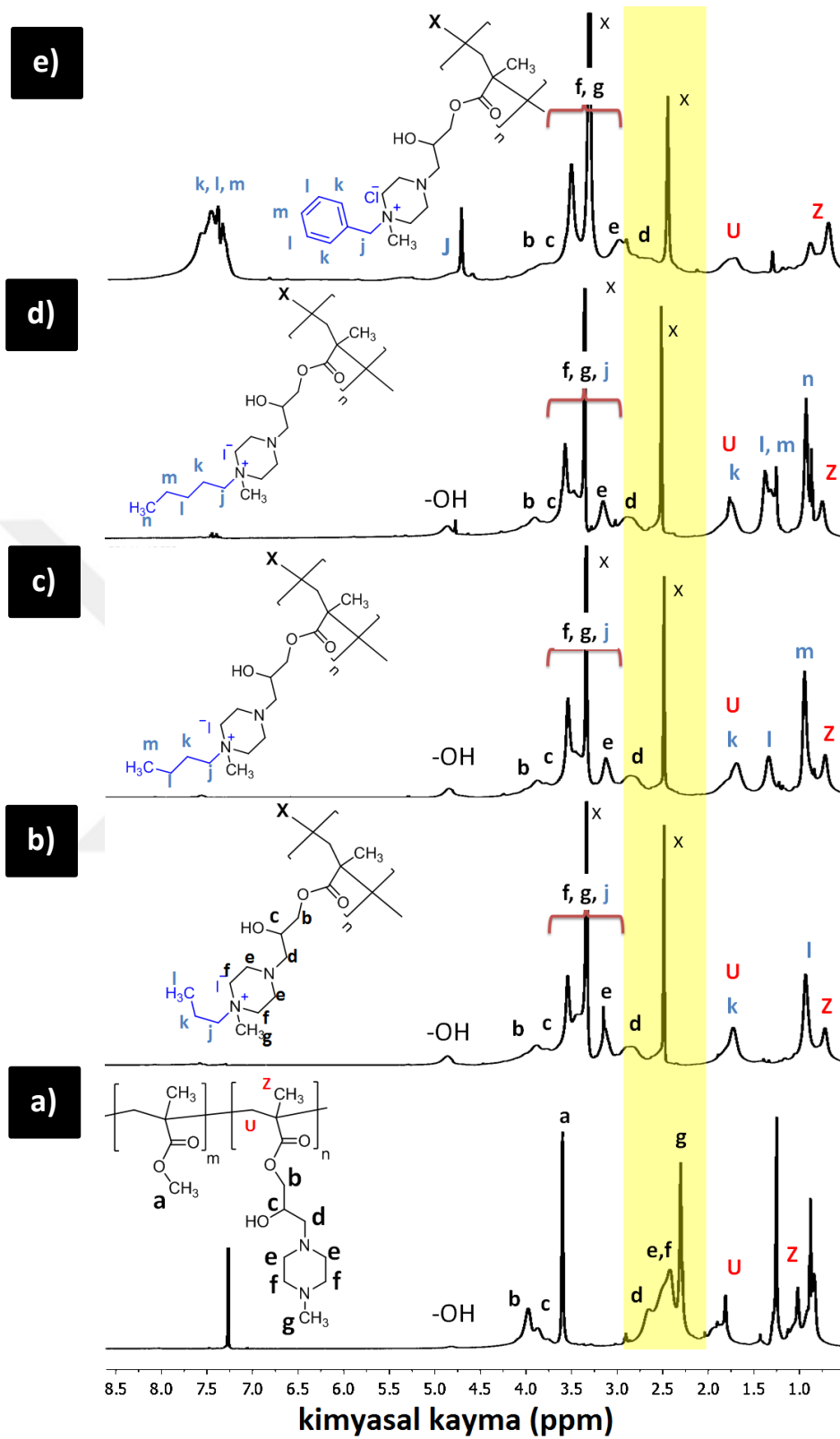
Şekil 4.33. Farklı alkil ve aril halojenür kullanılarak kuarternize edilen homopolimerlerin ^1H NMR spektrumları; a) bütül iyodür (G2-4QP), b) pentil iyodür (G2-5QP) ve c) heksil bromür (G2-6QP) ve d) benzil klorür (G2-BzQP) (D_2O).

4.4.2. PHMPPMA içerikli blok kopolimerlerin kuaternizasyonu

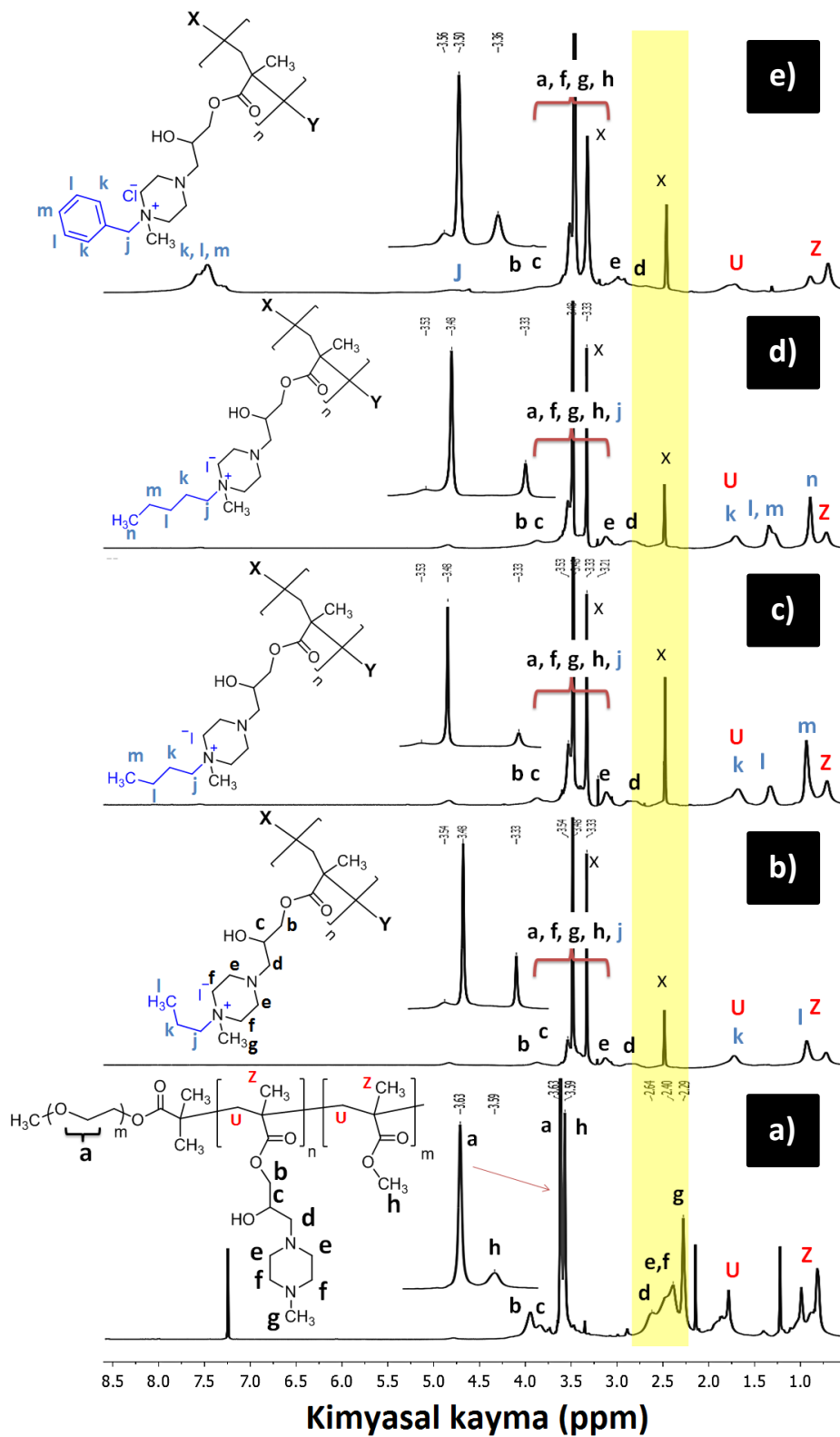
Çalışmamızda MG3-P ve PGM4-P kodlu polimerler farklı halojenürler ile kuaternize edilmiştir (Çizelge 4.13). Kuaternizasyonlar ile polimer ağırlıklarında bariz artışlar görülmektedir. Kuaternizasyon ile ortamda gözlemlenen bulanma ve çökmelerde kuaternizasyon reaksiyonunun ilerlediğini göstermektedir.

PMMA-*b*-PHMPPMA (MG3-P) diblok kopolimeri ve kuaternize PMMA-*b*-PHMPPMA diblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumu Şekil 4.34'de verilmiştir. Özellikle % 100 dönüşüm **e**, **f** ve **g** sinyallerinin aşağı alana kayması ile anlaşılmaktadır. Spektrumlarda da PMMA bloğunu temsil eden **a** sinyalinde herhangi yer değişikliğinin olmadığı da görülebilmektedir. Ek olarak kuaternizasyon ile yeni sinyallerin ortaya çıktığı görülebilmektedir.

Üst bölümdeki spektrumlar, Şekil 4.35'deki ¹H NMR spektrumları ile mukayese edildiğinde ile mukayese edildiğinde sinyallerin PEG, PMMA ve DMSO-*d*₆ çözücüsünün gelen H₂O'nun altında kalması nedeniyle oldukça karışıktır. Bu nedenle PGM4-P triblok kopolimerinin ¹H NMR sinyali oldukça karışıktır. Fakat burada literatürde olan bilgi olması nedeniyle reaksiyonun başarısından ziyade reaksiyonun dönüşüm oranının izlenmesi gerekmektedir. Bu bakımdan Şekil 4.35 a'da gözlemlenen PHMPPMA bloğuna ait **d**, **e**, **f** ve **g** sinyallerinin tamamen yok olması ve aşağı alanda çıkması bizim için en önemli delildir. Bu değişim en iyi BzQ ile kuaternize edilen ve NMR sinyalinde görülebilen **k**, **l** ve **m** sinyallerinin varlığıdır (Şekil 4.35 e).



Şekil 4.34. a) PMMA-*b*-PHMPPMA (MG3-P, CDCl_3), b) PMMA-*b*-3QPHMPPMA (MG3-3QP), PMMA-*b*-4QPHMPPMA (MG3-4QP), PMMA-*b*-5QPHMPPMA (MG3-5QP), PMMA-*b*-BzQPHMPPMA (MG3-BzQP) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (DMSO-d_6).



Şekil 4.35. a) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P, CDCl₃), b) MPEG₁₁₃-*b*-3QPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-3QP), c) MPEG₁₁₃-*b*-4QPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-4QP), d) MPEG₁₁₃-*b*-5QPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-5QP), ve e) MPEG₁₁₃-*b*-BzQPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-BzQP), triblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları (DMSO-d₆).

Çizelge 4.13. HMPPMA içerikli PMMA_{0,47-b}-PHMPPMA_{0,53} diblok ve MPEG_{113-b}-PHMPPMA_{43-b}-PMMA₅₃ triblok kopolimerlerin kuaternizasyon ürünleri.

Kullanılan halojenür	Polimer kodu ve içeriği	
MG-P	(MG3-P) PMMA _{0,47-b} -PHMPPMA _{0,53}	(PGM4-P) MPEG _{113-b} -PHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃
3Q	(MG3-3QP) PMMA _{0,47-b} -3QPHMPPMA _{0,53}	(PGM4-3QP) MPEG _{113-b} -3QPHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃
4Q	(MG3-4QP) PMMA _{0,47-b} -4QPHMPPMA _{0,53}	(PGM4-4QP) MPEG _{113-b} -4QPHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃
5Q	(MG3-5QP) PMMA _{0,47-b} -5QPHMPPMA _{0,53}	(PGM4-5QP) MPEG _{113-b} -5QPHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃
BzQ	(MG3-BzQP) PMMA _{0,47-b} -BzQPHMPPMA _{0,53}	(PGM4-BzQP) MPEG _{113-b} -BzQPHMPPMA _{43-b} -PMMA ₅₃

4.4.3. βPHMPPMA homopolimerlerinin sentezi

Tıpkı kuaternizasyon reaksiyonu gibi sterik engelin az olduğu azot üzerinden betainizasyon reaksiyonu gerçekleşebilmektedir (Koeberle ve Laschewsky, 1994; Konak vd., 1994). Sülfobetain (zwitter iyonik) yapıları sulu ortamda gösterdikleri UCST davranışı ile dikkat çekici polimer sınıfıdır (Bölüm 2.3.2). Sülfobetain üretilmesi için genelde sterik engelin az olduğu tersiyer amin ve 1,3-PS veya 1,4-BS kullanılır (Butun vd., 1997; Butun, 2003; Taktak ve Butun, 2016).

Katalizör eşliğinde sterik engelin az olduğu 1° alkoller (1-4 karbon zincirli), 1,3-PS (veya 1,4-BS) ile reaksiyona girerek R-SO₃H yapıları oluşturmaktadır (Kurumaya vd., 2012; Nakamura vd., 2014). Fakat 2° alkoller ile bu reaksiyon, NaH varlığında gerçekleşebilir ve R-SO₃⁻ Na⁺ yapıları elde edilebilir (Gautun vd.; Sumida vd., 1998; Liu vd., 2006; Kwon vd., 2011). Bilindiği gibi PHMPPMA bir hidroksil ve metil piperazin fonksiyonel gruplarına sahiptir (Bölüm 3.7). Bu açıklamalar eşliğinde sadece sterik engelin az olduğu uç gruptan reaksiyon gerçekleşecektir. Bu ayrıca ¹H NMR spektroskopisi sonuçları ile de bu incelenebilir. Hidroksil (-OH) grubunun bağlı olduğu karbon protonları ve çevresindeki protonlarda kaymalar gözlemlenmemesi en önemli delildir. Ürünün integral alanları karşılaştırıldığında iki kez 1,3-PS reaksiyona girdiği durumda alifatik bölgedeki sinyallerin integral alaları beklenenin iki katına çıkabilecektir. Bu etkinin engellenmesi içinde ayrıca ortama sadece 1,3-propansulton'nun % 10 fazlası (HMPPMA birimlerine göre) eklenmiştir.

Çizelge 4.14. PHMPPMA homopolimerlerinin betainizasyonu ve oluşan molekül ağırlıkları.

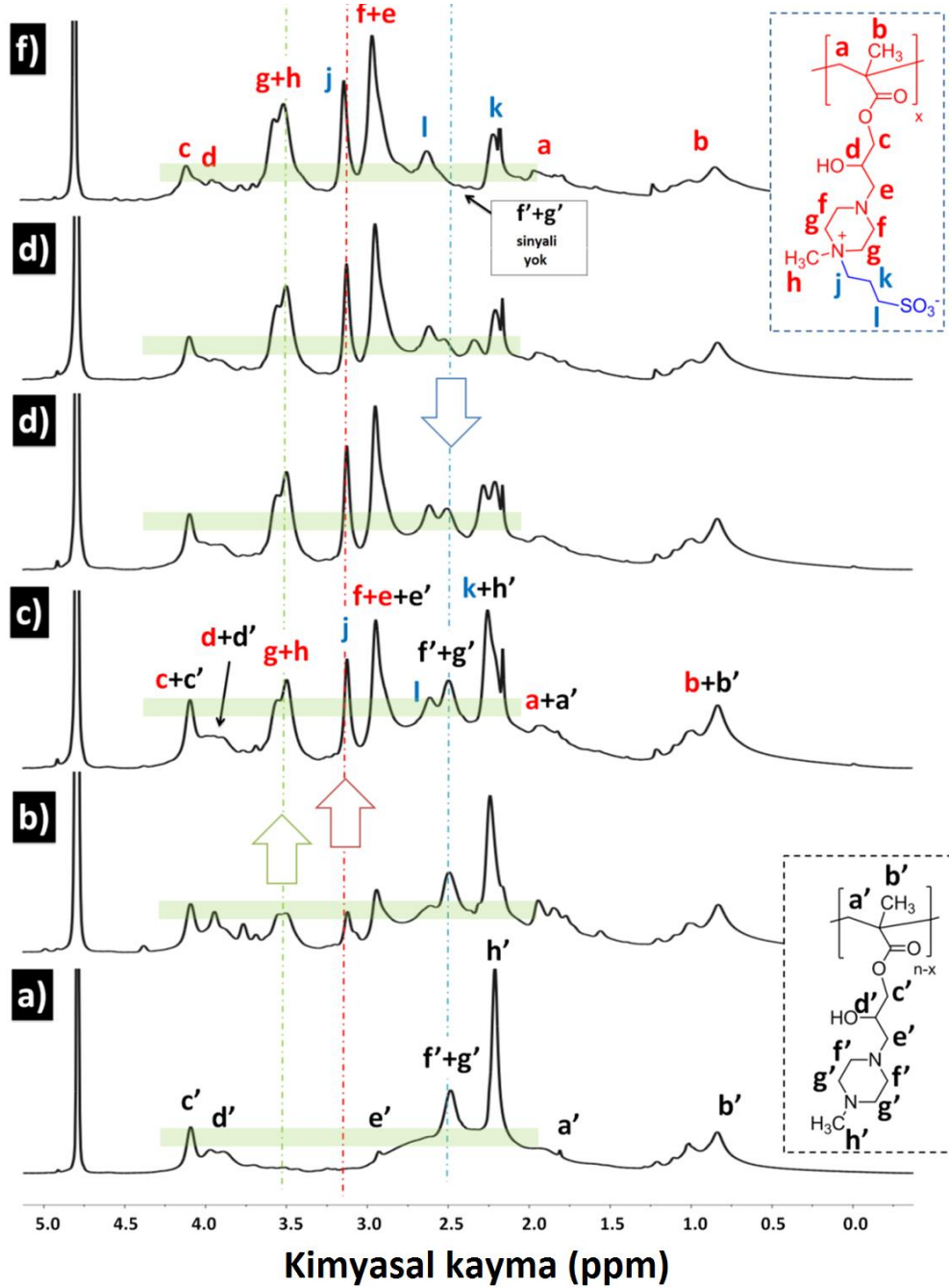
Polimer kodu	Polimer içeriği	Öncü polimer	% dönüşüm	M_n (g mol ⁻¹)
G1-βP	βPHMPPMA	G1-P	100	14250
G2-βP	βPHMPPMA	G2-P	100	20800
G3-βP	βPHMPPMA	G3-P	100	35800
G4-βP	βPHMPPMA	G4-P	100	54100
G2-βP%20	PHMPPMA-ko-βPHMPPMA	G2-P	20	15200
G2-βP%40	PHMPPMA-ko-βPHMPPMA	G2-P	40	16600
G2-βP%60	PHMPPMA-ko-βPHMPPMA	G2-P	60	18000
G2-βP%80	PHMPPMA-ko-βPHMPPMA	G2-P	80	19400

PHMPPMA homopolimerlerinin betainizasyon derecesi ¹H NMR spektrumlarından belirlenmiştir. PHMPPMA (G2-P) homopolimerinin farklı oranlarda 1,3-PS ile modifiye edilmesi ile üretilen sülfobetain PHMPPMA (G2-βP) homopolimerlerin ¹H NMR spektrumu Şekil 4.36'de verilmiştir. Görüleceği gibi betainizasyon ile birlikte **g'**, **f'** ve **h'** sinyalleri yok olmuş ve daha aşağı alanda **g**, **f** ve **h** sinyalleri gözlemlenmiştir. Ayrıca bu spektrumlarda 1,3-PS'den gelen **j**, **k** ve **l** sinyalleri gözlemlenmiştir. Betainizasyondan sonra tamamen kaybolan **f'+g'** sinyali (~2,3 ppm), PHMPPMA birimlerinin tamamen (% 100) betain yapısına dönüştüğünü göstermektedir (Şekil 4.36 f).

Betainizasyon derecesinin % 100 olmadığı durumda ¹H NMR spektrumlarında **f'+g'** sinyallerinin kısmen varlığını koruduğu görülmektedir. Şekil 4.36 a-d'de betainizasyon derecesi % 100'den altında olan sahip polimerler verilmiştir. ¹H NMR spektrumları incelendiğinde **c** sinyaline göre **g**, **h** ve **f** sinyallerinin integral alalarındaki artış betainizasyon derecesinin büyüdüğünü göstermektedir. Aynı zamanda da **c** sinyaline göre **f'**, **g'** ve **h'** sinyalinde de betainizasyon derecesinin artmasıyla azalmalar görülmektedir. Spektrumlardan betainizasyon dereceleri belirlenmiş ve Çizelge 4.14'de verilmiştir. Genel olarak hedeflenen betainizasyon derecelerine çok yakın polimerler elde edilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde sadece piperazin halkasında sterik engelin az olduğu metilin bağlı olduğu azot atomu üzerinden bağlanma ile sülfobetain yapısı elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlardaki sinyallerin integral alanlarına bakıldığında polimer zincirinin

ana iskeletinde yer alan 3 protona sahip olan $>C-CH_3$ 'e ait olan **b** sinyalinin integral alanı 3 iken diğer tüm sinyallerin toplamları ise 24 çıkmalıdır. Sülfobetain yapılarında bu değerler 25,31 (G2-βP) arasında çıkmıştır. Bu değerler ile sadece bir azot atomu üzerinden reaksiyonun gerçekleştiği ve sülfobetain yapısı elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.36. a) PHMPPMA (2G-P), b) ~20% betainize (G2-βP%20), c) ~40% betainize (G2-βP%40), d) ~60% betainize (G2-βP%60), e) ~80% betainize (G2-βP%80) ve e) 100% betainize (G2-βP) homopolimerlerinin 1H NMR spektrumları (D_2O).

4.5. MPEG-*b*-PGMA ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA Blok Kopolimerlerinin Miselleşme Davranışları ve Uygulamaları

4.5.1. Misellerin karakterize edilmesi

MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ (PG9) ve MPEG₄₅-*b*-PGMA₆₃ (PG6) diblok kopolimerlerin (AB tipi) misellerinin hazırlanmasında kullanılan aseton/su (9:1) olarak kullanılmışken, MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ (PGM1) triblok kopolimerinde (ABC tipi) bu oran 7:3 olarak belirlenmiştir. MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ polimerinde asetonun % 10'dan % 30'a artırılarak kullanılmasının temel sebebi GMA ve MMA bloklarının hidrofobik olmasıdır. MPEG, PMMA ve PGMA bloklarını aseton çok iyi çözebilen biri çözücüdür. Misel hazırlama teknikleri arasında yerinin olan yöntemde ilk polimerin asetonunda çözünmesi işlemi ardından su eklenmesi ile miseller elde edilmiştir. Su eklenmesi ile görsel olarak misel oluşumu hafif mavimsi renk oluşumu ve köpürme ile belli olmuştur. DLS sonuçları da misel oluşumunu gösterir niteliktedir.

Çizelge 4.15. Çapraz bağlanma öncesi ve sonrası DLS ile elde edilen partikül çap dağılımı (μ_2/Γ^2) ve hidrodinamik yarıçaplar (R_h).

Örnek kodu	Konst. (g L ⁻¹)	Misel		Çapraz Bağlanma Sonrası					
		R_h	μ_2/Γ^2	su/aseton R_h	su/aseton μ_2/Γ^2	aseton R_h	aseton μ_2/Γ^2	etanol R_h	etanol μ_2/Γ^2
1CCL-AET	10	13,5	0,48	14,0	0,50	15,4	0,02	14,7	0,05
1LCL-AET	10	34,3	0,18	23,0	0,16	23,1	0,15	21,5	0,10
2CCL-EDA	5	17,8	0,12	17,5	0,10	18,0	0,09	19,5	0,11

Polimerlerin aseton ortamındaki DLS sonuçları incelendiğinde 1-2 nm yarıçaplı (R_h) unimer şekilde çözünme gözlemlenmişken, su eklenmesi ile bu değerler kullanılan polimerin uzunluğuna göre (molekül ağırlığı) 13-34 nm R_h olduğu görülmektedir. MPEG₄₅-*b*-PGMA_n diblok kopolimer kullanılarak elde edilen misellerin çekirdeğini hidrofobik olan GMA oluştururken, MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₆-*b*-PMMA₃₄ (PGM1) triblok kopolimerinde ise çekirdeği GMA ve MMA blokları oluşturmaktadır. Aseton/su karışımında elde edilen misellerin çapları Çizelge 4.15'de verilmiştir. Çapraz bağlanma öncesinde MPEG₄₅-PGMA₆₃ diblok polimerinin misellerinin hidrodinamik yarıçapı ($R_h=17,5$ nm), GMA bloğunun daha kısa olduğu MPEG₄₅-PGMA₃₆ diblok kopolimerinin

misellerine göre çok az büyük ($R_h=17,5$ nm) olduğu görülmektedir. Triblok kopolimerde ise daha uzun polimer olması nedeniyle bu değer 34,3 nm'lere kadar artmıştır.

4.5.2. GMA içerikli diblok ve triblok kopolimerden CCL ve ILCL misel sentezi

Glisidil metakrilat monomeri içeren polimerler, yapıda bulunan epoksi gruplarının kolayca reaksiyon vermesinden dolayı ilgi görmektedir. GMA'nın yapısında yer alan epoksi halkalarının primer amin (Xu vd., 2010a; Xu vd., 2011a; Strube vd., 2012), sekonder amin (Gao vd., 2010; Gao vd., 2011; Strube vd., 2012) ve tiyoller ile (Suzuki ve Kawaguchi, 2005; Song vd., 2011) reaksiyon verdikleri bilinmektedir. Çalışmamızda EDA ve AET gibi bifonksiyonel çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak çapraz bağlı miseller elde edildi. Misellerin çekirdekte ve orta blokta yer alan GMA birimlerinin çapraz bağlanması ise sırasıyla CCL miseller ve ILCL miseller elde edildi.

GMA birimlerinin reaksiyonun sonrasında, hidrofobik yapı hidrofilik yapıya dönüşmüştür. $MPEG_{45}-b-PGMA_n$ 'nin sulu ortamda oluşturduğu küresel misellerinin çekirdeği hidrofobik iken çapraz bağlanma sonrasında hidrofilik yapıya geçiş olmuştur. Benzer durum $MPEG_{113}-b-PGMA_{46}-b-PMMA_{34}$ triblok kopolimerde de mevcuttur. Çapraz bağlanma öncesi çekirdeği oluşturan PGMA ve PMMA bloklarıdır. Çapraz bağlanma sonrasında orta blok hidrofilikleşerek soğan tipi ILCL misellere döndüğü düşünülmektedir (Şekil 3.21). Bu kısımda literatürde çok fazla çalışma olmaması nedeniyle tam olarak sterik engel ve çapraz bağlanmalar nedeniyle bloklu olacak şekilde düzenlenme olup olmadığı konusunda tam emin olunamamıştır. Elde edilen CLM'ler pH, sıcaklık, tuz ve çözücü gibi değişimler ve seyreltme ile miselik yapı korunabilmektedir.

Çapraz bağlanma sırasında epoksi halkası ile nükleofiller arasında gerçekleşen bazı muhtemel reaksiyonlar Şekil 4.37'de şematize edilmiştir. Reaksiyonlarda çapraz bağlayıcıların fazlası kullanıldı (EDA veya AET) ve bu durum primer ($-NH_2$), sekonder ($-NHR$) ve tersiyer ($-NR_2$) amin, hidroksil ($-OH$), tiyol ($-SH$, AET kullanılınca), tiyoeter ($-SR$, AET kullanılınca) gibi kompleks yan reaksiyon ürünlerinin oluşumunu sağlayacağını düşünmekteyiz. Çalışmada kullanılan AET yapısında bulunan amin ve tiyol grupları sayesinde çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Tiyol ($-SH$) gruplarının epoksiye karşı olan reaktifliği primer amin ($-NH_2$) gruplarına göre daha fazla olduğu literatürde yer

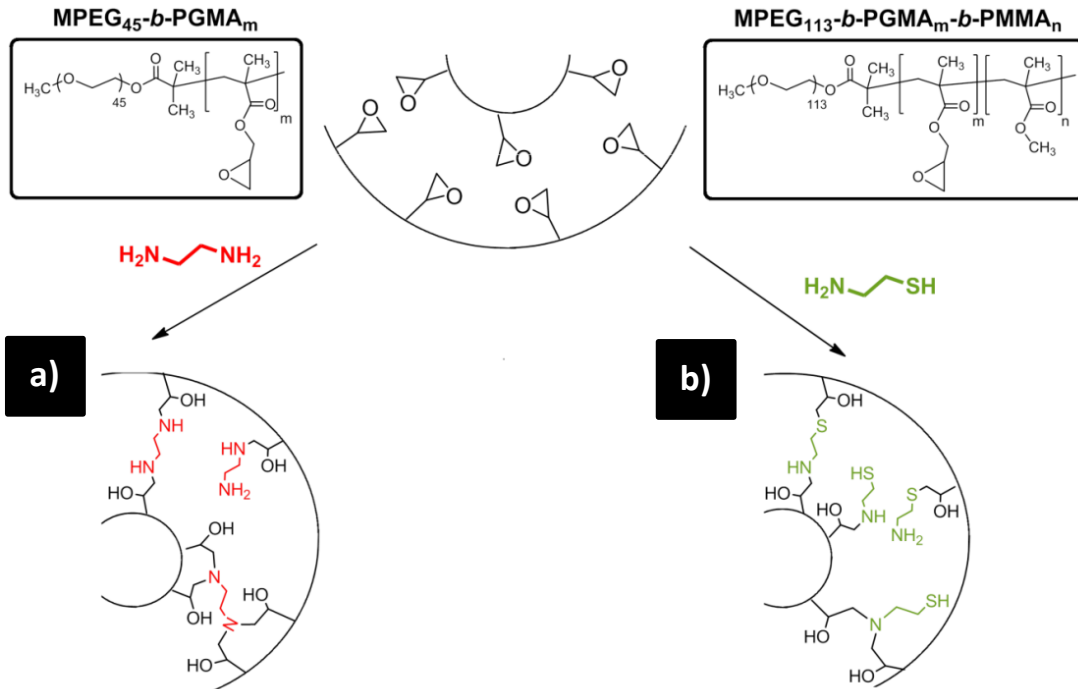
almıştır. Bu nedenle reaksiyonun büyük oranda tiyol grupları üzerinden ilerlediği düşünülmektedir (Suzuki ve Kawaguchi, 2005; Song vd., 2011). Bununla birlikte katalizör eşliğinde -SH gruplarının reaksiyona girmeden kalarak amin ucundan da reaksiyonların gerçekleştirildiği çalışmalarda mevcuttur (Xu vd., 2010b; Chuag vd., 2013). Yaptığımız çalışmalarda çapraz bağlı misellerin elde edildiği görülmüştür. Bu durum, epoksi grupları ile tiyol gruplarının reaksiyona girdiğini fakat primer amin gruplarının da reaksiyona girerek çapraz bağlanma reaksiyonlarını sağlandığını göstermektedir. Su içerisine 25 °C'de GMA eklendiğinde ortamda çözünmez bu ortama aynı mol miktarında AET eklenip bir gece karıştırıldığında sıvı-sıvı fazın yok olduğu azda olsa çökeltmenin gerçekleştiği görülmüştür. Bu reaksiyonun hem oda sıcaklığında olduğunu hem de çapraz bağlanmanın da gerçekleştiğini göstermiştir. Sonuç olarak AET kullanıldığında elde edilen çapraz bağlı misellerin halka açılması nedeniyle -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH ve -SR gibi gruplarca zengin olduğu söylenebilir (Şekil 4.37 b). Fakat çapraz bağlanma sonrasında -OH > -SR > ve diğerleri şeklinde ortamdaki bolluk sıralanabilir. Eda kullanılınca (-NH₂), sekonder (-NHR) ve tersiyer (-NR₂) aminler ve hidroksil (-OH) içerikli yapılar oluşacaktır (Şekil 4.37 a).

Farklı çapraz bağlayıcılar ile hazırlanan CCL ve ILCL misellerin karakterizasyonu DLS çalışmaları ile yapıldı. Çapraz bağlanmalar sonrasında misellerin tamamının R_h değerlerinde azda olsa düşüş çapraz bağlanmanın göstergesi sayılabilir. Her iki bloğu çözebilen aseton ve etanol gibi organik çözücüler kullanılarak çapraz bağlanmanın başarılı olup olmadığı detaylı olarak incelenmiştir. Çapraz bağlanan miseller bu çözücüler içinde miseller verirken, çapraz bağlanmayanların moleküler olarak çözünmesi (R_h 1-2 nm) beklenmektedir. Aseton/su karışımında olan misel çözeltileri aseton ve etanol ile diyaliz edildikten sonra elde edilen DLS sonuçlarından çapraz bağlanmanın başarılı olduğunu göstermiştir. Çizelge 4.15 incelendiğinde misellerin korunduğunu ve azda olsa değişen çözücüyle misel R_h değerlerinde şişmeler nedeniyle büyümeler gözlemlenmiştir.

MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆ diblok kopolimer (AB tipi) misellerinin DLS sonuçları incelendiğine MPEG₄₅-*b*-PGMA₃₆'nın sayıca azda olsa ortamda agregat bulundurduğunu bu nedenle de μ_2/Γ^2 değerinin 0,48 gibi yüksek değerlere geldiği görülmüştür (Çizelge 4.15). Bu 90-160 nm yarıçapındaki agregatlar diyaliz sonrasında aseton ve etanolde yok olmuş ve μ_2/Γ^2 değeri eş dağılımlı partiküllerin oluşumunu gösteren 0,1 değerlerinin altına

düşmüştür. Agregat oluşumu daha uzun GMA bloğu içeren MPEG₄₅-*b*-PGMA₆₃ diblok kopolimeri ve MPEG₄₅-*b*-PGMA_n-*b*-PMMA_m triblok kopolimerinin misellerinde görülmemiştir.

TEM görüntüleri incelendiğinde 15-30 nm çapında CCL ve ILCL misellerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.38 ve 4.39). TEM görüntülerde agregat oluşumu varmış gibi gözükse de DLS sonuçlarından agregat oluşmadığı görülmektedir. Bunun sebebini ise kuruma ile birlikte kabukta yer alan PEG bloğunun miseller arasında yüksek etkileşimlerden dolayı birbirine yapışmasıdır. DLS ile elde edilen çaplara göre 2-3 kat daha küçük çapraz bağlı misel partiküllerinin oluştuğu görülmüştür. Bu aslında literatüre göre uygundur çünkü çözücünün uçması ile şişen misellerin çapları küçülecektir (Chang vd., 2009; Kocak ve Butun, 2015).



Şekil 4.37. Polimerlerdeki epoksi grupları ile bifonksiyonel nükleofillerin reaksiyon ürünleri; a) etilendiamin (EDA) ve b) 2-aminoetantiyol (AET).

4.5.3. AuNP/CML ve PtNP/CML dispersiyonlarının hazırlanması

EDA ile elde edilen CCL misellerin çekirdeği; hidrofilik primer (-NH₂), sekonder (-NHR) ve tersiyer (-NR₂) amin ve hidroksil (-OH) gruplarınca zengin hale gelmiştir (Şekil 4a). Bu gruplar ortama eklenen metal kompleks iyonları veya metal iyonları ile

elektrostatik hem de kompleks oluşturabilecek türdedir. Bu yüzden çapraz bağlı misellerin çekirdeği asidik şartlarda metal içeren anyon ve nötral ve bazik şartlarda metal katyonu için iyi ev sahipliği yapar. Bu çalışmada \sim pH 3,0'de kuaterner hale getirilmiş aminler ile altın (AuCl_4^-) ve platin (PtCl_6^{2-}) kompleks anyonları arasında elektrostatik etkileşimler ile metal kompleks iyonları çapraz bağlı misel bünyesinde tutulmuştur. Ardından küçük çaplı metal NP'lerin sentezi için sıkça kullanılan NaBH_4 ortama eklenerek platin ve altın nanopartikülleri çapraz bağlı misellerde bünyesinde üretilmiştir (Kocak ve Butun, 2015).

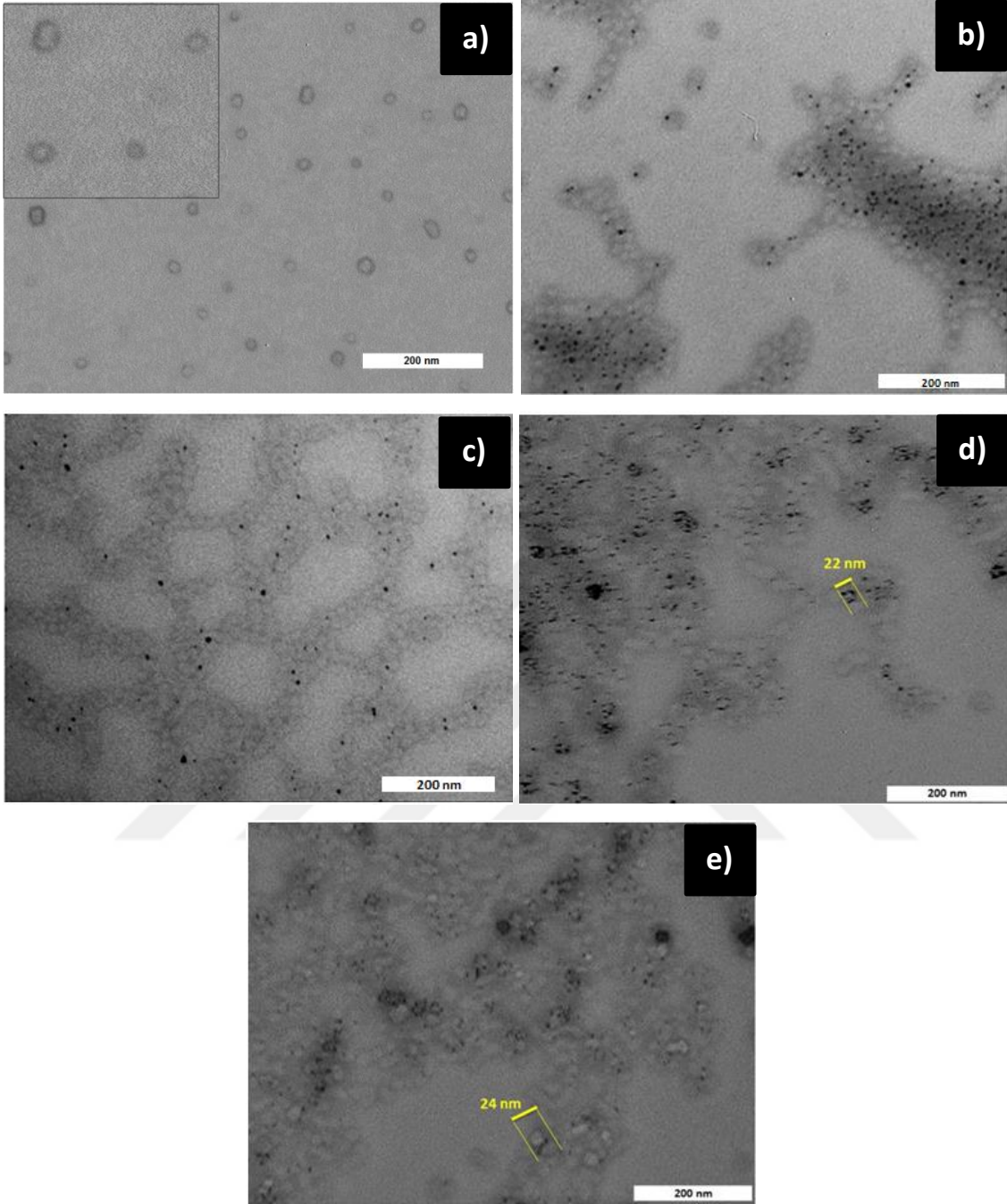
AET ile elde edilen CCL misellerin çekirdeği ve ILCL misellerin orta bloğu hidrofilik primer ($-\text{NH}_2$), sekonder ($-\text{NHR}$) ve tersiyer ($-\text{NR}_2$) amin, tiyol ($-\text{SH}$), tiyoeter ($-\text{SR}$) ve hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarınca zengin hale gelmiştir. Aynen yukardaki gibi asidik pH \sim 3'e getirilmiş ve hidrofilik karakter artırılarak suda çökmesi engellenmiştir. Fakat burada amin ve hidroksil gruplarının yanı sıra tiyol ve tiyoeter grupların etkisi ile stabilizasyonun oluşan stabilizasyonda direkt olarak tiyol ve tiyoeter gruplarının altın partikülleri arasındaki kuvvetli etkileşimler ağırlıklı olacağını düşünmekteyiz. Ek olarak, PEG bloklarının da iyi metal stabilizatörü olduğu bilinmektedir (Heller ve Pugh, 1960). CCL miseller bünyesinde Au ve Pt NP'lerin hazırlanışının şematik gösterimi daha önce Şekil 3.22'de gösterilmiştir.

CCL ve ILCL miseller ile metal yüklenmiş olan Au/CCL, Pt/CCL, Au/ILCL misel dispersiyonların TEM görüntüleri incelendiğinde önemli farklılıklar görülmektedir (Şekil 139-141). Çapraz bağlı miseller hem küçük boyutlu metal sentezinde nanoreaktör hem de Pt ve Au nanopartiküllerin stabilizasyonu sağlamaktadır. TEM görüntüleri incelendiğinde çok koyu renkli metal nanopartiküllerin hafif koyu renkli polimerik misellerden ayrı yerlerde olmadığı net şekilde görülmesi polimer-metal NP arasındaki kuvvetli etkileşimlerin olduğunu desteklemektedir. Fakat misellerin her zaman tek tek olmayıp birbirine PEG blokları nedeniyle yapıştığı gözlemlenmiştir. TEM görüntülerinden elde edilen metal çapları Çizelge 4.16'da verilmiştir. Değişen polimerler ile elde edilen metal partiküllerin çaplarının çok anlamlı değişmediği görülmektedir. Burada oluşan partiküllerin misellerin çekirdeğinde olduğu ve bu nedenle TEM görüntülerinde misel-NP'lerin sürekli aynı yerde olduğu görülmektedir. AET çapraz bağlayıcısı ile elde edilen AuNP içerikli, Au/1CCL-AET (R_h : 14,9 nm, μ_2/Γ^2 : 0,30) ve Au/ILCL-AET (R_h : 18,2 nm, μ_2/Γ^2 : 0,19) dispersiyonlarının DLS sonuçları bize çapraz bağlı CCL ve ILCL küresel

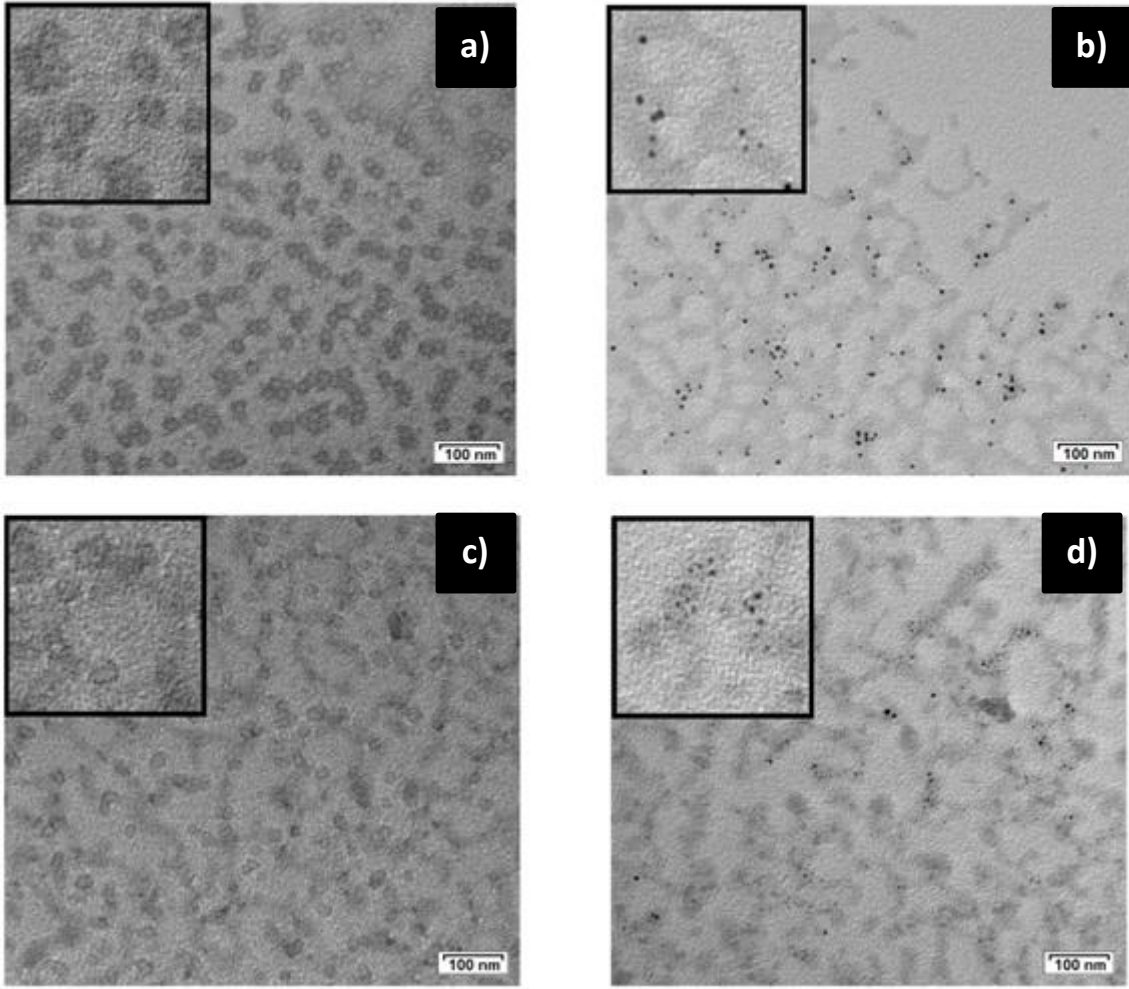
misellerin oluştuğu göstermiştir. Sayıca ortamda bulunan partiküllerin 30-36 nm arasında olduğu ve üretilen metal partiküllerin 5-10 nm olduğu göz önüne alındığında. Dispersiyonlarda misel içerisine girmeden kalan metal NP'lerin olmadığı sonucu desteklenmektedir. Yani oluşan metaller misel çekirdeklerinde oluşmuş ve hapsedilmişlerdir.

AET kullanılarak stabilizasyonu gerçekleştirilen AuNP/CCL ve AuNP/ILCL misel dispersiyonlarının diğer çapraz bağlı misellere göre daha uzun süre çökelmeden stabilize ettiği görülmüştür. -OH, -SH, -SR, amin (primer, sekonder, tersiyer) grupları bu önemli değişimi sağlamıştır. Özellikle -SH grupları altın ile çok kuvvetli etkileşimlere sahip olduğu bilinmektedir. Disüfitler (-S-S-) ve tiyoeterler (-SR) gibi sülfür içeren diğer fonksiyonel gruplarda tiyoller kadar olmasa da AuNP'leri stabilize etmektedir (Shelley vd., 2002). GMA ve AET reaksiyonu ile elde edilen yapı ile daha önceden AuNP'ler stabilize edilmiştir (Suzuki ve Kawaguchi, 2005). Bu çalışma dışında, dekantiyol ($C_{10}H_{24}S$), oktadekantiyol ($C_{18}H_{38}S$) (Shelley vd., 2002), dioktil sülfid ($C_{10}SC_{10}$) (Lin vd., 1999) gibi sülfür içeren yapılar altın stabilizasyonunda kullanılmıştır.

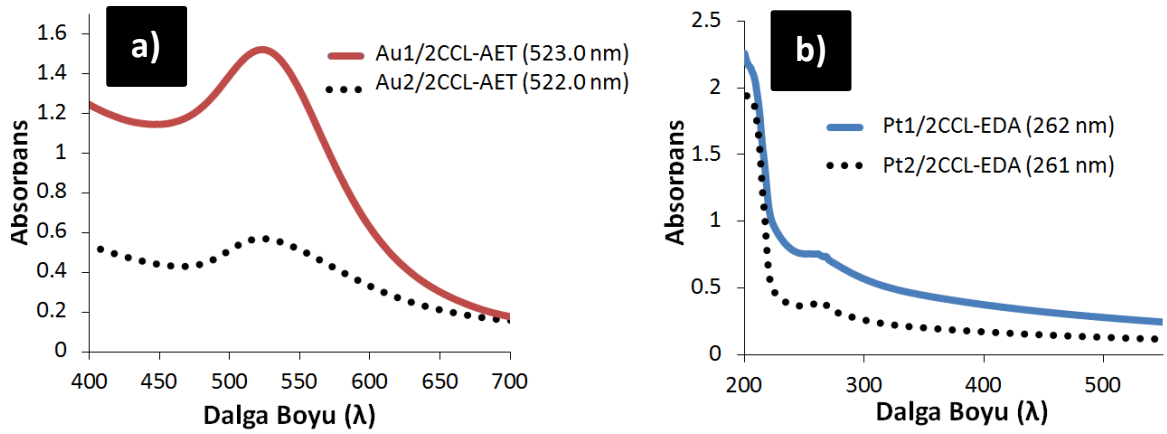
Literatürde yapılan çalışmalarda, PtNP ve AuNP dispersiyonları UV-Vis spektroskopisi ölçümlerinde sırasıyla ~220 ve ~260 nm civarlarında iki bant ve 400-526 nm aralığında tek karakteristik yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri vermektedir. Bu absorpsiyon bandının dalga boyu sentezlenen Au ve Pt nanopartiküllerinin çapının 10 nm'nin altında olduğunu göstermektedir. Elde edilen yüzey plazmon rezonans (SPR) pikleri. Şekil 4.38 ve 4.39'de verilmiştir. TEM ve SPR sonuçları birbirini destekler niteliktedir (Gharibshahi ve Saion, 2012).



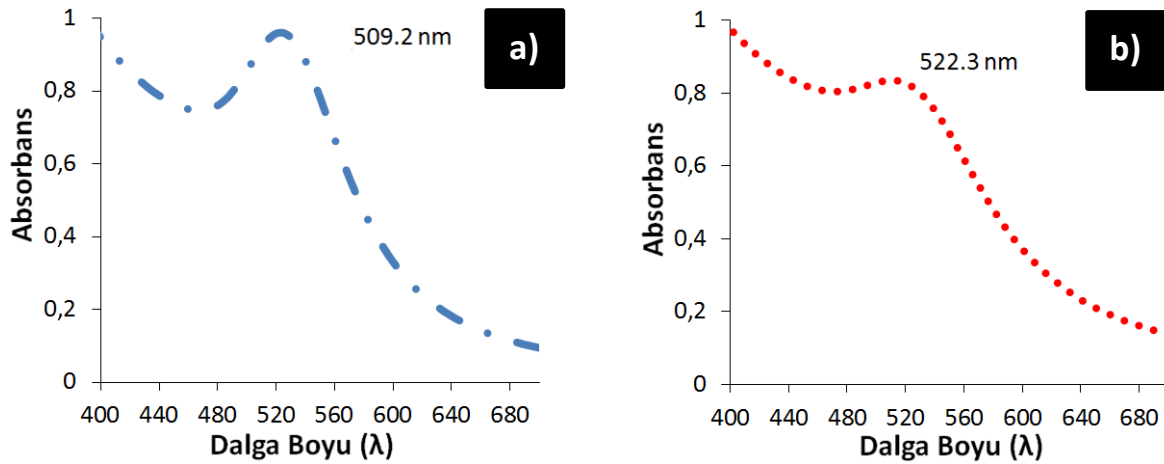
Şekil 4.38. a) 2CCL-EDA, b) Pt1/2CCL-EDA (GMA/[PtCl₆]² mol oranı :4/1), c) Pt2/2CCL-EDA (GMA/[PtCl₆]² mol oranı :8/1), d) Au1/2CCL-EDA (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı :4/1), e) Au2/2CCL-EDA (GMA/[AuCl₄]¹⁻ mol oranı :8/1) kodlu CLM misel ve NP/CLM dispersiyonlarının TEM görüntüleri.



Şekil 4.39. a) 1CCL-AET ve b) Au/1CCL-AET ($\text{GMA}/[\text{AuCl}_4]^{1-}$ mol oranı :4/1), c) ILCL-AET ve d) Au/ILCL-AET ($\text{GMA}/[\text{AuCl}_4]^{1-}$ mol oranı :4/1) kodlu CLM misel ve NP/CLM dispersiyonlarının TEM görüntüleri.



Şekil 4.40. a) Au1/2CCL-EDA ve Au2/2CCL-EDA misel dispersiyonlarının UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve b) Pt1/2CCL-EDA ve Pt2/2CCL-EDA misel dispersiyonlarının UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.41. a) Au/ILCL-AET ve b) Au/1CCL-AET misel dispersiyonlarının UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

4.5.4. AuNP/CLM ve PtNP/CLM dispersiyonlarının katalitik etkinlikleri

NaBH_4 varlığında $p\text{-NP}$ 'ün $p\text{-AP}$ 'e indirgenmesinde katalizör olarak çeşitli nanometalleri kullanılması yaygındır. Bu reaksiyonlarda kullanılan metallerin derişimi ve boyutları katalitik hızı önemli ölçüde değiştirir. Yüzey alanın büyümesi kataliz sistemler için çok önemli olduğu unutulmamalıdır. $p\text{-NP}$ 'ün sahip olduğu sarı rengin kaybolarak şeffaf renkli $p\text{-AP}$ 'nin oluşumu gözle kolayca görülebilir. Ek olarak bu reaksiyon UV-vis absorpsiyon pikleri ile kolayca takip edilebilir. Reaksiyon ilerledikçe $p\text{-NP}$ 'e ait 400 nm'deki pik azalarak $p\text{-AP}$ 'e ait 300 nm'de yeni pik oluşur. Bu reaksiyon çok hızlı ve yalancı birinci derece kinetik modeline uyar. Bu reaksiyonun hız sabiti $\ln(A/A_0)$ 'a karşı zaman grafiğinin eğiminden belirlenir (Murugadoss ve Chattopadhyay, 2008). NaBH_4 miktarı reaksiyon hızına etki etmez iken katalizörün miktarı reaksiyon hızını önemli derecede artırır. $p\text{-NP}$ 'nin $p\text{-AP}$ 'ye indirgenmesine ait hız sabitleri ve tamamen dönüşüm zamanları Çizelge 4.16 ve Çizelge 4.17'de verilmiştir.

ILCL miseller kullanılarak sentezlenen AuNP'lerinin çapları daha küçüktür. Fakat Çizelge 4.16'de görülebileceği gibi $p\text{-NP}$ 'nin $p\text{-AP}$ 'e dönüşmesi için gereken süre daha uzundur. Bu başta eklenen AuNP öncüsü $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tuzunun başta daha az eklenmesiyle ilişkili olduğu görülmektedir. Çok az eklenen metal dispersiyonları (5 μL) reaksiyonu etkili katalizleme görevi görmüştür. Fakat Au/1CCL-AET dispersiyonunun katalizleme hızının diğerlerinden daha düşük olması anlaşılammıştır.

Çizelge 4.16. *p*-NP'ün *p*-AP'e indirgenme süresi ve hız sabitleri (deneysel şartlar: *p*-NP: 200 µL, 1,15 mM, NaBH₄: 0,1 M, 0,1 mL, metal dispersiyonu: 5 µL, Su: 2,75 mL, sıcaklık: 30 °C).

Örnek kodu	Molar oran GMA/Tuz	[Tuz] ^{a)} (mmol)	SPR ^{b)} (nm)	NP ^{c)} Çap	Süre (saniye)	Hız sabiti (saniye ⁻¹)
Au/1CCL-AET	4/1	1,25x10 ⁻⁴	522,3	5,72±1,38	440	6,00x10 ⁻³
Au/1LCL-AET	4/1	7,80x10 ⁻⁵	509,2	4,01±1,00	300	1,07x10 ⁻²

a)HAuCl₄.3H₂O'nun indirgenme öncesi konsantrasyonları, b)AuNP ve PtNP dispersiyonlarının yüzey plazmon rezonans bantları ve c)TEM görüntülerinden elde edilmiştir.

Çizelge 4.17'e bakılacak olursa hem Pt hem de AuNP dispersiyonları içindeki nanometal derişimi arttığında reaksiyonlar hız iki katı gibi oranlarda arttığı yani sürenin çok daha azaldığı görülebilir. Hız sabitleri grafiklerden elde edilen eğimden belirlenmiştir. PtNP/2CCL misel dispersiyonları varlığında katalizlenen reaksiyonun hız sabitleri 2,3 x 10⁻³ s⁻¹ (Pt1/2CCL) ve 1,3 x 10⁻³ s⁻¹ (Pt2/2CCL) olmuştur. Bu değerler literatürde 2,5 x 10⁻⁴ ile 1,9 x 10⁻¹ aralığında değişmektedir (Mei vd., 2005; Barad ve Chakraborty, 2013; Pandey ve Mishra, 2014). Bu değerler elde edilirken sıcaklığın NP derişimi ve sıcaklığın etkili olduğu da unutulmamalıdır. Literatürdeki değerler ile kıyaslandığında PtNP dispersiyonunun iyi sayılacak katalitik aktiviteye sahip olduğu görülebilir (Mei vd., 2005; Barad ve Chakraborty, 2013; Pandey ve Mishra, 2014).

Çizelge 4.17. *p*-NP'ün *p*-AP'e indirgenme süresi ve hız sabitleri (deneysel şartlar: *p*-NP: 50 µL, 1,15 mM, NaBH₄: 0,1 M, 0,1 mL, metal dispersiyonu: AuNP 25 µL veya PtNP 50 µL, Su: 2,5 mL, sıcaklık: 27 °C).

Örnek kodu	Dispers. (µL)	[Tuz] ^{a)} (mmol)	SPR ^{b)} (nm)	NP Çap ^{c)}	Süre (saniye)	Hız sabiti (saniye ⁻¹)
Au1/2CCL-EDA	25	3,55x10 ⁻⁵	523	6,5±0,80	480	6,2x10 ⁻³
Au2/2CCL-EDA	25	1,78x10 ⁻⁵	522	6,3±1,05	1200	2,3x10 ⁻³
Pt1/2CCL-EDA	50	3,55x10 ⁻⁵	262	5,5±1,70	1200	2,3x10 ⁻³
Pt2/2CCL-EDA	50	1,78x10 ⁻⁵	261	5,1±1,50	2520	1,3x10 ⁻³

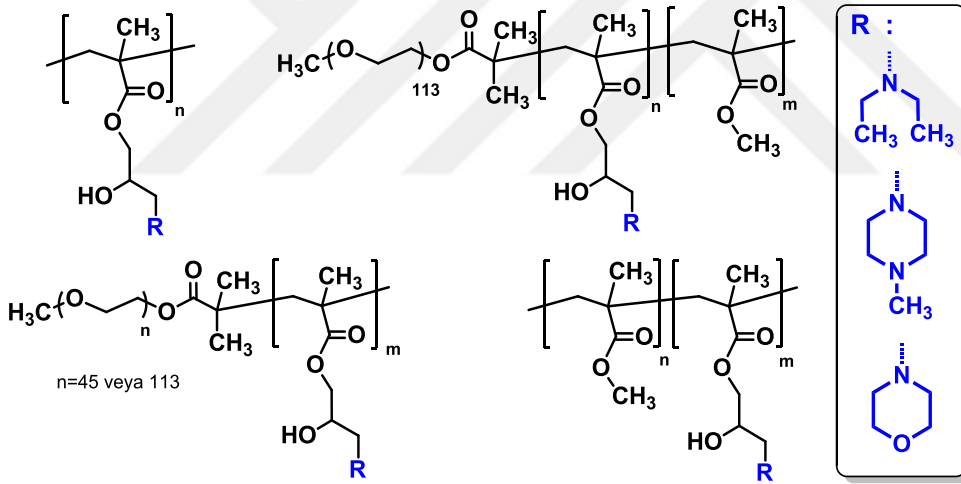
a) H₂AuCl₄.3H₂O ve H₂PtCl₆. 6H₂O'nun indirgenme öncesi konsantrasyonları, b) AuNP ve PtNP dispersiyonlarının yüzey plazmon rezonans bantları ve c) TEM görüntülerinden elde edilmiştir.

Model reaksiyon için AuNP'lerin PtNP'lere göre daha iyi katalitik etki gösterdiği bilinmektedir. AuNP dispersiyonları varlığında katalizlenen reaksiyonun hız sabitleri 6,3 x 10⁻³ s⁻¹ (Au1/2CCL) ve 2,3 x 10⁻³ s⁻¹ (Au2/2CCL) olmuştur. Eklenen Au dispersiyonlarının

miktarı Pt dispersiyonuna göre yarı oranda konulmasına rağmen çok daha hızlı reaksiyon gerçekleşmiştir.

4.6. DEAHPMA, HMPMA ve HMPPMA İçerikli Diblok ve Triblok Kopolimerlerin Çözelti Davranışları

PGMA, MPEG-*b*-PGMA, PMMA-*b*-PGMA ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA içerikli homopolimer ve blok kopolimerin morfolin, 1-metil piperazin ve dietilamin gibi sekonder aminlerle muamelesi sonucu elde edilen farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme derecesine sahip polimerlerin (Şekil 4.42) çözelti davranışları incelendi. Bu polimerler hem tersiyer amin hem de hidroksil grubu içeren bifonksiyonel polimerlerdir. Tersiyer amin fonksiyonel gruplar sayesinde asidik pH değerlerinde pozitif kuaterner yapının oluşması ile birlikte daha yüksek hidrofiliğe sahip olmuşlardır.

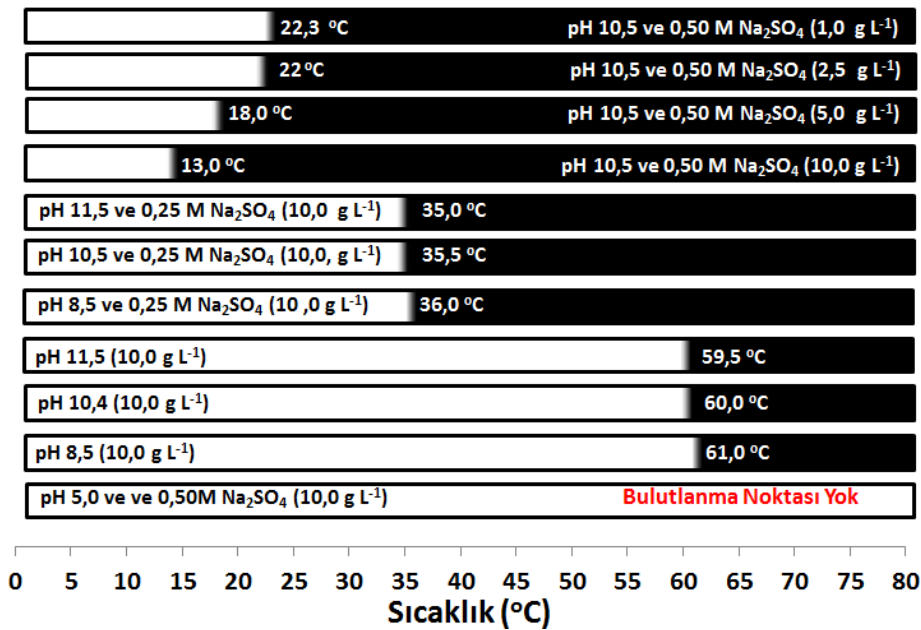


Şekil 4.42. Farklı homopolimer ve blok kopolimerlerin sekonder aminlerle muamelesi sonucunda elde edilen polimerik yapılar.

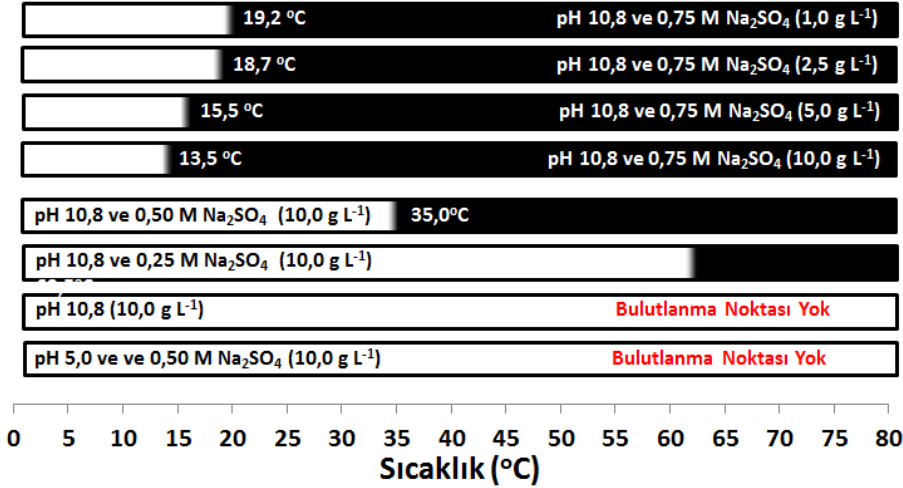
4.6.1. PHMPMA, PHMPPMA ve PDEAHPMA homopolimerlerinin çözelti davranışları

Blok kopolimerlerin çözelti davranışlarının daha iyi anlaşılması için PGMA_{65} (9200 g mol^{-1} , G5)'nin modifiye edilmesi ile elde edilen PDEAHPMA_{65} (G5-D), PHMPMA_{65} (G5-M) ve PHMPPMA_{65} (G5-P), içerikli homopolimerlerin su ortamındaki çözelti davranışları incelenmiştir. Bu polimerlerin pK_a değerleri de belirlenerek çalışılması gereken pH aralıkları belirlenmiştir (Ek Şekil 48). Bunun için $10,0 \text{ g L}^{-1}$ 'lik çözeltiler $0,01$

M NaOH ile titre edilerek elde edilen titrasyon grafiklerinden belirlenmiştir. Bunlardan PDEAHPMA ($pK_a=8,2$) homopolimeri sadece asidik ortamda çözünüyorken, PHMPMA ($pK_a=5,8$) ve PHMPPMA ($pK_a=7,3$) homopolimerleri asidik, nötral ve bazik ortamlarda suda çözünmektedir (Şekil 4.43 ve 4.44). Şekil 4.43 ve 4.44 incelendiğinde farklı derişimlerde hazırlanan PHMPMA ve PHMPPMA homopolimer çözeltilerinin sıcaklık (10-80 °C aralığında), tuz (Na_2SO_4) ve pH'a duyarlı olduğu görülmektedir. Ortama eklenen Na_2SO_4 miktarı arttıkça bulutlanma noktaları (CP) oda sıcaklıklarının altındaki değerlere kadar düştüğü görülmüştür. PHMPMA ve PHMPPMA homopolimerlerinin asidik ortamda suda ısıtma ve tuz eklemesi ile çökmediği ve bazik pH aralıklarında bulutlanma noktasının çok etkilenmediği görülmüştür. Ortama eklenen tuz ile bulutlanma noktasının bazik pH değerlerinde önemli derecede düştüğü belirlendi. Farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin CP değerlerinde çok az değişiklikler gözlemlenmiştir. HMPPMA polimerinin daha hidrofilik yapıda olduğu elde edilen sonuçlardan ortaya çıkmıştır. MEMA monomerine çok benzeyen HMPMA monomerini polimeri tıpkı MEMA'nın polimerleri gibi pH, sıcaklık ve tuz'a karşı duyarlık göstermiştir. Benzer şekilde HMPPMA homopolimerlerinin de literatürdeki piperazin gruplu metakrilat içerikli polimerlerin gösterdiği davranışları göstermiştir. PDEA içerikli homopolimerlerin çok benzeri olup PDEAHPMA polimerinin de asidik ortamda çözünmesi fakat bazik ortamda çökmesi şaşırtıcı olmamıştır (Butun vd., 2006b).



Şekil 4.43. PHMPMA (G5-M) homopolimerinin sulu çözeltilerinin farklı çevre şartlarındaki ve konsantrasyonlardaki bulutlanma noktaları.



Şekil 4.44. PHMPPMA (G5-P) homopolimerinin sulu çözeltisinin farklı çevre şartlarındaki ve konsantrasyonlardaki bulutlanma noktaları.

4.6.2. MPEG-*b*-PHMPPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA diblok kopolimerlerinin çözelti davranışları

MPEG-*b*-PHMPPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA içerikli blok kopolimerler ise HCl ilave edilmeksizin suda direkt olarak moleküler olarak çözünebilmektedir. Üst kısımda PHMPPMA ve PHMPPMA bloklarının yüksek hidrofilik karaktere sahip olduğu vurgulanmıştır. Tüm polimer çözeltilerinin pH'ı 2,0 M NaOH ile 10,5'a ayarlanmıştır. MPEG-*b*-PHMPPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA içerikli farklı blok kopolimerler ile hazırlanan 10 mL'lik çözeltilere 0,25-0,75 M olacak şekilde katı Na₂SO₄ eklenmiş ve hızlı şekilde karıştırılarak çözünmeleri sağlanmıştır. MPEG-*b*-PHMPPMA blok kopolimerlerinin çözeltilerine 0,75 M Na₂SO₄ eklendiğinde çökme gözlemlendiği için 0,5 M üzerine çıkılmamıştır. MPEG-*b*-PHMPPMA blok kopolimerinde ise ortama 0,5 M ve 0,75 M Na₂SO₄ eklenmiştir. Bu elde edilen polimer çözeltilerinin pH'ı 10,5 iken eklenen tuz miktarı ve sıcaklıkla misel ve agregat oluşumları DLS cihazı ile detaylı şekilde incelenmiştir.

DLS sonuçları ile unimer yapıdan doğrudan agregata geçilen CP (°C) değerler verilmiştir. Farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme derecesine sahip olan MPEG-*b*-PHMPPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA diblok kopolimerleri, sıcaklık ve tuz gibi dış etkilerle yüksek R_h değerlerine sahip agregatlar oluşumu ile çökmüşlerdir (CP). Ortamda çökmeye başlayan bu yapılar soğutma ile tekrar unimer yapıya dönüşebilmektedir. Küçük sıcaklık

artışları ile çözeltide meydana gelen değişimler incelenmiş ve unimer yapıdan doğrudan agregat yapılar elde edilmiştir. DLS'den elde edilen değerler çökmeyi işaret ettiği için sadece CP değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir. Benzer davranışlar yüksek konsantrasyon ve düşük konsantrasyonlarda da görülmüştür. Bu durumun PEG bloğunun yeterince stabilizasyon yapamadığı şeklinde yorumlanabilir. PEG bloğunun dehidrasyona uğraması düşünülerek pH 7,0 ve 12,0'de MPEG'in (2000 g mol^{-1}) $10,0 \text{ g L}^{-1}$ 'lik çözeltisi $1,0 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 'de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ çökmediği belirlenmiştir. $10,0 \text{ g L}^{-1}$ ve $0,75 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisi $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar yapılan ölçümlerde bulutlanma noktasına sahip olmadığı görülmüştür. Hatta $1,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ varlığında pH 12,0'de de bulutlanma noktası gözlemlenmiştir. Sonuç olarak PEG bloğunun PHMPMA ve PHMPPMA bloklarını stabilize edecek kadar güçlü olduğu kanaatine varılmıştır. Ayrıca, Çizelge 4.18 incelendiğinde çok farklı uzunluğa sahip polimerlerle çalışılmış olmasına rağmen istenilen stabilizasyonun gerçekleşmediği görülmektedir. Büyük ihtimal ile yapıda bulunan yüksek polar gruplar arası etkileşimler baskın gelmektedir.

Çizelge 4.18. MPEG-*b*-PHMPMA ve MPEG-*b*-PHMPPMA içerikli polimerlerin farklı pH ve Na₂SO₄ konsantrasyonundaki çözelti davranışı (3,0 g L⁻¹ polimer çözeltisi).

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	pH 2,0 25 °C	pH 10,5 25 °C	pH 10,5 0,25 M Na ₂ SO ₄	pH 10,5 0,5 M Na ₂ SO ₄
	R _h /μ ₂ /Γ ²	R _h /μ ₂ /Γ ²	CP °C	CP °C
(PG4-M) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₅	Unimer	Unimer	55 °C Agregat	29,5 °C Agregat
(PG1-M) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₁₁₅	Unimer	Unimer	50 °C Agregat	24,5 °C Agregat
(PG6-M) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₆₃	Unimer	Unimer	51,3 °C Agregat	33,5 °C Agregat
(PG7-M) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₈₃	Unimer	Unimer	48 °C Agregat	25 °C Agregat
(PHM2) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₅	Unimer	Unimer	42 °C Agregat	26,4 °C Agregat
(PHM3) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPMA ₅₁	Unimer	Unimer	41 °C Agregat	26 °C Agregat
Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	pH 2,0 25 °C	pH 10,5 25 °C	pH 10,5 0,5 M Na ₂ SO ₄	pH 10,5 0,75 M Na ₂ SO ₄
(PG2-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₁₁₀	Unimer	Unimer	-	30 °C Agregat
(PG3-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₅₂	Unimer	Unimer	50 °C Agregat	24 °C Agregat
(PG6-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₆₃	Unimer	Unimer	-	43 °C Agregat
(PG7-P) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PHMPPMA ₈₃	Unimer	Unimer	-	28 °C Agregat

a) ¹H NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlardır.

4.6.3. MPEG-*b*-PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin çözelti davranışı ve çapraz bağlanması

4.6.3.1. MPEG-*b*-PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin miselleri

Asidik ortamdaki çift hidrofilik doğasından dolayı MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA_n diblok kopolimeri sulu ortamda moleküler çözünme göstermiştir. DEAHPMA bloğu asidik ortamda tersiyer amin birimlerinin protonlanmasından dolayı suda çözünebilirken, bazik

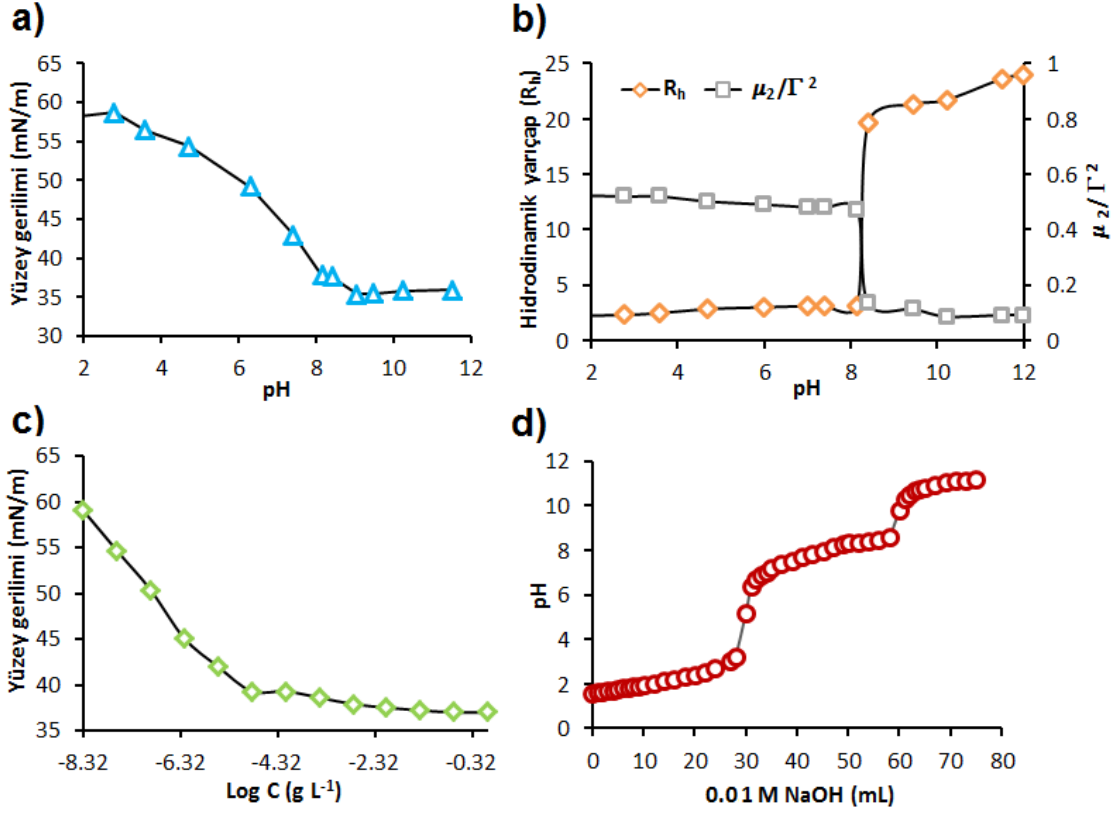
durumda ise suda çözünmemektedir. Yani PDEAHPMA bloğu pH'a duyarlı olarak çözünme-çökme davranışı sergiler. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA_n diblok kopolimeri ilk olarak 1,0 M HCl ile pH 2,0'ye ayarlanarak çözülmüştür. Daha sonra 1,0 M NaOH ilavesiyle bazikleştirilmiş ve küresel miseller elde edilmiştir. Misellerin çekirdeğini PDEAHPMA oluştururken, kabuğunu MPEG bloğu oluşturur. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA_m içerikli üç farklı polimer çalışılmış ve hazırlana çözeltilerin DLS sonuçları Çizelge 4.19'da verilmiştir. Görüleceği gibi PDEAHPMA bloğunun uzunluğu arttıkça elde edilen misellerin R_h değeri artmıştır.

Çizelge 4.19. MPEG-*b*-PDEAHPMA diblok kopolimerlerinin sulu ortamdaki çözelti davranışı.

Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Konst. (g L ⁻¹)	pH 2,0 25 °C		pH 10,5 25 °C	
		R _h	μ_2/Γ^2	R _h	μ_2/Γ^2
(PG4-D) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₄₅	10	Unimer		22	0,10
(PG6-D) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₆₃	3	Unimer		24	0,10
(PG5-D) MPEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₈₁	10	Unimer		34	0,20

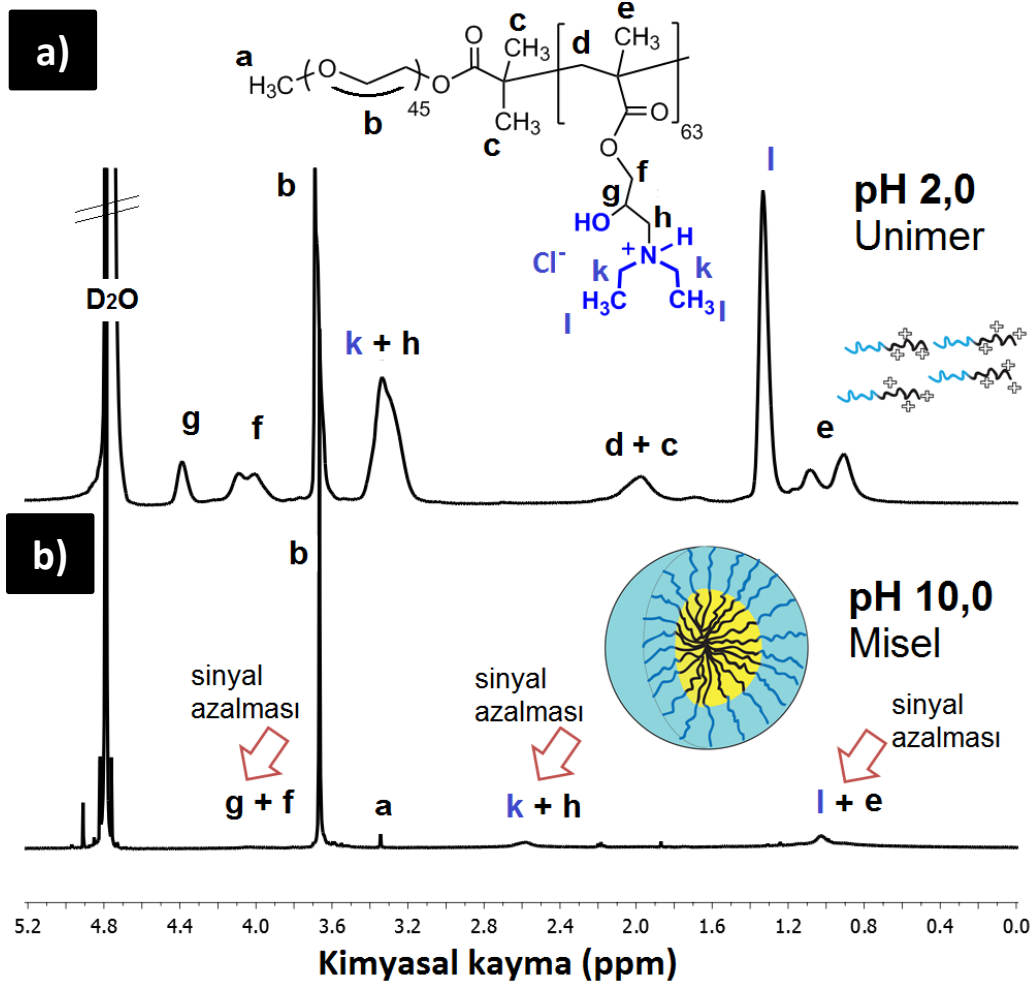
a) ¹H NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlardır.

Özellikle, bu bölümde MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ blok kopolimerinin oda sıcaklığındaki çözelti davranışı üzerinde durulmuştur. Blok kopolimerin titrasyon grafiğinden pK_a değerinin 8,0 olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.45 d). Bu pH kritik miselleşme pH'ı (CMpH) olarak tanımlanabilir. CMpH aynı zamanda DLS ve yüzey gerilimi ölçümü ile de desteklenmiştir (Şekil 4.45). CMpH belirlenirken eş zamanlı olarak DLS ölçümleri ile R_h ve μ_2/Γ^2 değerleri belirlenmiştir (Şekil 4.45 a ve b). DLS ve yüzey gerilimi ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre miselleşme pH değeri 8,5 civarındadır. pH 12,0'de ilk misel oluşumunda R_h'i 24,0 nm iken bu değer 24 saat sonra 30,0 nm'ye yükselmiştir. R_h değeri büyürken, eş dağılımlı partiküllerin oluşumunu temsil eden μ_2/Γ^2 değerinde düşüş görülmüştür. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinin kritik miselleşme konsantrasyonu (pH 9,0) ise 0,2 g L⁻¹ olarak bulundu.



Şekil 4.45. a) Sulu ortamdaki polimer çözeltisinin (5,0 g L⁻¹, 25 °C) pH'nın değişimi ile yüzey gerilimindeki değişim, b) Blok kopolimer çözeltisinin pH değişimi ile R_h ve μ_2/Γ^2 değerlerindeki değişim (25 °C), c) Blok kopolimer çözeltisinin değişimi ile yüzey geriliminde meydana gelen değişim (25 °C) ve d) MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinin (5,0 g L⁻¹, 20 mL, 25 °C) 0,01 NaOH ile titrasyonu.

MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimeri ¹H NMR'ı ile misel oluşumu incelenmiştir. İlk olarak polimer seyreltik DCI'de (pH 2,0) çözülmüş ve 1,0 M NaOD eklenerek pH 10,0'a ayarlanmıştır. Şekil 4.46'daki D₂O ortamındaki MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimerinin 2,0'de (unimer) ve pH 10,0'dak ¹H NMR spektrumu görülmektedir. pH 10,0'da DEAHPMA bloğuna ait **g**, **f**, **k**, **h** ve **l** sinyallerinin şiddetinde azalma varken, pH 2,0'den pH 10,0 çıkıldığında miselin kabuğunda yer alan PEG bloğuna ait piklerin şiddetlerinde herhangi bir değişim görülmemiştir. DEAHPMA bloğuna ait bu sinyallerdeki azalma miselleşme ile miselin çekirdeğinde yer aldığı önemli göstergesidir.



Şekil 4.46. $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{63}$ (PG6-D) diblok kopolimer çözeltisinin ^1H NMR spektrumları ($5,0 \text{ g L}^{-1}$, D_2O); a) pH 2,0 (unimer çözeltisi) ve b) pH 10,0 (misel çözeltisi).

4.6.3.2. $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{63}$ çekirdeği çapraz bağlı misellerin sentezi

$\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{63}$ diblok kopolimerinin miselleşme davranışı üs bölümde detaylıca ele alınmıştır. Elde edilen bu küresel miseller seyreltme veya sıcaklık, pH, tuz, çözücü gibi dış etkenlerle miselik yapının bozulabilmektedir. Bu durumun misellerin çapraz bağlanması ile engellenebilir. DEHPMA birimlerinin yapısında bulunan hidroksil grupları ile bifonksiyonel DVS ile kullanılarak bazik ortamda çapraz bağlı miseller elde edilmiştir. DVS'nin yan reaksiyonlarını yavaşlatmak için özellikle bazik ortamda reaksiyonlar sürdürülmüştür (Liu vd., 2002b). DVS'nin hem hidroksil grupları hem de yan reaksiyonları Şekil 3.24'de gösterilmiştir.

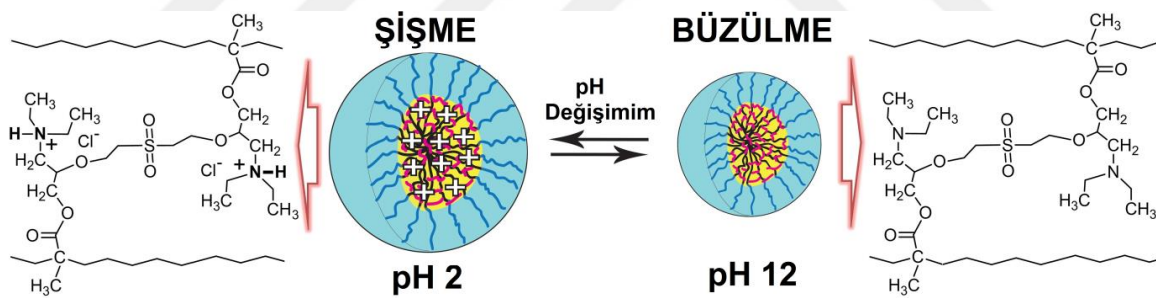
Çapraz bağlanmanın başarısı reaksiyon ortamından alınan misel çözeltisinin pH'ı 2,0'ye ayarlanarak belirlenmiştir. Çünkü misel oluşumu söz konusu olmadığında moleküler çözünme gerçekleşerek ve DLS ölçümlerinde R_h değeri küçük (1-2 nm) çıkacaktır. Fakat ortamda misel varlığı söz konusu ise yani küresel çapraz bağlı misellerin elde edildiyse bu değer pozitif yüklenen misel çekirdekleri nedeniyle ~30 nm'den daha yüksek değerlere çıkacaktır (Çizelge 4.20). Şekil 4.47'de şematize edildiği gibi DEAHPMA bloğunun tersiyer amin gruplarının pH'a duyarlı özellikleri sayesinde pH 2,0'de şişme, pH 12,0'de ise büzölmeler görölmüştür. pH 2,0'de DEAHPMA bloğu pozitif yüklenerek daha hidrofilik hal alır ve pozitif yüklerin birbirini itmesi ile şişme gözlemlenir. pH 9,0 üzerine çıkıldığında ise tüm DEAHPMA birimleri protonlarını kaybetmesiyle çapraz bağlı misellerin çapında küçölmeler söz konusu olur.

Çizelge 4.20'de görölebileceği gibi çapraz bağlayıcının fazla eklendiğinde R_h değerinde küçölme görölmektedir. Bu etki aynı polimer konsantrasyonu ile elde edilen A1 (pH 12,0'de 32,3) ve A2 (pH 12,0'de 48,1) kodlu çapraz bağlı misellerde görölmektedir. Ortama DVS eklenmesi ve çapraz bağlanma sonrasında tüm çapraz bağlı misellerin çapında artışlar görölmüştür.

Çapraz bağlanma reaksiyonlarının ilerleyişi 72 saat boyunca DLS ölçümleri ile tespit edildi. Genel olarak ilk 24 saat içinde çapraz bağlanma gerçekleşmiyorsa çapraz bağlanmaların olmadığı ve ortama eklenen DVS miktarı az olursa çapraz bağlanmaların oluşmadığı gözlemlendi. Polimer konsantrasyonlarından bağımsız olarak eklenen DVS'nin 40 µL altında misellerin çapraz bağlanmadığı görölmüştür. Örneğin, [DVS]/[DEAHPMA] molar oranının 2:1 olduğu A2, A5 ve A9 örnekleri arasında sadece 40 µL eklenen A2 örneğinde çapraz bağlanma gözlemlenmiştir. DVS'nin 20 µL eklendiği A3 (10 mL, 5,0 g L⁻¹) örneğinde çapraz bağlanma gerçekleşmemiştir. Bu etki daha önce belirtilen yan reaksiyonlardan ve reaksiyon hızının yavaş olmasından kaynaklanmıştır. DVS kullanılarak sentezlenen çapraz bağlı misellerin sayısı literatürde sınırlıdır ve genel anlamda çapraz bağlayıcı kimyasallara göre reaksiyon yavaş ilerlediği söylenebilir (Liu vd., 2002a; Li vd., 2006; Pilon vd., 2006; Schmidt vd., 2009; Mocanu vd., 2015). Bu yavaşlığın başka bir sebebi de hidroksil gruplarının sterik engelle karşı karşıya kalması olabilir.

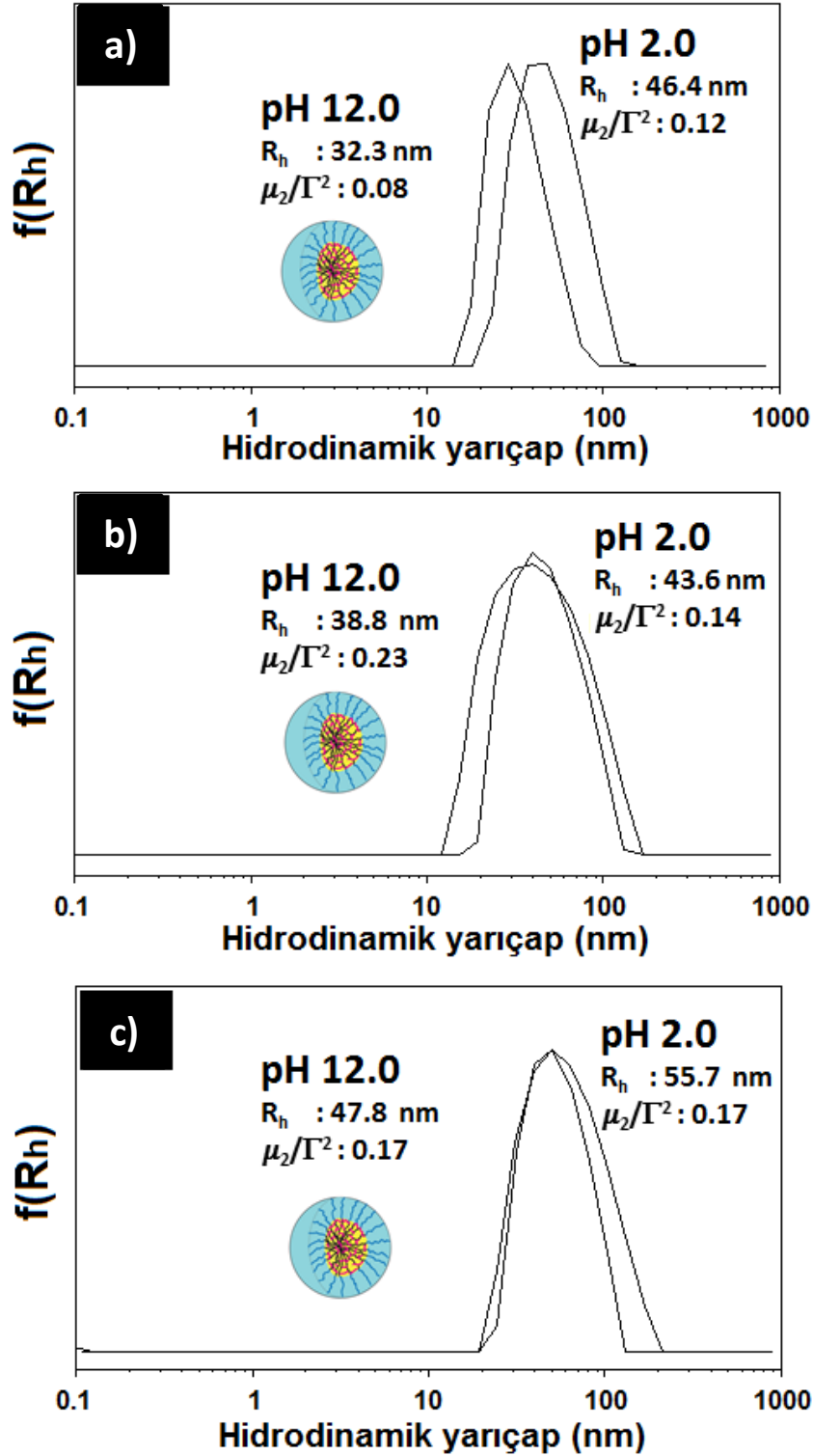
Çizelge 4.20. pH 2,0 ve pH 12,0'deki MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ diblok kopolimerlerinin miselleri ve CCL misellerine ait hidrodinamik yarıçap (R_h) ve göreceli varyans (μ_2/Γ^2) değişimleri (deneysel şartlar: 25 °C, 24 saat, 10 mL polimer çözeltisi).

Örnek kodu	Polimer konst. (g L ⁻¹)	[DVS]/[OH] molar oran ve DVS miktarı	Miseller pH 12,0	CCL miseller pH 12,0	CCL miseller pH 2,0
			$R_h/\mu_2/\Gamma^2$	$R_h/\mu_2/\Gamma^2$	$R_h/\mu_2/\Gamma^2$
A1	5,0	4:1 (80 µL)	30/0,02	32/0,08	46/0,12
A2	5,0	2:1 (40 µL)	30/0,02	48/0,19	53/0,13
A3	5,0	1:1 (20 µL)	30/0,02	-	CCL yok
A4	2,5	4:1 (40 µL)	30/0,07	39/0,23	44/0,14
A5	2,5	2:1 (20 µL)	30/0,07	-	CCL yok
A6	2,5	1:1 (10 µL)	30/0,07	-	CCL yok
A7	1,0	10:1 (40 µL)	30/0,08	48/0,17	56/0,17
A8	1,0	4:1 (16 µL)	30/0,08	-	CCL yok
A9	1,0	2:1 (8 µL)	30/0,08	-	CCL yok
A10	1,0	1:1 (4 µL)	30/0,08	-	CCL yok

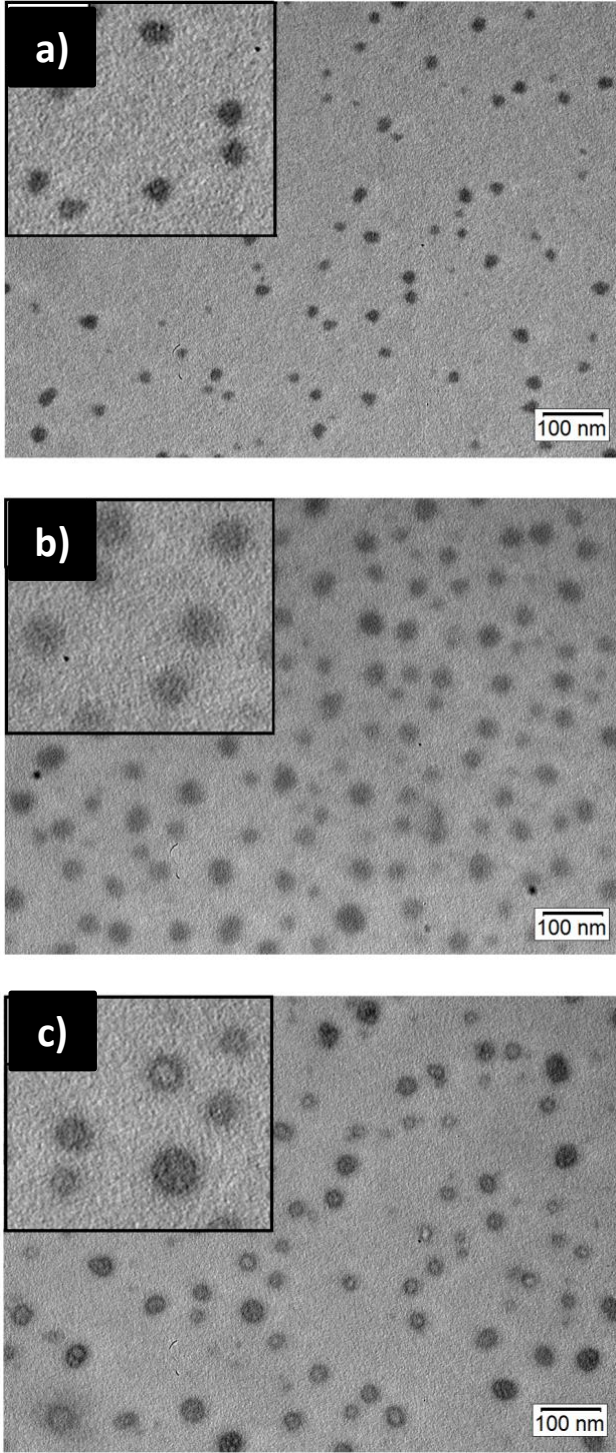


Şekil 4.47. CCL misellerin pH 2,0 ve pH 12,0'deki şişme-büzülme davranışının şematik gösterimi.

TEM görüntülerinden faydalanılarak A1, A4 ve A7 kodlu CCL misellerin ortalama çapları sırasıyla $17,7 \pm 5,5$, $30,3 \pm 7,3$, $27,8 \pm 7,1$ nm olarak belirlendi (Şekil 4.48). TEM görüntülerinden çapraz bağlı küresel misellerin olduğu görüldü. DLS ile elde edilen çapların TEM görüntülerinden çok daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durum literatüre uygundur çünkü DLS ile yapılan ölçümlerde miseller çözücü ile şişmişken (Şekil 4.47), TEM görüntülerinde çözücünün uçması nedeniyle misellerde 2-4 kat küçülmeler görülmektedir (Chang vd., 2009; Kocak ve Butun, 2015) Bu nedenle TEM ve DLS ölçümlerinin birbiri ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.48. MPEG₄₅-b-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinin pH 2,0 ve pH 12,0'deki CCL misellerinin sulu çözeltilerinin DLS sonuçları; a) 5,0 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=4 (A1), b) 2,5 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=4 (A4) ve c) 1,0 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=10 (A7).



Şekil 4.49. MPEG₄₅-*b*-PDEAHPMA₆₃ (PG6-D) diblok kopolimerinden elde edilen CCL misellerin diyaliz sonrasındaki TEM görüntüleri; a) 5,0 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]= 4 (A1), b) 2,5 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=4 (A4) ve c) 1,0 g L⁻¹ ve [DVS]/[DEAHPMA]=10 (A7).

4.6.4. PMMA-*b*-PDEAHPAM, PMMA-*b*-PHMPMA ve PMMA-*b*-PHMPPMA diblok kopolimerlerin misel çözeltileri

Yukarıda PEG bloğu ile yapılan bir bloğu çevre şartlarına duyarlı olan çift hidrofilik yapıdaki polimerlere ek olarak PMMA bloğu içeren diblok kopolimerlerin sulu ortamda miselleri elde edilmesi üzerine gidilmiştir. PMMA-*b*-PDEAHPAM (MG-D), PMMA-*b*-PHMPMA (MG-M) ve PMMA-*b*-PHMPPMA (MG-P) içerikli farklı kopolimerlerin sulu ortamda 100 mL 10,0 g L⁻¹ polimer çözeltileri ve bu çözeltilerden su ile seyreltme ile 5,0 g L⁻¹ lik polimer çözeltileri elde edildi. İlk önce 20 mL asetonda polimerler çözüldü ve üzerine pH 2,0'de ki 100 mL su eklenerek miseller elde edildi. Aseton 35 °C vakumda ortamdaki uzaklaştırılarak miseller elde edildi. Asetonda çözülen polimerlerin 1-2 nm R_h değerine sahip olduğu gözlemlendi. Su eklenmesiyle misel oluşumunu gösteren mavimsi renk gözlemlenmiştir. Elde edilen DLS sonuçlarına göre artan molekül ağırlığı ile (MG1 < MG2 < MG3 < MG4 g mol⁻¹) misellerin R_h değerleri de büyümüştür (Çizelge 4.21). MG1-M'de misellerinin oluşmadığı MG1-P'de ise misellerin oluşması şaşırtıcıdır. Çizelge 4.21 incelendiğinde derişimlerin 10'dan 5,0 g L⁻¹'e düşmesiyle genelde görülebilecek R_h azalmalar görülmektedir. MG2-M ve MG2-D misellerinin yüksek derişimdeki misel yarıçapları ~100 nm iken derişim azalınca şaşırtıcı şekilde ~25 nm'e (yaklaşık %75 azalış) küçülmüştür. Bu denli düşüş ortamda küresel misel dışında farklı morfolojide misellerin oluştuğu seyrelme ile misel türünün küresel olduğu söz konusu olabilir.

Benzer şekilde sentezlenen fakat ortamdaki aseton uçurulmadan elde edilen misellerin karakterizasyonu DLS cihazı ile incelenmiş ve Çizelge 4.22'de verilmiştir. 50 mL 3,0 g L⁻¹ ve bu çözeltilerden su ile seyreltme ile 1,0 g L⁻¹ lik polimer çözeltileri elde edildi çözeltileri hazırlandı. İlk önce 2 mL asetonda polimerler çözüldü ve üzerine pH 2,0'deki 50 mL su eklenerek miseller elde edildi. Yukarıdaki gibi elde edilen misellere göre daha küçük çaplı misellerin elde edildiği görülebilmektedir. Misellerin ayrıca μ_2/Γ^2 değerlerinde de düşüşler görülmüştür. Mol ağırlıklarındaki artışlar ile oluşan misellerin çapları da artmıştır.

Çizelge 4.21. PMMA-*b*-PDEAHPMA, PMMA-*b*-PHMPMA ve PMMA-*b*-PHMPPMA içerikli sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton/su=1/5 ile hazırlandı ve aseton uçuruldu, 25 °C).

Polimer kodu ve İçeriği ^{a)}	pH 2,0 10,0 g L ⁻¹		pH 2,0 5,0 g L ⁻¹	
	R _h	μ ₂ /Γ ²	R _h	μ ₂ /Γ ²
(MG1-M) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,54}	Unimer		Unimer	
(MG2-M) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,60}	100	0,13	27	0,32
(MG3-M) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,53}	117	0,06	108	0,10
(MG4-M) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,64}	127	0,04	82	0,07
(MG1-P) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,54}	52	0,08	51	0,09
(MG2-P) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,60}	55	0,11	41	0,20
(MG3-P) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53}	99	0,12	83	0,09
(MG4-P) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,64}	178	0,07	128	0,14
(MG1-D) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,54}	80	0,12	73	0,16
(MG2-D) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,60}	98	0,11	28	0,38
(MG3-D) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,53}	112	0,01	79	0,02
(MG4-D) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,64}	224	0,06	186	0,02

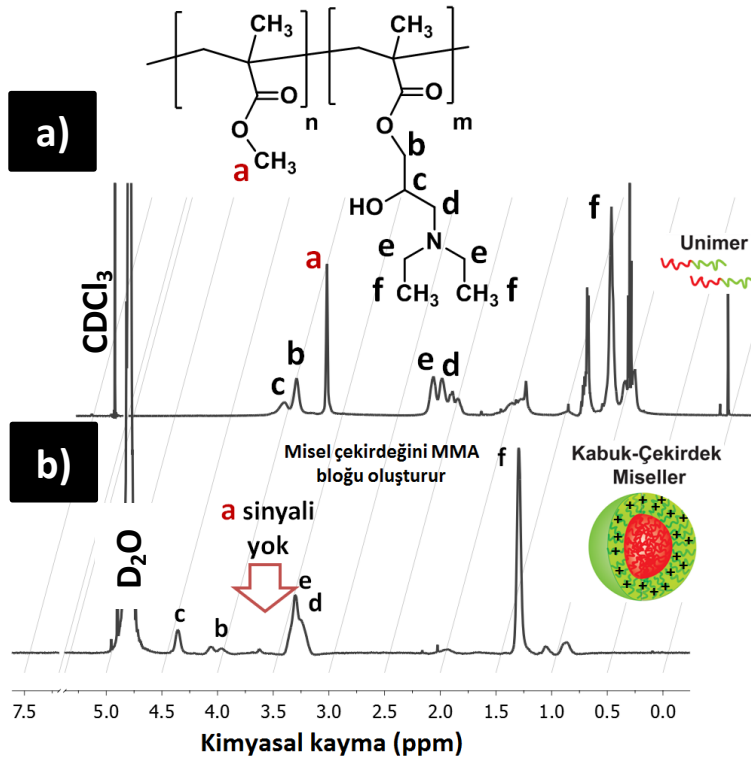
a) ¹H NMR spektrumlarından belirlenmiştir.

PMMA_{0,47}-*b*-PDEAHPMA_{0,53} (MG3-D), PMMA_{0,47}-*b*-PHMPPMA_{0,53} (MG3-P) ve PMMA_{0,47}-*b*-PHMPMA_{0,53} (MG3-M) içerikli amfifilik blok kopolimerlerin D₂O'da 1,0 g L⁻¹ derişiminde miselleri hazırlanmıştır. 1,0 M DCI ile ortamın pH'ı 2,0'ye getirilerek maksimum çözünme sağlanarak misellerin kolayca elde edilmesi sağlanmıştır. Çözme ve misellerin elde edilmesi ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerdeki misel varlığı DLS ile kontrol edilmiş ve sonrasında proton NMR spektrumları çekilerek Şekil 4.50-4.52 arasında spektrumlar elde edilmiştir. Şekillere bakılınca unimer çözünme sırasında tüm beklenen sinyaller gözlemlenirken. Misel oluşumu ile suda çözünürlüğü az olan MMA bloğunu temsil eden sinyallerin yok olduğu görülmektedir. Bunun sebebi MMA bloğunun oluşan misellerin çekirdeğinde yer almasıdır. Fakat PDEAHPMA, PHMPPMA ve PHMPMA bloklarına ait sinyaller net şekilde görülmektedir. D₂O+DCI (pH 2,0) çözücüsü ile hazırlanan spektrumlardaki PDEAHPMA, PHMPPMA ve PHMPMA ait sinyaller, CDCl₃ içerisinde çekilen spektrumlarda sinyallere göre amin gruplarının protonlanmasından kaynaklı olarak daha aşağı alanda gelmiştir. DLS ile elde edilen bilgileri destekler doğrultuda asidik ortamda misellerin elde edildiği görülebilmektedir. Bazık ortamda da HMPMA ve HMPPMA içerikli polimerlerin miseller vermesi beklenen bir durumdur.

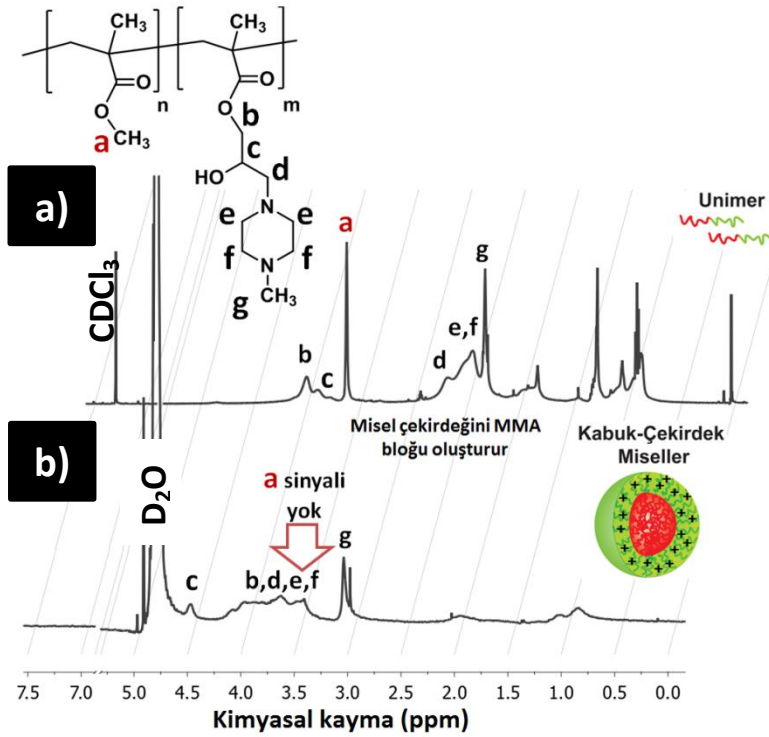
Çizelge 4.22. PMMA-*b*-PDEAHPMA, PMMA-*b*-PHMPMA ve PMMA-*b*-PHMPPMA içerikli sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton/su=1/25 ile 3,0 g L⁻¹ derişimde: Bu oran 1,0 g L⁻¹'de 1/75'dir, 25 °C).

Polimer kodu ve İçeriği ^{a)}	pH 2,0 3,0 g L ⁻¹		pH 2,0 1,0 g L ⁻¹	
	R _h	μ ₂ /Γ ²	R _h	μ ₂ /Γ ²
(MG1-M) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,54}	Unimer		Unimer	
(MG2-M) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,60}	20	0,10	20	0,16
(MG3-M) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,53}	63	0,04	51	0,17
(MG4-M) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PHMPMA _{0,64}	200	0,05	169	0,06
(MG1-P) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,54}	Unimer		Unimer	
(MG2-P) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,60}	15	0,22	13	0,29
(MG3-P) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53}	37	0,05	32	0,13
(MG4-P) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,64}	53	0,06	55	0,07
(MG1-D) PMMA _{0,46} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,54}	Unimer		Unimer	
(MG2-D) PMMA _{0,40} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,60}	26	0,22	21	0,28
(MG3-D) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,53}	64	0,01	65	0,09
(MG4-D) PMMA _{0,36} - <i>b</i> -PDEAHPMA _{0,64}	71	0,02	67	0,15

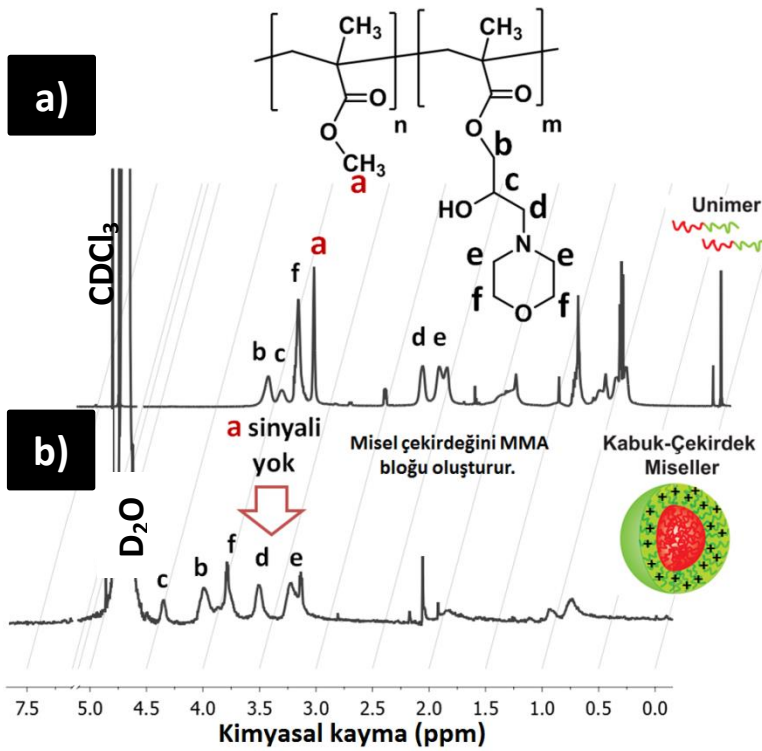
a) ¹H NMR spektrumlarından belirlenmiştir.



Şekil 4.50. a) PMMA_{0,47}-*b*-PDEAHPMA_{0,53} (MG3-D) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) PMMA_{0,47}-*b*-PDEAHPMA_{0,53} (MG3-D) diblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCI, pH 2,0) ¹H NMR spektrumları.



Şekil 4.51. a) PMMA_{0.47}-b-PHMPPMA_{0.53} (MG3-P) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) PMMA_{0.47}-b-PHMPPMA_{0.53} (MG3-P) diblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCI, pH 2,0) ¹H NMR spektrumları.



Şekil 4.52. a) PMMA_{0.47}-b-PHMPMA_{0.53} (MG3-M) diblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) PMMA_{0.47}-b-PHMPMA_{0.53} (MG3-M) diblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCI, pH 2,0) ¹H NMR spektrumları.

4.6.5. MPEG-*b*-PHMPPMA-*b*-PMMA, MPEG-*b*-PDEAHPMA-*b*-PMMA ve MPEG-*b*-PHMPMA-*b*-PMMA içerikli triblok kopolimerler misellerinin hazırlanması

Yukarıda (Bölüm 4.6.2) bir bloğu PEG içerikli diblok kopolimerler ile beklenmeyen agregat oluşumu bunun yanında bir bloğu PMMA olduğunda ise misellerin elde edildi. PEG ve PMMA bloklarını içeren triblok kopolimerler sentezlendiğinde ortaya çıkacak sonuçlar merak uyandırmıştır. Bu bağlamda farklı DP polimerler sentezlenmiştir. Bu blok kopolimerlerin orta bloğunda PHMPMA, PDEAHPMA veya PHMPPMA yer almıştır. Bakıldığında PEG ve asidik ortamda PHMPMA, PDEAHPMA ve PHMPPMA blokları suda çözünebilir karakterdedir. Sulu ortamda elde edilecek misellerin çekirdeklerini PMMA bloğu, orta bloğunu PHMPMA, PDEAHPMA veya PHMPPMA bloklarından biri ve kabuğunu ise PEG bloğu oluşturacaktır.

MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA-*b*-PMMA (PGM-P), MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA-*b*-PMMA (PGM-D), ve MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA-*b*-PMMA (PGM-MP) triblok kopolimerlerinin farklı DP ve mol ağırlığında üretilmişti. Elde edilen polimerlerin PEG bloğu 5150 g mol⁻¹ iken diğer iki bloğun uzunluğu farklı uzunluklarda dizayn edilmiştir. (PGM2-D) MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA₃₅-*b*-PMMA₃₃₆ suda direkt olarak çözünmez iken, PEG'e göre daha kısa blokları olan (PGM3-D) MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA₂₂-*b*-PMMA₄₇ polimerin suda çözünürlüğü biraz daha iyidir. Farklı içerik ve blok uzunluklarına sahip triblok kopolimerlerin sulu ortamda hazırlanan 2,5 ve 10,0 g L⁻¹ çözeltileri pH 2,0 ve 12,0'de çözelti davranışları bu kısımda ele alındı incelendi.

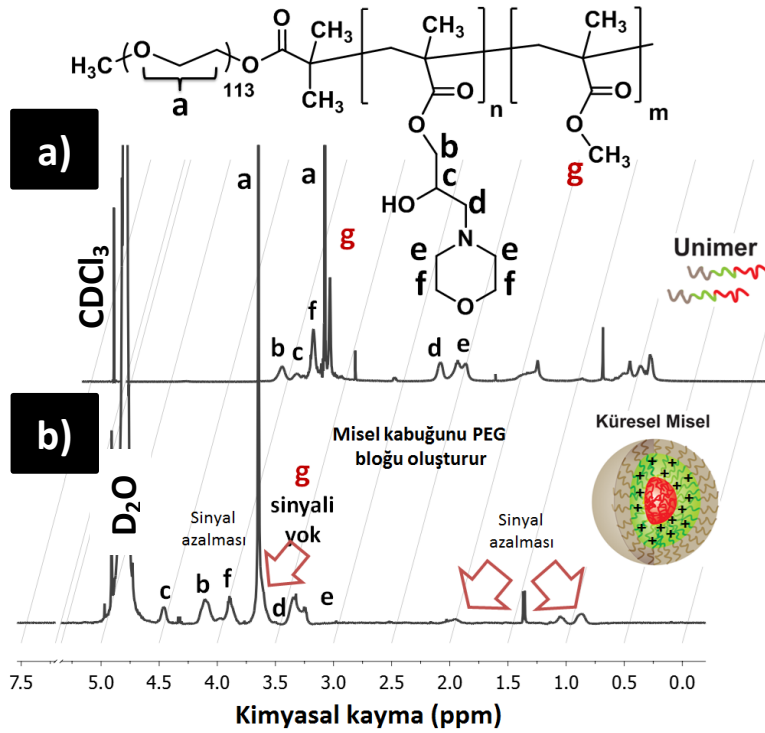
Bu çözeltilerin unimer-misel-agregat davranışları DLS cihazı ile karakterize edilmiş ve Çizelge 4.23'de verilmiştir. Asetonda çözülen polimerlerin 1-2 nm R_h değerine sahip olduğu gözlemlendi. Çizelge 4.23 incelendiğinde farklı derişim ve pH değerinde polimer çözeltileri ve elde edilen R_h ve μ_2/Γ^2 değerleri görülmektedir. Elde edilen misellerin genel anlamda 30 nm yarıçapından düşük olduğu ve μ_2/Γ^2 değerlerinin küçüldüğü görülmüştür. Bazik bölgede (pH 12,0) misel yarıçaplarında % 10-20'lik küçülmeler görülmektedir. Bu bu bölgede dehidratasyona uğrayan PHMPMA, PDEAHPMA ve PHMPPMA bloklarından kaynaklanmıştır. Beklenen bir durum olduğu söylenebilir.

MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-M), MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P) ve MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-D) triblok kopolimerlerin D₂O'da 1,0 g L⁻¹ derişiminde miselleri hazırlanmıştır. 1,0 M DCl ile ortamın pH'ı 2,0'ye getirilerek maksimum çözünme sağlanarak misellerin kolayca elde edilmesi sağlanmıştır. Çözme ve misellerin elde edilmesi ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltilerdeki misel varlığı DLS ile kontrol edilmiş ve sonrasında proton NMR spektrumları çekilerek Şekil 4.53-4.55 arasında spektrumlar elde edilmiştir. Şekillere bakılınca unimer çözünme sırasında tüm beklenen sinyaller gözlemlenirken. Misel oluşumu ile suda çözünürlüğü az olan MMA bloğunu temsil eden sinyallerin yok olduğu görülmektedir. Bunun sebebi MMA bloğunun oluşan misellerin çekirdeğinde yer almasıdır. Fakat MPEG bloğuna ait olan **a** sinyali oldukça baskındır. Bunun yanında orta blokta yer alan PDEAHPMA, PHMPPMA ve PHMPMA bloklarına ait sinyallerde görülmektedir. Genel anlamda bu sinyallerin şiddetinde azalmalar gözlemlenmiştir. Ortama eklenen tuz, sıcaklık ve pH değişimi ile bu sinyaller daha da baskılanarak sinyallerin tamamen yok olması da söz konusu olabilir. D₂O+DCl (pH 2,0) çözücüsü ile hazırlanan spektrumlardaki PDEAHPMA, PHMPPMA ve PHMPMA ait sinyaller, CDCl₃ içerisinde çekilen spektrumlarda sinyallere göre amin gruplarının protonlanmasından kaynaklı olarak daha aşağı alanda görülmektedir.

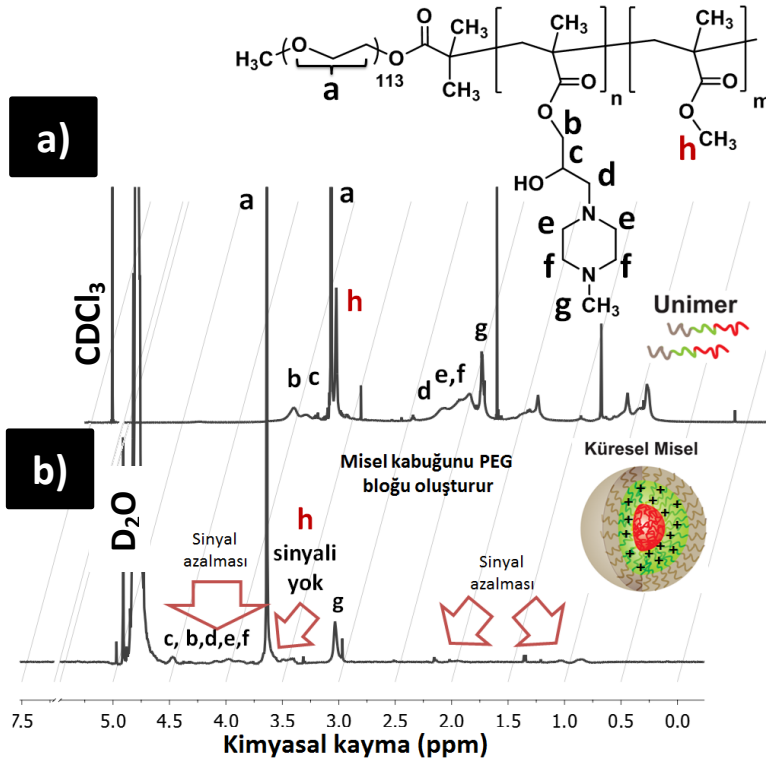
Bu çalışmalara ek olarak sıcaklık, pH ve tuza duyarlı olan orta blokların daha da dehidratasyona uğraması sağlanarak çekirdeğin PMMA bloğunun yanında PDEAHPMA, PHMPPMA ve PHMPMA bloklarının oluşturması ve böylelikle ¹H NMR spektrumlarında orta bloğa ait sinyallerin tamamen veya kısmen azalması sağlanabilir. Özetle DLS cihazında gözlemlenen bazik bölgedeki R_h değerlerindeki azalış NMR yöntemi ile ispatlanabilir.

Çizelge 4.23. MPEG₁₁₃-*b*-PEAHPMA-*b*-PMMA, MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA-*b*-PMMA ve MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA-*b*-PMMA içerikli polimerlerin sulu ortamdaki unimer-misel-agregat davranışları (aseton:su=1/5 ve aseton uçuruldu, pH 2,0'de 10,0 g L⁻¹ ve pH 12,0'de 2,5 g L⁻¹ lik polimer çözeltisi).

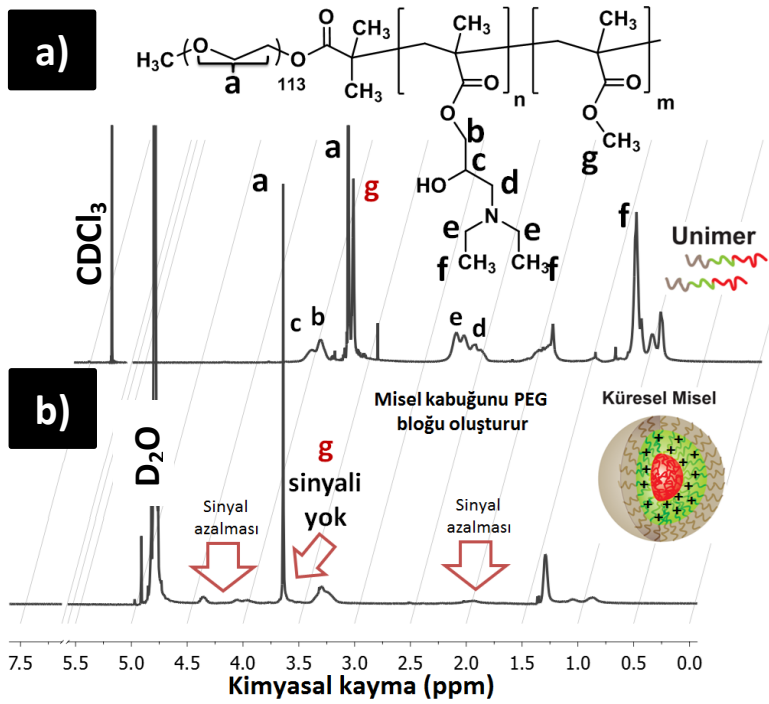
Polimer kodu ve içeriği	pH 2,0 25 °C	pH 12,0 25 °C
	R _h / μ ₂ /Γ ²	R _h / μ ₂ /Γ ²
(PGM2-M) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	24 / 0,05	21 / 0,09
(PGM3-M) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	15 / 0,19	-
(PGM4-M) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	16 / 0,13	13 / 0,03
(PGM5-M) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	22 / 0,11	-
(PGM2-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	23 / 0,10	17 / 0,14
(PGM3-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	14 / 0,12	-
(PGM4-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	15 / 0,06	11 / 0,12
(PGM5-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	18 / 0,31	-
(PGM2-D) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₃₅ - <i>b</i> -PMMA ₃₃₆	23 / 0,13	18 / 0,16
(PGM3-D) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₂₂ - <i>b</i> -PMMA ₄₇	12 / 0,09	-
(PGM4-D) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	15 / 0,02	15 / 0,02
(PGM5-D) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEAHPMA ₅₂ - <i>b</i> -PMMA ₁₂₈	22 / 0,12	-



Şekil 4.53. a) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-M) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-M) triblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCl, pH 2,0) ¹H NMR spektrumları.



Şekil 4.54.) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCl, pH 2,0). ¹H NMR spektrumları.

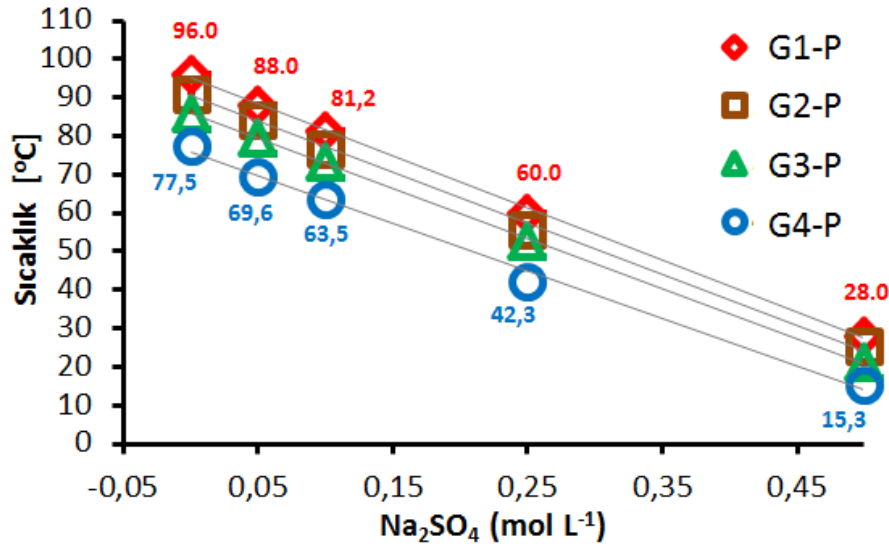


Şekil 4.55. a) MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-D) triblok kopolimerinin moleküler çözünmesi (CDCl₃) ve b) MPEG₁₁₃-*b*-PDEAHPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-D) triblok kopolimer misellerinin (D₂O+DCl, pH 2,0) ¹H NMR spektrumları.

4.7. QPHMPPMA ve β PHMPPMA (Ko)polimerlerinin Sulu Ortamdaki Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

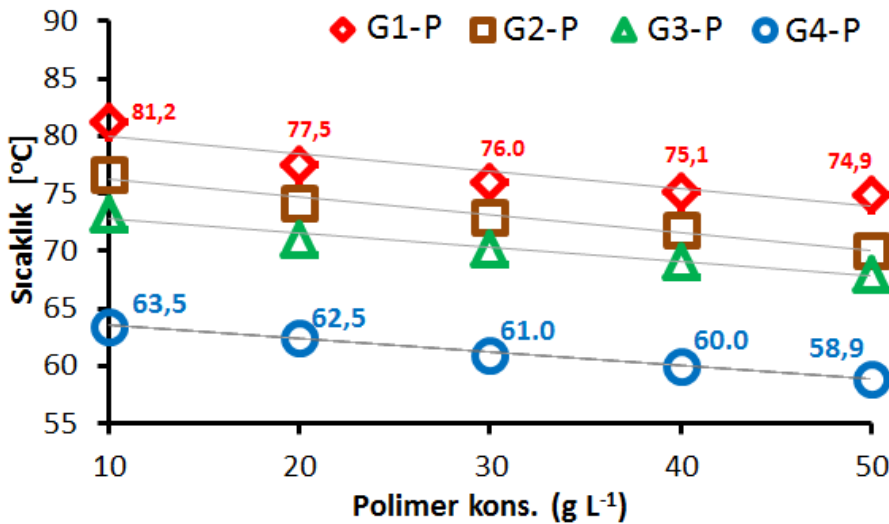
Bilindiği üzere DMA, DEA ve MEMA vb. gibi tersiyer amin içerikli polimerlerin pH ve tuz duyarlı özellik gösterdiği bilinmektedir (Butun vd., 2001a; Butun vd., 2001b; Taktak ve Butun, 2016; Kocak vd., 2017). Bu çalışmada kullanılan 1-metil piperazin halkası ve hidroksil grubu içeren bifonksiyonel polimerlerin pH, sıcaklık ve tuza duyarlı olacağı önceki yapılan çalışmalardan bilinmektedir (Mylswamy vd., 2006; Deen vd., 2012; Deen vd., 2016). Şekil 4.56'den görüleceği gibi 10,0 g L⁻¹'lik pH 12,0'de hazırlanan PHMPPMA (G-P) homopolimerlerinin değişen Na₂SO₄ (0,05-0,5 M) konsantrasyonundaki sulu çözeltileri LCST değerleri verilmiştir. Molekül ağırlığının 9450'den 35900'e kadar atması ile Na₂SO₄ içermeyen çözeltilerin LCST değeri 99,0'den 77,5 °C'ye kadar düşmüştür. Nerdeyse 3 kat molekül ağırlığı artışı ile LCST değişimi 12,5 °C kadar olmuştur. Molekül ağırlığı ile LCST (CP) değerindeki düşüşün gözlemlenmesi daha önce yapılan çalışmalara benzerlik göstermektedir (Butun vd., 2001b). Farklı molekül ağırlığına sahip G-P homopolimer çözeltilerinin (10,0 g L⁻¹ ve pH 12,0) LCST değeri, Na₂SO₄ konsantrasyonunun 0,05 'den 0,5 M'a artması ile azalış göstermiştir (Şekil 4.56). Na₂SO₄ derişiminin 0,5 M olduğu pH 12,0'deki G4-P polimer çözeltisinin LCST değerleri 77,5 °C'den 15,3 °C'e kadar düşüş göstermiştir. Asidik ortamdaki (pH 5) PHMPPMA homopolimer çözeltilerinin 50,0 g L⁻¹ ve 1,0 M Na₂SO₄ bulutlanma noktası yok olmuştur. Şekil 4.56'dan görüleceği gibi 0,1 M Na₂SO₄ varlığında PHMPPMA homopolimer çözeltilerinin konsantrasyonu 10,0 g L⁻¹'den 50,0 g L⁻¹ çıktığında LCST değerlerin çok fazla değişim (~5-6 °C) olmadığı görülmüştür.

Şekil 4.56 ve 4.57'den elde edilen sonuçlar, PHMPPMA homopolimerinin Na₂SO₄'e karşı yüksek hassasiyet gösterdiği görülmüştür fakat bu hassasiyet sülfobetain yapılarında (Bölüm 4.7.3) olduğu gibi düşük tuz konsantrasyonlarda olmamıştır. PHMPPMA homopolimerlerinin sulu çözeltilerinin pH-, tuz- ve/veya sıcaklık- duyarlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.56. PHMPPMA (G-P) homopolimerler çözeltilerinin (10,0 g L⁻¹ ve pH 12,0) LCST değerine Na₂SO₄ konsantrasyonunun (0,05-0,5 M) etkisi.

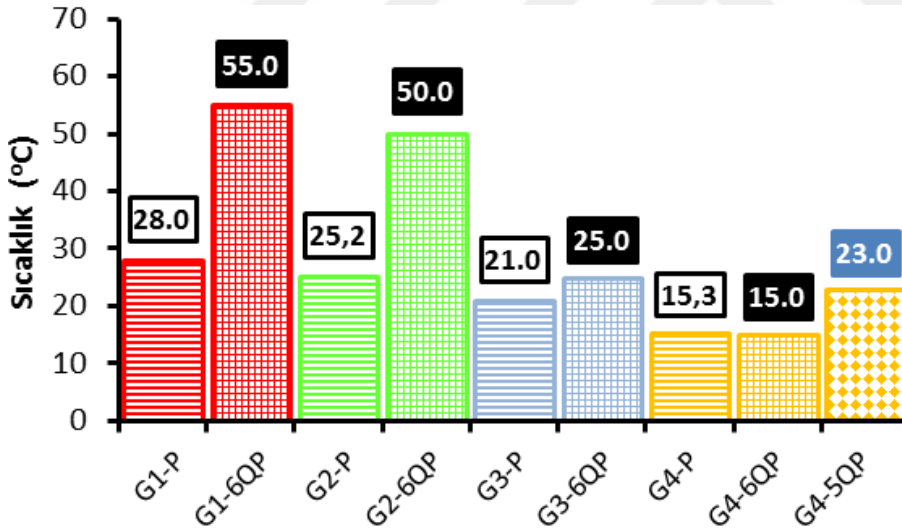
Çizelge 4.12’de listelenen kuaterner PHMPPMA (G-QP) homopolimerlerin sulu çözeltilerinin davranışları incelenmiştir. Bu kuaternize homopolimerlerin sentezlenmesinin amacı PHMPPMA homopolimerlerine göre daha düşük LCST değerlerine sahip polimerlerin elde edilmesidir. Fakat beklenenin tersine pH 12,0’deki kuaternize homopolimer çözeltilerinin (15,0 g L⁻¹) tamamında bulutlanma noktası gözlemlenmemiştir. Yani LCST sıcaklığı muhtemelen 100 °C’nin üstüne çıkmıştır. Bu durum yukarıda izah edildiği gibi pozitif yükün elde edilmesiyle sudaki çözünürlükleri artması ve buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda polimer zincirlerinin dehidratasyona uğraması ile açıklanabilir.



Şekil 4.57. PHMPPMA homopolimerlerinin çözeltilerinin (0,1 M Na₂SO₄, pH 12,0) LCST değerine polimer konsantrasyonunun (10,0 g L⁻¹-50,0 g L⁻¹) etkisi.

4.7.1. QPHMPPMA homopolimerlerinin çözelti davranışı

Polimer çözeltilerinin bulunduğu ortama Na_2SO_4 eklenerek konsantrasyonu 0,75 M'a ayarlandığında kuaternize polimerlerden sadece heksil bromür ile kuaterize edilen G1-6QP, G2-6QP, G3-6QP ve G4-6QP homopolimerlerinin LCST değeri 55 °C ve alt sıcaklıklara düştüğü görülebilmektedir (Şekil 4.58). Fakat gözden kaçmaması gereken ise G-P homopolimer çözeltileri 0,5 M Na_2SO_4 konsantrasyonundaki LCST değerleri iken, G-6QP homopolimer çözeltileri 0,75 M Na_2SO_4 konsantrasyonundaki LCST değeri verilmiştir (Şekil 4.58). Yani bu sonuçlar PHMPPMA homopolimerlerin çözeltilerinin LCST değerlerinden düşük değerler elde edilmesi için daha uzun alkil zincir uzunluğuna sahip halojenürlerin (>10 ve daha fazlası) kullanılması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca benzer şartlardaki pentil iyodür ile kuaternize edilen G4-5QP homopolimerinin LCST değeri 23°C olarak belirlemiştir (Şekil 4.58). Molekül ağırlığının 60000 g mol^{-1} ve üstünde olmasıyla LCST değerinin oda sıcaklıklarına kadar düşebildiği görülebilmektedir.



Şekil 4.58. PHMPPMA homopolimerleri (G-P, $10,0 \text{ g L}^{-1}$, 0,5 M Na_2SO_4) ve QPHMPPMA homopolimerlerinin (P-QP, $15,0 \text{ g L}^{-1}$, 0,75 M Na_2SO_4) LCST değerleri.

4.7.2. QPHMPPMA içeren diblok ve triblok kopolimerlerin çözelti davranışları

Bölüm 4.4.1'de karakterize edilen $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-QPHMPPMA}_{0,53}$ (MG3-QP) diblok ve $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-QPHMPPMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4-QP) triblok kopolimerler sentezlendi. MAA bloğu hidrofobik grup olması nedeniyle HPMPPMA bloğunun kuaternize olması ile hidrofilik karakterinde kuaternize edilen halojenürün türüne göre değişiklik

gösterebilmektedir. Alkil iyodürlerin zincir uzunluğu 10 ve daha üstünde olduğunda muhtemelen suda çözünme gerçekleşmeyebilir. Fakat kullanılan propil iyodür, bütül iyodür, pentil iyodür ve benzil klorür baskın hidrofobik karaktere sahip olmalarını sağlayamaz. Bu nedenle PMMA_{0,47}-*b*-QPHMPPMA_{0,53} içerikli tüm kuaternize edilen polimerler ultrasonik banyoda miselleri elde edilebilmiştir. Benzer şekilde triblok kopolimerlerde de PEG ve QPHMPPMA blokları suda çözünür karakterdedir. PMMA bloğu yapıya hidrofobiklik katması ile diblok ve triblok kopolimerler kolayca miseller oluşturabilir. Triblok kopolimerlerin kabuğunda PEG bloğu yer alırken, QPHMPPMA bloğu orta blokta yer almıştır. Diblok kopolimerler ve triblok kopolimerlerin misellerinin çekirdeğini ise PMMA bloğu oluşturduğu daha önce Şekil 3.28’de şematize edilmiştir. Elde edilen diblok ve triblok kopolimerlerin sulu ortamda unimer-misel-agregat davranışları oluşumları DLS cihazı ile belirlenerek Çizelge 3.24’de değerler verilmiştir. Hazırlanan 3,0 ve 10,0 g L⁻¹ derişimindeki sulu çözeltilerden elde edilen miselik yapıların ~30 nm yarıçapa sahip olduğu görülmektedir. Bazı durumlarda derişimin 3’den 10,0 g L⁻¹’e çıkmasıyla yarıçapların 50 nm’ye kadar yükseldiği görülmektedir. Bu misellerin daha büyük misel vermesi yani misellerin daha fazla polimer bloğu ile birleşmesi veya farklı türde miseller veya agregatların elde edilmesi şeklinde yorumlanabilir.

Çizelge 4.24. PMMA_{0,47}-*b*-QPHMPPMA_{0,53} (MG3-QP) ve MPEG₁₁₃-*b*-QPHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-QP) blok kopolimeri sulu ortamdaki çözelti davranışları (kendi çözünme pH'ında).

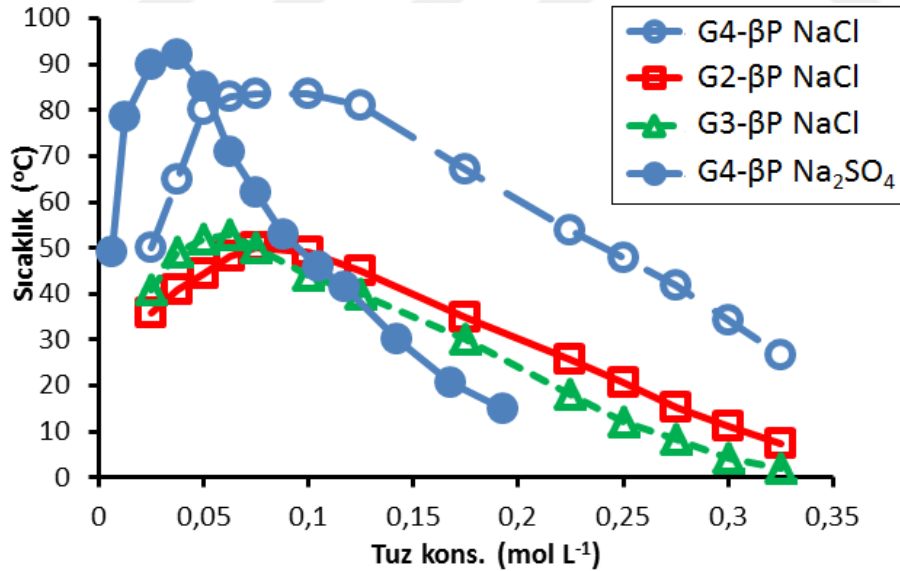
Polimer kodu ve içeriği ^{a)}	Konst. (g L ⁻¹)	Suda 25 °C R _h /μ ₂ Γ ²	Konst. (g L ⁻¹)	Suda 25 °C R _h /μ ₂ Γ ²
(MG3-P) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -PHMPPMA _{0,53}	10	99 / 0,12	5	83 / 0,09
(MG3-3QP) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -3QPHMPPMA _{0,53}	10	18 / 0,38	3	Unimer
(MG3-4QP) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -4QPHMPPMA _{0,53}	10	32 / 0,28	3	41 / 0,20
(MG3-5QP) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -5QPHMPPMA _{0,53}	10	54 / 0,07	3	33 / 0,23
(MG3-BzQP) PMMA _{0,47} - <i>b</i> -BzQPHMPPMA _{0,53}	10	30 / 0,23	3	30 / 0,15
(PGM4-P) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -PHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	10	15 / 0,06	2,5	11 / 0,12
(PGM4-3QP) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -3QPHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	10	37 / 0,18	3	33 / 0,19
(PGM4-4QP) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -4QPHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	10	53 / 0,18	3	39 / 0,19
(PGM4-5QP) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -5QPHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	10	74 / 0,14	3	37 / 0,13
(PGM4-BzQP) MPEG ₁₁₃ - <i>b</i> -BzQPHMPPMA ₄₃ - <i>b</i> -PMMA ₅₃	10	35 / 0,14	3	32 / 0,22

a) ¹H NMR spektrumlarından belirlenmiştir.

4.7.3. βPHMPPMA homopolimerin çözelti davranışı

Sülfobetain PHMPPMA (G-βP) homopolimerlerinin sulu çözeltilerinin (25,0 g L⁻¹) UCST değerleri yaptığımız ölçümlere göre <0 °C altındadır. Bu değer çözeltiliye 0,025 M derişime gelecek şekilde NaCl eklenmesi ile 36-50 °C gibi yüksek sıcaklıklara çıkış göstermektedir. Şekil 4.59 incelendiğinde NaCl eklenmesi ile gözlemlenen en yüksek UCST değeri molekül ağırlığı en büyük olan G4-βP homopolimerine aittir. Molekül ağırlığı düştükçe UCST değerlerinde genel anlamda düşüşler görülmüştür. Şekil 4.59'dan görülebileceği gibi G-βP çözeltilerindeki NaCl konsantrasyonu 0,1 M'a kadar artış göstermişken daha yüksek NaCl konsantrasyonlarında (≥0,3 M) polimer çözeltilerinin UCST değerleri 0 °C'lere kadar inmiştir.

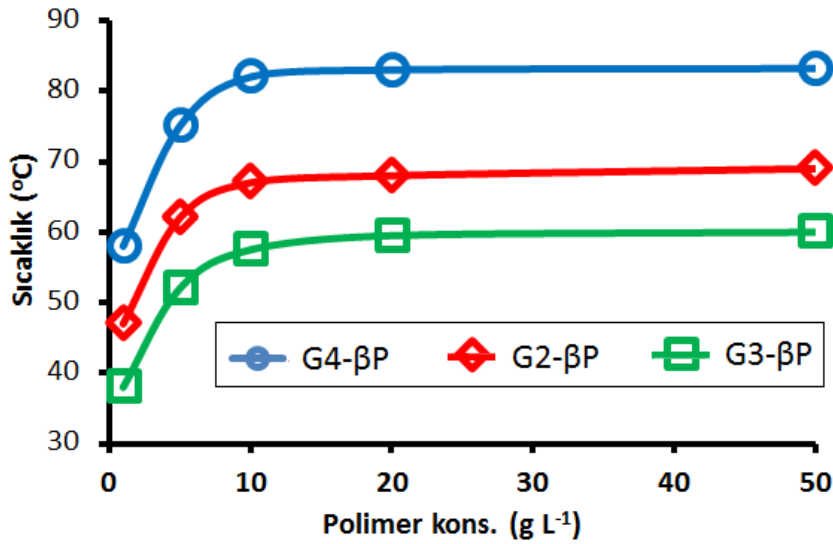
Ayrıca molekül ağırlığı en yüksek olan G4-βP polimerinin Na₂SO₄ (●) konsantrasyonu ile değişim incelendiğinde NaCl (○) ile değişimine göre daha düşük konsantrasyonlarda yüksek UCST değerleri elde edilmişken, Na₂SO₄ derişimi artması ile NaCl'ye göre daha hızlı düşüş görülmüştür. 0,1675 M Na₂SO₄ konsantrasyonunda 20 °C UCST değeri elde edilmişken, 0,325 M NaCl kullanıldığında 26 °C gibi daha yüksek UCST değeri elde edilmiştir. UCST davranışı gösteren polimerler arasında sülfobetain yapıları çok önemli yer tutmaktadır ve literatürde tuz derişimi ile bu denli büyük değişimlerin olduğu farklı bir polimerik malzeme bu çalışma ile literatüre kazandırılmıştır (Hildebrand vd., 2017). Literatürde yer alan önceki çalışmalarda sülfobetain içerikli polimerlerden farklı olarak gözlenen UCST noktası (artış), bu polimerin sahip olduğu hidroksil grubuna dayanıyor olması muhtemeldir. Bu durum, hidroksil gruplarının su molekülleri ile yaptığı hidrojen bağları üzerine tuz ilavesinin yani iyonik şiddetin önemli katkısı olduğunu düşünülmektedir. βPHMPPMA (G-βP) homopolimer çözeltilerinin çok düşük tuz konsantrasyonlarında büyük UCST değişimi göstermesi çok önemli bir özellik olup gelecekte birçok tuz-duyarlı çalışmalarda bu G-βP polimer kullanılması söz konusu olabilecek büyük potansiyele sahiptir.



Şekil 4.59. βPHMPPMA (G-βP) homopolimer çözeltilerinin (25,0 g L⁻¹) UCST değerine NaCl (○, Δ, □) ve Na₂SO₄ (●) (mol L⁻¹) konsantrasyonunun etkisi.

Şekil 4.60'da görüleceği gibi NaCl konsantrasyonu 0,05 M olarak sabit tutulmuş ve polimer konsantrasyonu 1,0'dan 50,0 g L⁻¹'e artırılmıştır. Grafikten de görüleceği gibi polimer konsantrasyonu 20,0 g L⁻¹ ve üstünde UCST değerinde çok önemli değişiklikler

gözlemlenmemiştir. Bu çözeltilerdeki G-βP homopolimer konsantrasyonlarının değişimi ile çözeltilerin UCST değeri 20-30 °C değişim göstermiştir.



Şekil 4.60. βPHMPPMA (G-βP) homopolimer çözeltilerinin (0,05 M NaCl) UCST değerlerine polimer konsantrasyonunun etkisi.

Farklı betainizasyon derecesine sahip olan G2-βP%80, G2-βP%60, G2-β40%P ve G2-βP%20 homopolimerlerinin sulu çözeltileri 0-100 °C aralığında UCST değeri göstermemiştir. Bu nedenle sülfobetain polimerlerin % 100 betainizasyon dereceli elde edilmesi de önem arz etmektedir.

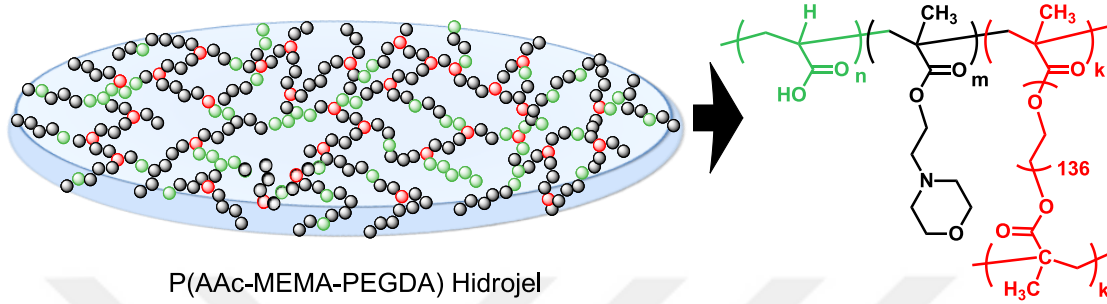
4.8. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve PMePMAm İçerikli Hidrojeller

4.8.1. PMEMA, PMEMAm, PMPMAm, PMePMAm hidrojellerinin sentezi

Akrilik asit (AAc) monomeri yapısında karboksili asit bulduran bir monomer türüdür. Karboksilik asitlerin bilindik özellikleri asidik karakterde olup bazik ortamlarda anyonik hal alırlar. Jellerde yer aldıkları zaman aynı yük birbirini iter prensibi ile jel içindeki itmeler ve su ile kurulan güçlü moleküller arası etkileşimler ile özellikle bazik ortamda jellerde önemli şişmeler gözlemlenmektedir.

MEMA, MEMAm, MPMAm, MePMAm monomerleri ise metakrilat ve metakrilamid köklü monomer sınıflarından olup tümünde tersiyer ve/veya sekonder aminler mevcuttur. Bu tür tersiyer amin grubuna sahip monomerler genellikle sıcaklıktan

ve pH'dan önemli ölçüde etkilenen monomerlerdir. Bu tip monomerlerden elde edilecek olan hidrojel ise asidik ortamda protonlanan amin grupları nedeniyle önemli ölçüde şişen, tam tersi bazik pH değerlerinde ise büzülen türde jeller oluşturmaktadır (Kocak vd., 2017).



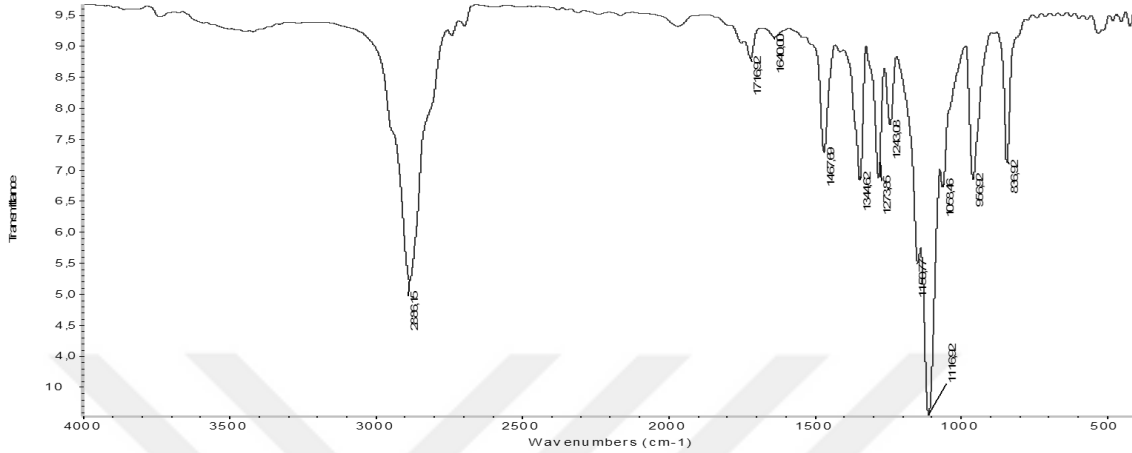
Şekil 4.61. PEGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak elde edilen P(MEMA-*ko*-AAc) hidrojinin 3 boyutlu yapısı.

Her iki monomerin özelliklerinden faydalanmak yani daha geniş pH aralığında şişen jeller sentezlemek için bu iki monomerin karışımları ile P(MEMA-*ko*-AAc), P(MEMAm-*ko*-AAc), P(MPMAm-*ko*-AAc) ve P(MePMAm-*ko*-AAc) hidrojelieri sentezlenmiştir (Şekil 4.61). Bu jeller hazırlanırken monomer oranları ağırlıkça %50 olarak seçilmiş olup molce AAc'nin çok fazla olduğu jeller üretilmiştir. Bu monomer oranları değiştirilerek jellerin minimum şişme gösterdiği izoelektronik noktası değiştirilebilir. Yani hangi pH'da ne denli şişme göstereceği monomer oranları değiştirilerek ayarlanabilir.

Jellerin davranışları daha iyi anlamak adına MEMA, MEMAm, MPMAm veya MePMAm monomerlerinin birinden oluşan hidrojelieri sentezlenerek P(MEMA-*ko*-AAc), P(MEMAm-*ko*-AAc), P(MPMAm-*ko*-AAc) ve P(MePMAm-*ko*-AAc) hidrojelieri ile mukayese edilmiştir.

Jellerin şişmesine önemli derecede etki eden faktörler arasında monomerin ve çözücünün türü, pH, sıcaklık ve kullanılan çapraz bağlayıcısının miktarı çok önemlidir. Sentezlenen jellerde kullanılan PEGDMA makro çapraz bağlayıcısı daha esnek ve daha fazla şişen jellerin sentezine imkan sağlamıştır. PEGDMA daha uzun olması durumunda jellerin çok daha fazla şişmesi beklenen bir davranıştır. PEGDMA ticari olarak satılmasına rağmen yüksek değeri nedeniyle iki ucu OH gruplarına sahip 6000 g mol⁻¹'lük PEG'in

metakriloil klorür ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Şekil 4.62'deki PEGDMA'nın FTIR spektrumunda 1630 cm^{-1} civarında gözlemlenen vinil grubuna ait C=C gerilmesi sentezin başarısını göstermektedir.



Şekil 4.62. PEGDMA çapraz bağlayıcısının FT-IR spektrumu.

4.8.2. Sentezlenen hidrojellerin şişme davranışlarının incelenmesi

MEMA, MEMAm, MPMAm ve MePMAm monomerleri ile molce % 0,5'lik PEGDMA hidrojjellerinin kullanılarak elde edilmeye çalışılan jellerden MePMAm hidrojjelleri sentezlenememiştir. Çizelge 4.25 incelendiğinde çapraz bağlayıcı oranı yüksek olmasına rağmen özellikle amin içeren monomerlerden oluşan hidrojjellerin asidik pH değerlerinde iyi şişme sergiledikleri görülmüştür. Özellikle PMEMA hidrojjelinin 1,0 gramının 56,5 gram kadar su adsorplayabildiği görülmektedir. PMPAm'nın ise en az su adsorpladığı bunun nedeninin ise yapıdaki karbon sayısının artmasına yani hidrofobik karakterin artmasına bağlamaktayız. Yine ortam bazik olduğu durumda adsorpsiyonların minimum değerlere indiği görülmektedir. Jellerdeki bu pH duyarlı şekilde gözlemlenen şişme-büzülme davranışı Bölüm 2.3.6'da ele alınmıştır ve gözlemlenen değişimler literatüre göre beklenen türdedir.

Çizelge 4.25. % 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan MEMA, MEMAm ve MPMAm hidrojellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.

Hidrojel kodu	Hidrojel içeriği	pH 2,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
		% şişme oranları				
		1 gram jelin adsorpladığı su (g)				
Jel1	PMEMA	5649	1150	838	661	591
		57	12	8	7	6
Jel2	PMEMAm	3944	1194	1195	1384	1400
		39	12	12	14	14
Jel3	PMPMAm	2115	925	1096	828	945
		21	9	11	8	10

MEMA, MEMAm, MPMAm ve MePMAm'den üretilen hidrojeller asidik ortamda iyi şişme gösterirken bazik ortamda büzölmüşlerdir. Fakat Çizelge 4.26'da göröldüğü gibi P(MEMA-*ko*-AAc), P(MEMAm-*ko*-AAc), P(MPMAm-*ko*-AAc) ve P(MePMAm-*ko*-AAc) hidrojellerin bazik ve asidik ortamlarda şişme oranları yüksektir. Özellikle pH 5'de şişmelerin minimum değerlere indiğı bu noktanın ise yük denkliğinin sağlandığı izoelektronik noktaya çok yakın olduğı anlaşılmıştır. Elde edilen tüm kopolimer hidrojellerde asidik ortama nazaran bazik ortamda daha fazla şişmelerin olduğı görölmektedir. Örnek olarak P(MEMA-*ko*-AAc) hidrojelinin pH 2,0'de adsorpladığı su miktarı 18 g iken pH 11,0'de 37 g'dır. Bu durum, molce fazla konulan AAc miktarı (molce ~%75) bazik ortamdaki şişmelerin miktarını artırmıştır. Bazik pH değerlerinde gözlemlenen bu şişme oranı bu şekilde açıklanabilir.

Çizelge 4.26. % 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan hidrojelilerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.

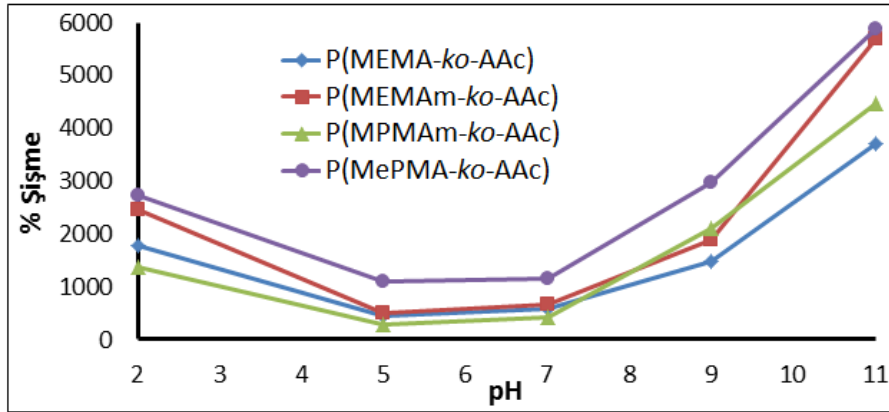
Hidrojel kodu	Hidrojel içeriği	pH 2,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
		% Şişme oranları				
		1 gram jelin adsorpladığı su (g)				
jel5	P(MEMA- <i>ko</i> -AAc)	1790	435	590	1470	3710
		18	4	6	15	37
jel6	P(MEMAm- <i>ko</i> -AAc)	2450	500	650	1900	5690
		25	5	7	19	57
jel7	P(MPMAm- <i>ko</i> -AAc)	1360	290	430	2100	4450
		14	3	4	21	44
jel8	P(MePMAm- <i>ko</i> -AAc)	2740	1090	1150	2960	5860
		27	11	11	30	59

Çizelge 4.26’de paylaşılan hidrojellerde kullanılan PEGDMA oranı % 0,5 iken, Çizelge 4.27’de paylaşılan hidrojellerde kullanılan oran % 0,2’dir. Bu oran hidrojellerin şişmesine önemli derecede etki göstermesi beklenmektedir. Örnek olarak pH 2,0’de molce % 0,5’lik PEGDMA içeren P(MEMA-*ko*-AAc) hidrojelinin adsorpladığı su miktarı 18 g iken, bu oran % 0,2’ye düştüğünde 27 gram gibi su adsorplanmıştır. Benzer örnekler iki Çizelge kıyaslanarak artırılabilir.

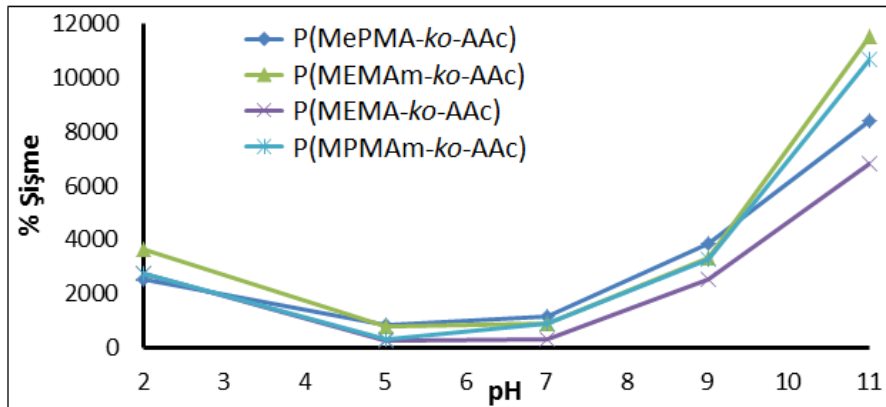
Şekil 4.63-4.72 karşılaştırıldığında P(MEMA-*ko*-AAc), P(MEMAm-*ko*-AAc), P(MPMAm-*ko*-AAc) ve P(MePMAm-*ko*-AAc) hidrojellerin çapraz bağlayıcı oranı % 0,5 iken pH 11,0’de maksimum % 6000 şişme oranı oluşurken, oran % 0,2’ye düştüğünde % 12000 gibi iki katı oranlara kadar artışlar söz konusu olmaktadır. Genel olarak çapraz bağlayıcı oranı arttıkça tüm pH değerlerinde daha az % şişme görülmektedir. İzoelektronik noktada bu etkiler şişmelerini minimum değerlerde olması nedeniyle çok fazla değişim görülmemiştir. Alt kısımlardaki Şekillerde Çizelgelere yer alan bazı dikkat çekici datalar grafik olarak verilmiştir (Şekil 4.63-4.72).

Çizelge 4.27. % 0,2 PEGDMA çapraz bağlayıcı ile hazırlanan hidrojellerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları ve 1 gram jelin su tutma miktarı.

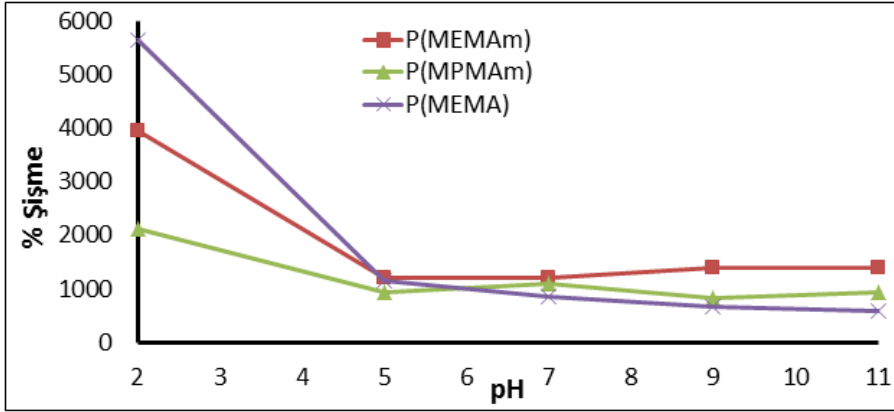
Hidrojel kodu	Hidrojel içeriği	pH 2,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
		% Şişme oranları				
		1 gram jelin adsorpladığı su (g)				
Jel9	P(MEMA- <i>ko</i> -AAc)	2720	270	300	2520	6840
		27	3	3	25	68
Jel10	P(MEMAm- <i>ko</i> -AAc)	3630	770	900	3330	11520
		36	8	9	33	115
Jel11	P(MPMAm- <i>ko</i> -AAc)	2730	340	900	3280	10660
		27	4	9	33	107
Jel12	P(MePMAm- <i>ko</i> -AAc)	2520	840	1140	3840	8420
		25	8	11	38	84



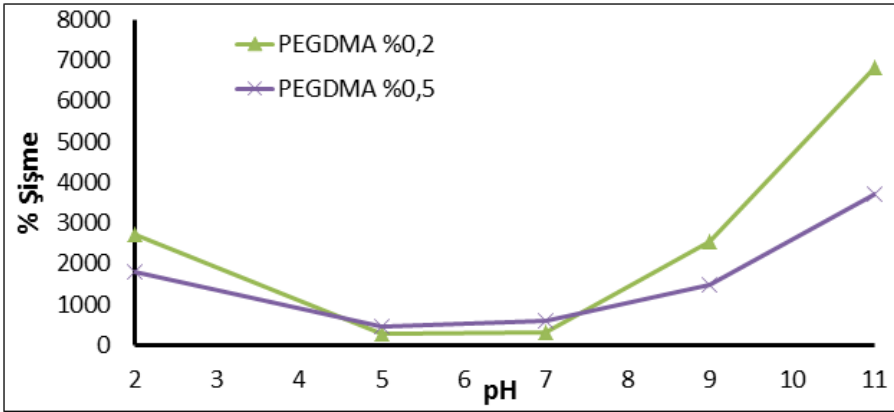
Şekil 4.63. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı AAC içerikli hidrojelilerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.



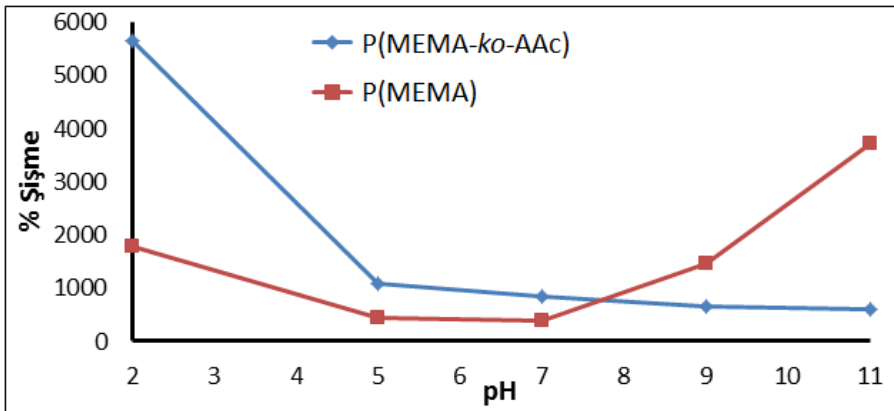
Şekil 4.64. Molce % 0,2 PEGDMA çapraz bağlı AAC içerikli hidrojelilerin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.



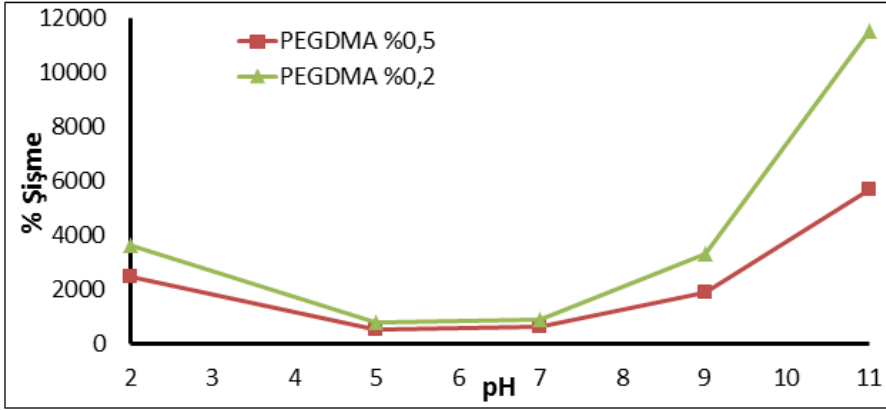
Şekil 4.65. Molce % 0,5 PEGDMA çapraz bağlı PMEMA, PMEMAm, PMPMAm ve P(MePMAm) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranlarının karşılaştırılması.



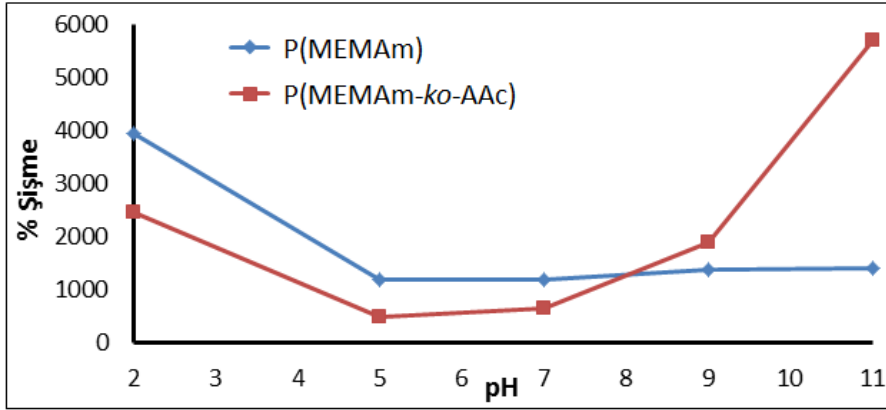
Şekil 4.66. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MEMA-ko-AAc) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



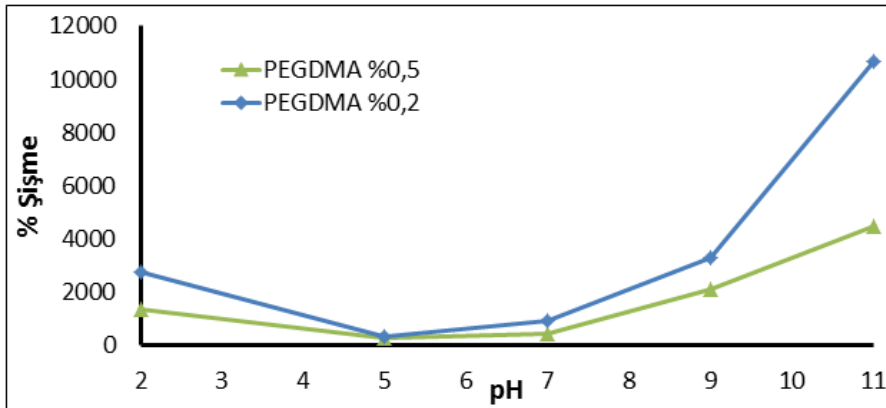
Şekil 4.67. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMEMA ve P(MEMA-ko-AAc) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



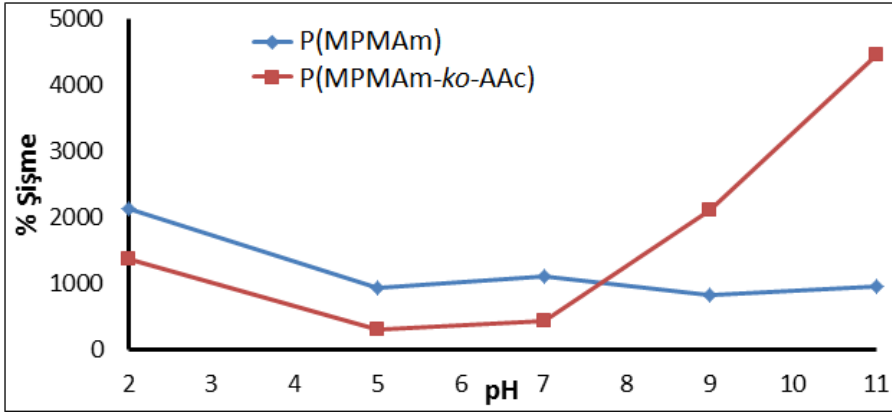
Şekil 4.68. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MEMAm-ko-AAc) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



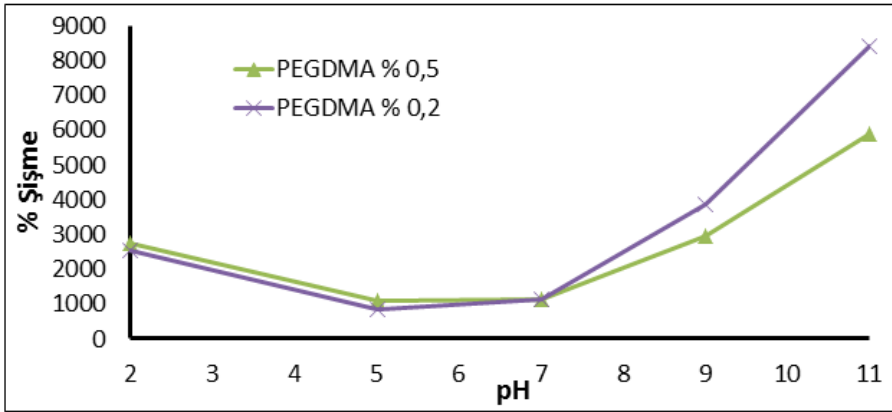
Şekil 4.69. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren P(MEMAm) ve P(MEMAm-ko-AAc) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



Şekil 4.70. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MPMAm-ko-AAc) hidrojenlerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



Şekil 4.71. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMPMAM ve P(MPMAM-ko-AAc) hidrojjellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.



Şekil 4.72. Farklı oranlarda sentezlenen PEGDMA çapraz bağlı P(MePMAM-ko-AAc) hidrojjellerinin farklı pH değerlerindeki % şişme oranları.

4.8.3. Jeller üzerine sıcaklık ve tuz'un etkisi

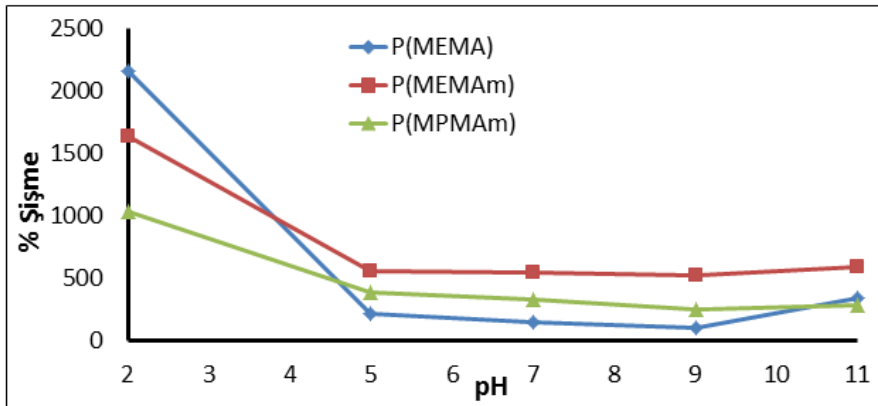
Yukarıda sentezi ayrıntılı şekilde anlatılan jellerin şişme davranışları 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık değeri 50 °C'ye çıkarıldığında jeller üzerinde azda olsa bir büzülme söz konusu olmuştur. Fakat 30 °C'de tutulan jeller farklı pH değerlerinde nötral tuz olan 0,5 M Na₂SO₄'ün varlığında ise önemli ölçüde büzülmeler olduğu Çizelge 4.28'den görülebilmektedir. Çizelgede sıcaklık ve tuz etkisi ile jellerin yapısında meydana gelen büzülmelerin miktarları verilmiştir. Sıcaklık ve tuz ile MEMA monomeri içeren jellerin yapısında meydana gelen değişimler Şekil 4.73-4.76'de göz önüne konulmuştur.

Çizelge 4.28 incelendiğinde % 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan PMEMA, PMEMAm, PMPMAM hidrojjelleri özellikle pH 2,0'de tamamen büzülmediği % şişme oranının 1000-2500 arasında değiştiği görülmüştür. Fakat diğer pH değerlerinde %

şişme oranları 500'ün altındaki değerlere düştüğü görülmüştür. % 0,5 çapraz bağlayıcı PMEMA hidrojelinin pH 2,0 ve 30 °C'deki % şişme oranları tuz eklenmesiyle 5650'den 2150 değerlerine kadar düşmüştür. Bu büzülme miktarı % 62 kadardır (Şekil 4.73).

% 0,5 PEGDMA çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan P(MEMA-*ko*-AAc), P(MEMAm-*ko*-AAc), P(MPMAm-*ko*-AAc) ve P(MePMAm-*ko*-AAc) gibi AAc içeren jeller tam tersine pH 9,0 ve 11,0'de % şişme oranları 1000-2000 arasında olduğu görülmektedir. AAc içeren hidrojellerde % şişme oranı oran çapraz bağlayıcı oranı azaldıkça pH 11,0'de 2000-3000 gibi değerlere çıkmıştır.

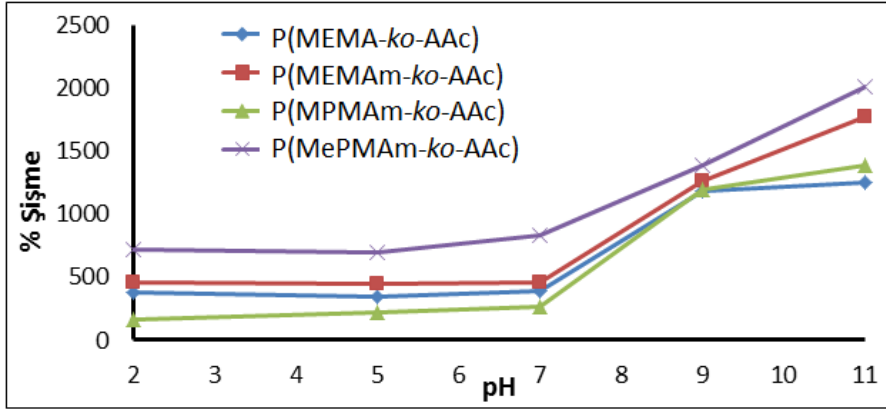
Şekil 4.77'deki grafikte pH 11,0'de molce % 0,2 çapraz bağlı P(MEMA-*ko*-AAc) hidrojellerinin sıcaklıktan çok etkilenmediği fakat 0,5M Na₂SO₄ tuzunun varlığında % şişme oranı 6800 değerlerinden 1750 gibi çok küçük değerlere düşmüştür. Bu büzülme oranının %75 kadar düştüğü görülmektedir. Benzer büyük değişim pH 2,0'de de görülebilmektedir. Fakat 30 °C % şişme değerlerinin daha düşük olduğu diğer pH değerlerinde tuz etkisinin çok fazla olmadığı görülmektedir. Benzer sonuçlar % 0,5 çapraz bağlayıcı içeren P(MEMA-*ko*-AAc) hidrojellerinde de görülmektedir.



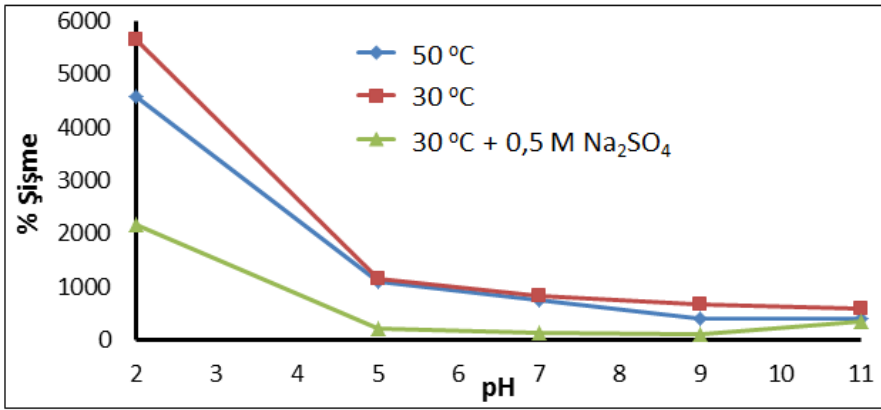
Şekil 4.73. Farklı pH değerlerinde 0,5 M Na₂SO₄ varlığında gözlenen PMEMA, PMEMAm ve PMPMAm hidrojellerinin % şişme oranları.

Çizelge 4.28. Sentezlenen tüm jellerin farklı pH değerlerinde 30 °C, 30 °C+0,5 M Na₂SO₄ ve 50 °C'deki % şişme oranları.

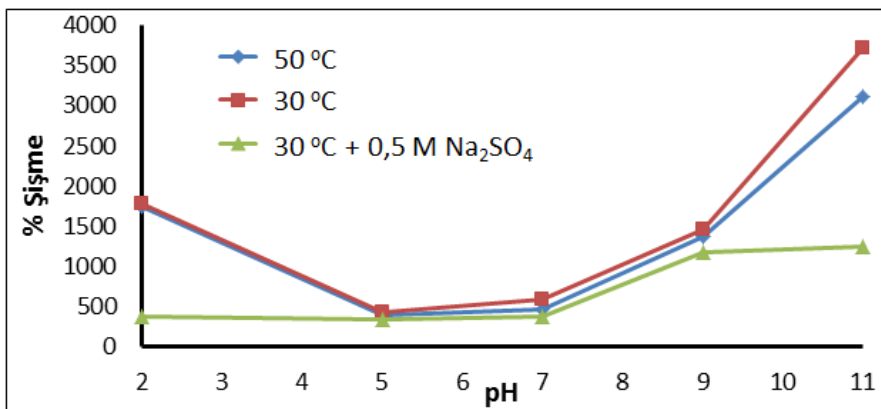
Hidrojel kodu ve içeriği	Dış etki	pH 2,0	pH 5,0	pH 7,0	pH 9,0	pH 11,0
		% Şişme oranları				
Jel1 PMEMA	30 °C	5650	1150	840	660	590
	50 °C	4570	1100	760	390	390
	30 °C-Tuz	2160	210	140	100	340
Jel2 PMEMAm	30 °C	3940	1190	1200	1380	1400
	50 °C	3620	1060	1150	1280	1340
	30 °C-Tuz	1640	560	550	520	590
Jel3 PMPMAm	30 °C	2110	930	1100	830	940
	50 °C	2070	850	1080	770	880
	30 °C-Tuz	1030	380	320	250	290
jel5 P(MEMA-ko-AAc)	30 °C	1790	430	590	1470	3710
	50 °C	1750	400	460	1370	3120
	30 °C-Tuz	377	350	380	1180	1250
jel6 P(MEMAm-ko-AAc)	30 °C	2450	500	650	1900	5690
	50 °C	2220	420	550	1780	5100
	30 °C-Tuz	460	450	460	1260	1780
jel7 P(MPMAm-ko-AAc)	30 °C	1360	290	430	2100	4460
	50 °C	1360	270	281	2020	3960
	30 °C-Tuz	160	220	260	1190	1380
jel8 P(MePMAm-ko-AAc)	30 °C	2740	1090	1150	2960	5870
	50 °C	2580	840	970	2860	4970
	30 °C-Tuz	720	690	830	1380	2010
Jel9 P(MEMA-ko-AAc)	30 °C	2720	2750	300	2522	6840
	50 °C	2480	230	260	2390	65340
	30 °C-Tuz	690	500	540	1850	3540
Jel10 P(MEMAm-ko-AAc)	30 °C	3630	770	900	3330	11520
	50 °C	3610	650	775	3040	10150
	30 °C-Tuz	690	500	540	1850	3540
Jel11 P(MPMAm-ko-AAc)	30 °C	2730	340	900	3285	10660
	50 °C	2710	260	2090	3250	9540
	30 °C-Tuz	265	210	420	1880	2020
Jel12 P(MePMAm-ko-AAc)	30 °C	2520	840	1140	3840	8420
	50 °C	2400	770	710	3020	8050
	30 °C-Tuz	620	720	530	1900	1960



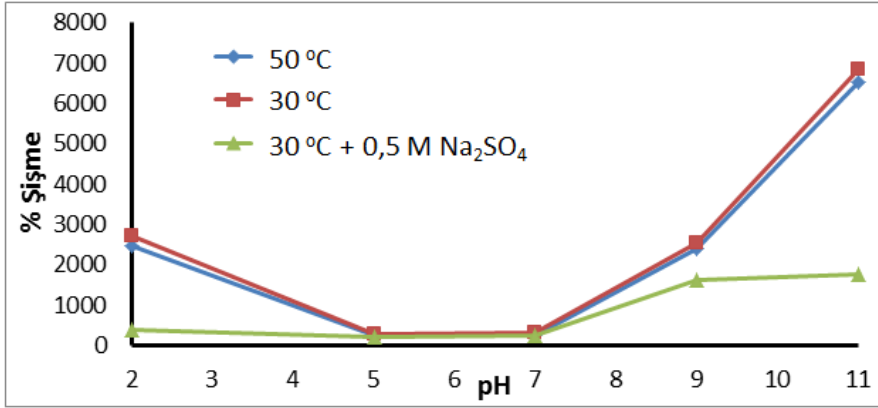
Şekil 4.74. Farklı pH değerlerinde 0,5 M Na₂SO₄ varlığında P(MEMA-ko-AAc), P(MEMAm-ko-AAc), P(MPMAm-ko-AAc) ve P(MePMAm-ko-AAc) hidrojellerinin % şişme oranları.



Şekil 4.75. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren PMEMA hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi.



Şekil 4.76. Molce % 0,5'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren P(MEMA-ko-AAc) hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi.



Şekil 4.77. Molce % 0,2'lik PEGDMA çapraz bağlayıcısı içeren P(MEMA-ko-AAc) hidrojelinin farklı sıcaklık ve tuz derişimlerinde % şişme oranının pH ile değişimi.

MEMA ve MEMAm içrikli hidrojeller incelendiğinde MEMAm içrikli olanların biraz daha fazla şiştiği gözlemlenmiştir. Bu muhtemelen amid yapısında yer alan C(O)-NH- grubundan kaynaklandığı söylenebilir. MPMAm'da ise karbon zinciri MEMAm'a göre bir tane daha armış yani hidrofobik karakterde artış gözlemlenmiştir. Bu doğal olarak su adsorpsiyonunu azalmıştır. En etkili şişen hidrojeller ise MePMAm içrikli olan piperazin halkası içeren monomerle elde edilen jellerde gözlenmiştir. Her pH değerinde diğer hidrojellere nazaran daha fazla şişme değeri göstermiştir. Bu piperazin gruplarının hidrofilik karakterinin diğerlerine göre fazla olması ile açıklanabilir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, morfolin, piperazin veya amin fonksiyonel grulu sahip MEMA, MEMAm, MPMAm, MePMAm, AEMA ve MAMP gibi metakrilat ve metakrilamid monomerleri başarıyla üretilmiştir. Bu monomerlerin birçoğunun ATRP, RAFT ve FRP yöntemleri ile polimerleştirilmeleri incelenmiştir. Daha geniş monomer sınıfına uygulanabilmesi ve canlı bir polimerleşme yöntemi olması nedeniyle, RAFT yöntemi ile polimerler sentezlenmiş ve sıralı olarak komonomerler eklenerek blok kopolimerler başarıyla üretilmiştir. Tarafımızca, laboratuvar ortamında üretilen MEMA monomerinin ATRP ve RAFT gibi yöntemlerle polimerleştikleri gösterilmiş, tıpkı ticari MEMA monomeri gibi düşük M_w/M_n değerine sahip homopolimer ve kopolimerleri üretilmiştir. Üretilen polimerler sınırlı sayıdadır ve farklı komonomerlerle birçok yeni kopolimerlerin üretilmesi mümkündür. Polimer sayısı RAFT yöntemi kullanılarak MEMA başta olmak üzere sentezlenen monomerlerin, DPA, DEA ve MMA monomerleri ile çeşitli kombinasyonlarda blok kopolimerleri sentezlenecektir. Elde edilecek olan bu yeni polimerlerin pH-, sıcaklık- ve tuz-duyarlı olarak değişen çözelti davranışları sergileyeceği düşünülmektedir.

Üretilen MEMA, MEMAm, MPMAm ve MePMAm monomerlerinin hidrojelleri ve zayıf asidik olan ticari olarak temin edilebilen AAc monomeri ile hidrojelleri hazırlanmıştır. Uzun PEGDMA çapraz bağlayıcı ajan (6140 g mol^{-1}) kullanılarak yüksek şişme oranlarına sahip hidrojeller üretilmiştir. Bu hidrojellerin şişme oranına sıcaklık, çapraz bağlayıcı miktarı ve pH ve tuz derişimi gibi değişkenlerin etkisi belirlenmiştir. Çapraz bağ oranı arttıkça beklendiği gibi jellerin sulu ortamdaki şişme oranlarının daha az olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre 0,5 M Na_2SO_4 tuzu varlığında çok büyük büzülmeler söz konusu olmuş iken sıcaklığa gösterilen tepkiler yok denecek kadar sınırlı olmuştur. AAc içerenler hidrojellerin hem asidik hem de bazik bölgede şişme gösterdiği, üretilen bazik monomerlerin hidrojelleri ise asidik ortamda yüksek oranda şiştikleri görülmüştür. Gelecekte buradan elde edilen bilgi ile üretilen monomerlerle ve ticari monomerler ile bu skala daha da genişletilerek etkili ürünlerin elde edileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmasının büyük kısmını oluşturan, PGMA içerikli (ko)polimerlerinin üretimi ve onların reaksiyonları (modifikasyon ve çapraz bağlanma) olmuştur. PGMA homopolimer, MPEG-*b*-PGMA, PMMA-*b*-PGMA, MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA blok kopolimerler ATRP yöntemi ile başarılı şekilde üretilmiştir. Bu polimerler; morfolin, 1-metil piperazin ve dietilamin gibi sekonder aminlerle modifiye edilerek yeni tersiyer amin ve hidroksil içerikli modifiye polimerler başarı ile üretilmiştir. PGMA bloklarının modifikasyonu sonunda sırasıyla PHMPMA, PHMPPMA ve PDEAHPMA içerikli polimerler başarı ile elde edilmiştir. GMA yapısında bulunan epoksi halkalarının reaksiyon verme eğilimleri ortaya konulmuş ve reaksiyon sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar ayrıntılı şekilde açıklanmıştır. Ayrıca GMA monomerinin morfolin ile reaksiyonu sonucunda HMPMA monomeride üretilmiş ve ATRP yöntemi ile polimerleştirilmesi ilk kez bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir.

Polimerlerdeki GMA birimlerinin modifiye edilmesi ile elde edilen HMPPMA içerikli polimerlerin metil piperazin kısmı farklı alkil ve aril halojenürler ile kuaternize edilmiştir. Bu kalıcı katyonik grubu içeren polimerlerin elde edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmanın amacı, farklı molekül ağırlığında üretilen PHMPPMA homopolimerinin CP noktalarının daha aşağılara çekilmek istenmesidir. Fakat bu tam tersine daha yüksek değerlere çıkmasına sebep olmuştur. Bunun için 10 ve daha uzun alkil halojenürler kullanılarak kuaterner yapıların üretilmesi gerekmektedir. Sadece tüm molekül ağırlığındaki G-6Q homopolimerlerin sulu ortamdaki çözeltilerinin LCST (veya CP) değerleri 15, 25, 50, 55 °C (azalan molekül ağırlığı ile) değerlerinde görülmüştür. Hekzil klorür kullanılarak elde edilen polimerlerin ancak tuz varlığında LCST'leri 0-100 °C aralığında görülmüştür. Sadece en büyük molekül ağırlığına sahip G4-5Q homopolimerinin 23 °C LCST değeri gözlemlenmiştir. Fakat yine de tüm QPHMPPMA homopolimerinin LCST değeri PHMPPMA homopolimerlerine göre daha yüksektir.

Polimerlerdeki GMA birimlerinin modifiye edilmesi ile elde edilen HMPPMA içerikli polimerlerin metil piperazin kısmı 1,3-propansulton ile reaksiyona sokularak sülfobetain yapıları polimerler üretilmiştir. Sülfobetain polimerler gösterdikleri UCST davranışı ile çok farklı polimer sınıfıdır. Bu polimerler genel polimer davranışını aksine (LCST davranışı), ısıtma ile çözünme soğutma ile çökme davranışı gösterirler. İlk kez bu çalışma ile hem hidroksil hem de metil piperazin yapılarından oluşan zwitter iyonik

sülfobetain polimerler üretilmiştir. Üretilen bu polimerler, farklı betainizasyon derecesinde ve farklı molekül ağırlığındadır. % 100 dönüşüm olmayan polimerler 0-100 °C aralığında UCST davranışı göstermemişlerdir. % 100 betainizasyona sahip olan G-βP homopolimerleri UCST göstermiştir. Polimer derişimi arttıkça UCST değerlerinde artış görülmüştür. Fakat en önemli etki ortama eklenen NaCl ve Na₂SO₄ tuzlarının konsantrasyonlarının değişimi ile gözlemlenmiştir. Çünkü literatürde tuz eklenmesi ile ~5-30 °C'lik UCST değer yükselmesi gözlemlenirken bu çalışma sonucunda ~90 °C kadar UCST değerinde artış, sonrasında tuz konsantrasyonu artması ile tekrar ~0 °C'lere düşüşler görülmüştür. Seyreltik (<0,1 M) ve derişik tuz (>0,1 M) konsantrasyonlarında literatüre göre dikkate değer UCST davranışı gözlemlenmiştir.

MPEG-*b*-PGMA diblok ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA triblok kopolimerlerin sulu ortamda miselleri elde edilmiş ve bifonksiyonel etilendiamin (EDA) ve 2-aminoetantiyol (AET) ile çekirdeği çapraz bağlı CCL ve ILCL miseller elde edilmiştir. Küresel misellerin GMA birimleri üzerinden çapraz bağlanması yaklaşımı bu çalışma ile literatürde yer almıştır. Elde edilen çapraz bağlı miseller ile altın ve platin nanopartikülleri sentezlenmiş ve *p*-NP'nün indirgenmesinde katalizör olarak kullanılmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, model reaksiyonda etkinliklerinin literatürdekiler kadar iyi olduğu belirlenmiştir.

MPEG-*b*-PGMA (PG), PMMA-*b*-PGMA (MG) ve MPEG-*b*-PGMA-*b*-PMMA (PGM) diblok ve triblok kopolimerler sekonder aminlerle muamelesi ile elde edilen blok kopolimerlerin sulu ortamdaki miselleşme davranışları incelenmiştir. PHMPMA PDEAHPMA ve PHMPPMA birimlerini içeren diblok ve triblok kopolimerin bu blokları pH, tuz ve sıcaklığa duyarlı olması bakımından önemlidir. GMA içeren polimerlerin benzer şekilde modifiye edildiği görülmektedir. Fakat bu çalışma ile bu polimerlerin çözelti davranışları ortaya konulmuştur. PG-M ve PG-P'de miseller elde edilememiş iken PG-D diblok kopolimerlerinin bazik ortamda miselleri elde edilmiştir (pH duyarlı). MG-D, MG-M, MG-P diblok kopolimerleri ise amfililik karakterlidir ve suda miselleri başarı ile üretilebilmiştir. Bu misellerin çekirdeğinin PMMA kabuğunu ise modifiye edilen PGMA bloğu oluşturmuştur. PGM-D, PGM-M ve PGM-P triblok kopolimerlerinin de miselleri üretilebilmiştir. Bu misellerin orta bloğunu modifiye PGMA bloğu oluşturmuştur. Miselleşme davranışları ¹H NMR spektroskopisi ve DLS ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

PGMA blokları içeren polimerlerin modifiye edilmesi ile elde edilen MPEG-*b*-PDEAHPMA diblok kopolimerlerin bifonksiyonel yapıya sahip olması ile pH'a duyarlı olması ve aynı zamanda çapraz bağlanma kabiliyetinin vurgusu literatüre bu çalışma ile kazandırılmıştır. Bu çalışmada, DEAHPMA birimleri yapısında pH'a duyarlı dietilamin ve hidroksil grubu bulunmaktadır. Çapraz bağlanma reaksiyonu bu hidroksil grupları üzerinden DVS kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen miselik ve hidrojeller, çeşitli materyallerin depolanması ve kontrollü salımları gibi çalışmalarda kullanılma potansiyeline sahiptir. Bu bakımdan çıkan her ürünün diğer başka uygulamalarda da kullanılma potansiyeli mevcuttur.

Gelecek çalışmalarda; Farklı molekül ağırlığında ve farklı kuaterner formda üretilen katyonik QPHMPPMA homopolimerlerin antibakteriyel çalışmalarda etkinlikleri incelenecektir.

β PHMPPMA homopolimerleri tuz varlığında literatürde olmayan UCST davranışı sergilediği belirlendi. Bir bloğunun β PHMPPMA içeren blok kopolimerler elde edilerek, UCST değişimi ile misellerin elde edilmesi üzerinde çalışmalar yapılacaktır.

Sterik engelin çok olduğu DPA ve DEA gibi tersiyer amin metakrilat monomerler kullanılarak bir bloğu PGMA ve diğer bloğu PDPA veya PDEA olan blok kopolimerlerin elde edilmesi ve sonrasında sekonder aminlerle GMA birimleri modifiye edilerek özel blok kopolimerler elde edilebilir. Bu blok kopolimerler pH ve sıcaklık ve tuz duyarlı blok kopolimerlerin elde edilmesini sağlayacaktır. Ayrıca kullanılan sekonder aminler çeşitlendirilerek daha farklı tersiyer amin ve hidroksil gruplu polimerlerin elde edilmesi mümkündür.

HMPPMA birimlerinin kuaternizasyon reaksiyonuna girmesi literatürde olsa da misellerin çapraz bağlanması alanında kullanılmamıştır. Genelde misellerdeki PDMA bloğu bifonksiyonel iyot bileşiği olan BIEE kullanılarak bu reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu yaklaşım HMPPMA üzerinden gerçekleştirilerek yeni çalışmaların önünü açacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abd El-Ghaffar, M. A., El-Halawany, N. R., Ahmed, S. A., 2010, Synthesis of glycidyl methacrylate containing diethanol amine and its binary copolymers with ethyl methacrylate and butyl methacrylate as nano-size chelating resins for removal of heavy metal ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 5, 3063-3073.
- Abou Taleb, M. F., 2013, Radiation synthesis of multifunctional polymeric hydrogels for oral delivery of insulin, *International Journal of Biological Macromolecules*, 62, 341-347.
- Acar, A. E., Yağci, M. B., Mathias, L. J., 2000, Adventitious effect of Air in Atom Transfer Radical Polymerization: Air-induced (reverse) Atom Transfer Radical Polymerization of methacrylates in the absence of an added initiator, *Macromolecules*, 33, 21, 7700-7706.
- Achilleos, D. S., Vamvakaki, M., 2010, Multiresponsive spiropyran-based copolymers synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 43, 17, 7073-7081.
- Aditya, T., Pal, A., Pal, T., 2015, Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts, *Chemical Communications*, 51, 46, 9410-9431.
- Ahn, S. K., Kasi, R. M., Kim, S. C., Sharma, N., Zhou, Y. X., 2008, Stimuli-responsive polymer gels, *Soft Matter*, 4, 6, 1151-1157.
- Akkaya, B., Uzun, L., Altintas, E. B., Candan, F., Denizli, A., 2009, Concanavalin a immobilized monosize and magnetic poly(glycidyl methacrylate) beads for use in yeast invertase adsorption, *Journal of Macromolecular Science Part a-Pure and Applied Chemistry*, 46, 3, 232-239.
- Al-Soufi, W., Piñeiro, L., Novo, M., 2012, A model for monomer and micellar concentrations in surfactant solutions: Application to conductivity, NMR, diffusion, and surface tension data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 370, 1, 102-110.
- Alam, M. M., Keiko, H., Yusa, S., Nakashima, K., 2014, Schizophrenic micelle of a water-soluble diblock polymer and its application to a thermo-optical device, *Colloid and Polymer Science*, 292, 7, 1611-1617.
- Alarcon, C. D. H., Pennadam, S., Alexander, C., 2005, Stimuli responsive polymers for biomedical applications, *Chemical Society Reviews*, 34, 3, 276-285.
- Aleman, J., Chadwick, A. V., He, J., Hess, M., Horie, K. vd., 2007, Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), *Pure and Applied Chemistry*, 79, 10, 1801-1827.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Alidedeoglu, A. H., York, A. W., McCormick, C. L., Morgan, S. E., 2009, Aqueous RAFT polymerization of 2-aminoethyl methacrylate to produce well-defined, primary amine functional homo- and copolymers, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 20, 5405-5415.
- Allen, C., Maysinger, D., Eisenberg, A., 1999, Nano-engineering block copolymer aggregates for drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 16, 1-4, 3-27.
- Alvarez-Lorenzo, C., Blanco-Fernandez, B., Puga, A. M., Concheiro, A., 2013, Crosslinked ionic polysaccharides for stimuli-sensitive drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65, 9, 1148-1171.
- Aoshima, S., Oda, H., Kobayashi, E., 1992, Synthesis of thermally-induced phase separating polymer with well-defined polymer structure by Living Cationic Polymerization. 1. Synthesis of poly(vinyl ether)s with oxyethylene units in the pendant and its phase-separation behavior in aqueous-solution, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 30, 11, 2407-2413.
- Aoyagi, N., Furusho, Y., Endo, T., 2013, Effective synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides by phosphonium iodides as catalysts in alcoholic solvents, *Tetrahedron Letters*, 54, 51, 7031-7034.
- Aprilita, N. H., Huck, C. W., Bakry, R., Feuerstein, I., Stecher, G. vd., 2005, Poly(glycidyl methacrylate/divinylbenzene)-IDA-Fe-III in phosphoproteomics, *Journal of Proteome Research*, 4, 6, 2312-2319.
- Asadujjaman, A., Kent, B., Bertin, A., 2017, Phase transition and aggregation behaviour of an UCST-type copolymer poly(acrylamide-*co*-acrylonitrile) in water: effect of acrylonitrile content, concentration in solution, copolymer chain length and presence of electrolyte, *Soft Matter*, 13, 3, 658-669.
- Aseyev, V., Tenhu, H., Winnik, F. M., 2011, Non-ionic Thermoresponsive polymers in water, self organized nanostructures of amphiphilic block copolymers II, 242, 29-89.
- Aslan, A., Bozkurt, A., 2010, Bioinspired blend membranes based on adenine and guanine functional poly(glycidyl methacrylate), *Langmuir*, 26, 16, 13655-13661.
- Azzaroni, O., Brown, A. A., Huck, W. T. S., 2006, UCST wetting transitions of polyzwitterionic brushes driven by self-association, *Angewandte Chemie*, 118, 11, 1802-1806.
- Babin, J., Lepage, M., Zhao, Y., 2008, "Decoration" of shell cross-linked reverse polymer micelles using ATRP: A new route to stimuli-responsive nanoparticles, *Macromolecules*, 41, 4, 1246-1253.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Badi, N., 2017, Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems, *Progress in Polymer Science*, 66, 54-79.
- Baek, K. Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 2001, Star-shaped polymers by metal-catalyzed living radical polymerization. 1. Design of Ru(II)-based systems and divinyl linking agents, *Macromolecules*, 34, 2, 215-221.
- Bahman Tamami, Kolahdoozan, M., Mahdavi, H., 2004, Regioselective azidolysis of epoxides in water using poly(vinylamine) and poly(allylamine) as new polymeric cosolvents, *Iranian Polymer Journal*, 13, 1, 21-28.
- Bakhshi, H., Zohuriaan-Mehr, M. J., Bouhendi, H., Kabiri, K., 2011, Effect of functional monomer GMA on the physical-mechanical properties of coatings from poly(BA-MMA) latexes, *Journal of Materials Science*, 46, 8, 2771-2777.
- Banez, M. V. D., Robinson, K. L., Butun, V., Armes, S. P., 2001, Use of oxyanion-initiated polymerization for the synthesis of amine methacrylate-based homopolymers and block copolymers, *Polymer*, 42, 1, 29-37.
- Barad, J., Chakraborty, M., 2013, Reduction of 4-nitrophenol and 4-nitrobenzo 15 crown with colloidal platinum nanoparticles synthesized by microemulsion technique, *Particulate Science and Technology*, 32, 2, 164-170.
- Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Heuts, J. P. A., Stenzel, M. H., Vana, P. vd., 2003, RAFTing down under: Tales of missing radicals, fancy architectures, and mysterious holes, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 41, 3, 365-375.
- Basu, A., Kunduru, K. R., Abtey, E., Domb, A. J., 2015, Polysaccharide-based conjugates for biomedical applications, *Bioconjugate Chemistry*, 26, 8, 1396-1412.
- Bayramoglu, G., Bitirim, V., Tunali, Y., Arica, M. Y., Akcali, K. C., 2013, Poly(hydroxyethyl methacrylate-glycidyl methacrylate) films modified with different functional groups: In vitro interactions with platelets and rat stem cells, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 33, 2, 801-810.
- Benaglia, M., Alberti, A., Giorgini, L., Magnoni, F., Tozzi, S., 2013, Poly(glycidyl methacrylate): a highly versatile polymeric building block for post-polymerization modifications, *Polymer Chemistry*, 4, 1, 124-132.
- Bernal, J., Sanchez-Hernandez, L., Elvira, C., Velasco, D., Ibanez, E. vd., 2009, Poly(*N,N*-dimethylacrylamide-*co*-4-(ethyl)-morpholine methacrylamide) copolymer as coating for CE, *Journal of Separation Science*, 32, 4, 605-612.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Bertrand, O., Poggi, E., Gohy, J. F., Fustin, C. A., 2014, Functionalized stimuli-responsive nanocages from photocleavable block copolymers, *Macromolecules*, 47, 1, 183-190.
- Bhuchar, N., Sunasee, R., Ishihara, K., Thundat, T., Narain, R., 2012, Degradable thermoresponsive nanogels for protein encapsulation and controlled release, *Bioconjugate Chemistry*, 23, 1, 75-83.
- Bicak, N., Bulutcu, N., Senkal, B. F., Gazi, M., 2001, Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction, *Reactive & Functional Polymers*, 47, 3, 175-184.
- Bicak, N., Sherrington, D. C., Sungur, S., Tan, N., 2003, A glycidyl methacrylate-based resin with pendant urea groups as a high capacity mercury specific sorbent, *Reactive & Functional Polymers*, 54, 1-3, 141-147.
- Bingöl, B., Strandberg, C., Szabo, A., Wegner, G., 2008, Copolymers and hydrogels based on vinylphosphonic acid, *Macromolecules*, 41, 8, 2785-2790.
- Boucher, E. A., Hines, P. M., 1978, Properties of aqueous salt solutions of poly(ethylene oxide): Thermodynamic quantities based on viscosity and other measurements, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 16, 3, 501-511.
- Bouillot, P., Vincent, B., 2000, A comparison of the swelling behaviour of copolymer and interpenetrating network microgel particles, *Colloid and Polymer Science*, 278, 1, 74-79.
- Bowen, R. L. (1986). Multi-step method for obtaining strong adhesive bonding of composites to dentin, enamel and other substrates, Google Patents.
- Brondsted, H., Kopecek, J., 1991, Hydrogels for site-specific oral-drug delivery - synthesis and characterization, *Biomaterials*, 12, 6, 584-592.
- Bronstein, L. M., Vamvakaki, M., Kostylev, M., Katsamanis, V., Stein, B. vd., 2005, Transformations of poly(methoxy hexa(ethylene glycol) methacrylate)-*b*-(2-(diethylamino) ethyl methacrylate) block copolymer micelles upon metalation, *Langmuir*, 21, 21, 9747-9755.
- Burillo, G., Bucio, E., Arenas, E., Lopez, G. P., 2007, Temperature and pH-sensitive swelling behavior of binary DMAEMA/4VP grafts on poly(propylene) films, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 2, 214-219.
- Butun, V., 2003, Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties, *Polymer*, 44, 24, 7321-7334.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Butun, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., 2001a, Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers, *Macromolecules*, 34, 5, 1148-1159.
- Butun, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., 2001b, Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers, *Polymer*, 42, 14, 5993-6008.
- Butun, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., Tuzar, Z., 1999a, Formation of block copolymer micelles and reverse micelles in aqueous solution., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 218, U443-U443.
- Butun, V., Armes, S. P., Billingham, N. C., Tuzar, Z., Rankin, A. vd., 2001c, The remarkable "flip-flop" self-assembly of a diblock copolymer in aqueous solution, *Macromolecules*, 34, 5, 1503-1511.
- Butun, V., Atay, A., Tuncer, C., Bas, Y., 2011a, Novel multiresponsive microgels: synthesis and characterization studies, *Langmuir*, 27, 20, 12657-12665.
- Butun, V., Bennett, C. E., Vamvakaki, M., B. Lowe, A., Billingham, N. C. vd., 1997, Selective betainisation of tertiary amine methacrylate block copolymers, *Journal of Materials Chemistry*, 7, 9, 1693-1695.
- Butun, V., Billingham, N. C., Armes, S. P., 1998a, Synthesis of shell cross-linked micelles with tunable hydrophilic/hydrophobic cores, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 46, 12135-12136.
- Butun, V., Billingham, N. C., Armes, S. P., 1998b, Unusual aggregation behavior of a novel tertiary amine methacrylate-based diblock copolymer: Formation of micelles and reverse micelles in aqueous solution, *Journal of the American Chemical Society*, 120, 45, 11818-11819.
- Butun, V., Liu, S., Weaver, J. V. M., Bories-Azeau, X., Cai, Y. vd., 2006a, A brief review of 'schizophrenic' block copolymers, *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1, 157-165.
- Butun, V., Lowe, A. B., Billingham, N. C., Armes, S. P., 1999b, Synthesis of zwitterionic shell cross-linked micelles, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 17, 4288-4289.
- Butun, V., Taktak, F. F., Tuncer, C., 2011b, Tertiary amine methacrylate-based ABC Triblock copolymers: synthesis, characterization, and self-assembly in both aqueous and nonaqueous media, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 11, 1115-1128.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Butun, V., Top, R. B., Ufuklar, S., 2006b, Synthesis and characterization of novel "schizophrenic" water-soluble triblock copolymers and shell cross-linked micelles, *Macromolecules*, 39, 3, 1216-1225.
- Butun, V., Wang, X. S., Banez, M. V. D., Robinson, K. L., Billingham, N. C. vd., 2000, Synthesis of shell cross-linked micelles at high solids in aqueous media, *Macromolecules*, 33, 1, 1-3.
- Cao, H. L., Dong, Y. X., Bre, L., Tapeinos, C., Wang, W. X. vd., 2016, An acetal-based polymeric crosslinker with controlled pH-sensitivity, *RSC Advances*, 6, 12, 9604-9611.
- Cao, Y., Zhu, X. X., Luo, J. T., Liu, H. Y., 2007, Effects of substitution groups on the RAFT polymerization of *N*-Alkylacrylamides in the preparation of thermosensitive block copolymers, *Macromolecules*, 40, 18, 6481-6488.
- Cao, Z. Q., Wang, G. J., 2016, Multi-stimuli-responsive polymer materials: particles, Films, and Bulk Gels, *Chemical Record*, 16, 3, 1398-1435.
- Celik, S. U., Akbey, U., Bozkurt, A., Graf, R., Spiess, H. W., 2008, Proton-conducting properties of acid-doped poly(glycidyl methacrylate)-1,2,4-triazole systems, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 6, 593-603.
- Chakraborty, T., Chakraborty, I., Ghosh, S., 2011, The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 3, 265-270.
- Chang, C., Wei, H., Feng, J., Wang, Z. C., Wu, X. J. vd., 2009, Temperature and pH Double responsive hybrid cross-linked micelles based on P(NIPAAm-*co*-MPMA)-*b*-P(DEA): RAFT synthesis and "Schizophrenic" micellization, *Macromolecules*, 42, 13, 4838-4844.
- Chang, C., Wei, H., Li, Q. A., Yang, B., Chen, N. vd., 2011, Construction of mixed micelle with cross-linked core and dual responsive shells, *Polymer Chemistry*, 2, 4, 923-930.
- Chang, R. X., Tian, Y. L., Wang, Y., Qin, J. L., 2016, pH-responsive vesicles with tunable membrane permeability and hydrodynamic diameters from a cross-linkable amphiphilic block copolymer, *Nanomaterials and Nanotechnology*, 1-6.
- Chang, S. C., Chiu, S. J., Hsu, C. Y., Chang, Y., Liu, Y. L., 2012, White-light fluorescent nanoparticles from self-assembly of rhodamine B-anchored amphiphilic poly(poly(ethylene glycol)methacrylate)-*b*-poly(glycidyl methacrylate) block copolymer, *Polymer*, 53, 20, 4399-4406.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Checot, F., Rodriguez-Hernandez, J., Gnanou, Y., Lecommandoux, S., 2007, pH-responsive micelles and vesicles nanocapsules based on polypeptide diblock copolymers, *Biomolecular Engineering*, 24, 1, 81-85.
- Chee, C. K., Rimmer, S., Soutar, I., Swanson, L., 2006, Fluorescence investigations of the conformational behaviour of poly(*N*-vinylcaprolactam), *Reactive & Functional Polymers*, 66, 1, 1-11.
- Chellapandian, M., Krishnan, M. R. V., 1998, Chitosan-poly (glycidyl methacrylate) copolymer for immobilization of urease, *Process Biochemistry*, 33, 6, 595-600.
- Chen, H., Yuan, L., Song, W., Wu, Z. K., Li, D., 2008, Biocompatible polymer materials: Role of protein-surface interactions, *Progress in Polymer Science*, 33, 11, 1059-1087.
- Chen, L., Gong, J. P., Osada, Y., 2002, Novel thermosensitive IPN hydrogel having a phase transition without volume change, *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 3, 171-174.
- Chen, L., Honma, Y., Mizutani, T., Liaw, D. J., Gong, J. P. vd., 2000, Effects of polyelectrolyte complexation on the UCST of zwitterionic polymer, *Polymer*, 41, 1, 141-147.
- Chen, X. Y., Armes, S. P., 2003, Surface polymerization of hydrophilic methacrylates from ultrafine silica sols in protic media at ambient temperature: A novel approach to surface functionalization using a polyelectrolytic macroinitiator, *Advanced Materials*, 15, 18, 1558-+.
- Chen, X. Y., Armes, S. P., Greaves, S. J., Watts, J. F., 2004, Synthesis of hydrophilic polymer-grafted ultrafine inorganic oxide particles in protic media at ambient temperature via atom transfer radical polymerization: use of an electrostatically adsorbed polyelectrolytic macroinitiator, *Langmuir*, 20, 3, 587-595.
- Cheng, Q., Huang, Y., Zheng, H., Wei, T., Zheng, S. vd., 2013, The effect of guanidinylation of PEGylated poly(2-aminoethyl methacrylate) on the systemic delivery of siRNA, *Biomaterials*, 34, 12, 3120-3131.
- Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J. vd., 1998, Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromolecules*, 31, 16, 5559-5562.
- Cho, S. H., Jhon, M. S., Yuk, S. H., Lee, H. B., 1996, Temperature-induced phase transition of poly(*N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate-*co*-acrylamide), *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 35, 4, 595-598.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Choi, S. H., Nho, Y. C., 1999, Adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Co^{2+} by polypropylene fabric and polyethylene hollow fiber modified by radiation-induced graft copolymerization, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 16, 2, 241-247.
- Chuag, S. H., Chen, G. H., Chou, H. H., Shen, S. W., Chen, C. F., 2013, Accelerated colorimetric immunosensing using surface-modified porous monoliths and gold nanoparticles, *Science and Technology of Advanced Materials*, 14, 4.
- Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2001, Functional polymers by atom transfer radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, 26, 3, 337-377.
- Cortez-Lemus, N. A., Licea-Claverie, A., 2016, Poly(*N*-vinylcaprolactam), a comprehensive review on a thermoresponsive polymer becoming popular, *Progress in Polymer Science*, 53, 1-51.
- Cui, J. W., Yan, Y., Wang, Y. J., Caruso, F., 2012, Templated assembly of pH-labile polymer-drug particles for intracellular drug delivery, *Advanced Functional Materials*, 22, 22, 4718-4723.
- Cummings, C., Murata, H., Koepsel, R., Russell, A. J., 2014, Dramatically increased pH and temperature stability of chymotrypsin using dual block polymer-based protein engineering, *Biomacromolecules*, 15, 3, 763-771.
- Dai, S., Ravi, P., Tam, K. C., 2008, pH-Responsive polymers: synthesis, properties and applications, *Soft Matter*, 4, 3, 435-449.
- Dai, X.-H., Hong, C.-Y., Pan, C.-Y., 2012, pH-Responsive double-hydrophilic block copolymers: synthesis and drug delivery application, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213, 20, 2192-2200.
- Dan, M. H., Huo, F., Zhang, X., Wang, X. H., Zhang, W. Q., 2013, Dispersion RAFT polymerization of 4-vinylpyridine in toluene mediated with the macro-RAFT agent of polystyrene dithiobenzoate: Effect of the macro-RAFT agent chain length and growth of the block copolymer nano-objects, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 51, 7, 1573-1584.
- Danafar, H., Yadollahi, B., 2009, $(TBA)_4PFeW_{11}O_{39} \cdot 3H_2O$ catalyzed efficient and facile ring opening reaction of epoxides with aromatic amines, *Catalysis Communications*, 10, 6, 842-847.
- Das, D., Ghosh, P., Dhara, S., Panda, A. B., Pal, S., 2015, Dextrin and poly(acrylic acid)-based biodegradable, non-cytotoxic, chemically cross-linked hydrogel for sustained release of Ornidazole and Ciprofloxacin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 8, 4791-4803.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Deen, G. R., 2010, Swelling behavior and metal-ion uptake capacity of pH-responsive hydrogels of poly(*N*-acryloyl-*N'*-ethylpiperazine), *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, 12, 1673-1678.
- Deen, G. R., 2012, Solution Properties of water-soluble "smart" poly(*N*-acryloyl-*N'*-ethyl piperazine-*co*-methyl methacrylate), *Polymers*, 4, 1, 32-45.
- Deen, G. R., Gan, L. H., 2006, Determination of reactivity ratios and swelling characteristics of 'stimuli' responsive copolymers of *N*-acryloyl-*N'*-ethyl piperazine and MMA, *Polymer*, 47, 14, 5025-5034.
- Deen, G. R., Gan, L. H., 2008, Influence of amino group pK(a) on the properties of stimuli-responsive piperazine-based polymers and hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 3, 1449-1458.
- Deen, G. R., Gan, L. H., 2009, New Piperazine-Based polymerizable monoquatarnary cationic surfactants: Synthesis, polymerization, and swelling characteristics of gels, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 47, 8, 2059-2072.
- Deen, G. R., Gan, Y. Y., Gan, L. H., Teng, S. H., 2011, New functional copolymers of *N*-acryloyl-*N'*-methyl piperazine and 2-hydroxyethyl methacrylate: synthesis, determination of reactivity ratios and swelling characteristics of gels, *Polymer Bulletin*, 66, 3, 301-313.
- Deen, G. R., Lim, E. K., Mah, C. H., Heng, K. M., 2012, New cationic linear copolymers and hydrogels of *N*-vinyl caprolactam and *N*-acryloyl-*N'*-ethyl piperazine: synthesis, reactivity, influence of external stimuli on the LCST and swelling properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 41, 13354-13365.
- Deen, G. R., Wei, T. T., Fatt, L. K., 2016, New stimuli-responsive polyampholyte: Effect of chemical structure and composition on solution properties and swelling mechanism, *Polymer*, 104, 91-103.
- Deen, G. R., Zhen, Q. L., Hao, M. C., Loh, X. J., 2013, Influence of multiple stimuli on the lower critical solution temperature of new cationic poly(*N*-acryloyl-*N'*-ethylpiperazine-*co*-*N*-isopropylacrylamide) solutions, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 51, 15, 1175-1183.
- Deka, S. R., Quarta, A., Di Corato, R., Falqui, A., Manna, L. vd., 2010, Acidic pH-responsive nanogels as smart cargo systems for the simultaneous loading and release of short oligonucleotides and magnetic nanoparticles, *Langmuir*, 26, 12, 10315-10324.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Demirel, G. B., von Klitzing, R., 2013, A new multiresponsive drug delivery system using smart nanogels, *Chemphyschem*, 14, 12, 2833-2840.
- Deng, K., Tian, H., Zhang, P., Zhong, H., Ren, X. vd., 2009, pH-temperature responsive poly(HPA-co-AMHS) hydrogel as a potential drug-release carrier, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1, 176-184.
- Deng, L., Shi, K., Zhang, Y. Y., Wang, H. M., Zeng, J. G. vd., 2008, Synthesis of well-defined poly(*N*-isopropylacrylamide)-*b*-poly(L-glutamic acid) by a versatile approach and micellization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 323, 1, 169-175.
- Ding, C., Gu, J., Qu, X., Yang, Z., 2009, Preparation of multifunctional drug carrier for tumor-specific uptake and enhanced intracellular delivery through the conjugation of weak acid labile linker, *Bioconjugate Chemistry*, 20, 6, 1163-1170.
- Ding, J., Zhuang, X., Xiao, C., Cheng, Y., Zhao, L. vd., 2011, Preparation of photo-cross-linked pH-responsive polypeptide nanogels as potential carriers for controlled drug delivery, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 30, 11383-11391.
- Ding, J. X., Xu, W. G., Zhang, Y., Sun, D. K., Xiao, C. S. vd., 2013, Self-reinforced endocytoses of smart polypeptide nanogels for "on-demand" drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 172, 2, 444-455.
- Discher, D. E., Eisenberg, A., 2002, Polymer vesicles, *Science*, 297, 5583, 967-973.
- Dominguez, A., Fernandez, A., Gonzalez, N., Iglesias, E., Montenegro, L., 1997, Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques, *Journal of Chemical Education*, 74, 10, 1227-1231.
- Du, J., Armes, S. P., 2005, pH-responsive vesicles based on a hydrolytically self-cross-linkable copolymer, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 37, 12800-12801.
- Du, J., Lu, H., 2002, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., p.
- Dupin, D., Fujii, S., Armes, S. P., Reeve, P., Baxter, S. M., 2006, Efficient synthesis of sterically stabilized pH-responsive microgels of controllable particle diameter by emulsion polymerization, *Langmuir*, 22, 7, 3381-3387.
- Dupont, J., Scholten, J. D., 2010, On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids, *Chemical Society Reviews*, 39, 5, 1780-1804.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Eggers, S., Fischer, B., Abetz, V., 2016, Aqueous solutions of poly[2-(*N*-morpholino)ethyl methacrylate]: Learning about macromolecular aggregation processes from a peculiar three-step thermoresponsive behavior, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 6, 735-747.
- Ekblad, T., Andersson, O., Tai, F. I., Edeith, T., Liedberg, B., 2009, Lateral control of protein adsorption on charged polymer gradients, *Langmuir*, 25, 6, 3755-3762.
- Eke, I., Elmas, B., Tuncel, M., Tuncel, A., 2006, A new, highly stable cationic-thermosensitive microgel: Uniform isopropylacrylamide-dimethylaminopropylmethacrylamide copolymer particles, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 279, 1-3, 247-253.
- El Salmawi, K. M., Ibrahim, S. M., 2005, Radiation grafting of 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA)/glycidyl methacrylate (GMA) onto polyethylene-coated polypropylene non-woven fabric, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 8-9, 1671-1687.
- Elkady, M. F., Abu-Saied, M. A., Rahman, A. M. A., Soliman, E. A., Elzatahry, A. A. vd., 2011, Nano-sulphonated poly(glycidyl methacrylate) cations exchanger for cadmium ions removal: Effects of operating parameters, *Desalination*, 279, 1-3, 152-162.
- Erdogan-Haug, B., Kavanagh, M. A., Aleshyna, E. L. M., Krepski, L. R., Gaddam, B. N. (2013). Crosslinkable syrup copolymers with aminoalkyl (meth)acryloyl solvent monomers, Google Patents.
- Estrin, Y. I., Komratova, V. V., Estrina, G. A., Lodygina, V. P., Rozenberg, B. A., 2008, Selectivity of acylation of ethanolamines with (meth)acryloyl chlorides, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81, 1, 135-143.
- Eustace, D. J., Siano, D. B., Drake, E. N., 1988, Polymer compatibility and interpolymer association in the poly(acrylic acid) polyacrylamide water ternary-system, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 3, 707-716.
- Fares, M. M., Al-Shboul, A. M., 2012, Stimuli pH-responsive (*N*-vinyl imidazole-co-acryloylmorpholine) hydrogels; mesoporous and nanoporous scaffolds, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 100A, 4, 863-871.
- Favier, A., Charreyre, M. T., 2006, Experimental requirements for an efficient control of free-radical polymerizations via the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 9, 653-692.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Felber, A. E., Dufresne, M.-H., Leroux, J.-C., 2012, pH-sensitive vesicles, polymeric micelles, and nanospheres prepared with polycarboxylates, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 11, 979-992.
- Fernández-Francos, X., 2014, Theoretical modeling of the effect of proton donors and regeneration reactions in the network build-up of epoxy thermosets using tertiary amines as initiators, *European Polymer Journal*, 55, 35-47.
- Fernández-Francos, X., Cook, W. D., Salla, J. M., Serra, À., Ramis, X., 2009, Crosslinking of mixtures of diglycidylether of bisphenol-A with 1,6-dioxaspiro[4.4] nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines: III. Effect of hydroxyl groups on network formation, *Polymer International*, 58, 12, 1401-1410.
- Fernández-Francos, X., Salla, J. M., Mantecón, A., Serra, A., Ramis, X., 2008, Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4.4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines, Part II: Thermo-mechanical properties and reworkability, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 4, 760-769.
- Fielding, L. A., Lane, J. A., Derry, M. J., Mykhaylyk, O. O., Armes, S. P., 2014, Thermo-responsive diblock copolymer worm gels in non-polar solvents, *Journal of the American Chemical Society*, 136, 15, 5790-5798.
- Filipcsei, G., Csetneki, I., Szilagyi, A., Zrinyi, M., 2007, Magnetic field-responsive smart polymer composites, *Oligomers Polymer Composites Molecular Imprinting*, 206, 137-189.
- Foss, A. C., Goto, T., Morishita, M., Peppas, N. A., 2004, Development of acrylic-based copolymers for oral insulin delivery, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 57, 2, 163-169.
- Gabaston, L. I., Furlong, S. A., Jackson, R. A., Armes, S. P., 1999, Direct synthesis of novel acidic and zwitterionic block copolymers via TEMPO-mediated living free-radical polymerization, *Polymer*, 40, 16, 4505-4514.
- Gan, L. H., Deen, G. R., Gan, Y. Y., 1998, Copolymers of *N*-acryloyl-*N'*-methyl piperazine and methyl methacrylate: Synthesis and determination of monomer reactivity ratios, *European Polymer Journal*, 34, 1, 33-36.
- Gan, L. H., Deen, G. R., Loh, X. J., Gan, Y. Y., 2001, New stimuli-responsive copolymers of *N*-acryloyl-*N'*-alkyl piperazine and methyl methacrylate and their hydrogels, *Polymer*, 42, 1, 65-69.
- Gan, L. H., Gan, Y. Y., Doon, G. R., 2000, Poly(*N*-acryloyl-*N'*-propylpiperazine): A new stimuli-responsive polymer, *Macromolecules*, 33, 21, 7893-7897.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gandhi, A., Paul, A., Sen, S. O., Sen, K. K., 2015, Studies on thermoresponsive polymers: Phase behaviour, drug delivery and biomedical applications, *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10, 2, 99-107.
- Ganta, S., Devalapally, H., Shahiwala, A., Amiji, M., 2008, A review of stimuli-responsive nanocarriers for drug and gene delivery, *Journal of Controlled Release*, 126, 3, 187-204.
- Gao, H., Elsabahy, M., Giger, E. V., Li, D. K., Prud'homme, R. E. vd., 2010, Aminated Linear and star-shape poly(glycerol methacrylate)s: Synthesis and self-assembling properties, *Biomacromolecules*, 11, 4, 889-895.
- Gao, H., Lu, X. Y., Ma, Y. A., Yang, Y. W., Li, J. F. vd., 2011, Amino poly(glycerol methacrylate)s for oligonucleic acid delivery with enhanced transfection efficiency and low cytotoxicity, *Soft Matter*, 7, 19, 9239-9247.
- Gaucher, G., Dufresne, M. H., Sant, V. P., Kang, N., Maysinger, D. vd., 2005, Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 109, 1-3, 169-188.
- Gautun, O. R., Carlsen, P. H., Maldal, T., Vikane, O., Gilje, E., Selective synthesis of aliphatic ethylene glycol sulfonate.
- Gazi, M., Bıçak, N., 2007, Selective boron extraction by polymer supported 2-hydroxyethylamino propylene glycol functions, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 10, 936-942.
- Ge, Z. S., Liu, S. Y., 2013, Facile Fabrication of multistimuli-responsive metallo-supramolecular core cross-linked block copolymer micelles, *Macromolecular Rapid Communications*, 34, 11, 922-930.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., 1993, Narrow molecular-weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 26, 11, 2987-2988.
- Gharibi, H., Gharighoran, S. M., Abdullah, M. R., Javaheri, M., Heydari, T. A., 2009, The effect of cetyl-trimethylammonium bromide (CTAB) concentration on synthesis of Pt particle size in the reverse micelle.
- Gharibshahi, E., Saion, E., 2012, Influence of dose on particle size and optical properties of colloidal platinum nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 11, 14723-14741.
- Giacomelli, C., Schmidt, V., Borsali, R., 2007, Specific interactions improve the loading capacity of block copolymer micelles in aqueous media, *Langmuir*, 23, 13, 6947-6955.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Gillmor, J. R., Connelly, R. W., Colby, R. H., Tan, J. S., 1999, Effect of sodium poly(styrene sulfonate) on thermoreversible gelation of gelatin, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 37, 16, 2287-2295.
- Godbey, W. T., Wu, K. K., Mikos, A. G., 1999, Poly(ethylenimine) and its role in gene delivery, *Journal of Controlled Release*, 60, 2-3, 149-160.
- González, N., Elvira, C., Román, J. S., 2005, Novel dual-stimuli-responsive polymers derived from ethylpyrrolidine, *Macromolecules*, 38, 22, 9298-9303.
- Gromada, J., Spanswick, J., Matyjaszewski, K., 2004, Synthesis and ATRP activity of new TREN-based ligands, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 5, 551-566.
- Grubbs, R. B., Dean, J. M., Broz, M. E., Bates, F. S., 2000, Reactive block copolymers for modification of thermosetting epoxy, *Macromolecules*, 33, 26, 9522-9534.
- Gu, M., Vegas, A. J., Anderson, D. G., Langer, R. S., Kilduff, J. E. vd., 2013a, Combinatorial synthesis with high throughput discovery of protein-resistant membrane surfaces, *Biomaterials*, 34, 26, 6133-6138.
- Gu, Y., Zhong, Y., Meng, F., Cheng, R., Deng, C. vd., 2013b, Acetal-linked paclitaxel prodrug micellar nanoparticles as a versatile and potent platform for cancer therapy, *Biomacromolecules*, 14, 8, 2772-2780.
- Guan, Y., Zhang, Y. J., 2013, Boronic acid-containing hydrogels: synthesis and their applications, *Chemical Society Reviews*, 42, 20, 8106-8121.
- Guilherme, M. R., Reis, A. V., Takahashi, S. H., Rubira, A. F., Feitosa, J. P. A. vd., 2005, Synthesis of a novel superabsorbent hydrogel by copolymerization of acrylamide and cashew gum modified with glycidyl methacrylate, *Carbohydrate Polymers*, 61, 4, 464-471.
- Guragain, S., Bastakoti, B. P., Malgras, V., Nakashima, K., Yamauchi, Y., 2015, Multi-stimuli-responsive polymeric materials, *Chemistry-A European Journal*, 21, 38, 13164-13174.
- Günay, K. A., Theato, P., Klok, H.-A., 2012, Functional polymers by post-polymerization modification, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 1-44 p.
- Halimehjani, A. Z., Jalali, A., Khalesi, M., Ashouri, A., Marjani, K., 2011, Catalyst-Free Efficient Regioselective Ring Opening of Oxiranes with Thioacids in Water, *Synthetic Communications*, 41, 11, 1638-1643.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hamley, I., 2005, Block Copolymers in solution: Fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Ltd, 241-283 p.
- Hawker, C. J., Barclay, G. G., Orellana, A., Dao, J., Devonport, W., 1996, Initiating systems for nitroxide-mediated "living" free radical polymerizations: Synthesis and evaluation, *Macromolecules*, 29, 16, 5245-5254.
- Hayashi, H., Iijima, M., Kataoka, K., Nagasaki, Y., 2004, pH-sensitive nanogel possessing reactive PEG tethered chains on the surface, *Macromolecules*, 37, 14, 5389-5396.
- He, L. H., Fullenkamp, D. E., Rivera, J. G., Messersmith, P. B., 2011, pH responsive self-healing hydrogels formed by boronate-catechol complexation, *Chemical Communications*, 47, 26, 7497-7499.
- He, L. H., Read, E. S., Armes, S. P., Adams, D. J., 2007, Direct synthesis of controlled-structure primary amine-based methacrylic polymers by living radical polymerization, *Macromolecules*, 40, 13, 4429-4438.
- Heller, W., Pugh, T. L., 1960, "Steric" stabilization of colloidal solutions by adsorption of flexible macromolecules, *Journal of Polymer Science*, 47, 149, 203-217.
- Herves, P., Perez-Lorenzo, M., Liz-Marzan, L. M., Dzubiella, J., Lu, Y. vd., 2012, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chemical Society Reviews*, 41, 17, 5577-5587.
- Hildebrand, V., Laschewsky, A., Pach, M., Muller-Buschbaum, P., Papadakis, C. M., 2017, Effect of the zwitterion structure on the thermo-responsive behaviour of poly(sulfobetaine methacrylates), *Polymer Chemistry*, 8, 1, 310-322.
- Hoffman, A. S., 2012, Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18-23.
- Hoffman, A. S., Stayton, P. S., Bulmus, V., Chen, G. H., Chen, J. P. vd., 2000, Really smart bioconjugates of smart polymers and receptor proteins, *Journal of Biomedical Materials Research*, 52, 4, 577-586.
- Holzappel, V., Musyanovych, A., Landfester, K., Lorenz, M. R., Mailander, V., 2005, Preparation of fluorescent carboxyl and amino functionalized polystyrene particles by miniemulsion polymerization as markers for cells, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 24, 2440-2449.
- Hu, J., Zhang, G., Ge, Z., Liu, S., 2014, Stimuli-responsive tertiary amine methacrylate-based block copolymers: Synthesis, supramolecular self-assembly and functional applications, *Progress in Polymer Science*, 39, 6, 1096-1143.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Huang, X. N., Du, F. S., Cheng, J., Dong, Y. Q., Liang, D. H. vd., 2009, Acid-sensitive polymeric micelles based on thermoresponsive block copolymers with pendent cyclic orthoester groups, *Macromolecules*, 42, 3, 783-790.
- Ilcikova, M., Tkac, J., Kasak, P., 2015, Switchable materials containing polyzwitterion moieties, *Polymers*, 7, 11, 2344-2370.
- Ilmain, F., Tanaka, T., Kokufuta, E., 1991, Volume transition in a gel driven by hydrogen-bonding, *Nature*, 349, 6308, 400-401.
- Ionov, L., Synytska, A., Kaul, E., Diez, S., 2010, Protein-resistant polymer coatings based on surface-adsorbed poly(aminoethyl methacrylate)/poly(ethylene glycol) copolymers, *Biomacromolecules*, 11, 1, 233-237.
- Iranpoor, N., Firouzabadi, H., Jamalian, A., 2006, Silphos $[PCl_3-n(SiO^2)_n]$: A Heterogeneous phosphine reagent for the regioselective synthesis of vic-haloalcohols, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 181, 11, 2615-2621.
- Iriepa, I., Madrid, A. I., Galvez, E., Bellanato, J., 2006, Synthesis, structural and conformational study of some amides derived from *N*-methylpiperazine, *Journal of Molecular Structure*, 787, 1-3, 8-13.
- Ismail, A. M., Arruda, K., Teitler, M., Glennon, R. A., 1995, Ketanserin Analogs - the Effect of Structural Modification on 5-HT₂ Serotonin Receptor-Binding, *Journal of Medicinal Chemistry*, 38, 7, 1196-1202.
- Jackeray, R., Jain, S., Chattopadhyay, S., Yadav, M., Shrivastav, T. G. vd., 2010, Surface Modification of Nylon Membrane by Glycidyl Methacrylate Graft Copolymerization for Antibody Immobilization, *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 3, 1700-1709.
- Ji, W., Panus, D., Palumbo, R. N., Tang, R., Wang, C., 2011, Poly(2-aminoethyl methacrylate) with well-defined chain length for DNA vaccine delivery to dendritic cells, *Biomacromolecules*, 12, 12, 4373-4385.
- Jia, S. S., Fei, J. J., Deng, J. J., Cai, Y. L., Li, J. A., 2009, Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in an amphiphilic diblock copolymer film, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 138, 1, 244-250.
- Jiang, G., Jiang, T., Chen, H., Li, L., Liu, Y. vd., 2015, Preparation of multi-responsive micelles for controlled release of insulin, *Colloid and Polymer Science*, 293, 1, 209-215.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Jiang, P., Shi, Y., Liu, P. S., Cai, Y. L., 2007, Synthesis of well-defined glycidyl methacrylate based block copolymers with self-activation and self-initiation behaviors via ambient temperature atom transfer radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 45, 14, 2947-2958.
- Jiang, S., Yao, Y., Nie, Y. Z., Yang, J. J., Yang, J., 2011, Investigation of pH-responsive properties of polymeric micelles with a core-forming block having pendant cyclic ketal groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 364, 1, 264-271.
- Jiang, X., Luo, S., Armes, S. P., Shi, W., Liu, S., 2006, UV irradiation-induced shell cross-linked micelles with pH-responsive cores using ABC triblock copolymers, *Macromolecules*, 39, 18, 5987-5994.
- Jin, Q., Liu, G., Ji, J., 2010a, Preparation of reversibly photo-cross-linked nanogels from pH-responsive block copolymers and use as nanoreactors for the synthesis of gold nanoparticles, *European Polymer Journal*, 46, 11, 2120-2128.
- Jin, Q., Liu, X. S., Liu, G. Y., Ji, J., 2010b, Fabrication of core or shell reversibly photo cross-linked micelles and nanogels from double responsive water-soluble block copolymers, *Polymer*, 51, 6, 1311-1319.
- Jochum, F. D., Theato, P., 2013, Temperature- and light-responsive smart polymer materials, *Chemical Society Reviews*, 42, 17, 7468-7483.
- Kabanov, A. V., Kabanov, V. A., 1998, Interpolyelectrolyte and block ionomer complexes for gene delivery: Physicochemical aspects, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 30, 1-3, 49-60.
- Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto, M., 2001, Metal-catalyzed living radical polymerization, *Chemical Reviews*, 101, 12, 3689-3745.
- Kang, H. M., Cai, Y. L., Deng, J. J., Zhang, H. J., Tang, Y. F. vd., 2006, Synthesis and aqueous solution behavior of phosphonate-functionalized chitosans, *European Polymer Journal*, 42, 10, 2678-2685.
- Kano, M., Kokufuta, E., 2009, On the temperature-responsive polymers and gels based on *N*-propylacrylamides and *N*-propylmethacrylamides, *Langmuir*, 25, 15, 8649-8655.
- Karagoz, B., Bayramoglu, G., Altintas, B., Bicak, N., Arica, M. Y., 2010, Poly(glycidyl methacrylate)-polystyrene diblocks copolymer grafted nanocomposite microspheres from Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for lipase immobilization: application in flavor ester synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 20, 9655-9665.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Karahan, O., Aydin, K., Edizer, S., Odabasi, N., Avci, D., 2010, Development of reactive methacrylates based on glycidyl methacrylate, *Journal of Polymer Science Part a- Polymer Chemistry*, 48, 17, 3787-3796.
- Kasgoz, H., Ozbas, Z., Esen, E., Sahin, C. P., Gurdag, G., 2013, Removal of copper(II) ions with a thermoresponsive cellulose-g-poly(*N*-isopropyl acrylamide) copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 6, 4440-4448.
- Kashyap, S., Singh, N., Surnar, B., Jayakannan, M., 2016, Enzyme and thermal dual responsive amphiphilic polymer core-shell nanoparticle for Doxorubicin delivery to cancer cells, *Biomacromolecules*, 17, 1, 384-398.
- Kataoka, K., Harada, A., Wakebayashi, D., Nagasaki, Y., 1999, Polyion complex micelles with reactive aldehyde groups on their surface from plasmid DNA and end-functionalized charged blocks copolymers, *Macromolecules*, 32, 20, 6892-6894.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., 1995, Polymerization of Methyl-methacrylate with the carbon-tetrachloride Dichlorotris (triphenylphosphine)ruthenium(ii) methylaluminum bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system - possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28, 5, 1721-1723.
- Katono, H., Maruyama, A., Sanui, K., Ogata, N., Okano, T. vd., 1991, Thermoresponsive swelling and drug release switching of interpenetrating polymer networks composed of poly (acrylamide-*co*-butyl methacrylate) and poly (acrylic-acid), *Journal of Controlled Release*, 16, 1-2, 215-227.
- Kawaguchi, H., 2000, Functional polymer microspheres, *Progress in Polymer Science*, 25, 8, 1171-1210.
- Kawaguchi, H., Fujimoto, K., Nakazawa, Y., Sakagawa, M., Ariyoshi, Y. vd., 1996, Modification and functionalization of hydrogel microspheres, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 109, 147-154.
- Ke, X., Coady, D. J., Yang, C., Engler, A. C., Hedrick, J. L. vd., 2014, pH-sensitive polycarbonate micelles for enhanced intracellular release of anticancer drugs: a strategy to circumvent multidrug resistance, *Polymer Chemistry*, 5, 7, 2621-2628.
- Kiasat, A. R., Fallah-Mehrjardi, M., 2010, Melamine Sulfonic acid: A Recoverable catalyst for the ecofriendly synthesis of thiocyanohydrins under solvent-free conditions, *Synthetic Communications*, 40, 10, 1551-1558.
- Kim, B. S., Taton, T. A., 2007, Multicomponent nanoparticles via self-assembly with cross-linked block copolymer surfactants, *Langmuir*, 23, 4, 2198-2202.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Kim, J. J., Shin, D. H., Woo, H. S., Lim, D. O., Park, D. W., 2003, Macroporous polystyrene-supported quaternary ammonium salt catalysts for the addition of carbon dioxide to glycidyl methacrylate, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 79, 2, 233-244.
- Kim, S. J., Kim, H. I. I., Park, S. J., Kim, S. I., 2004, Shape change characteristics of polymer hydrogel based on polyacrylic acid/poly(vinyl sulfonic acid) in electric fields, *Sensors and Actuators a-Physical*, 115, 1, 146-150.
- Kimmins, S. D., Wyman, P., Cameron, N. R., 2014, Amine-functionalization of glycidyl methacrylate-containing emulsion-templated porous polymers and immobilization of proteinase K for biocatalysis, *Polymer*, 55, 1, 416-425.
- Koc, K., Alveroglu, E., 2016, Tuning the gel size and LCST of *N*-isopropylacrylamide nanogels by anionic fluoroprobe, *Colloid and Polymer Science*, 294, 2, 285-290.
- Kocak, G., Butun, V., 2015, Synthesis and stabilization of Pt nanoparticles in core cross-linked micelles prepared from an amphiphilic diblock copolymer, *Colloid and Polymer Science*, 293, 12, 3563-3572.
- Kocak, G., Solmaz, G., Bütün, V., 2016, A new approach for the synthesis of pH-Responsive cross-linked micelles from a Poly(glycidyl methacrylate)-based functional copolymer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217, 24, 2744-2754.
- Kocak, G., Tuncer, C., Butun, V., 2017, pH-responsive polymers, *Polymer Chemistry*, 8, 1, 144-176.
- Koeberle, P., Laschewsky, A., 1994, Hydrophobically modified zwitterionic polymers: synthesis, bulk properties, and miscibility with inorganic salts, *Macromolecules*, 27, 8, 2165-2173.
- Konak, C., Rathi, R. C., Kopeckova, P., Kopecek, J., 1994, Solution properties of polymers containing zwitterionic moieties in side-chains, *Macromolecules*, 27, 8, 1992-1996.
- Kosvintsev, S. R., Riande, E., Velarde, M. G., Guzman, J., 2001, Rheological behaviour of solutions of poly(2-hydroxyethyl methacrylamide) in glycerine, *Polymer*, 42, 17, 7395-7401.
- Kotsuchibashi, Y., Ebara, M., Aoyagi, T., Narain, R., 2016, Recent advances in dual temperature responsive block copolymers and their potential as biomedical applications, *Polymers*, 8, 11.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Krishnan, R., Srinivasan, K. S. V., 2003, Controlled/"living" radical polymerization of glycidyl methacrylate at ambient temperature, *Macromolecules*, 36, 6, 1769-1771.
- Kubowicz, S., 2005, Design and characterization of multicompart ment micelles in aqueous solution, University of Potsdam, 1-103p.
- Kurumaya, M., Honda, T., Omori, K. (2012). Method for producing perfluorosulfonic acid having ether structure and derivative thereof, and surfactant containing fluorine-containing ether sulfonic acid compound and derivative thereof, Google Patents.
- Kwon, Y.-A., Park, J.-M., Jeong, K.-E., Kim, C.-U., Kim, T.-W. vd., 2011, Synthesis of anionic multichain type surfactant and its effect on methane gas hydrate formation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 1, 120-124.
- Labella, R., Braden, M., Davy, K. W. M., 1992, Novel acrylic resins for dental applications, *Biomaterials*, 13, 13, 937-943.
- Lee, H. i., Pietrasik, J., Sheiko, S. S., Matyjaszewski, K., 2010, Stimuli-responsive molecular brushes, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35, 1-2, 24-44.
- Lee, Y. S., 2007, Self-assembly and nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., 47-73 p.
- Lessard, B. H., Savelyeva, X., Maric, M., 2012, Smart morpholine-functional statistical copolymers synthesized by nitroxide mediated polymerization, *Polymer*, 53, 25, 5649-5656.
- Lessard, D. G., Ousalem, M., Zhu, X. X., 2001, Effect of the molecular weight on the lower critical solution temperature of poly(*N,N*-diethylacrylamide) in aqueous solutions, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 79, 12, 1870-1874.
- Li, D. W., Bu, Y. Z., Zhang, L. N., Wang, X., Yang, Y. Y. vd., 2016, Facile construction of pH- and redox-responsive micelles from a biodegradable poly(beta-hydroxyl amine) for drug delivery, *Biomacromolecules*, 17, 1, 291-300.
- Li, H. Y., Li, M., Chen, C., Fan, A. P., Kong, D. L. vd., 2015, On-demand combinational delivery of curcumin and doxorubicin via a pH-labile micellar nanocarrier, *International Journal of Pharmaceutics*, 495, 1, 572-578.
- Li, J., He, W. D., Sun, X. L., 2007, Preparation of poly(styrene-*b*-*N*-isopropylacrylamide) micelles surface-linked with gold nanoparticles and thermo-responsive ultraviolet-visible absorbance, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 45, 22, 5156-5163.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, X. L., Ji, J., Shen, J. C., 2006, Synthesis of hydroxyl-capped comb-like poly(ethylene glycol) to develop shell cross-linkable micelles, *Polymer*, 47, 6, 1987-1994.
- Lin, X. M., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., 1999, Ligand-induced gold nanocrystal superlattice formation in colloidal solution, *Chemistry of Materials*, 11, 2, 198-202.
- Liu, F., Urban, M. W., 2010, Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in Polymer Science*, 35, 1-2, 3-23.
- Liu, F. T., Eisenberg, A., 2003, Preparation and pH triggered inversion of vesicles from poly(acrylic acid)-block-polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine), *Journal of the American Chemical Society*, 125, 49, 15059-15064.
- Liu, F. Y., Jiang, S. H., Ionov, L., Agarwal, S., 2015a, Thermophilic films and fibers from photo cross-linkable UCST-type polymers, *Polymer Chemistry*, 6, 14, 2769-2776.
- Liu, F. Y., Seuring, J., Agarwal, S., 2014, A Non-ionic thermophilic hydrogel with positive thermosensitivity in water and electrolyte solution, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 15, 1466-1472.
- Liu, J., Park, S. K., Moore, J. A., Cramer, S. M., 2006, Effect of displacer chemistry on displacer efficacy for a sugar-based anion exchange displacer library, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 26, 9107-9114.
- Liu, L., Du, P., Zhao, X., Zeng, J., Liu, P., 2015b, Independent temperature and pH dual-stimuli responsive yolk/shell polymer microspheres for controlled release: Structural effect, *European Polymer Journal*, 69, 540-551.
- Liu, S. Q., Wiradharma, N., Gao, S. J., Tong, Y. W., Yang, Y. Y., 2007, Bio-functional micelles self-assembled from a folate-conjugated block copolymer for targeted intracellular delivery of anticancer drugs, *Biomaterials*, 28, 7, 1423-1433.
- Liu, S. Y., Armes, S. P., 2003, Synthesis and aqueous solution behavior of a pH-responsive schizophrenic diblock copolymer, *Langmuir*, 19, 10, 4432-4438.
- Liu, S. Y., Billingham, N. C., Armes, S. P., 2001, A schizophrenic water-soluble diblock copolymer, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 12, 2328-2331.
- Liu, S. Y., Ma, Y. H., Armes, S. P., 2002a, Direct verification of the core-shell structure of shell cross-linked micelles in the solid state using X-ray photoelectron spectroscopy, *Langmuir*, 18, 21, 7780-7784.
- Liu, S. Y., Weaver, J. V. M., Save, M., Armes, S. P., 2002b, Synthesis of pH-responsive shell cross-linked micelles and their use as nanoreactors for the preparation of gold nanoparticles, *Langmuir*, 18, 22, 8350-8357.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Liu, Y., Cao, X., Luo, M., Le, Z., Xu, W., 2009, Self-assembled micellar nanoparticles of a novel star copolymer for thermo and pH dual-responsive drug release, *Journal of Colloid and Interface Science*, 329, 2, 244-252.
- Liudvikas Segewicz, M. P., 2009, *Polymer Aging, Stabilizers and Amphiphilic Blok Copolymers*, Nova Science Publishers, Inc., 1-388p.
- Luo, S. Z., Xu, J., Zhang, Y. F., Liu, S. Y., Wu, C., 2005, Double hydrophilic block copolymer monolayer protected hybrid gold nanoparticles and their shell cross-linking, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 47, 22159-22166.
- Ma, M., Li, F., Chen, F. J., Cheng, S. X., Zhuo, R. X., 2010, Poly(ethylene glycol)-block-poly(glycidyl methacrylate) with oligoamine side chains as efficient gene vectors, *Macromolecular Bioscience*, 10, 2, 183-191.
- Ma, W. F., Xu, S. A., Li, J. M., Guo, J., Lin, Y. vd., 2011, Hydrophilic dual-responsive magnetite/PMAA core/shell microspheres with high magnetic susceptibility and pH sensitivity via distillation-precipitation polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49, 12, 2725-2733.
- Ma, Z. Y., Guan, Y. P., Liu, H. Z., 2005, Synthesis of monodisperse nonporous crosslinked poly(glycidyl methacrylate) particles with metal affinity ligands for protein adsorption, *Polymer International*, 54, 11, 1502-1507.
- Mahdavi, H., Tammi, B., 2005, Synthesis of 2-nitroalcohols from epoxides using quaternized amino functionalized cross-linked polyacrylamide as a new polymeric phase transfer catalyst, *Reactive & Functional Polymers*, 64, 3, 179-185.
- Majer, J., Krajnc, P., 2010, Amine functionalisations of glycidyl methacrylate based polyHIPE monoliths, *Modern Trends in Polymer Science-Epf 09*, 296, 5-10.
- Malik, N., Wiwattanapatapee, R., Klopsch, R., Lorenz, K., Frey, H. vd., 2000, Dendrimers: Relationship between structure and biocompatibility in vitro, and preliminary studies on the biodistribution of I-125-labelled polyamidoamine dendrimers in vivo, *Journal of Controlled Release*, 65, 1-2, 133-148.
- Malle, G., Jegou, G. (2012). Cosmetic use of a flocculant polymer as antiperspirant.
- Manouras, T., Vamvakaki, M., 2017, Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers, *Polymer Chemistry*, 8, 1, 74-96.
- Martin, T. J., Prochazka, K., Munk, P., Webber, S. E., 1996, pH-dependent micellization of poly(2-vinylpyridine)-block-poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, 29, 18, 6071-6073.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matsuda, Y., Miyazaki, Y., Sugihara, S., Aoshima, S., Saito, K. vd., 2005, Phase separation behavior of aqueous solutions of a thermoresponsive polymer, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 43, 20, 2937-2949.
- Mattheis, C., Zhang, Y., Agarwal, S., 2012, Thermo-switchable antibacterial activity, *Macromolecular Bioscience*, 12, 10, 1401-1412.
- Matyjaszewski, K., 1996, Cationic polymerizations: mechanisms, *Synthesis & Applications*, CRC Press, 1-784p.
- Matyjaszewski K., E., M. A. H., 1997, Naming of controlled, living and "Living" Polymerizations, *Polym. Prepr.*, 38, 1, 6-9.
- Matyjaszewski, K., Davis, T. P., 2003, *Handbook of radical polymerization*, John Wiley & Sons, p.
- Matyjaszewski, K., Spanswick, J., 2005, Controlled/living radical polymerization, *Materials Today*, 8, 3, 26-33.
- Mayer, A. B. R., 2001, Colloidal metal nanoparticles dispersed in amphiphilic polymers, *Polymers for Advanced Technologies*, 12, 1-2, 96-106.
- Mei, Y., Sharma, G., Lu, Y., Ballauff, M., Drechsler, M. vd., 2005, High catalytic activity of platinum nanoparticles immobilized on spherical polyelectrolyte brushes, *Langmuir*, 21, 26, 12229-12234.
- Mertoglu, M., Garnier, S., Laschewsky, A., Skrabania, K., Storsberg, J., 2005, Stimuli responsive amphiphilic block copolymers for aqueous media synthesised via reversible addition fragmentation chain transfer polymerisation (RAFT), *Polymer*, 46, 18, 7726-7740.
- Milne, G. W. A., 2005, *Gardner's commercially important chemicals: synonyms, trade names, and properties*, John Wiley & Sons, 1-1216p.
- Mitsukami, Y., Hashidzume, A., Yusa, S., Morishima, Y., Lowe, A. B. vd., 2006, Characterization of pH-dependent micellization of polystyrene-based cationic block copolymers prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization, *Polymer*, 47, 12, 4333-4340.
- Miyata, T., Onakamae, K., Hoffman, A. S., Kanzaki, Y., 1994, Stimuli-sensitivities of hydrogels containing phosphate groups, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 195, 4, 1111-1120.
- Miyazako, T., Tsuji, N., Sueyoshi, T., Inoue, Y. Photographic silver halide emulsion comprising an amphoteric copolymer, Fuji Photo Film Co., Ltd.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Moad, G., Chiefari, J., Chong, Y. K., Krstina, J., Mayadunne, R. T. A. vd., 2000, Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT), *Polymer International*, 49, 9, 993-1001.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2005, Living radical polymerization by the RAFT process, *Australian Journal of Chemistry*, 58, 6, 379-410.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2006, Living radical polymerization by the RAFT process - A first update, *Australian Journal of Chemistry*, 59, 10, 669-692.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2008, Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis, *Polymer*, 49, 5, 1079-1131.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2009, Living radical polymerization by the RAFT process - A second update, *Australian Journal of Chemistry*, 62, 11, 1402-1472.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2012, Living Radical polymerization by the RAFT process - A third update, *Australian Journal of Chemistry*, 65, 8, 985-1076.
- Mocanu, G., Nichifor, M., Stanciu, M. C., 2015, New shell crosslinked micelles from dextran with hydrophobic end groups and their interaction with bioactive molecules, *Carbohydrate Polymers*, 119, 228-235.
- Monge, S., Canniccioni, B., David, G., Robin, J.-J., 2014, Phosphorus-based polymers: from synthesis to applications, *The Royal Society of Chemistry*, 1-18 p.
- Monnereau, C., Blart, E., Montembault, W., Fontaine, L., Odobel, F., 2005, Synthesis of new crosslinkable co-polymers containing a push-pull zinc porphyrin for non-linear optical applications, *Tetrahedron*, 61, 42, 10113-10121.
- Monteiro, M. J., de Barbeyrac, J., 2001, Free-radical polymerization of styrene in emulsion using a reversible addition-fragmentation chain transfer agent with a low transfer constant: Effect on rate, particle size, and molecular weight, *Macromolecules*, 34, 13, 4416-4423.
- Mori, H., Iwaya, H., Endo, T., 2007, Controlled synthesis of thermoresponsive polymer via RAFT polymerization of an acrylamide containing L-proline moiety, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 10, 916-927.
- Moselhy, J., Vira, T., Liu, F. F., Wu, X. Y., 2009, Characterization of complexation of poly (*N*-isopropylacrylamide-*co*-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) thermoresponsive cationic nanogels with salmon sperm DNA, *International Journal of Nanomedicine*, 4, 153-164.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mruk, R., Prehl, S., Zentel, R., 2004, Amphotropic ionomers by attachment of secondary amines to a reactive ester polymer, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205, 16, 2169-2174.
- Murugadoss, A., Chattopadhyay, A., 2008, A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst, *Nanotechnology*, 19, 1, 1-9.
- Mylswamy, S., Ramamurthi, V., Balasubramanian, S., 2006, Synthesis, characterization, and dilute solution properties of pH-responsive polyacyloylethylpiperazinium polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 4, 3174-3186.
- Nakabayashi, K., Noda, D., Takahashi, T., Mori, H., 2016, Design of stimuli-responsive nanoparticles with optoelectronic cores by post-assembly cross-linking and self-assembly of functionalized block copolymers, *Polymer*, 86, 56-68.
- Nakamae, K., Nishino, T., Kato, K., Miyata, T., Hoffman, A. S., 2004, Synthesis and characterization of stimuli-sensitive hydrogels having a different length of ethylene glycol chains carrying phosphate groups: loading and release of lysozyme, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 15, 11, 1435-1446.
- Nakamura, T., Fuke, T., Shibata, M., 2014, Organogelation behavior and thermal properties of supramolecular polymer networks using pyridyl-terminated 4-arm star-shaped ϵ -caprolactone oligomers and disulfonic acids, *Colloid and Polymer Science*, 292, 6, 1261-1268.
- Nanda, A. K., Matyjaszewski, K., 2003, Effect of [PMDETA]/[Cu(I)] ratio, monomer, solvent, counterion, ligand, and alkyl bromide on the activation rate constants in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 36, 5, 1487-1493.
- Narain, R., Armes, S. P., 2003, Synthesis and aqueous solution properties of novel sugar methacrylate-based homopolymers and block copolymers, *Biomacromolecules*, 4, 6, 1746-1758.
- Ninawe, P. R., Parulekar, S. J., 2012, Drug delivery using stimuli-responsive polymer gel spheres, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 4, 1741-1755.
- Ning, J. Y., Kubota, K., Li, G., Haraguchi, K., 2013, Characteristics of zwitterionic sulfobetaine acrylamide polymer and the hydrogels prepared by free-radical polymerization and effects of physical and chemical crosslinks on the UCST, *Reactive & Functional Polymers*, 73, 7, 969-978.
- Nishi, T., Kwei, T. K., 1975, Cloud point curves for poly(vinyl methyl ether) and monodisperse polystyrene mixtures, *Polymer*, 16, 4, 285-290.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- O'Reilly, R. K., 2007, Spherical polymer micelles: nanosized reaction vessels?, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 365, 1861, 2863-2878.
- O'Reilly, R. K., Hawker, C. J., Wooley, K. L., 2006, Cross-linked block copolymer micelles: functional nanostructures of great potential and versatility, *Chemical Society Reviews*, 35, 11, 1068-1083.
- Obiweluzor, F. O., GhavamiNejad, A., Hashmi, S., Vatankhah-Varnoosfaderani, M., Stadler, F. J., 2014, A NIPAM-zwitterion copolymer: rheological interpretation of the specific ion effect on the LCST, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 1077-1091.
- Oh, E., Susumu, K., Goswami, R., Mattoussi, H., 2010, One-phase synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control over size and surface functionalities, *Langmuir*, 26, 10, 7604-7613.
- Ohno, K., Ma, Y., Huang, Y., Mori, C., Yahata, Y. vd., 2011, Surface-initiated reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization from fine particles functionalized with trithiocarbonates, *Macromolecules*, 44, 22, 8944-8953.
- Oishi, M., Nagasaki, Y., 2007, Synthesis, characterization, and biomedical applications of core-shell-type stimuli-responsive nanogels - Nanogel composed of poly[2-(*N,N*-diethylamino)ethyl methacrylate] core and PEG tethered chains, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 11, 1311-1329.
- Olszewski-Ortar, A., Gros, P., Fort, Y., 1997, Selective ring-opening of ω -epoxyalkyl (meth)acrylates. An efficient access to bifunctional monomers, *Tetrahedron Letters*, 38, 50, 8699-8702.
- Ooi, S. K., Cook, W. D., Simon, G. P., Such, C. H., 2000, DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents, *Polymer*, 41, 10, 3639-3649.
- Ouyang, X. H., Armstrong, R. W., Murphy, M. M., 1998, A novel cleavage technique to generate small molecule compounds and libraries via a two-resin system, *Journal of Organic Chemistry*, 63, 4, 1027-1032.
- Pandey, S., Mishra, S. B., 2014, Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum, *Carbohydrate Polymers*, 113, 525-531.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Papaphilippou, P., Loizou, L., Popa, N. C., Han, A., Vekas, L. vd., 2009, Superparamagnetic hybrid micelles, based on iron oxide nanoparticles and well-defined diblock copolymers possessing beta-Ketoester functionalities, *Biomacromolecules*, 10, 9, 2662-2671.
- Pargen, S., Omeis, J., Jaunky, G., Keul, H., Moller, M., 2011, Synthesis of reactive amphiphilic copolymers based on oligoglycidol macromonomers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 16, 1791-1801.
- Park, J. H., Cho, Y. W., Son, Y. J., Kim, K., Chung, H. vd., 2006, Preparation and characterization of self-assembled nanoparticles based on glycol chitosan bearing adriamycin, *Colloid and Polymer Science*, 284, 7, 763-770.
- Park, J. S., Kataoka, K., 2007, Comprehensive and accurate control of thermosensitivity of poly(2-alkyl-2-oxazoline)s via well-defined gradient or random copolymerization, *Macromolecules*, 40, 10, 3599-3609.
- Patel, V. F., Hardin, J. N., Grindey, G. B., Schultz, R. M., 1995, Tritylated oncolytics as prodrugs, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 5, 5, 513-518.
- Patrickios, C. S., Hertler, W. R., Abbott, N. L., Hatton, T. A., 1994, Diblock, ABC triblock, and random methacrylic polyampholytes - synthesis by Group-Transfer Polymerization and solution behavior, *Macromolecules*, 27, 4, 930-937.
- Patten, T. E., Matyjaszewski, K., 1998, Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials, *Advanced Materials*, 10, 12, 901.
- Patten, T. E., Matyjaszewski, K., 1999, Copper(I)-catalyzed atom transfer radical polymerization, *Accounts of Chemical Research*, 32, 10, 895-903.
- Pedro, S., Puyol, M., Izquierdo, D., Salinas, I., Alonso, J. (2010). Synthesis of MUA-protected gold nanoparticles in microfluidic devices with in situ UV-vis characterization, *Ibersensor*.
- Petrov, P., Tsvetanov, C. B., Jerome, R., 2008, Two-component "Onionlike" micelles with a PPO core, a PDMAEMA shell and a PEO corona: formation and crosslinking, *Polymer International*, 57, 11, 1258-1264.
- Philippova, O. E., Hourdet, D., Audebert, R., Khokhlov, A. R., 1997, pH-responsive gels of hydrophobically modified poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 30, 26, 8278-8285.
- Pilon, L. N., Armes, S. P., Findlay, P., Rannard, S. P., 2005, Synthesis and characterization of shell cross-linked micelles with hydroxy-functional coronas: A pragmatic alternative to dendrimers?, *Langmuir*, 21, 9, 3808-3813.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Pilon, L. N., Armes, S. P., Findlay, P., Rannard, S. P., 2006, Synthesis and characterisation of new shell cross-linked micelles with amine-functional coronas, *European Polymer Journal*, 42, 7, 1487-1498.
- Pinkrah, V. T., Snowden, M. J., Mitchell, J. C., Seidel, J., Chowdhry, B. Z. vd., 2003, Physicochemical properties of poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-4-vinylpyridine) cationic polyelectrolyte colloidal microgels, *Langmuir*, 19, 3, 585-590.
- Popa, A., Davidescu, C. M., Negrea, P., Ilia, G., Katsaros, A. vd., 2008, Synthesis and characterization of phosphonate ester/phosphonic acid grafted styrene - Divinylbenzene copolymer microbeads and their utility in adsorption of divalent metal ions in aqueous solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 6, 2010-2017.
- Prescott, S. W., Ballard, M. J., Rizzardo, E., Gilbert, R. G., 2002, RAFT in emulsion polymerization: What makes it different?, *Australian Journal of Chemistry*, 55, 6-7, 415-424.
- Quincy, A. S., 2009, Synthesis and characterization of functional polymers with controlled architecture and their application as anticorrosion primers, University of New Hampshire, p.
- Ramos, J., Martin-Molina, A., Sanz-Izquierdo, M. P., Rus, A., Borque, L. vd., 2003, Amino-functionalized latex particles obtained by a multistep method: Development of a new immunoreagent, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 41, 15, 2404-2411.
- Rånby, B., 1996, Macromolecular concept and strategy for humanity in science, *Technology and Industry*, Springer Berlin Heidelberg, 14-21 p.
- Ratcliffe, L. P. D., Ryan, A. J., Armes, S. P., 2013, From a water-immiscible monomer to block copolymer nano-objects via a one-pot RAFT aqueous dispersion polymerization formulation, *Macromolecules*, 46, 3, 769-777.
- Raynor, J. E., Petrie, T. A., Fears, K. P., Latour, R. A., García, A. s. J. vd., 2009, Saccharide Polymer brushes to control protein and cell adhesion to titanium, *Biomacromolecules*, 10, 4, 748-755.
- Read, E. S., Armes, S. P., 2007, Recent advances in shell cross-linked micelles, *Chemical Communications*, 29, 3021-3035.
- Read, E. S., Thompson, K. L., Armes, S. P., 2010, Synthesis of well-defined primary amine-based homopolymers and block copolymers and their Michael addition reactions with acrylates and acrylamides, *Polymer Chemistry*, 1, 2, 221-230.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Riess, G., 2003, Micellization of block copolymers, *Progress in Polymer Science*, 28, 7, 1107-1170.
- Righetti, P. G., Gianazza, E., Gelfi, C., Chiari, M. (1989). Isoelectric focusing in immobilized pH gradients: 1602-1612.
- Risbud, M. V., Hardikar, A. A., Bhat, S. V., Bhonde, R. R., 2000, pH-sensitive freeze-dried chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery, *Journal of Controlled Release*, 68, 1, 23-30.
- Rivas, B. L., Pooley, S. A., Luna, M., 2000, Chelating properties of poly(*N*-acryloyl piperazine) by liquid-phase polymer-based retention (LPR) technique, *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 13, 905-908.
- Rodriguez, B. E., Wolfe, M. S., Fryd, M., 1994, Nonuniform swelling of alkali swellable microgels, *Macromolecules*, 27, 22, 6642-6647.
- Roy, D., Brooks, W. L. A., Sumerlin, B. S., 2013, New directions in thermoresponsive polymers, *Chemical Society Reviews*, 42, 17, 7214-7243.
- Roy, D., Cambre, J. N., Sumerlin, B. S., 2009, Triply-responsive boronic acidblock copolymers: solution self-assembly induced by changes in temperature, pH, or sugar concentration, *Chemical Communications*, 10.1039/B900374F16, 2106-2108.
- Rozenberg, B. A., 1986, *Epoxy resins and composites II*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 113-165 p.
- Sahiner, N., 2013, Soft and flexible hydrogel templates of different sizes and various functionalities for metal nanoparticle preparation and their use in catalysis, *Progress in Polymer Science*, 38, 9, 1329-1356.
- Sahiner, N., Ilgin, P., 2010, Soft core-shell polymeric nanoparticles with magnetic property for potential guided drug delivery, *Current Nanoscience*, 6, 5, 483-491.
- Sahiner, N., Ozay, O., 2011, Highly charged p(4-vinylpyridine-*co*-vinylimidazole) particles for versatile applications: Biomedical, catalysis and environmental, *Reactive & Functional Polymers*, 71, 6, 607-615.
- Saito, S., Otsuka, T., 1967, Dissolution of some polymers in aqueous solutions of urea, of its related compounds, and of tetraalkylammonium salts, *Journal of Colloid and Interface Science*, 25, 4, 531-536.
- Samal, S. K., Dash, M., Van Vlierberghe, S., Kaplan, D. L., Chiellini, E. vd., 2012, Cationic polymers and their therapeutic potential, *Chemical Society Reviews*, 41, 21, 7147-7194.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sandler, S., 2012, Polymer syntheses, Elsevier.
- Saunders, B. R., Crowther, H. M., Vincent, B., 1997, Poly[(methyl methacrylate)-*co*-(methacrylic acid)] microgel particles: Swelling control using pH, cononsolvency, and osmotic deswelling, *Macromolecules*, 30, 3, 482-487.
- Sawai, T., Yamazaki, S., Ikariyama, Y., Aizawa, M., 1991, pH-responsive swelling of the ultrafine microsphere, *Macromolecules*, 24, 8, 2117-2118.
- Schattling, P., Jochum, F. D., Theato, P., 2014, Multi-stimuli responsive polymers - the all-in-one talents, *Polymer Chemistry*, 5, 1, 25-36.
- Schild, H. G., 1992, Poly (*N*-isopropylacrylamide) - Experiment, theory and application, *Progress in Polymer Science*, 17, 2, 163-249.
- Schild, H. G., Tirrell, D. A., 1990, Microcalorimetric detection of lower critical solution temperatures in aqueous polymer-solutions, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 10, 4352-4356.
- Schilli, C. M., Zhang, M. F., Rizzardo, E., Thang, S. H., Chong, Y. K. vd., 2004, A new double-responsive block copolymer synthesized via RAFT polymerization: Poly(*N*-isopropylacrylamide)-block-poly(acrylic acid), *Macromolecules*, 37, 21, 7861-7866.
- Schmaljohann, D., 2006, Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58, 15, 1655-1670.
- Schmidt, V., Borsali, R., Giacomelli, C., 2009, Aggregation of a versatile triblock copolymer into pH-responsive cross-linkable nanostructures in both organic and aqueous media, *Langmuir*, 25, 23, 13361-13367.
- Schoener, C. A., Hutson, H. N., Peppas, N. A., 2012, pH-responsive hydrogels with dispersed hydrophobic nanoparticles for the delivery of hydrophobic therapeutic agents, *Polymer International*, 61, 6, 874-879.
- Schulz, D. N., Abhimanyu, O. P., 1998, *Functional polymers*, American Chemical Society, 1-14 p.
- Schulz, D. N., Peiffer, D. G., Agarwal, P. K., Larabee, J., Kaladas, J. J. vd., 1986, Phase behaviour and solution properties of sulphobetaine polymers, *Polymer*, 27, 11, 1734-1742.
- Sedláček, O., Hrubý, M., Studenovský, M., Větvička, D., Svoboda, J. vd., 2012, Polymer conjugates of acridine-type anticancer drugs with pH-controlled activation, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20, 13, 4056-4063.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Seidel, J., Pinkrah, V. T., Mitchell, J. C., Chowdhry, B. Z., Snowden, M. J., 2004, Isothermal titration calorimetric studies of the acid-base properties of poly (*N*-isopropylacrylamide-*co*-4-vinylpyridine) cationic polyelectrolyte colloidal microgels, *Thermochimica Acta*, 414, 1, 47-52.
- Selvamalar, C. S. J., Vijayanand, P. S., Penlidis, A., Nanjundan, S., 2004, Homopolymer and copolymers of 4-benzyloxycarbonylphenyl acrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application as adhesive for leather, *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 6, 3604-3612.
- Semsarilar, M., Ladmiral, V., Blanazs, A., Armes, S. P., 2013, Cationic polyelectrolyte-stabilized nanoparticles via RAFT aqueous dispersion polymerization, *Langmuir*, 29, 24, 7416-7424.
- Senel, S., Tokay, N., Camli, S. T., Hokelek, T., 2002, Conformational and structural analysis of acrylamido-4(2-aminoethyl)morpholine, *Journal of Molecular Structure*, 642, 1-3, 105-111.
- Seuring, J., Agarwal, S., 2012, First example of a universal and cost-effective approach: polymers with tunable upper critical solution temperature in water and electrolyte solution, *Macromolecules*, 45, 9, 3910-3918.
- Seuring, J., Bayer, F. M., Huber, K., Agarwal, S., 2012, Upper critical solution temperature of poly(*N*-acryloyl glycinamide) in water: a concealed property, *Macromolecules*, 45, 1, 374-384.
- Shanthi, C., Rao, K. P., 2001, Chitosan modified poly(glycidyl methacrylate-butyl acrylate) copolymer grafted bovine pericardial tissue - anticalcification properties, *Carbohydrate Polymers*, 44, 2, 123-131.
- Shechter, L., Wynstra, J., Kurkijy, R. P., 1956, Glycidyl ether reactions with amines, *Industrial & Engineering Chemistry*, 48, 1, 94-97.
- Shelley, E. J., Ryan, D., Johnson, S. R., Couillard, M., Fitzmaurice, D. vd., 2002, Dialkyl sulfides: novel passivating agents for gold nanoparticles, *Langmuir*, 18, 5, 1791-1795.
- Shibayama, M., Norisuye, T., Nomura, S., 1996, Cross-link density dependence of spatial inhomogeneities and dynamic fluctuations of poly(*N*-isopropylacrylamide) gels, *Macromolecules*, 29, 27, 8746-8750.
- Shimada, N., Ino, H., Maie, K., Nakayama, M., Kano, A. vd., 2011, Ureido-derivatized polymers based on both poly(allylurea) and poly(L-citrulline) exhibit UCST-type phase transition behavior under physiologically relevant conditions, *Biomacromolecules*, 12, 10, 3418-3422.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Shimada, N., Kidoaki, S., Maruyama, A., 2014, Smart hydrogels exhibiting UCST-type volume changes under physiologically relevant conditions, *Rsc Advances*, 4, 94, 52346-52348.
- Shimada, N., Nakayama, M., Kano, A., Maruyama, A., 2013, Design of UCST polymers for chilling capture of proteins, *Biomacromolecules*, 14, 5, 1452-1457.
- Shimomura, A., Nishino, T., Maruyama, T., 2013, Display of amino groups on substrate surfaces by simple dip-coating of methacrylate-based polymers and its application to DNA immobilization, *Langmuir*, 29, 3, 932-938.
- Shuai, X. T., Merdan, T., Schaper, A. K., Xi, F., Kissel, T., 2004, Core-cross-linked polymeric micelles as paclitaxel carriers, *Bioconjugate Chemistry*, 15, 3, 441-448.
- Shuang-ji, C., Chun, Y., Fu-mian, L., 1989, Studies on the polymerization of functional monomers containing amino-group XI. Synthesis and polymerization of 2-hydroxy-3-morpholinopropyl methacrylate, *Acta Polymerica Sinica*, 1, 3, 379-384.
- Smith, A. E., Xu, X. W., Abell, T. U., Kirkland, S. E., Hensarling, R. M. vd., 2009, Tuning nanostructure morphology and gold nanoparticle "locking" of multi-responsive amphiphilic diblock copolymers, *Macromolecules*, 42, 8, 2958-2964.
- Smith, A. E., Xu, X. W., McCormick, C. L., 2010, Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization, *Progress in Polymer Science*, 35, 1-2, 45-93.
- Song, C. C., Ji, R., Du, F. S., Liang, D. H., Li, Z. C., 2013, Oxidation-accelerated hydrolysis of the ortho ester-containing acid-labile polymers, *Acs Macro Letters*, 2, 3, 273-277.
- Song, P., Zhang, Y. F., Kuang, J. Z., 2007, Preparation and characterization of hydrophobically modified polyacrylamide hydrogels by grafting glycidyl methacrylate, *Journal of Materials Science*, 42, 8, 2775-2781.
- Song, X. J., Hu, J., Wang, C. C., 2011, Synthesis of highly surface functionalized monodispersed poly(St/DVB/GMA) nanospheres with soap-free emulsion polymerization followed by facile "click chemistry" with functionalized alkylthiols, *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 380, 1-3, 250-256.
- Song, Z. F., Wang, K., Gao, C. Q., Wang, S., Zhang, W. Q., 2016, A new thermo-, pH-, and CO₂-responsive homopolymer of poly[N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamide]: is the diethylamino group underestimated?, *Macromolecules*, 49, 1, 162-171.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Strube, O. I., Nothdurft, L., Abisheva, Z., Schmidt-Naake, G., 2012, New functional block copolymers via raft polymerization and polymer-analogous reaction, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213, 12, 1274-1284.
- Sumida, Y., Oki, T., Masuyama, A., Maekawa, H., Nishiura, M. vd., 1998, π -a isotherms for triple-chain amphiphiles bearing two or three hydroxyl groups. effect of the backbone structure on the adsorption behavior of the molecules on the surface, *Langmuir*, 14, 26, 7450-7455.
- Sun, M., Hong, C.-Y., Pan, C.-Y., 2012, A unique aliphatic tertiary amine chromophore: fluorescence, polymer structure, and application in cell imaging, *Journal of the American Chemical Society*, 134, 51, 20581-20584.
- Sutton, R. C., Thai, L., Hewitt, J. M., Voycheck, C. L., Tan, J. S., 1988, Microdomain characterization of styrene imidazole copolymers, *Macromolecules*, 21, 8, 2432-2439.
- Suzuki, D., Kawaguchi, H., 2005, Modification of gold nanoparticle composite nanostructures using thermosensitive core-shell particles as a template, *Langmuir*, 21, 18, 8175-8179.
- Szwarc, M., 1956, 'Living' Polymers, *Nature*, 178, 4543, 1168-1169.
- Szwarc, M., 1968, Carbanions, living polymers, and electron-transfer processes., Interscience Publishers, p.
- Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., 1956, Polymerization initiated by electron transfer to monomer. a new method of formation of block polymers I, *Journal of the American Chemical Society*, 78, 11, 2656-2657.
- Tager, A. A., Safronov, A. P., Berezyuk, E. A., Galaev, I. Y., 1994, Lower critical solution temperature and hydrophobic hydration in aqueous polymer solutions, *Colloid and Polymer Science*, 272, 10, 1234-1239.
- Taktak, F., Alniacik, T., 2017, Rapid deswelling of porous poly[2-(*N*-morpholino)ethyl methacrylate] hydrogel and controlled release of Ibuprofen, *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 56, 2, 114-123.
- Taktak, F., Butun, V., 2016, Novel zwitterionic ABA-type triblock copolymer for pH- and salt-controlled release of risperidone, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65, 3, 151-161.
- Taktak, F. F., Butun, V., 2010, Synthesis and physical gels of pH- and thermo-responsive tertiary amine methacrylate based ABA triblock copolymers and drug release studies, *Polymer*, 51, 16, 3618-3626.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tang, M. X., Redemann, C. T., Szoka, F. C., 1996, In vitro gene delivery by degraded polyamidoamine dendrimers, *Bioconjugate Chemistry*, 7, 6, 703-714.
- Tang, W., Kwak, Y., Braunecker, W., Tsarevsky, N. V., Coote, M. L. vd., 2008, Understanding atom transfer radical polymerization: Effect of ligand and initiator structures on the equilibrium constants, *Journal of the American Chemical Society*, 130, 32, 10702-10713.
- Tang, W., Matyjaszewski, K., 2007, Effects of initiator structure on activation rate constants in ATRP, *Macromolecules*, 40, 6, 1858-1863.
- Tanigami, T., Iwata, H., Mori, T., 2007, Ion-exchange membrane based on poly(styrene sulfonic acid-*co*-*N*-(2-hydroxyethyl) acrylamide), *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 5, 2788-2796.
- Tasdelen, B., Kayaman-Apohan, N., Guven, O., Baysal, B. M., 2004, pH-thermoreversible hydrogels. I. Synthesis and characterization of poly(*N*-isopropylacrylamide/maleic acid) copolymeric hydrogels, *Radiation Physics and Chemistry*, 69, 4, 303-310.
- Taylor, L. D., Cerankowski, L. D., 1975, Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions-a study of lower consolute behavior, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 13, 11, 2551-2570.
- Thompson, K. L., Read, E. S., Armes, S. P., 2008, Chemical degradation of poly(2-aminoethyl methacrylate), *Polymer Degradation and Stability*, 93, 8, 1460-1466.
- Tuncer, C., Samav, Y., Ulker, D., Baker, S. B., Butun, V., 2015, Multi-responsive microgel of a water-soluble monomer via emulsion polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 24.
- Ueki, T., Watanabe, M., Lodge, T. P., 2009, Doubly thermosensitive self-assembly of diblock copolymers in ionic liquids, *Macromolecules*, 42, 4, 1315-1320.
- Uguzdogan, E., Denkbas, E. B., Tuncel, A., 2002, RNA-Sensitive *N*-isopropylacrylamide/vinylphenylboronic acid random copolymer, *Macromolecular Bioscience*, 2, 5, 214-222.
- Ulbricht, M., 2006, Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47, 7, 2217-2262.
- Vamvakaki, M., Unali, G. F., Butun, V., Boucher, S., Robinson, K. L. vd., 2001, Effect of partial quaternization on the aqueous solution properties of tertiary amine-based polymeric surfactants: Unexpected separation of surface activity and cloud point behavior, *Macromolecules*, 34, 20, 6839-6841.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Van Durme, K., Verbrugghe, S., Du Prez, F. E., Van Mele, B., 2004, Influence of poly(ethylene oxide) grafts on kinetics of LCST behavior in aqueous poly(*N*-vinylcaprolactam) solutions and networks studied by modulated temperature DSC, *Macromolecules*, 37, 3, 1054-1061.
- Van Hove, A., Cui, Z., Benoit, D. S. W., 2013, Engineering polymer systems for improved drug delivery, John Wiley & Sons, Inc., 375-427 p.
- van Nostrum, C. F., 2011, Covalently cross-linked amphiphilic block copolymer micelles, *Soft Matter*, 7, 7, 3246-3259.
- Van Rheenen, P. R., McKelvy, M. J., Glaunsinger, W. S., 1987, Synthesis and characterization of small platinum particles formed by the chemical reduction of chloroplatinic acid, *Journal of Solid State Chemistry*, 67, 1, 151-169.
- Vasanth, V. A., Chen, J. H., Ying, T. B., Parthiban, A., 2015a, Salt-responsive polysulfobetaines from acrylate and acrylamide precursors: robust stabilization of metal nanoparticles in hyposalinity and hypersalinity, *Langmuir*, 31, 40, 11124-11134.
- Vasanth, V. A., Jana, S., Lee, S. S. C., Lim, C. S., Teo, S. L. M. vd., 2015b, Dual hydrophilic and salt responsive schizophrenic block copolymers - synthesis and study of self-assembly behavior, *Polymer Chemistry*, 6, 4, 599-606.
- Vasudevan, T., Das, S., Sodaye, S., Pandey, A. K., Reddy, A. V. R., 2009, Pore-functionalized polymer membranes for preconcentration of heavy metal ions, *Talanta*, 78, 1, 171-177.
- Velasco, D., Danoux, C. B., Redondo, J. A., Elvira, C., San Roman, J. vd., 2011, pH-sensitive polymer hydrogels derived from morpholine to prevent the crystallization of ibuprofen, *Journal of Controlled Release*, 149, 2, 140-145.
- Velasco, D., Elvira, C., Roman, J. S., 2008, New stimuli-responsive polymers derived from morpholine and pyrrolidine, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 19, 4, 1453-1458.
- Virtanen, J., Arotcarena, M., Heise, B., Ishaya, S., Laschewsky, A. vd., 2002, Dissolution and aggregation of a poly(NIPA-block-sulfobetaine) copolymer in water and saline aqueous solutions, *Langmuir*, 18, 14, 5360-5365.
- Walther, A., Millard, P. E., Goldmann, A. S., Lovestead, T. M., Schacher, F. vd., 2008, Bis-Hydrophilic block terpolymers via RAFT polymerization: Toward dynamic micelles with tunable corona properties, *Macromolecules*, 41, 22, 8608-8619.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wandera, D., Wickramasinghe, S. R., Husson, S. M., 2010, Stimuli-responsive membranes, *Journal of Membrane Science*, 357, 1-2, 6-35.
- Wang, B., Liu, H. J., Jiang, T. T., Li, Q. H., Chen, Y., 2014, Thermo-, and pH dual-responsive poly(*N*-vinylimidazole): Preparation, characterization and its switchable catalytic activity, *Polymer (United Kingdom)*, 55, 23, 6036-6043.
- Wang, J.-S., Matyjaszewski, K., 1995a, Controlled/"Living" Radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process, *Macromolecules*, 28, 23, 7901-7910.
- Wang, J., Wang, W., Wei, Q., Zhang, S., Yuan, Z., 2011, New method for affinity adsorbent screening using gold colloids, *Langmuir*, 27, 18, 11457-11465.
- Wang, J. S., Matyjaszewski, K., 1995b, Controlled living radical polymerization - Atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 20, 5614-5615.
- Wang, L., Liu, M., Gao, C., Ma, L., Cui, D., 2010, A pH-, thermo-, and glucose-, triple-responsive hydrogels: Synthesis and controlled drug delivery, *Reactive and Functional Polymers*, 70, 3, 159-167.
- Wang, P. Y., Zhang, Y. Y., Cheng, L., Liu, W. G., 2015, The unusual mechanical evolution of biodegradable double hydrogen bonding strengthened hydrogels in response to pH change, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216, 2, 164-171.
- Wang, Q. F., Li, S. M., Wang, Z. Y., Liu, H. Z., Li, C. J., 2009, Preparation and characterization of a positive thermoresponsive hydrogel for drug loading and release, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 3, 1417-1425.
- Ward, M. A., Georgiou, T. K., 2011, Thermoresponsive polymers for biomedical Applications, *Polymers*, 3, 3, 1215-1242.
- Weaver, J. V. M., Bannister, I., Robinson, K. L., Bories-Azeau, X., Armes, S. P. vd., 2004, Stimulus-responsive water-soluble polymers based on 2-hydroxyethyl methacrylate, *Macromolecules*, 37, 7, 2395-2403.
- Webster, O. W., Hertler, W. R., Sogah, D. Y., Farnham, W. B., Rajanbabu, T. V., 1983, Group-transfer polymerization .1. A new concept for addition polymerization with organo-silicon initiators, *Journal of the American Chemical Society*, 105, 17, 5706-5708.
- Wei, C. A., Guo, J., Wang, C. C., 2011, Dual Stimuli-responsive polymeric micelles exhibiting "and" logic gate for controlled release of Adriamycin, *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 5, 451-455.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wen, J. G., Yuan, L., Yang, Y. F., Liu, L., Zhao, H. Y., 2013, Self-assembly of monothethered single-chain nanoparticle shape amphiphiles, *Acs Macro Letters*, 2, 2, 100-106.
- Woodfield, P. A., Zhu, Y. C., Pei, Y. W., Roth, P. J., 2014, Hydrophobically modified sulfobetaine copolymers with tunable aqueous UCST through postpolymerization modification of poly(pentafluorophenyl acrylate), *Macromolecules*, 47, 2, 750-762.
- Wu, W., Mitra, N., Yan, E. C. Y., Zhou, S., 2010, Multifunctional hybrid nanogel for integration of optical glucose sensing and self-regulated insulin release at physiological pH, *ACS Nano*, 4, 8, 4831-4839.
- Xia, M. G., Cheng, Y. H., Meng, Z. Q., Jiang, X. Z., Chen, Z. G. vd., 2015, A novel nanocomposite hydrogel with precisely tunable UCST and LCST, *Macromolecular Rapid Communications*, 36, 5, 477-482.
- Xie, X., Hogen-Esch, T. E., 1996, Anionic synthesis of narrow molecular weight distribution water-soluble poly(*N,N*-dimethylacrylamide) and poly(*N*-acryloyl-*N'*-methylpiperazine), *Macromolecules*, 29, 5, 1746-1752.
- Xu, F. J., Chai, M. Y., Li, W. B., Ping, Y., Tang, G. P. vd., 2010a, Well-defined Poly(2-hydroxyl-3-(2-hydroxyethylamino)propyl methacrylate) vectors with low toxicity and high gene transfection efficiency, *Biomacromolecules*, 11, 6, 1437-1442.
- Xu, F. J., Zhu, Y., Chai, M. Y., Liu, F. S., 2011a, Comparison of ethanolamine/ethylenediamine-functionalized poly(glycidyl methacrylate) for efficient gene delivery, *Acta Biomaterialia*, 7, 8, 3131-3140.
- Xu, J., Jiang, X. Z., Liu, S. Y., 2008, Synthesis of low-polydispersity poly(*N*-ethylmethacrylamide) by controlled radical polymerizations and their thermal phase transition behavior, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46, 1, 60-69.
- Xu, X., Flores, J. D., McCormick, C. L., 2011b, Reversible imine shell cross-linked micelles from aqueous RAFT-synthesized thermoresponsive triblock copolymers as potential nanocarriers for "pH-triggered" drug release, *Macromolecules*, 44, 6, 1327-1334.
- Xu, Y., Cao, Q., Svec, F., Frechet, J. M. J., 2010b, Porous Polymer monolithic column with surface-bound gold nanoparticles for the capture and separation of cysteine-containing peptides, *Analytical Chemistry*, 82, 8, 3352-3358.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Xue, W., Huglin, M. B., Jones, T. G. J., 2003, Parameters affecting the lower critical solution temperature of linear and crosslinked poly(*N*-ethylacrylamide) in aqueous media, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 204, 16, 1956-1965.
- Yao, K. D., Xu, M. X., Yin, Y. J., Zhao, J. Y., Chen, X. L., 1996, pH-sensitive chitosan/gelatin hybrid polymer network microspheres for delivery of cimetidine, *Polymer International*, 39, 4, 333-337.
- Yoo, H. S., Lee, E. A., Park, T. G., 2002, Doxorubicin-conjugated biodegradable polymeric micelles having acid-cleavable linkages, *Journal of Controlled Release*, 82, 1, 17-27.
- York, A. W., Kirkland, S. E., McCormick, C. L., 2008, Advances in the synthesis of amphiphilic block copolymers via RAFT polymerization: Stimuli-responsive drug and gene delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 9, 1018-1036.
- Yuan, J. J., Jin, R. H., 2005, Fibrous crystalline hydrogels formed from polymers possessing a linear poly(ethyleneimine) backbone, *Langmuir*, 21, 7, 3136-3145.
- Yuan, J. J., Mykhaylyk, O. O., Ryan, A. J., Armes, S. P., 2007, Cross-linking of cationic block copolymer micelles by silica deposition, *Journal of the American Chemical Society*, 129, 6, 1717-1723.
- Yusan, P., Tuncel, I., Bütün, V., Demirel, A. L., Erel-Goktepe, I., 2014, pH-responsive layer-by-layer films of zwitterionic block copolymer micelles, *Polymer Chemistry*, 5, 12, 3777-3787.
- Zeynizadeh, B., Yeghaneh, S., 2008, Solvent-free conversion of epoxides to thiiranes by thiourea/NH₄Cl system, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 183, 9, 2280-2286.
- Zeynizadeh, B., Yeghaneh, S., 2009, A green protocol for solvent-free conversion of epoxides to thiiranes with Dowex-50WX8-supported Thiourea, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 184, 2, 362-368.
- Zhang, J., Xie, R., Zhang, S. B., Cheng, C. J., Ju, X. J. vd., 2009, Rapid pH/temperature-responsive cationic hydrogels with dual stimuli-sensitive grafted side chains, *Polymer*, 50, 11, 2516-2525.
- Zhang, Q., Remsen, E. E., Wooley, K. L., 2000, Shell cross-linked nanoparticles containing hydrolytically degradable, crystalline core domains, *Journal of the American Chemical Society*, 122, 15, 3642-3651.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

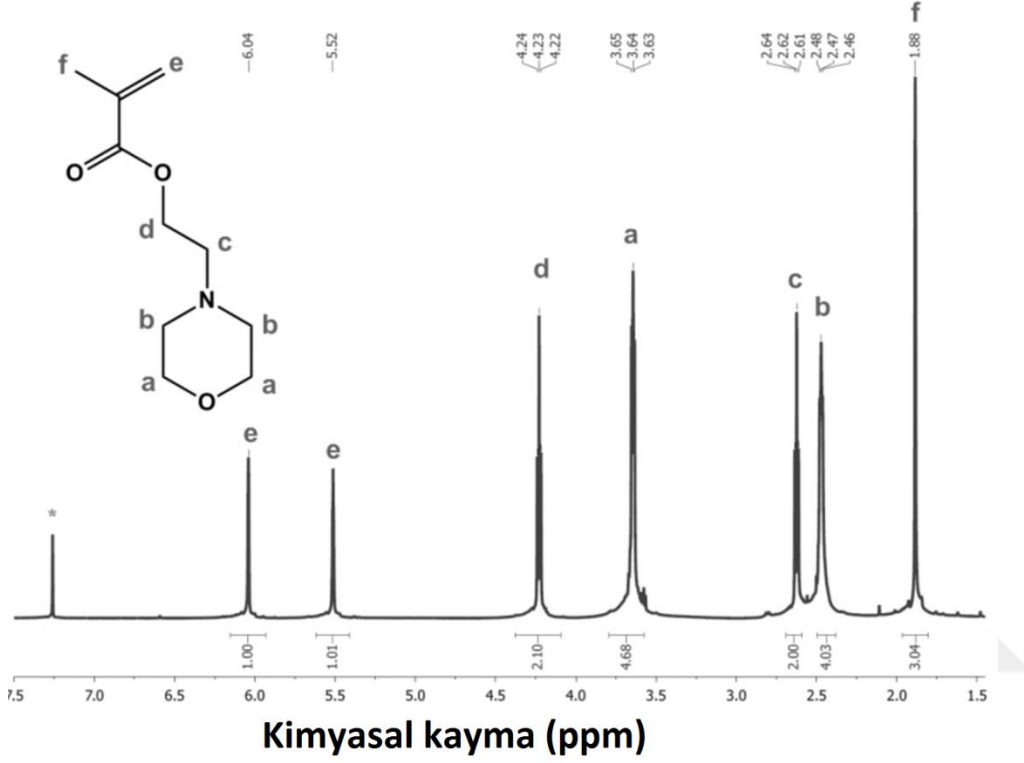
- Zhang, W., Shi, L., Ma, R., An, Y., Xu, Y. vd., 2005, Micellization of thermo- and pH-responsive triblock copolymer of Poly(ethylene glycol)-*b*-poly(4-vinylpyridine)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 38, 21, 8850-8852.
- Zhang, X. H., Ai, C. J., Ma, J. H., Xu, J. A., Yang, S. G., 2011, Synthesis of zwitterionic shell cross-linked micelles with pH-dependent hydrophilicity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356, 1, 24-30.
- Zhang, Y., Wu, T., Liu, S., 2007, Micellization kinetics of a novel multi-responsive double hydrophilic diblock copolymer studied by stopped-flow pH and temperature jump, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208, 23, 2492-2501.
- Zhang, Y. F., Gu, W. Y., Xu, H. X., Liu, S. Y., 2008, Facile fabrication of hybrid nanoparticles surface grafted with multi-responsive polymer brushes via block copolymer micellization and self-catalyzed core gelation, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 46, 7, 2379-2389.
- Zhang, Y. X., Chen, Y. F., Shen, X. Y., Hu, J. J., Jan, J. S., 2016, Reduction- and pH-Sensitive lipoic acid-modified Poly(L-lysine) and polypeptide/silica hybrid hydrogels/nanogels, *Polymer*, 86, 32-41.
- Zhao, Z. W., Yao, X. M., Zhang, Z., Chen, L., He, C. L. vd., 2014, Boronic acid shell-crosslinked Dextran-*b*-PLA micelles for acid-responsive drug delivery, *Macromolecular Bioscience*, 14, 11, 1609-1618.
- Zhou, T., Xiao, C. F., Fan, J., Chen, S. M., Shen, J. vd., 2013, A nanogel of on-site tunable pH-response for efficient anticancer drug delivery, *Acta Biomaterialia*, 9, 1, 4546-4557.
- Zhou, X., Weng, L., Chen, Q., Zhang, J., Shen, D. vd., 2003, Investigation of pH sensitivity of poly(acrylic acid-*co*-acrylamide) hydrogel, *Polymer International*, 52, 7, 1153-1157.
- Zhu, H., Liu, Q. C., Chen, Y. M., 2007, Reactive block copolymer vesicles with an epoxy wall, *Langmuir*, 23, 2, 790-794.
- Zhu, J., Zhou, D., Zhu, X. L., Chen, G. J., 2004, Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-dithionaphthalate as a chain-transfer agent, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 42, 10, 2558-2565.
- Zhu, S., Hong, M., Tang, G., Qian, L., Lin, J. vd., 2010, Partly PEGylated polyamidoamine dendrimer for tumor-selective targeting of doxorubicin: The effects of PEGylation degree and drug conjugation style, *Biomaterials*, 31, 6, 1360-1371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

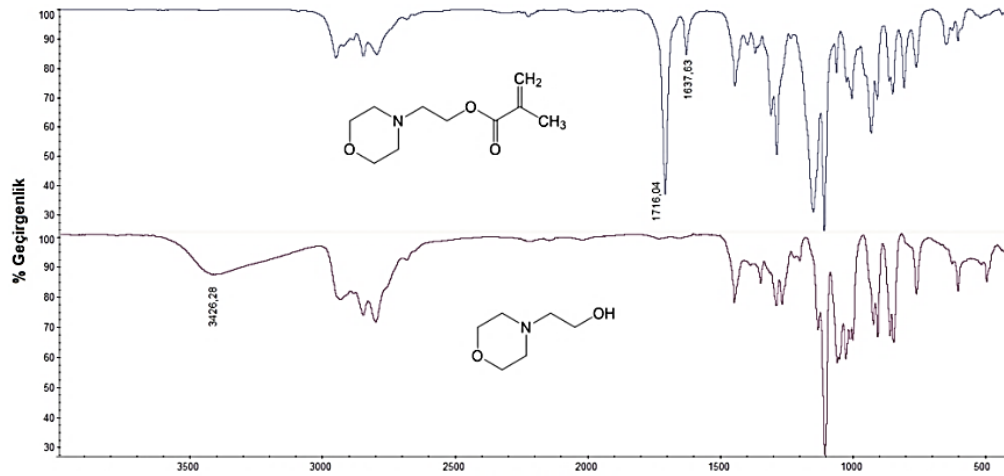
- Zhu, Y. C., Noy, J. M., Lowe, A. B., Roth, P. J., 2015, The synthesis and aqueous solution properties of sulfobutylbetaine (co)polymers: comparison of synthetic routes and tuneable upper critical solution temperatures, *Polymer Chemistry*, 6, 31, 5705-5718.
- Zhu, Z., Armes, S. P., Liu, S., 2005, pH-induced micellization kinetics of abc triblock copolymers measured by stopped-flow light scattering, *Macromolecules*, 38, 23, 9803-9812.
- Zou, J., Zhang, F., Zhang, S., Pollack, S. F., Elsabahy, M. vd., 2014, Poly(ethylene oxide)-block-polyphosphoester-graft-paclitaxel conjugates with acid-labile linkages as a ph-sensitive and functional nanoscopic platform for paclitaxel delivery, *Advanced Healthcare Materials*, 3, 3, 441-448.
- Zou, J., Zhang, S., Shrestha, R., Seetho, K., Donley, C. L. vd., 2012, pH-triggered reversible morphological inversion of orthogonally-addressable poly(3-acrylamidophenylboronic acid)-block-poly(acrylamidoethylamine) micelles and their shell crosslinked nanoparticles, *Polymer Chemistry*, 3, 11, 3146-3156.

EK AÇIKLAMALAR

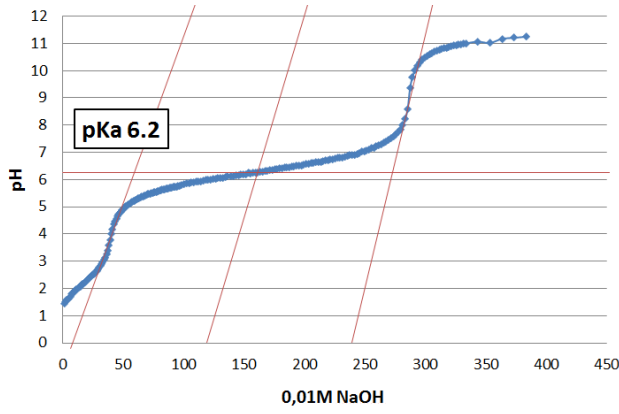
Ek Açıklamalar-A: Ek Şekiller



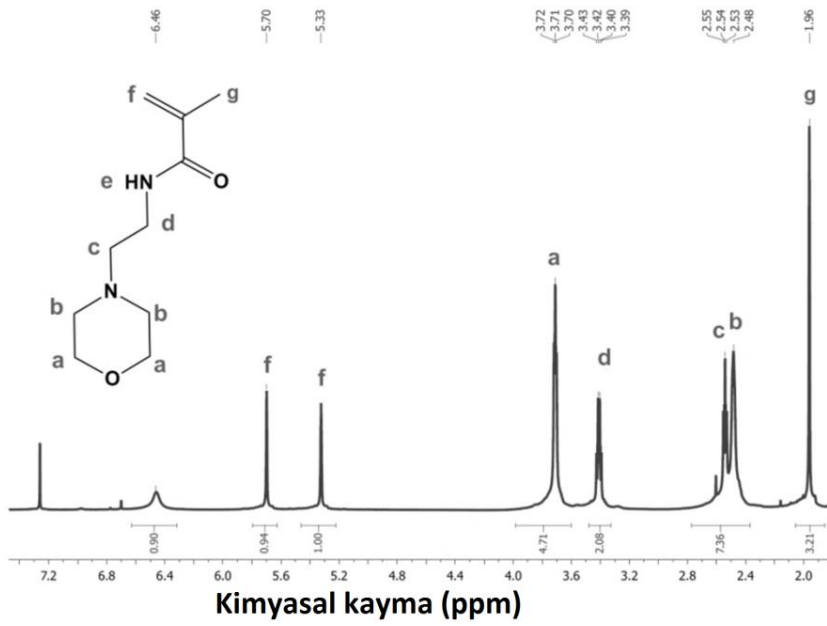
Ek Şekil 1. 2-N-morfolinoetil metakrilat (MEMA) monomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



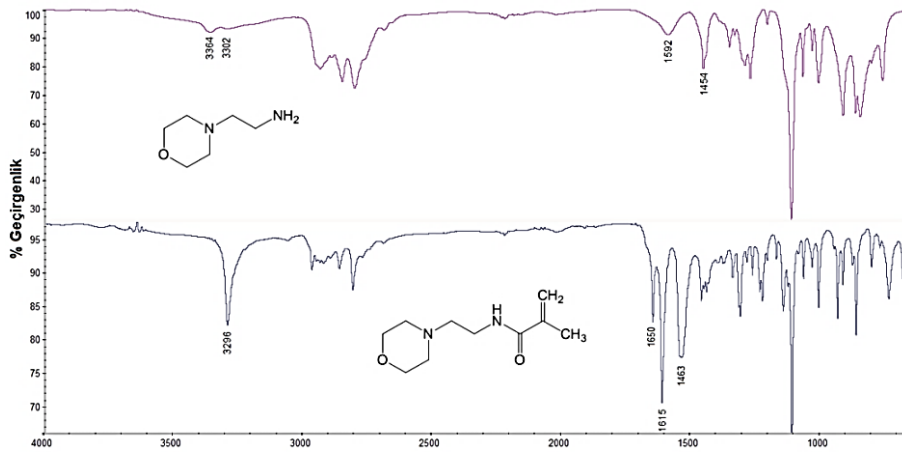
Ek Şekil 2. 2-N-morfolinoetil metakrilat (MEMA) monomerinin ve öncü bileşiğinin FT-IR spektrumu.



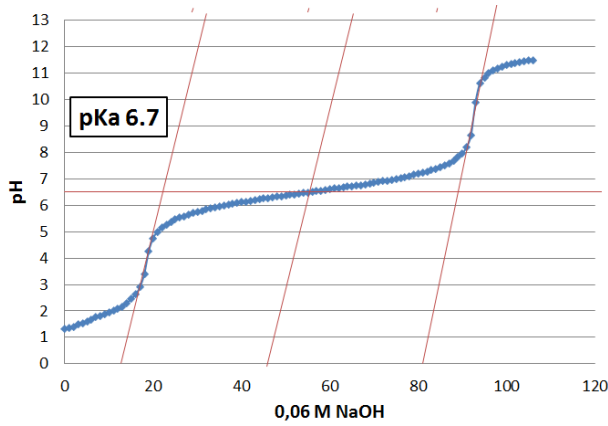
Ek Şekil 3. MEMA monomerinin pK_a değerinin belirlenmesi.



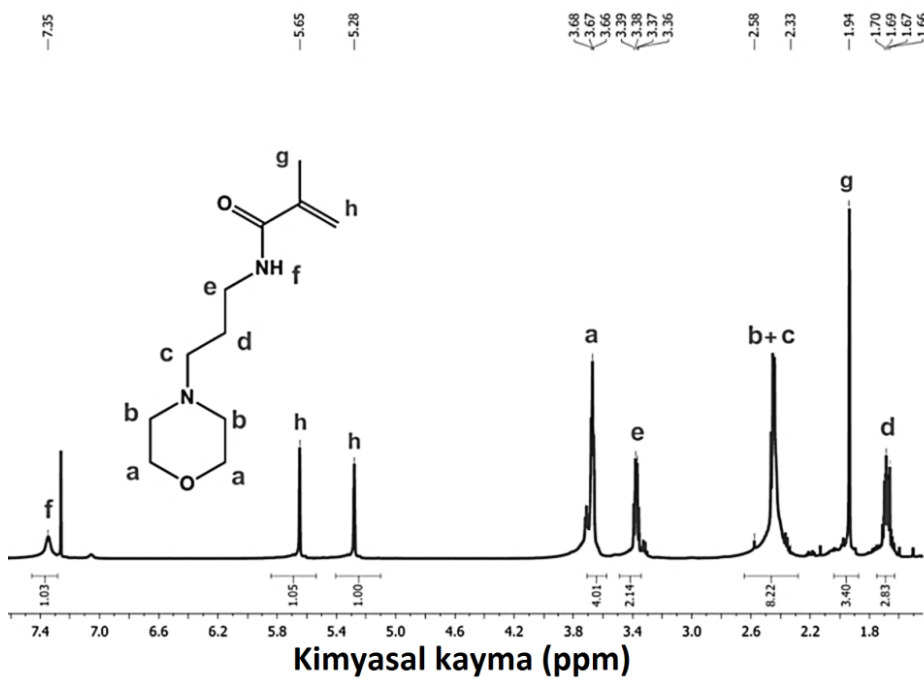
Ek Şekil 4. *N*-(2-morfolinoetil)metakrilamid (MEMAm) monomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



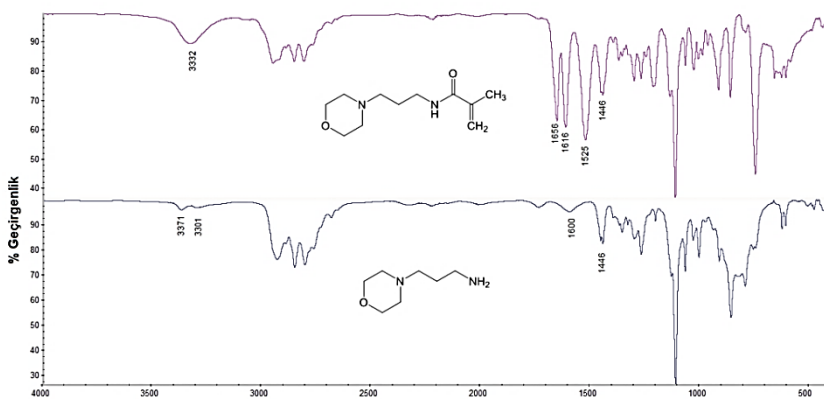
Ek Şekil 5. *N*-(2-morfolinoetil)metakrilamid (MEMAm) monomerinin ve öncü bileşiğinin FT-IR spektrumu.



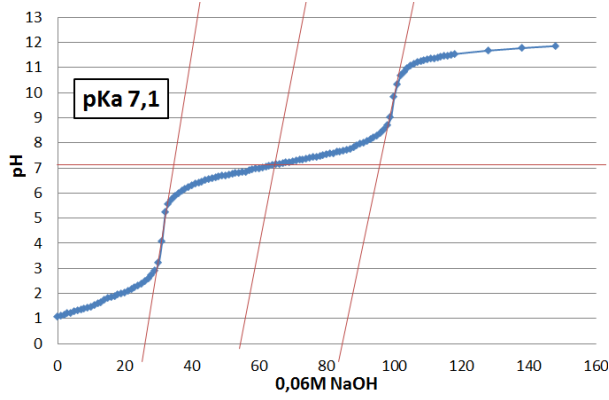
Ek Şekil 6. MEMAm monomerinin pK_a değerinin belirlenmesi.



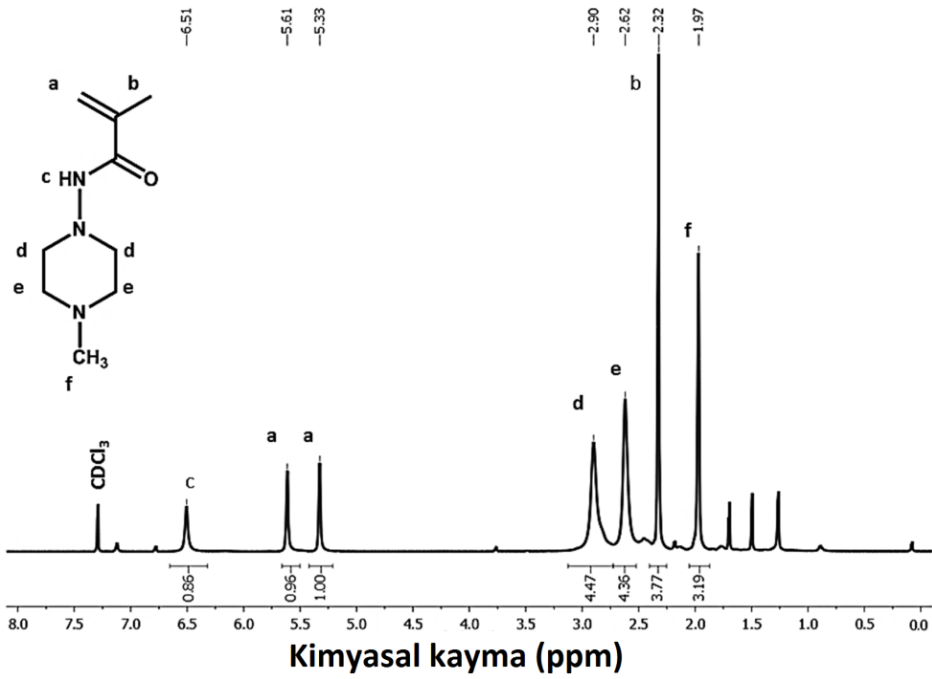
Ek Şekil 7. *N*-(3-morfolinopropil)metakrilamid (MPMAM) monomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



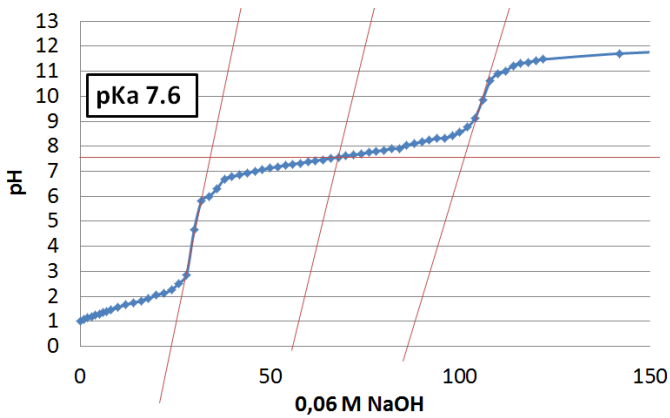
Ek Şekil 8. *N*-(3-morfolinopropil)metakrilamid (MPMAM) monomerinin ve öncü bileşiğinin FT-IR spektrumu.



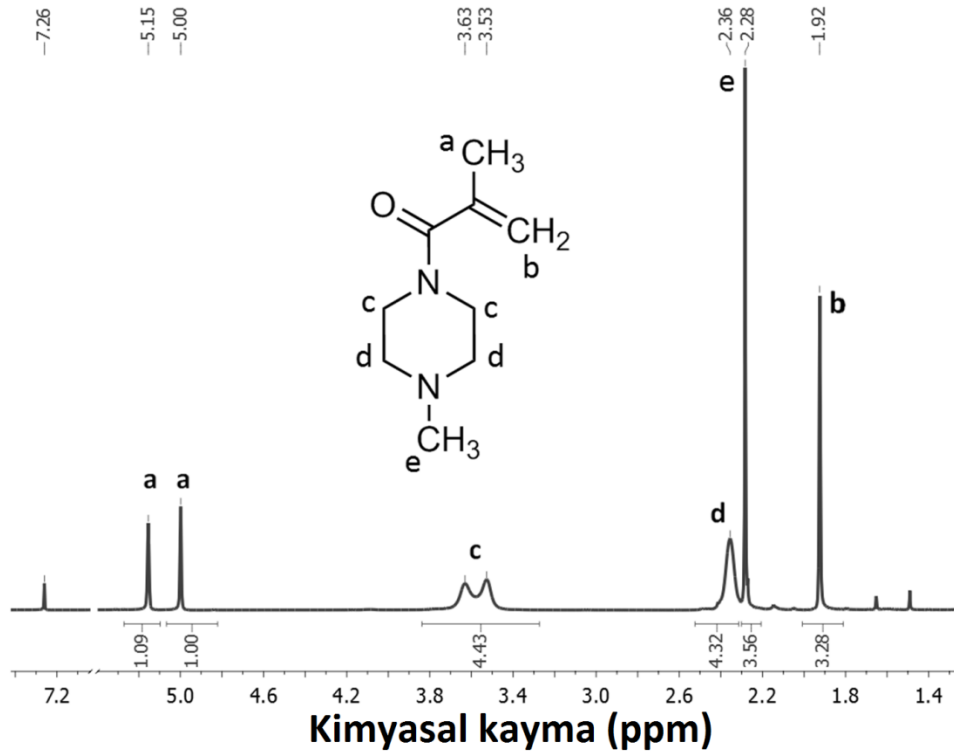
Ek Şekil 9. MPMa monomerinin pK_a değerinin belirlenmesi.



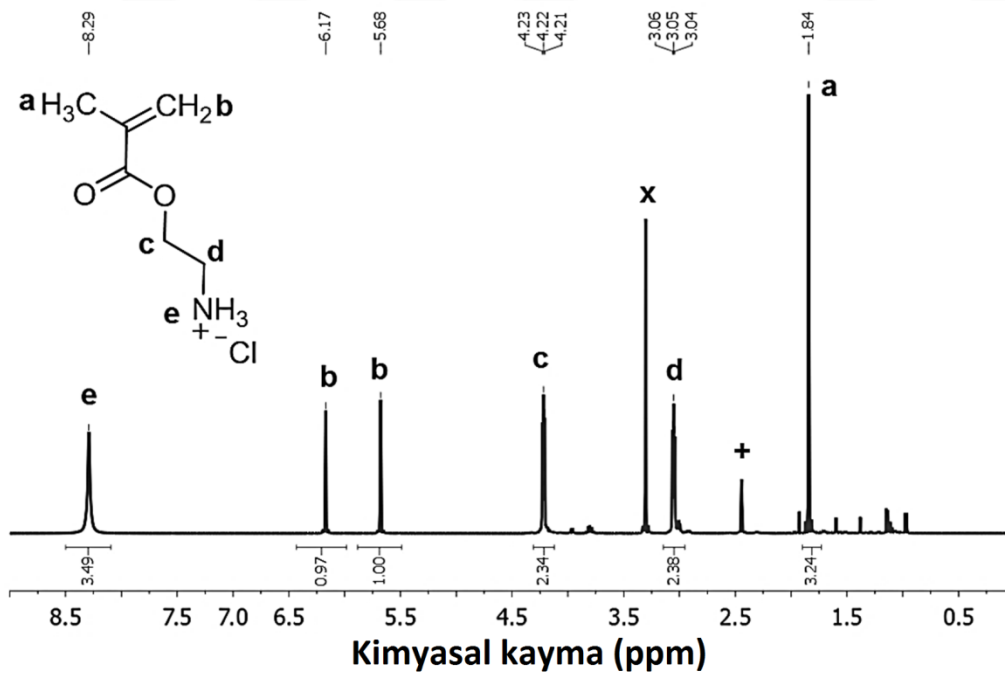
Ek Şekil 10. N-(4-metilpiperazin-1-il) metakrilamid (MePMa) monomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



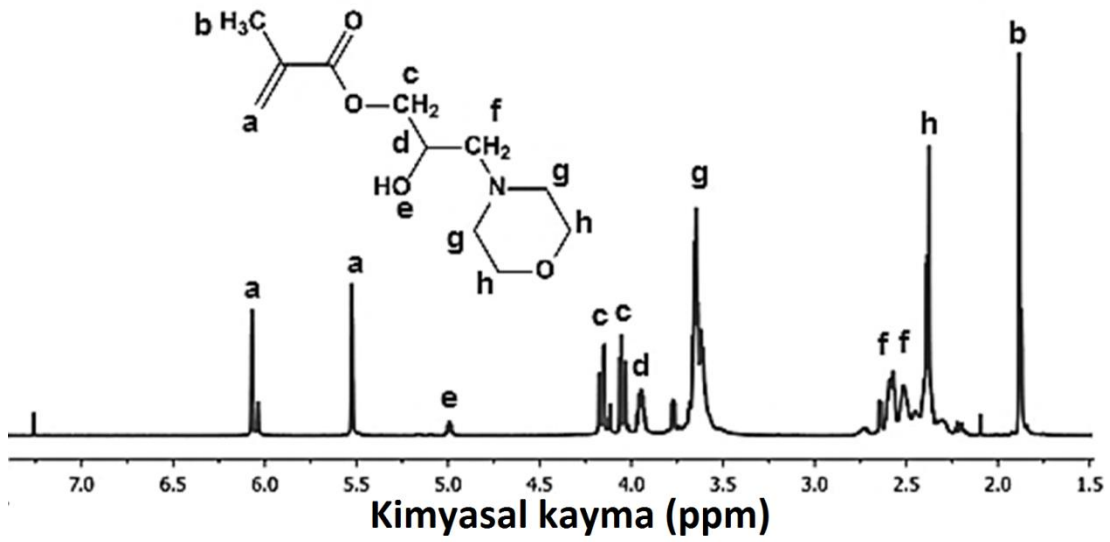
Ek Şekil 11. MePMa monomerinin pK_a değerinin belirlenmesi.



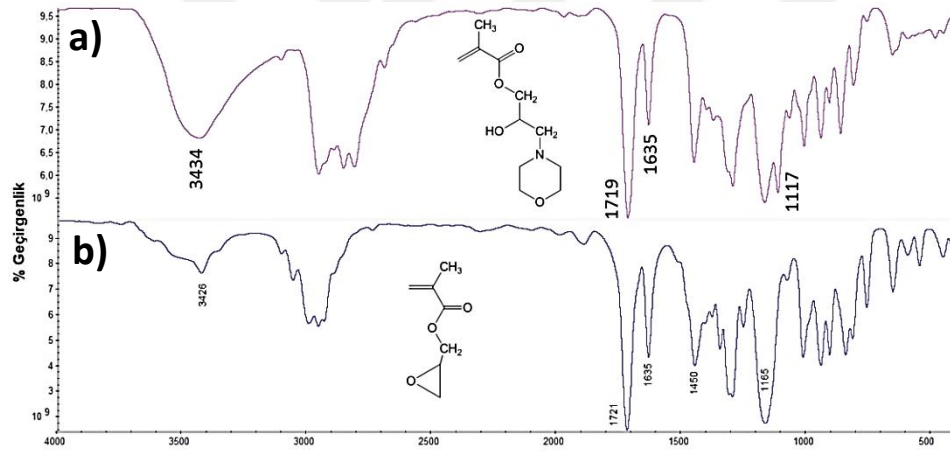
Ek Şekil 12. *N*-metakriloil-*N'*-metilpiperazin (MAMP) monomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



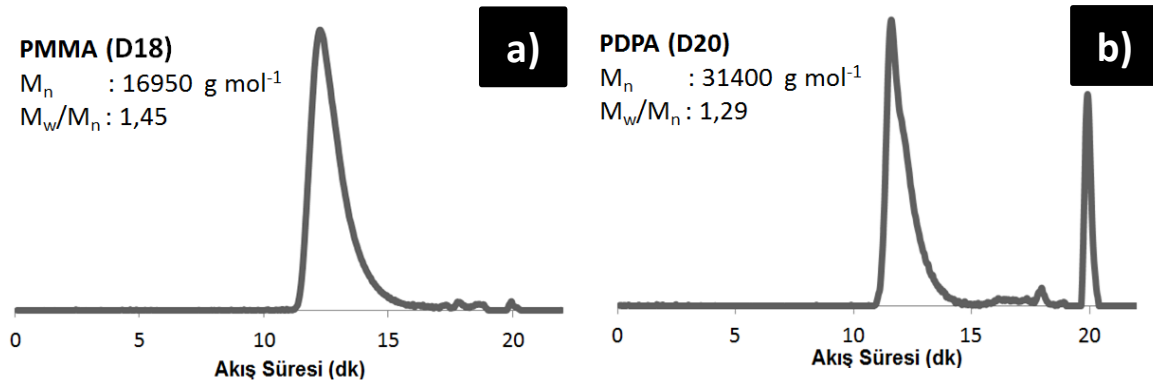
Ek Şekil 13. 2-aminoetil metakrilat hidroklorür (AEMA) monomerinin ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆).



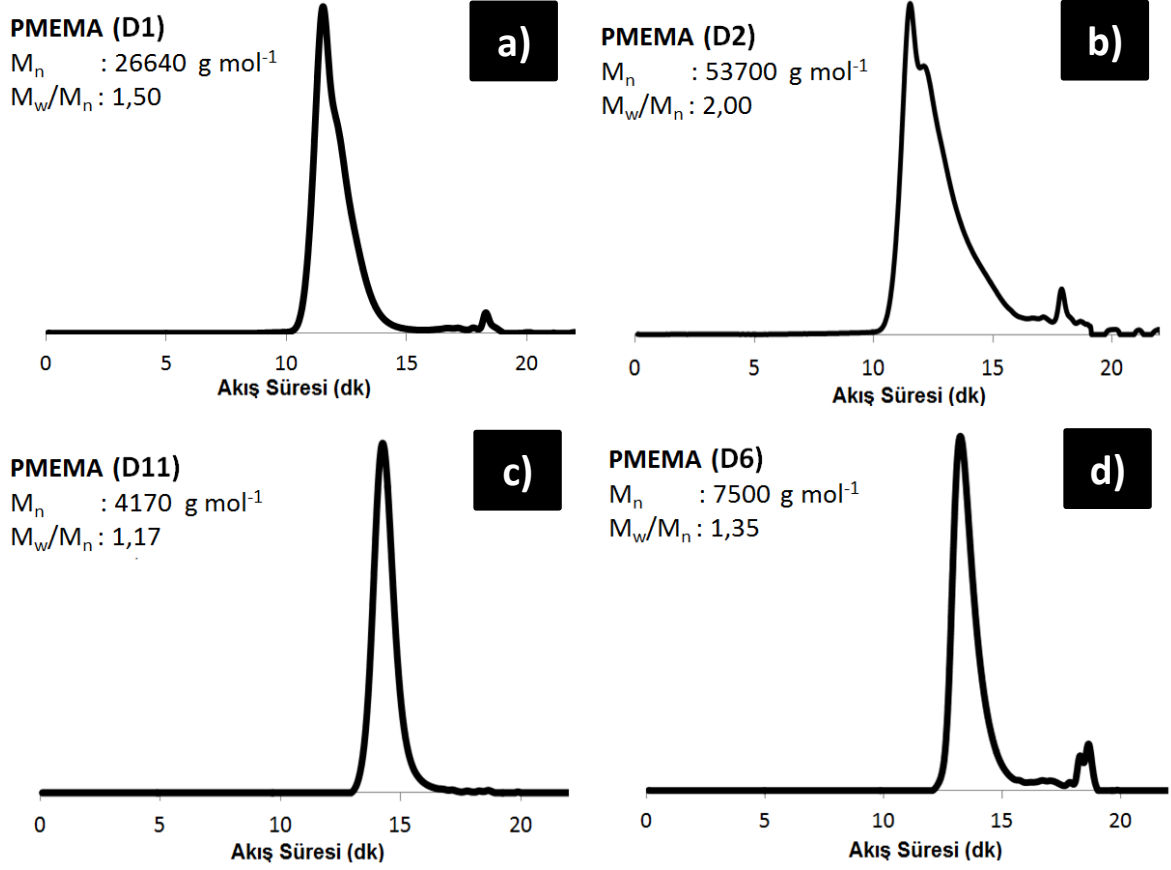
Ek Şekil 14. 2-hidroksi-3-morfolinopropil metakrilat (HMPMA) monomerinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



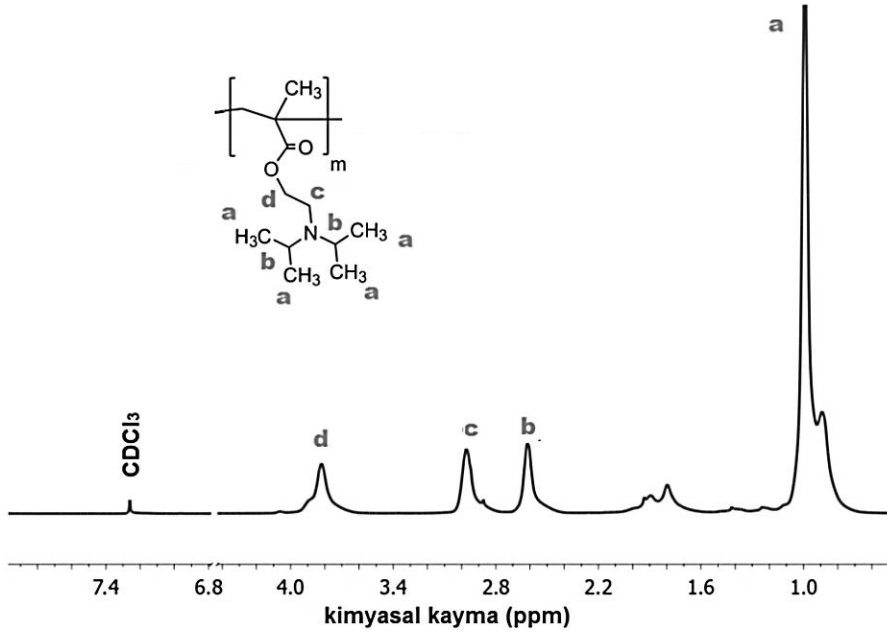
Ek Şekil 15. a) 2-hidroksi-3-morfolinopropil metakrilat (HMPMA) ve b) glisidil metakrilat monomerlerinin FT-IR spektrumları.



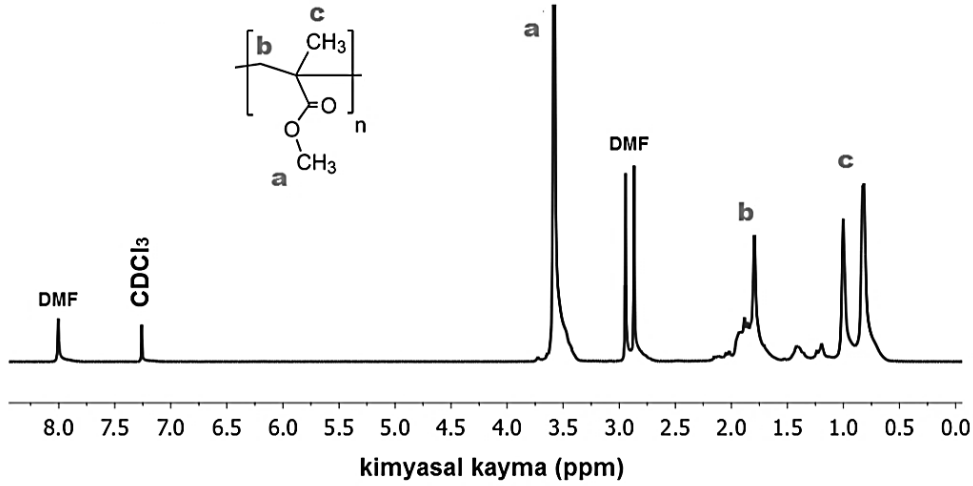
Ek Şekil 16. RAFT yöntemi ile üretilen homopolimerlerin GCP kromatogramları; a) PMMA (D18) ve b) PDPA (D20).



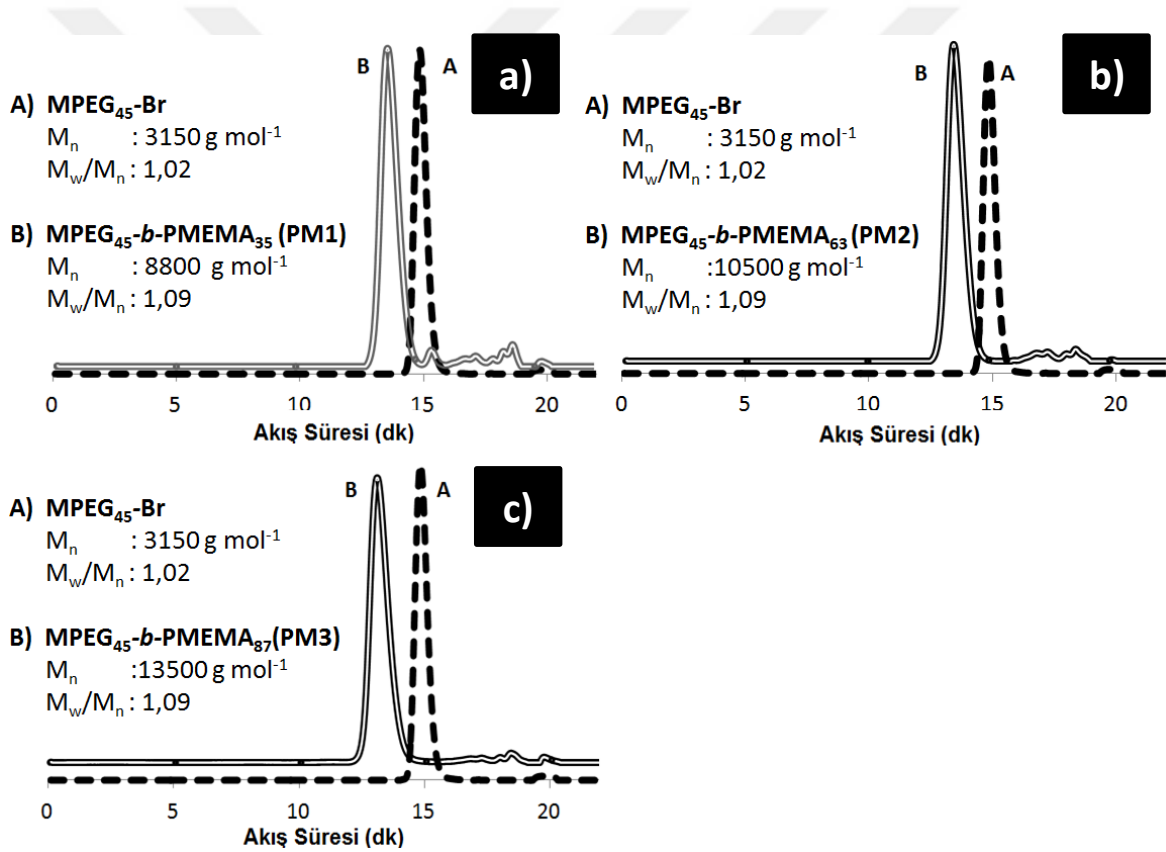
Ek Şekil 17. FRP, RAFT ve ATRP yöntemi ile üretilen PMEMA homopolimerlerinin GPC kromotogramları a) D1, b) D2, c) D11 ve d) D6.



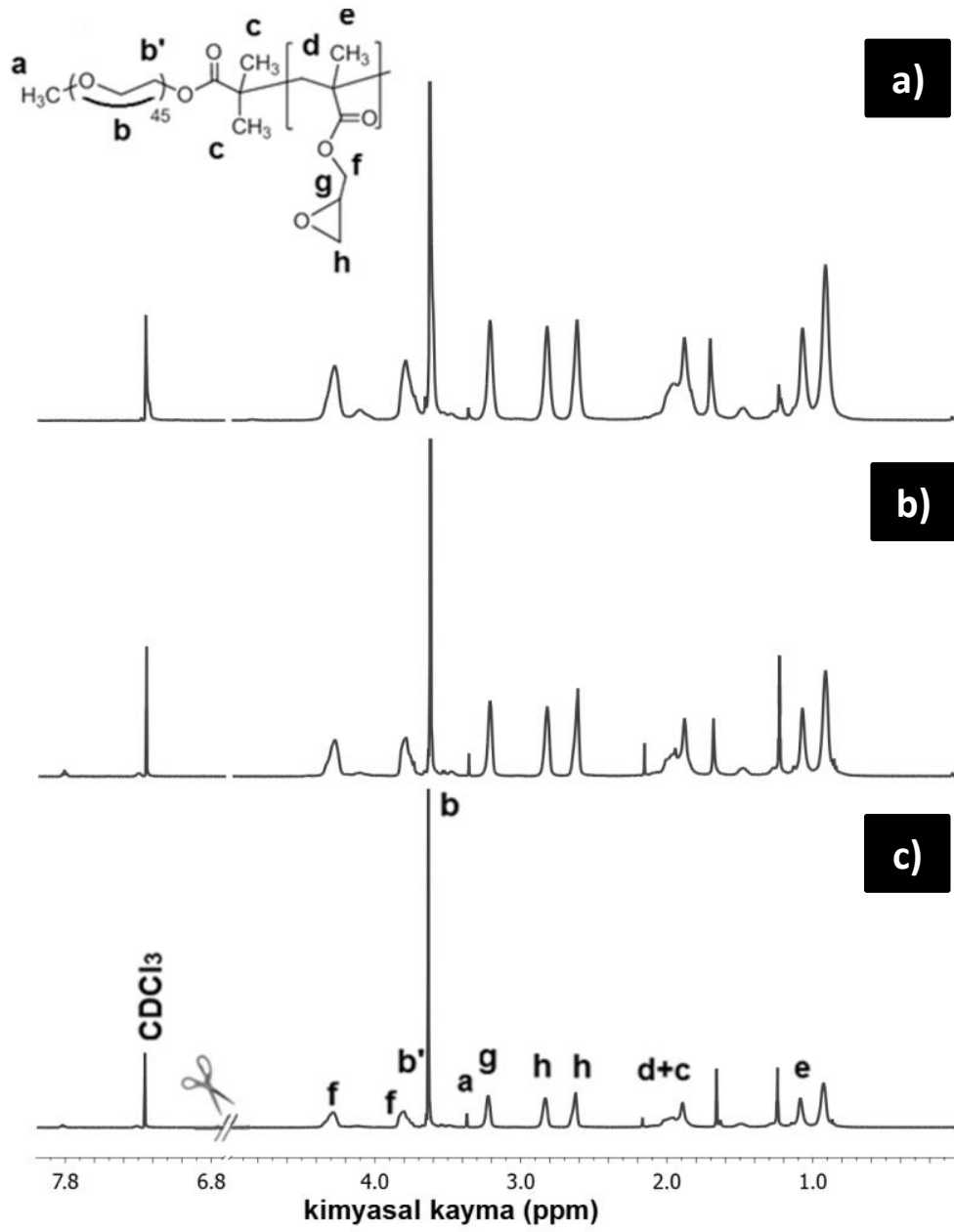
Ek Şekil 18. PDPA homopolimerinin (D20) ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



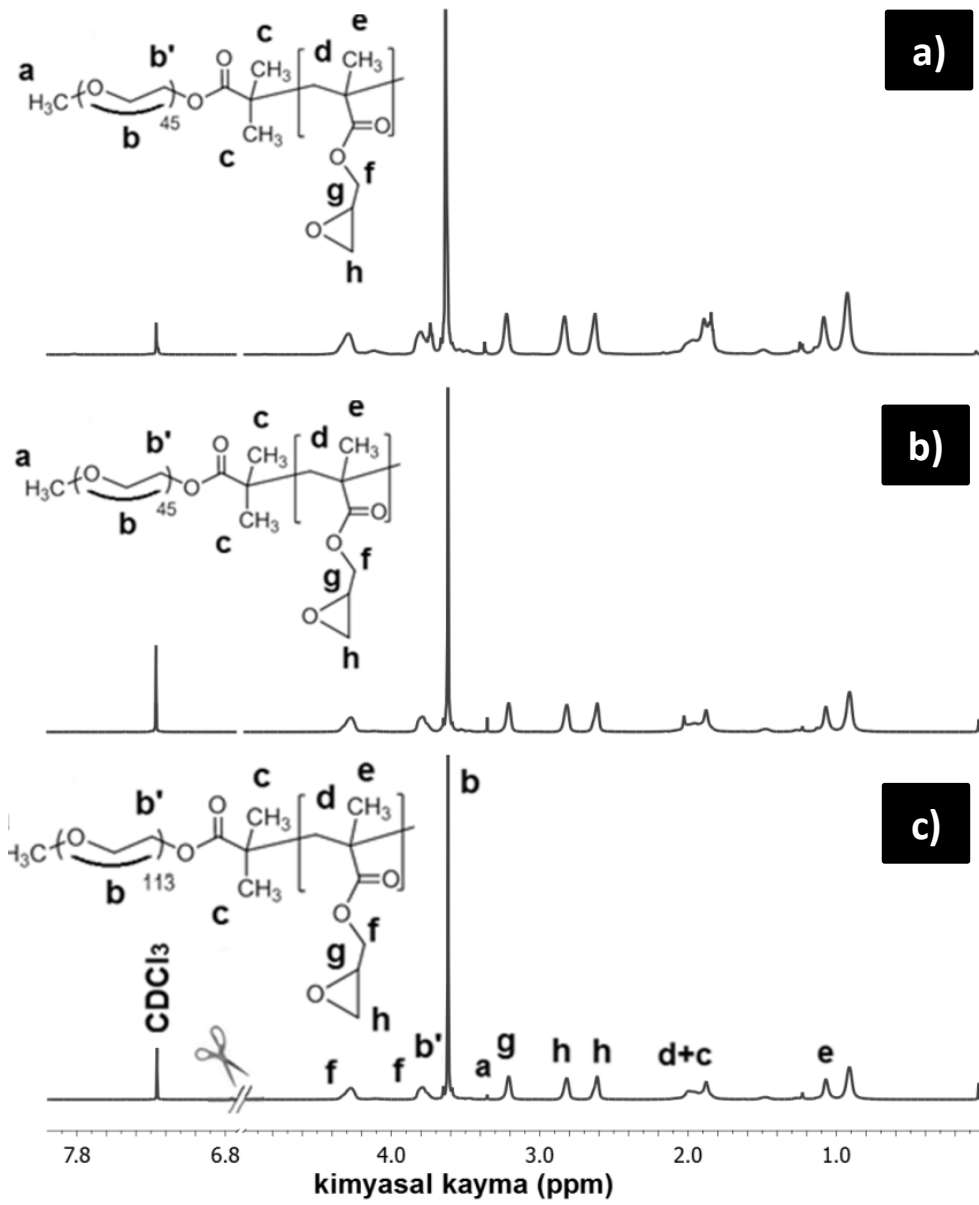
Ek Şekil 19. PMMA homopolimerinin (D18) ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



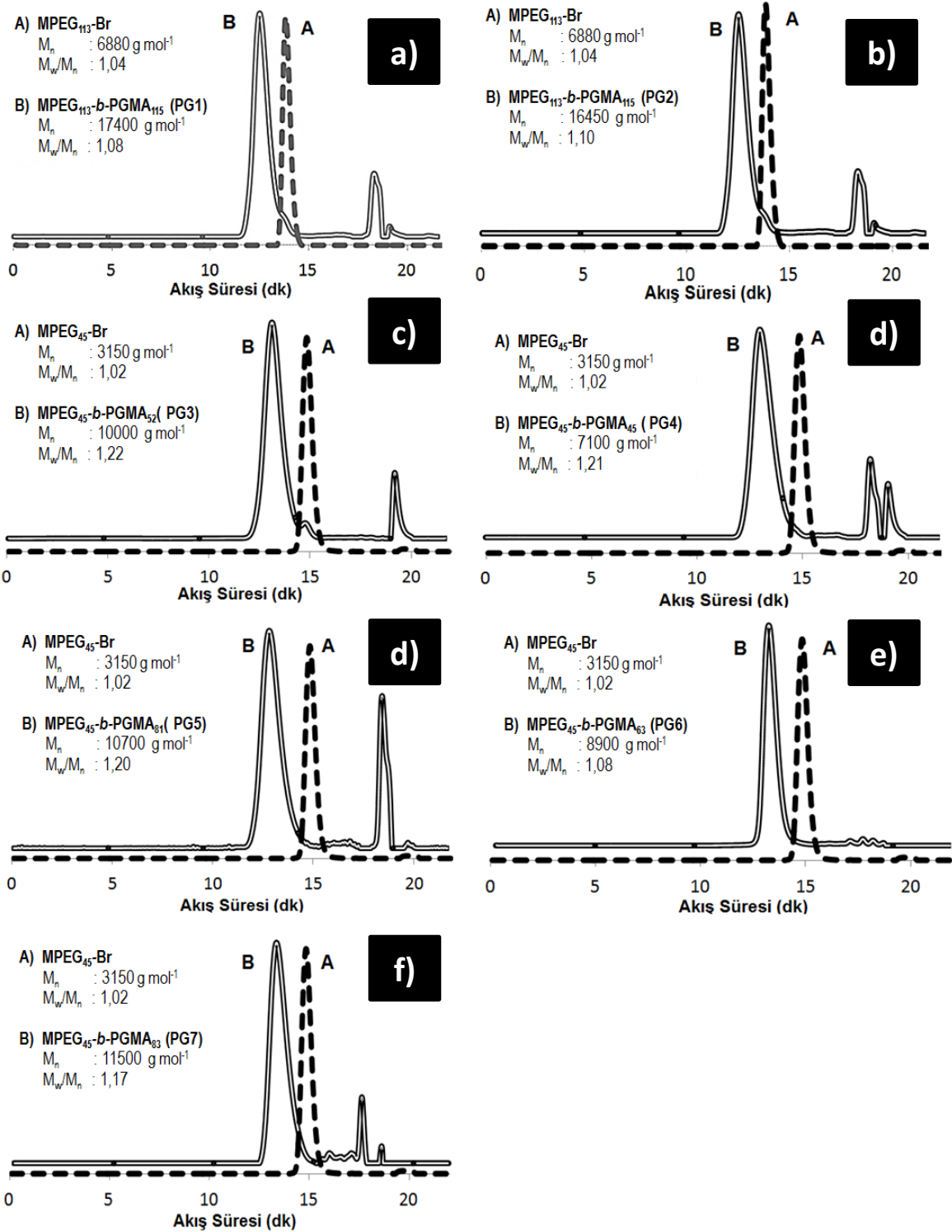
Ek Şekil 20. Farklı molekül ağırlıklı ve polimerleşme dereceli MPEG₄₅-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin GPC kromatogramları; a) MPEG₄₅-*b*-PMEMA₃₅ (PM1), b) MPEG₄₅-*b*-PMEMA₆₃ (PM2) ve c) MPEG₄₅-*b*-PMEMA₈₇ (PM3).



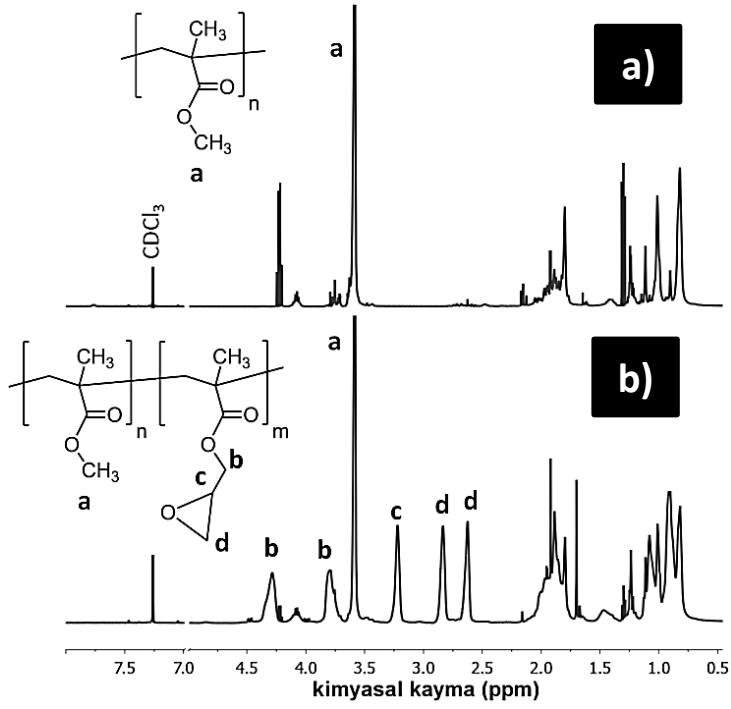
Ek Şekil 21. a) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PGMA}_{81}$ (PG5), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PGMA}_{83}$ (PG7) ve c) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PGMA}_{63}$ (PG6) kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



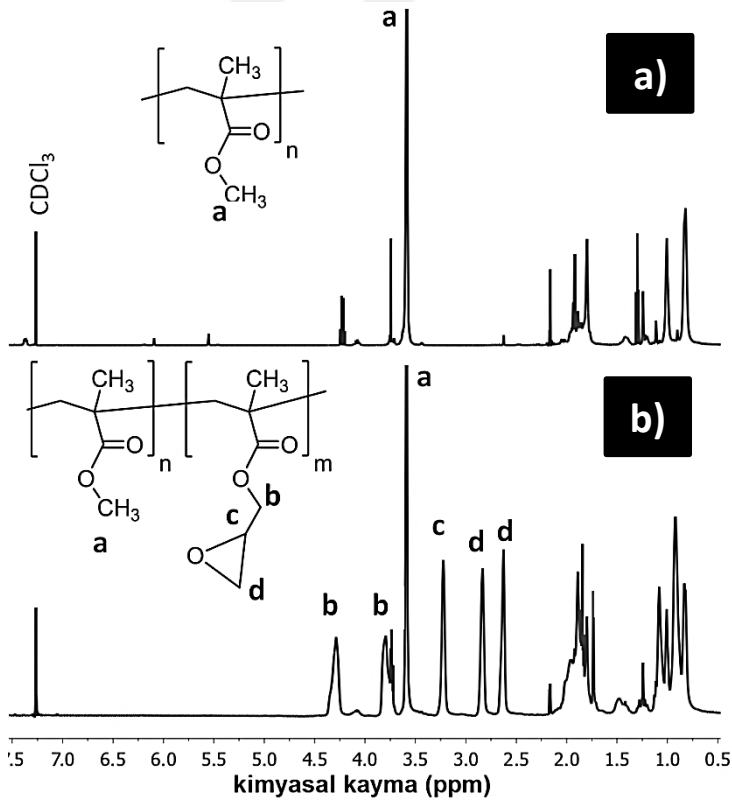
Ek Şekil 22. a) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PGMA}_{45}$ (PG4), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PGMA}_{52}$ (PG3) ve c) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PGMA}_{115}$ (PG1) kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



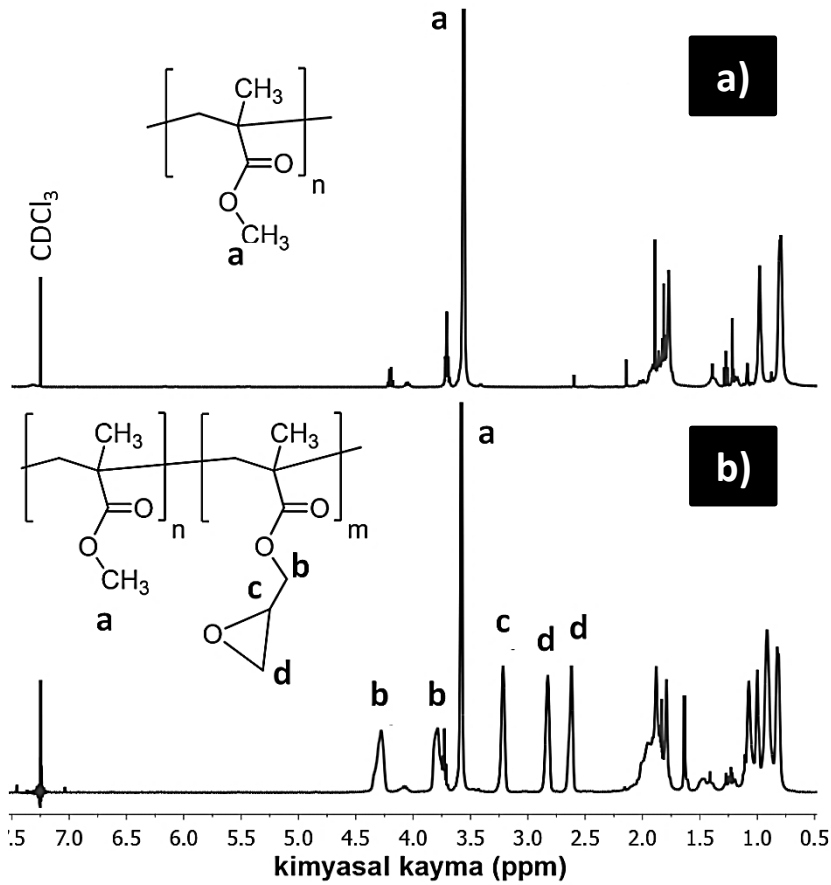
Ek Şekil 23. a) MPEG₁₁₃-b-PGMA₁₁₅ (PG1), b) MPEG₁₁₃-b-PGMA₁₁₀ (PG2), c) MPEG₄₅-b-PGMA₅₂ (PG3), d) MPEG₄₅-b-PGMA₄₅ (PG4), e) MPEG₄₅-b-PGMA₈₁ (PG5), e) MPEG₄₅-b-PGMA₆₃ (PG6) ve f) MPEG₄₅-b-PGMA₈₃ (PG7) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.



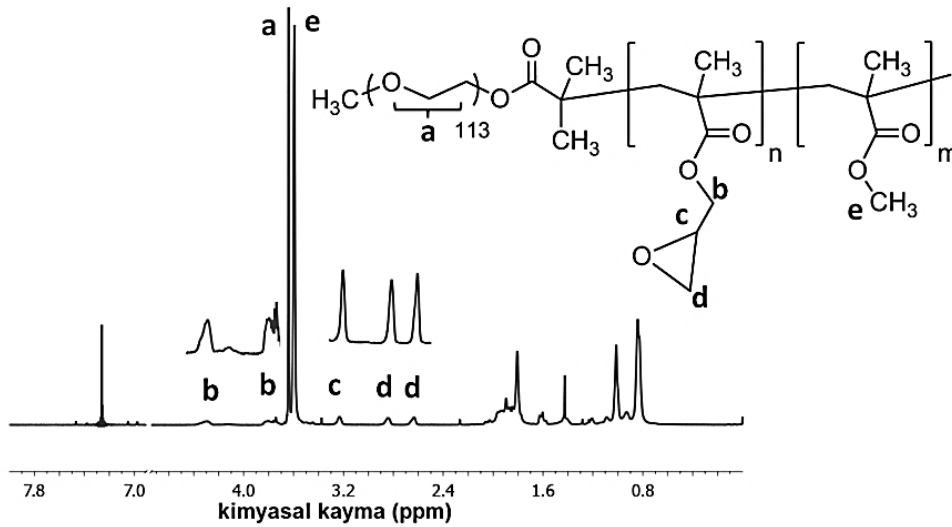
Ek Şekil 24. a) PMMA homopolimeri (MG1-Homo) ve b) PMMA_{0,46}-*b*-PGMA_{0,54} (MG1) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



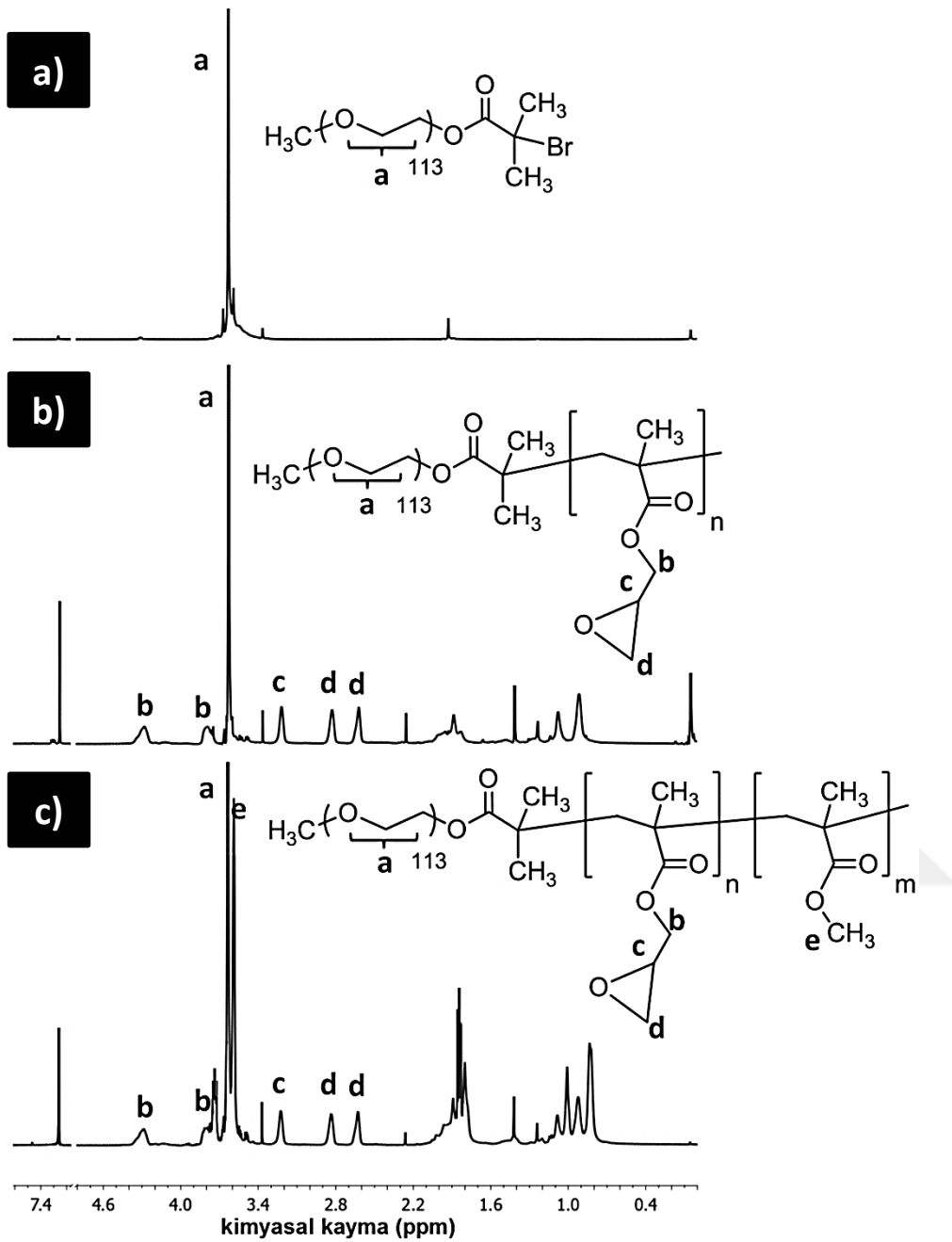
Ek Şekil 25. a) PMMA homopolimeri (MG2-Homo) ve b) PMMA_{0,40}-*b*-PGMA_{0,60} (MG2) diblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



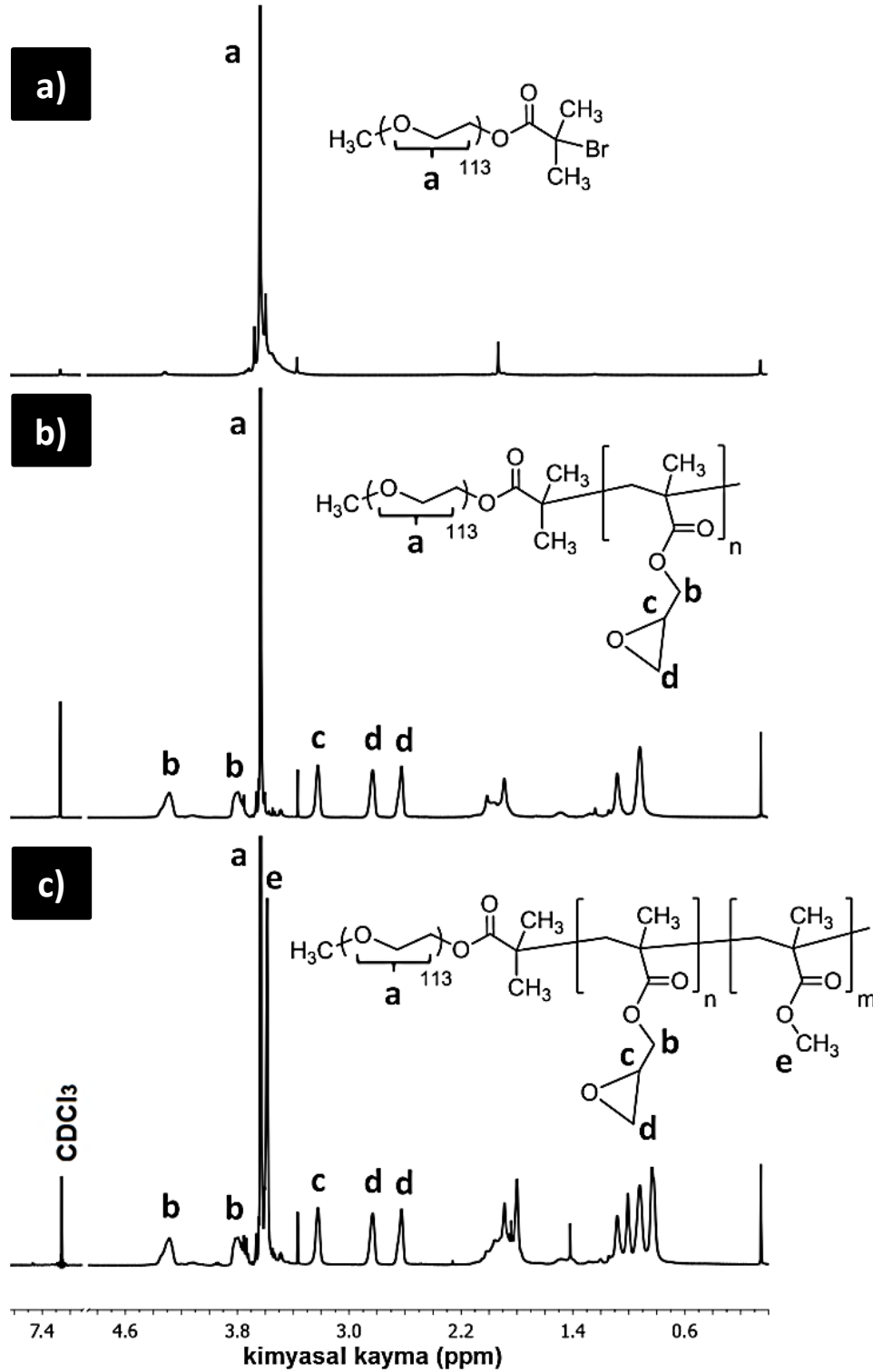
Ek Şekil 26. a) PMMA homopolimeri (MG3-Homo) ve b) PMMA_{0,47}-*b*-PGMA_{0,53} (MG3) diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



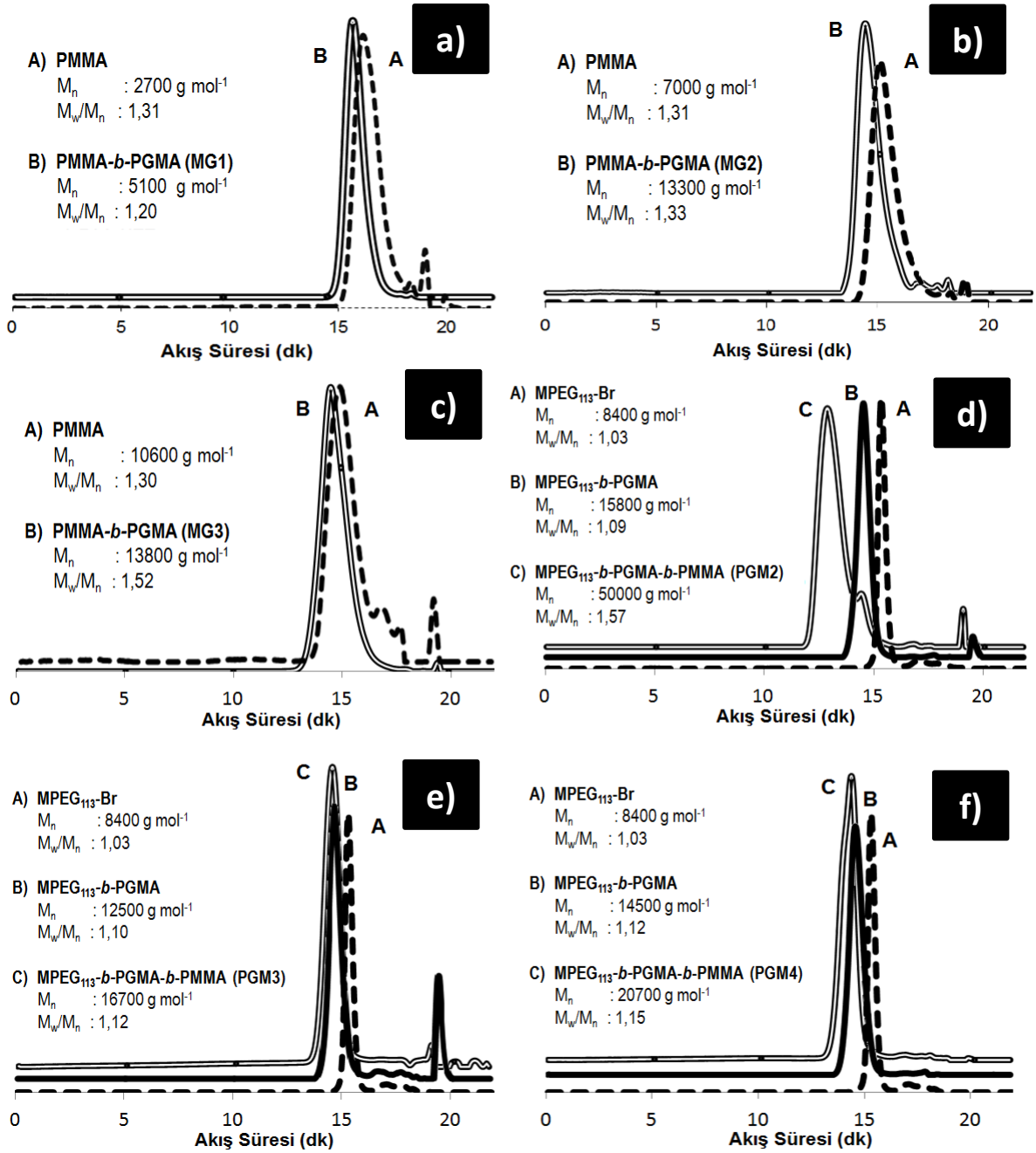
Ek Şekil 27. MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₃₅-*b*-PMMA₃₃₆ (PGM2) triblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



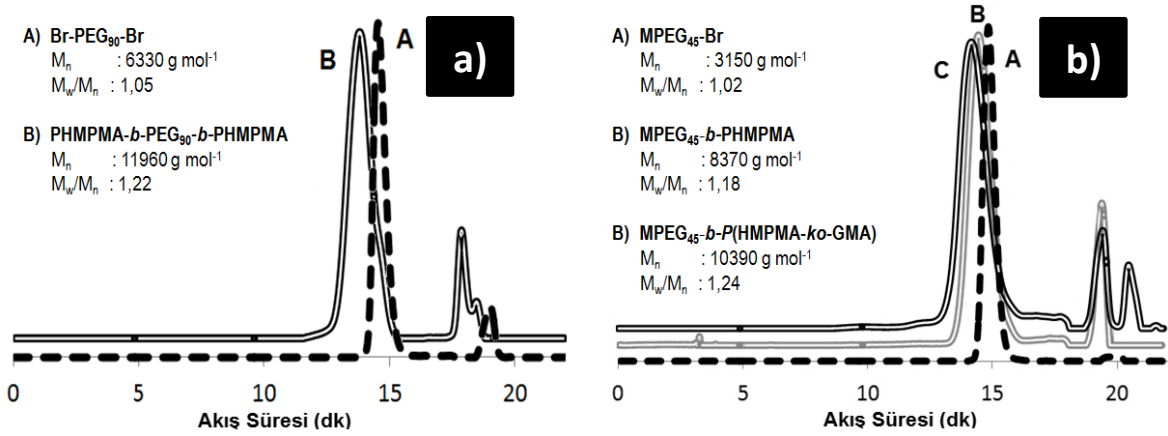
Ek Şekil 28. a) MPEG₁₁₃-Br makrobaşılatıcı ve b) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₂₂ (PGM3-Di) diblok kopolimeri ve c) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₂₂-*b*-PMMA₄₇ (PGM3) triblok kopolimerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



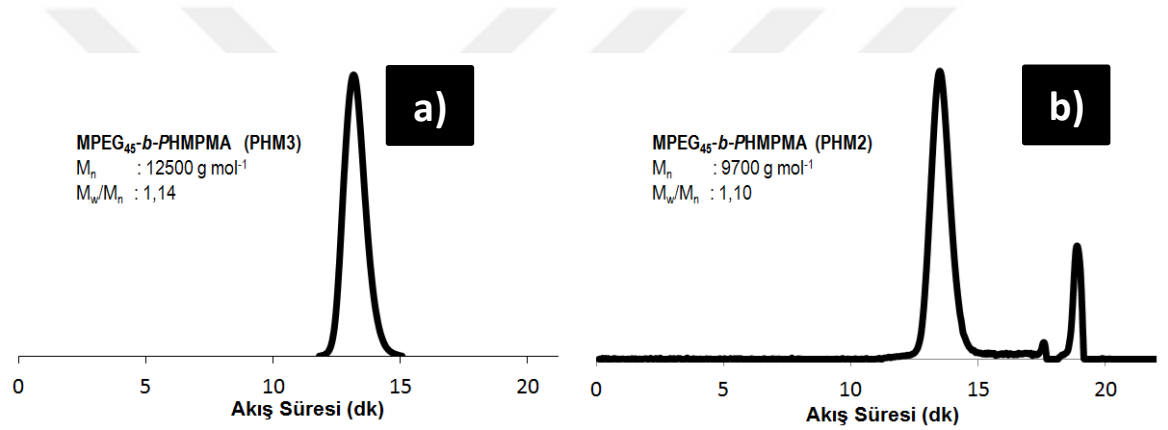
Ek Şekil 29. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-Br}$ makrobaşılatıcı, b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PGMA}_{43}$ (PGM4-Di) ve c) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PGMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4) triblok kopolimerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



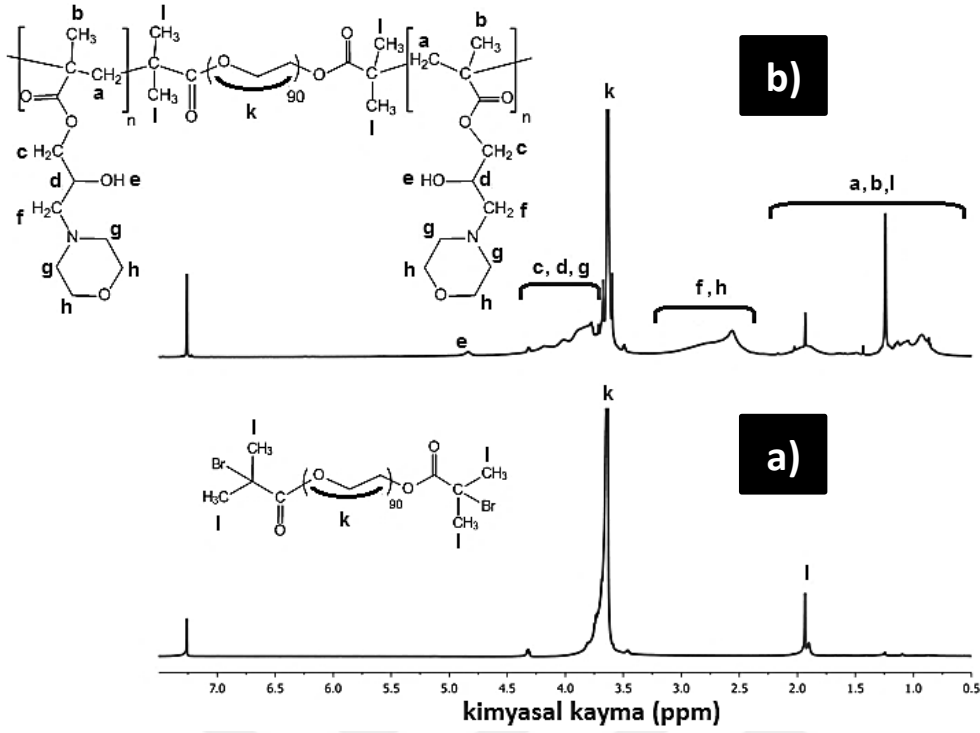
Ek Şekil 30. a) PMMA_{0,46}-*b*-PGMA_{0,54} (MG1), b) PMMA_{0,40}-*b*-PGMA_{0,60} (MG2), c) PMMA_{0,47}-*b*-PGMA_{0,53} (MG3), d) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₃₅-*b*-PMMA₃₃₆ (PGM2), e) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₂₂-*b*-PMMA₄₇ (PGM3) ve f) MPEG₁₁₃-*b*-PGMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4) diblok ve triblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.



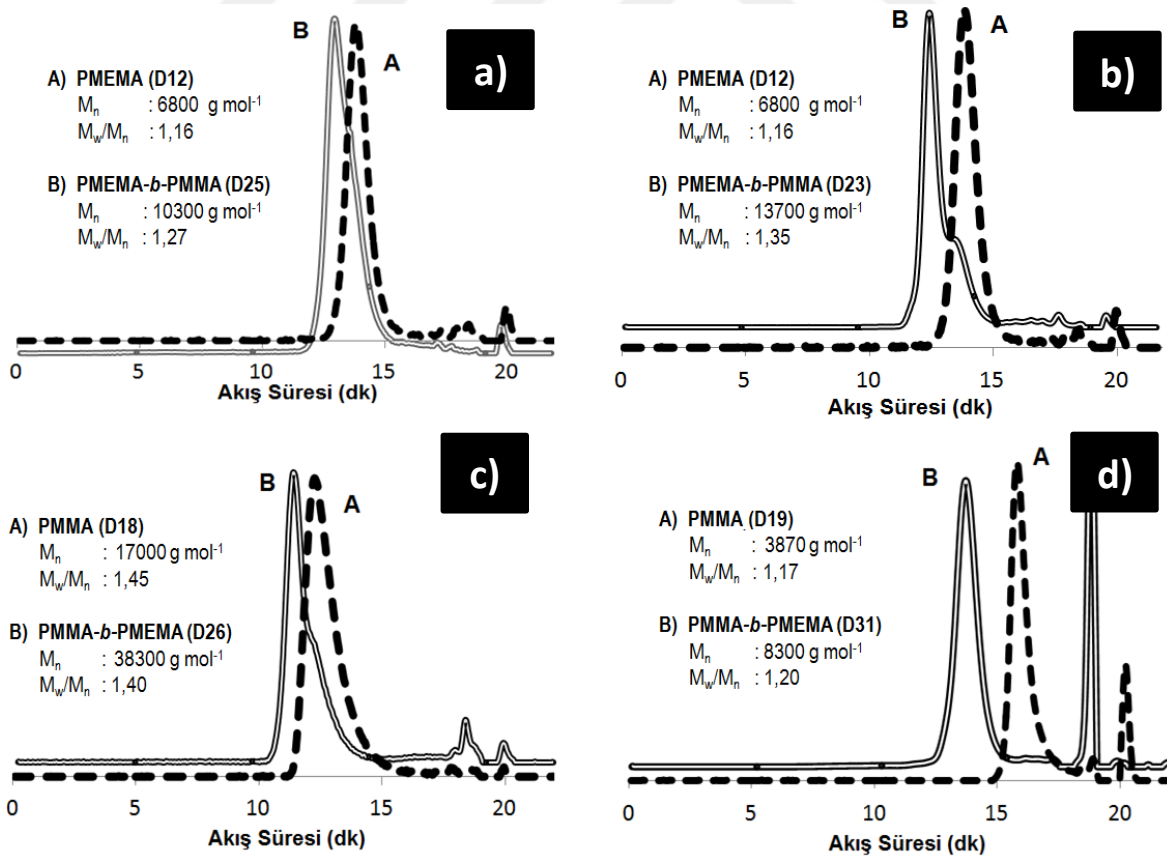
Ek Şekil 31. a) PHMPMA₁₀-*b*-PEG₉₀-*b*-PHMPMA₁₀ (PHM4) triblok kopolimerinin ve MPEG₄₅-*b*-(PGMA₈-*ko*-PHMPMA₂₆) (PG8-M%75) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.



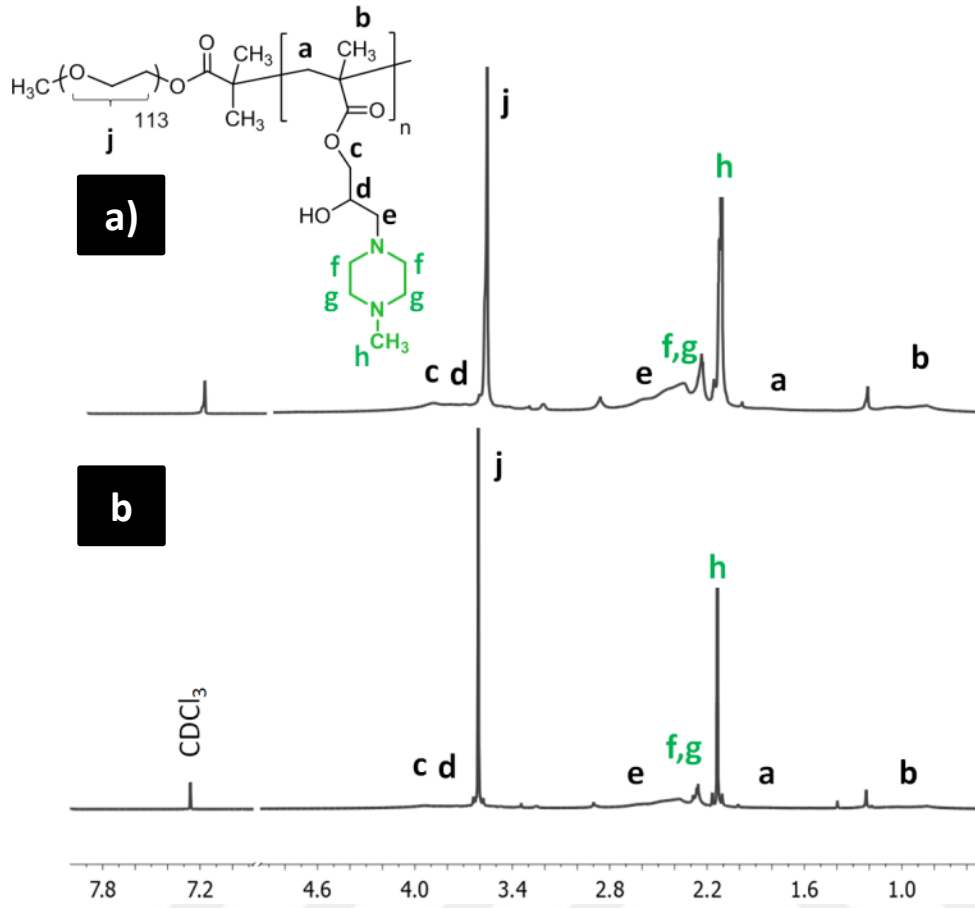
Ek Şekil 32. a) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₅₁ (PHM3) ve b) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₄₅ (PHM2) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramı.



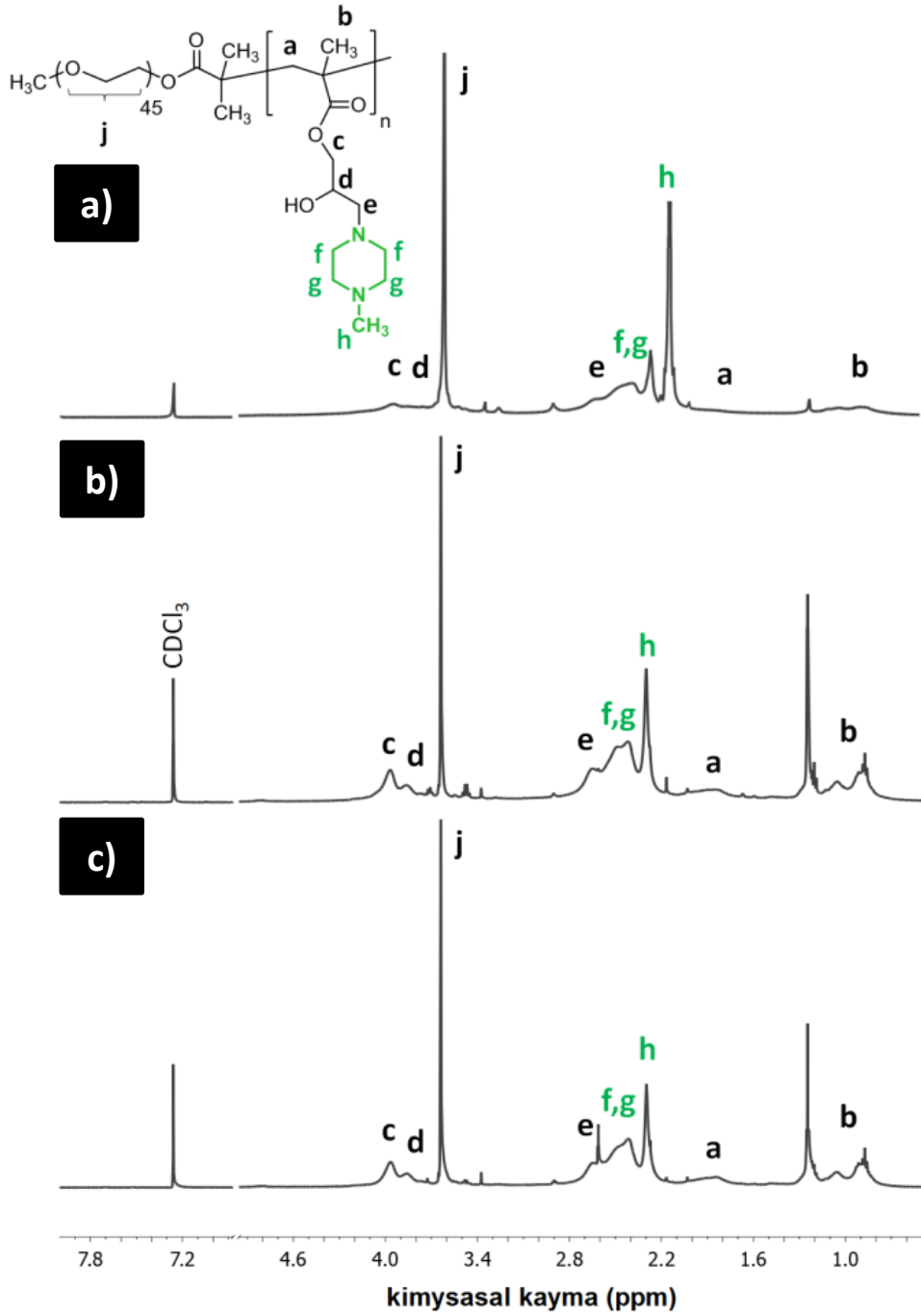
Ek Şekil 33. a) Br-PEG₉₀-Br (GK49) makrobaşılatıcısı ve b) PHMPMA₁₀-*b*-PEG₉₀-*b*-PHMPMA₁₀ (PHM4) triblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları (CDCl₃).



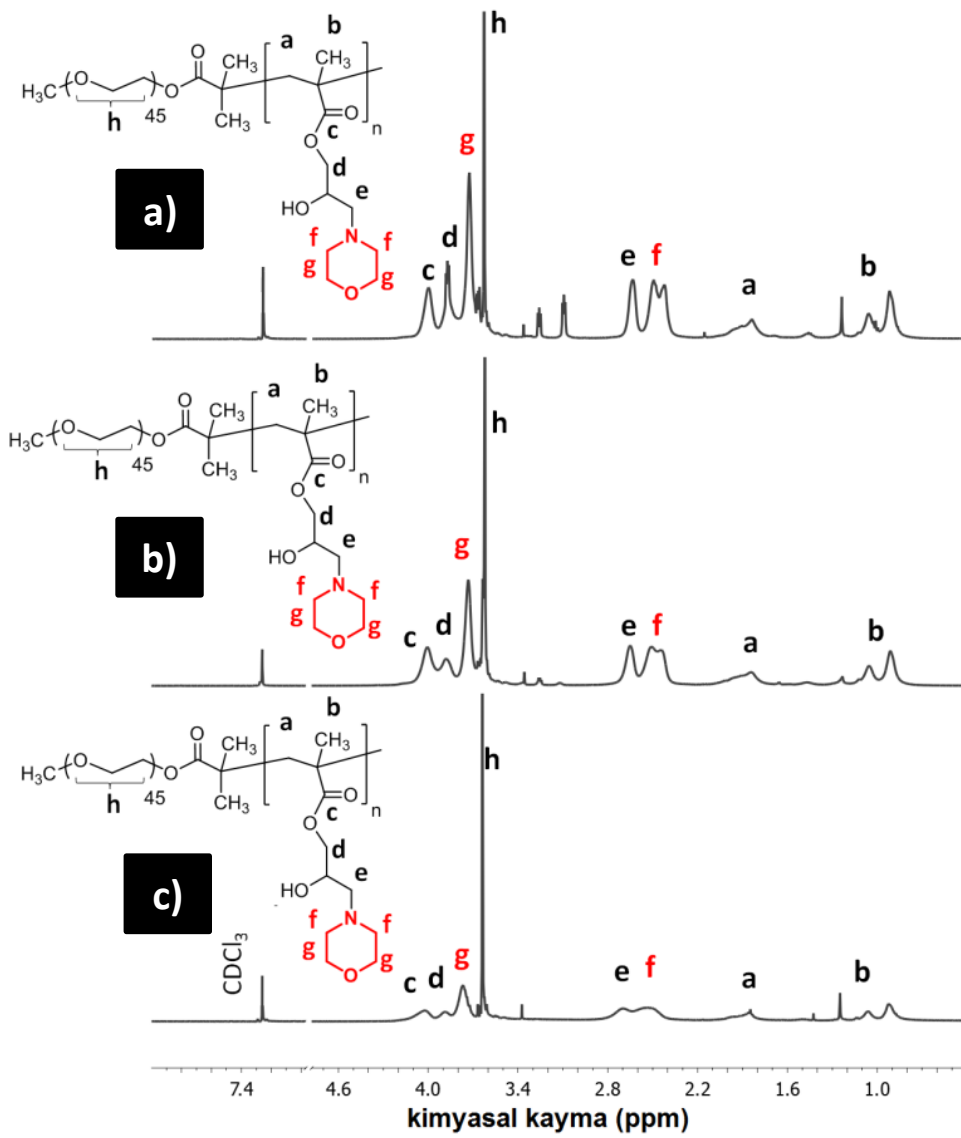
Ek Şekil 34. Farklı molekül ağırlıklı polimerleşme dereceli PMEMA-*b*-PMMA diblok kopolimerlerinin GPC kromatogramları; a) D25, b) D23, c) D26 ve d) D31.



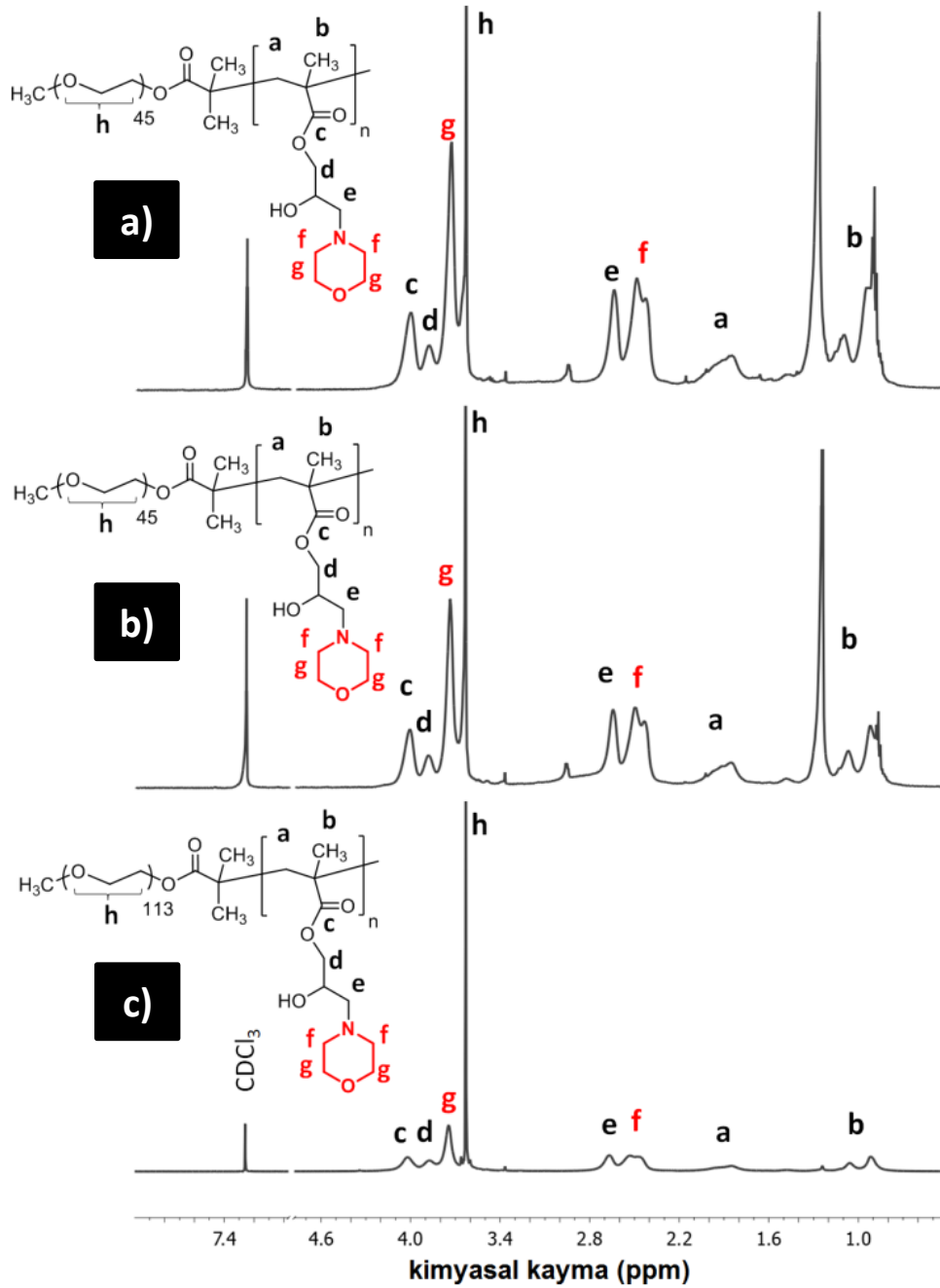
Ek Şekil 35. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{115}$ (PG1-P) ve b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{110}$ d (PG2-P) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



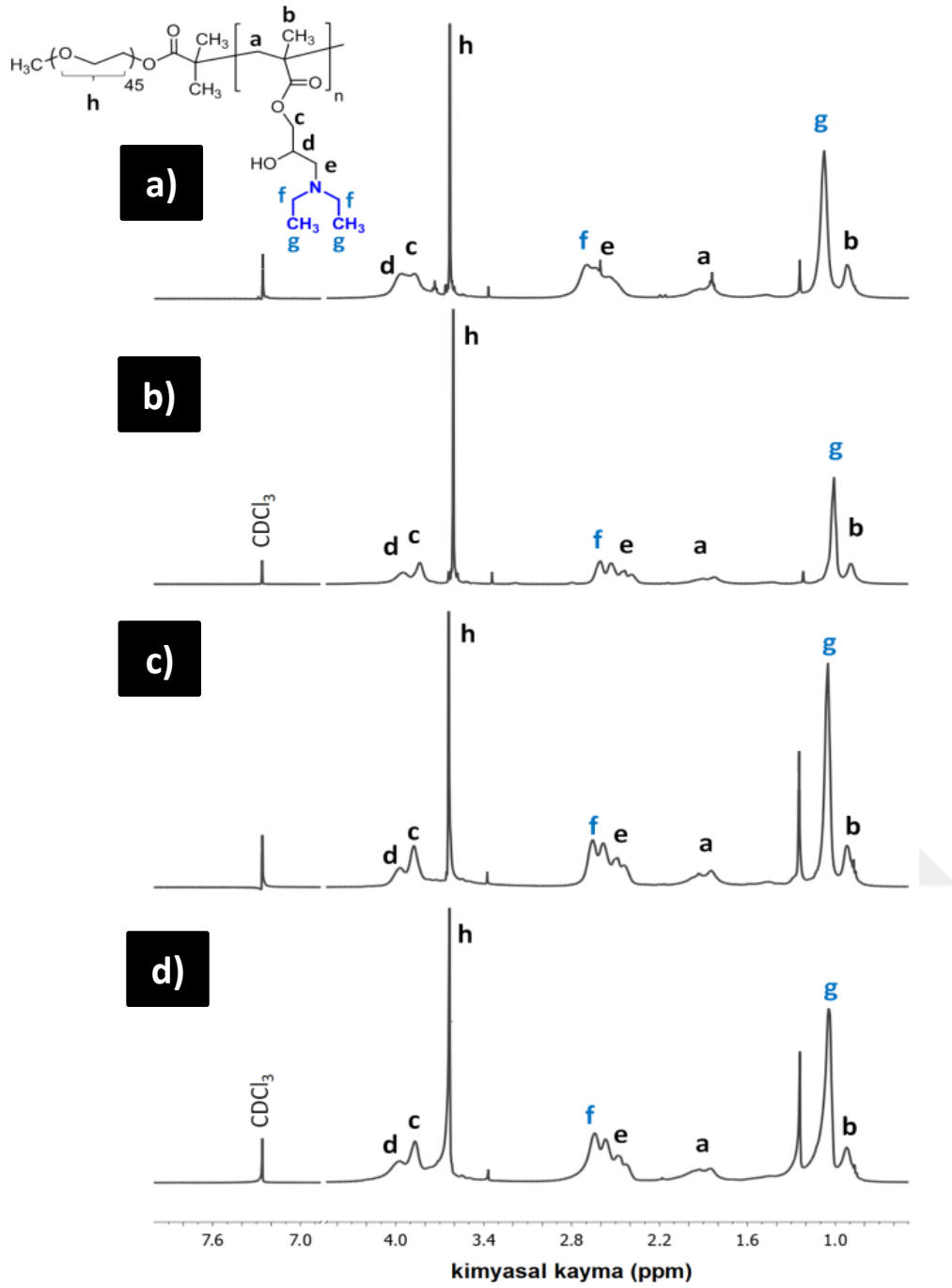
Ek Şekil 36. a) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{52}$ (PG3-P), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{83}$ (PG7-P) ve c) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{63}$ (PG6-P) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



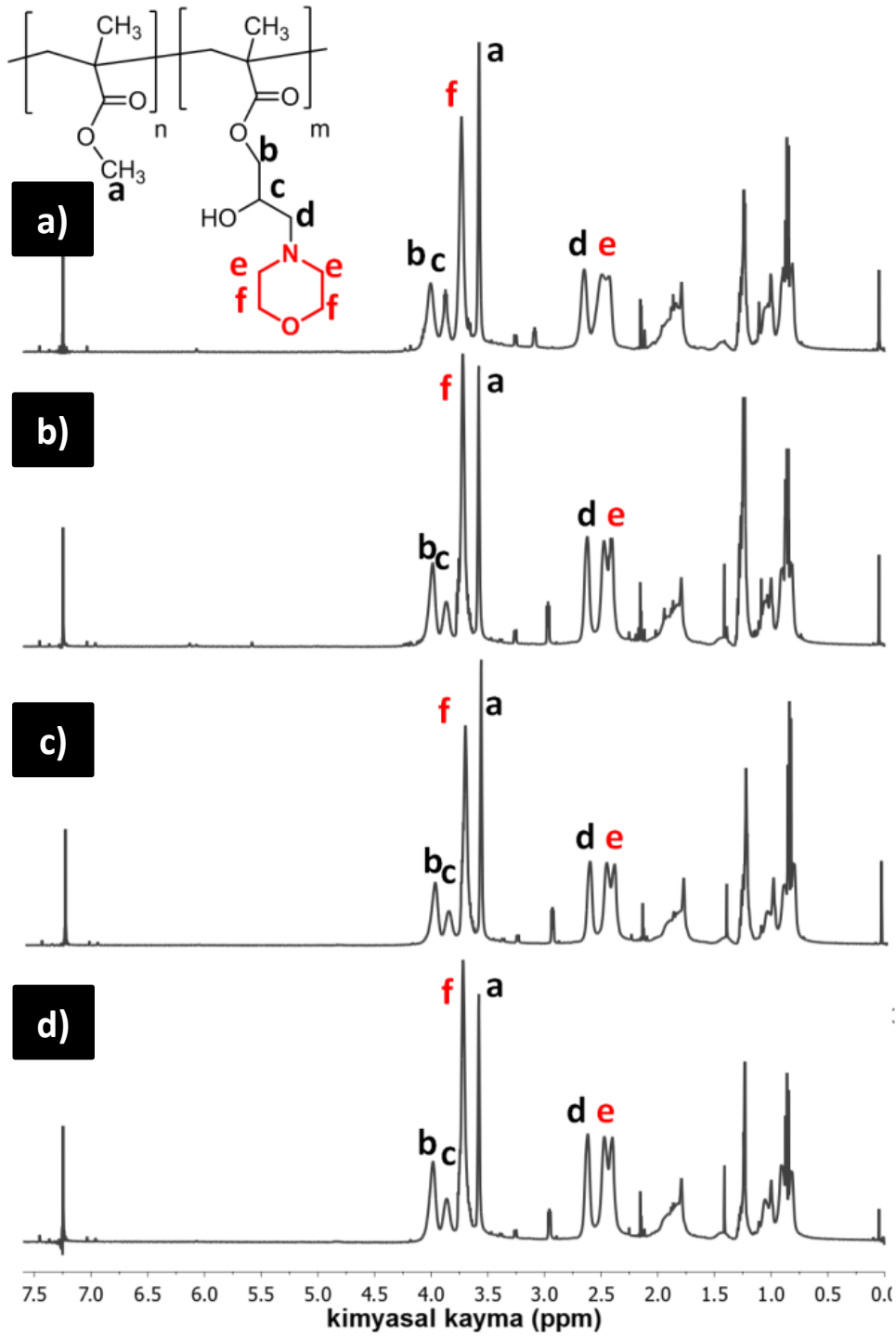
Ek Şekil 37. a) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{81}$ (PG5-M), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{52}$ (PG3-M) ve c) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{45}$ (PG4-M) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



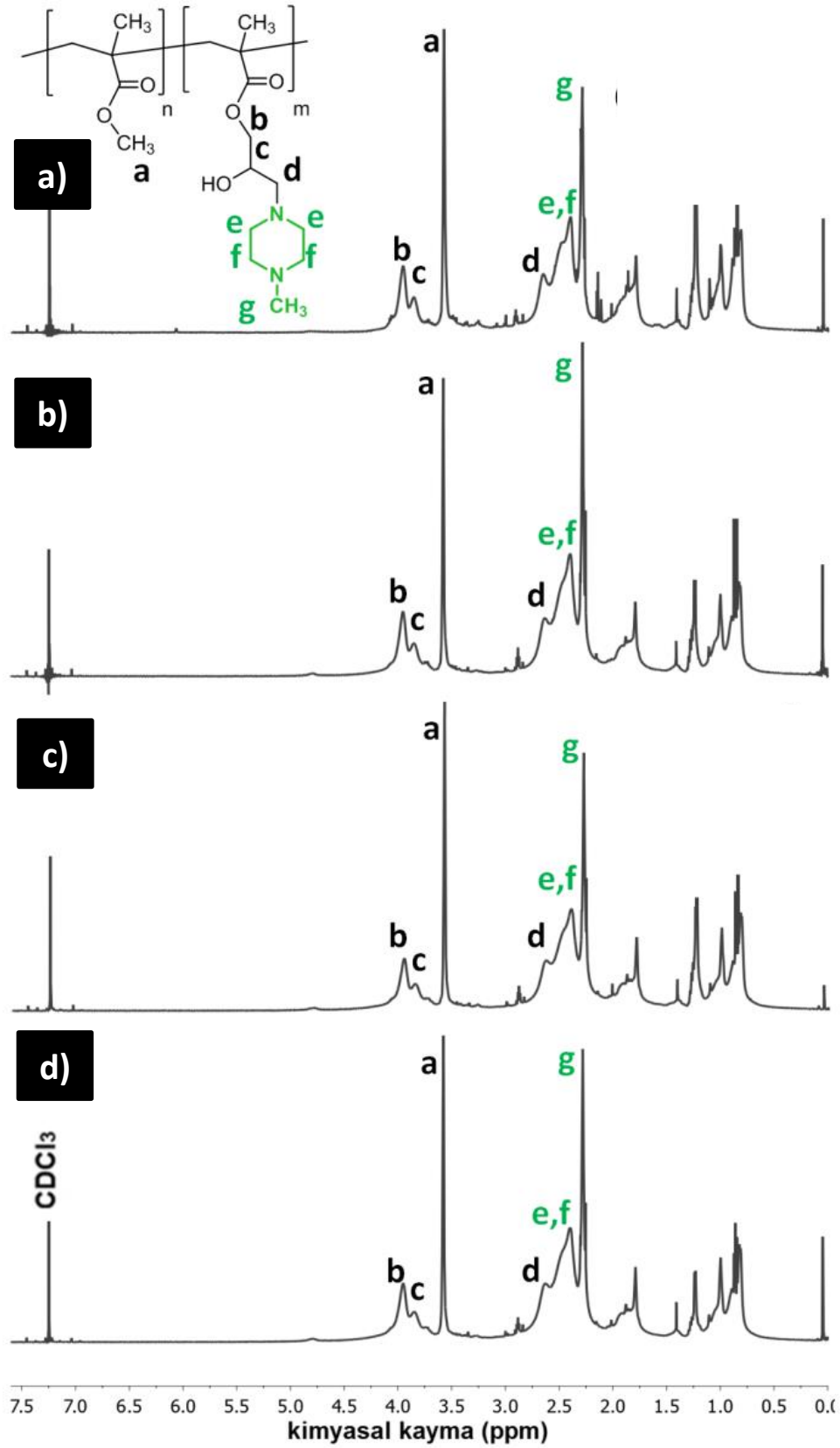
Ek Şekil 38. a) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₈₃ (PG7-M), b) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₆₃ (PG6-M) ve c) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₁₁₅ (PG1-M) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl₃).



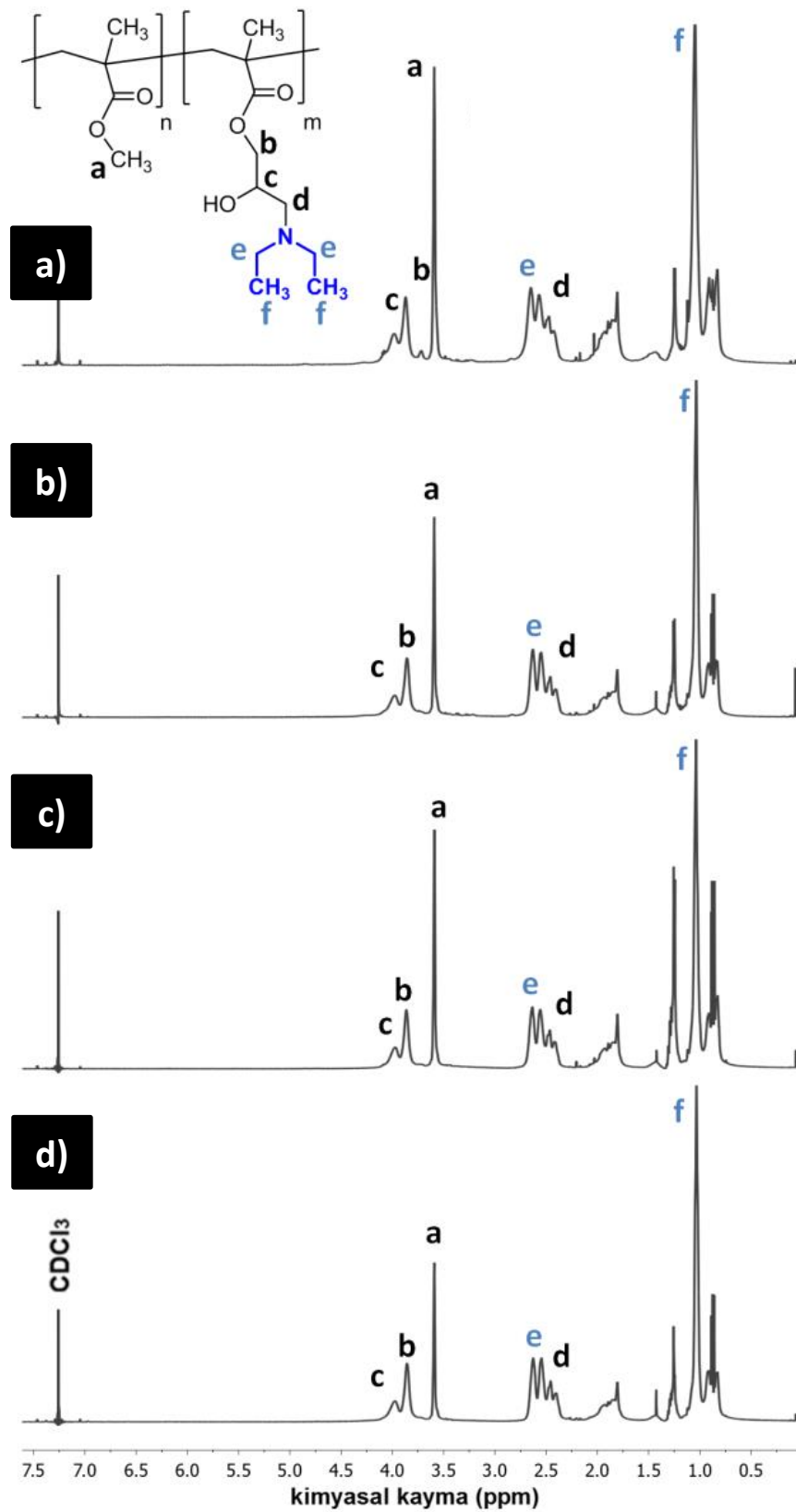
Ek Şekil 39. a) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{81}$ (PG5-D), b) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{45}$ (PG4-D), c) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{83}$ (PG7-D) ve d) $\text{MPEG}_{45}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{63}$ (PG6-D) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



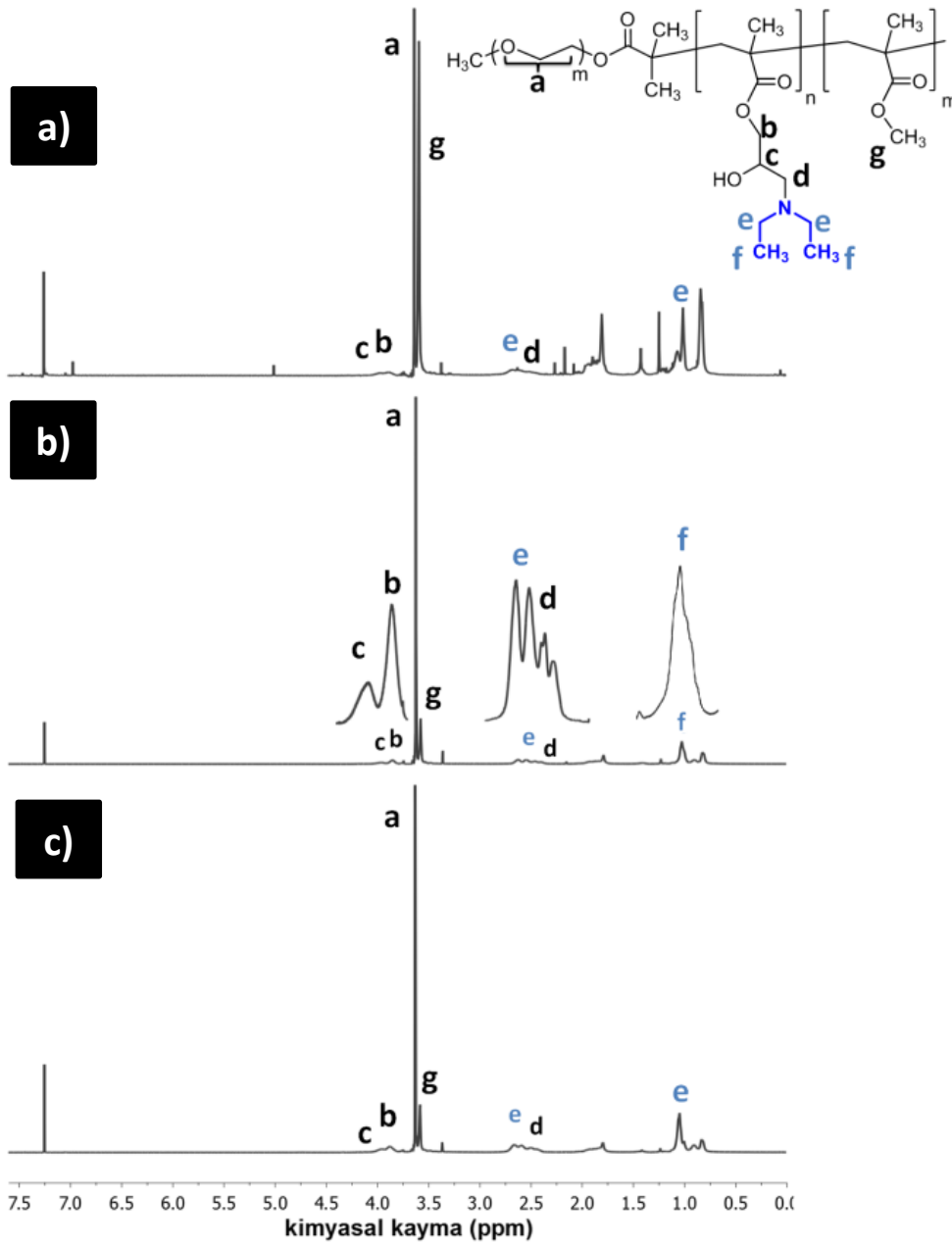
Ek Şekil 40. a) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,54}$ (MG1-M), b) $\text{PMMA}_{0,40}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,60}$ (MG2-M), c) $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,53}$ (MG3-M) ve d) $\text{PMMA}_{0,36}\text{-}b\text{-PHMPMA}_{0,64}$ (MG4-M) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



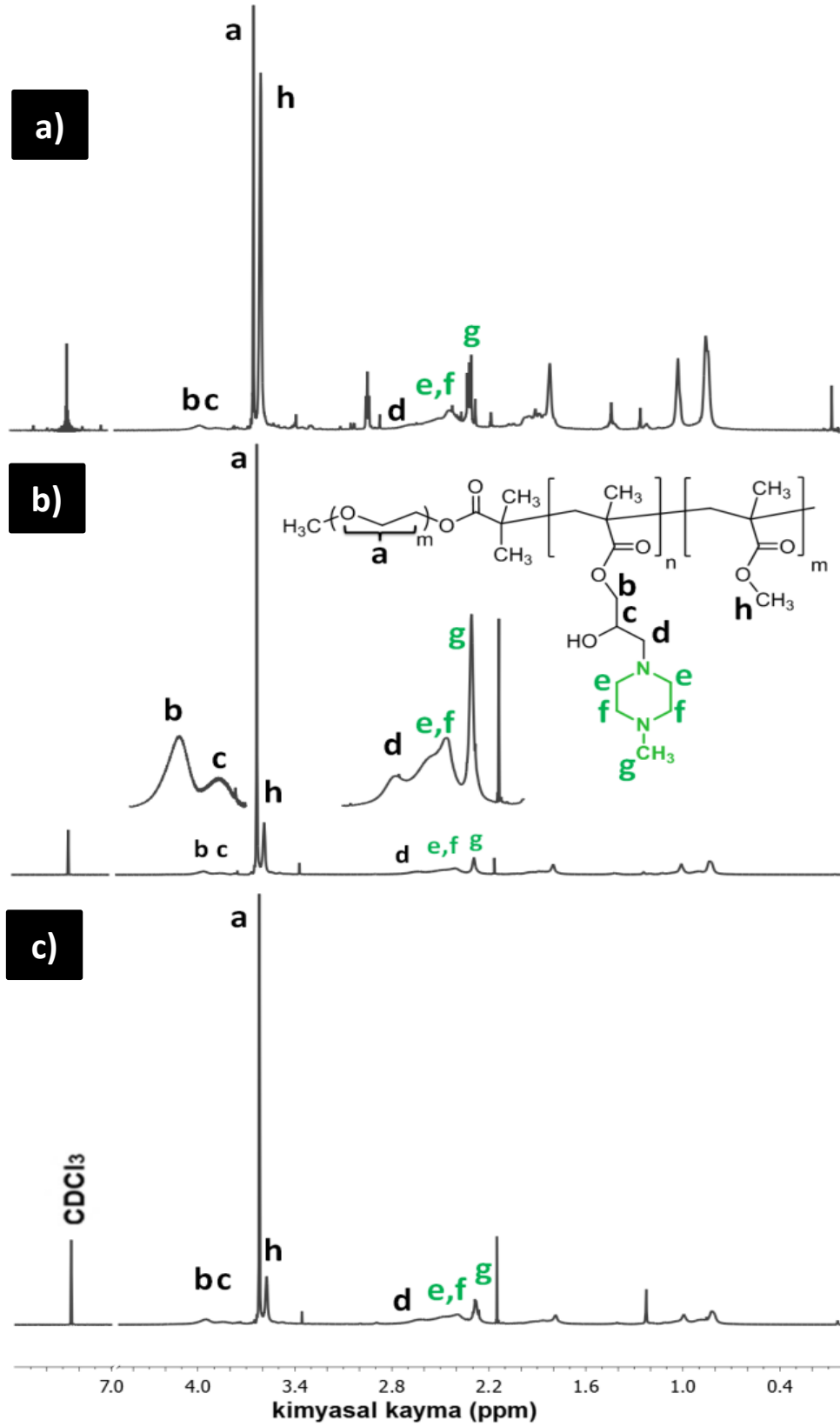
Ek Şekil 41. a) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,54}$ (MG1-P), b) $\text{PMMA}_{0,40}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,60}$ (MG2-P), c) $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,53}$ (MG3-P) ve d) $\text{PMMA}_{0,36}\text{-}b\text{-PHMPPMA}_{0,64}$ (MG4-P) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



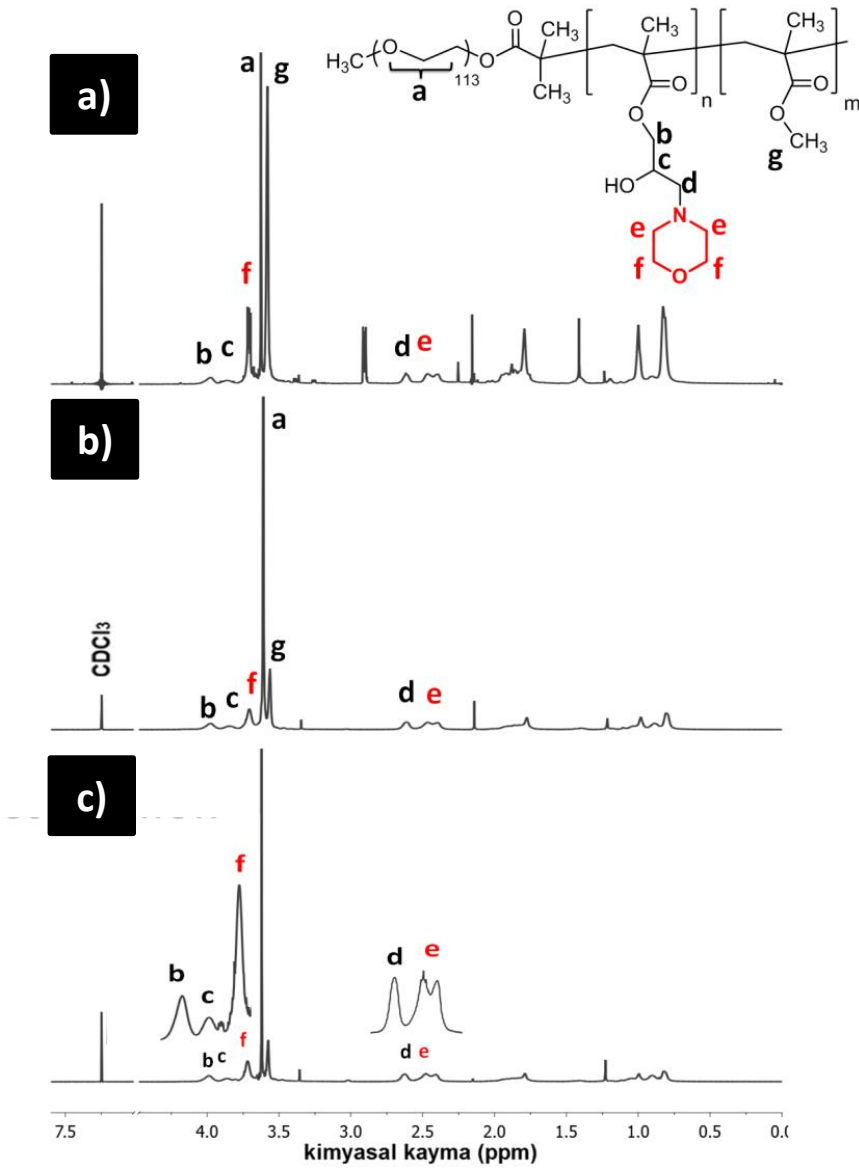
Ek Şekil 42. a) $\text{PMMA}_{0,46}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,54}$ (MG1-D), b) $\text{PMMA}_{0,40}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,60}$ (MG2-D), c) $\text{PMMA}_{0,47}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,53}$ (MG3-D) ve d) $\text{PMMA}_{0,36}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{0,64}$ (MG4-D) diblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



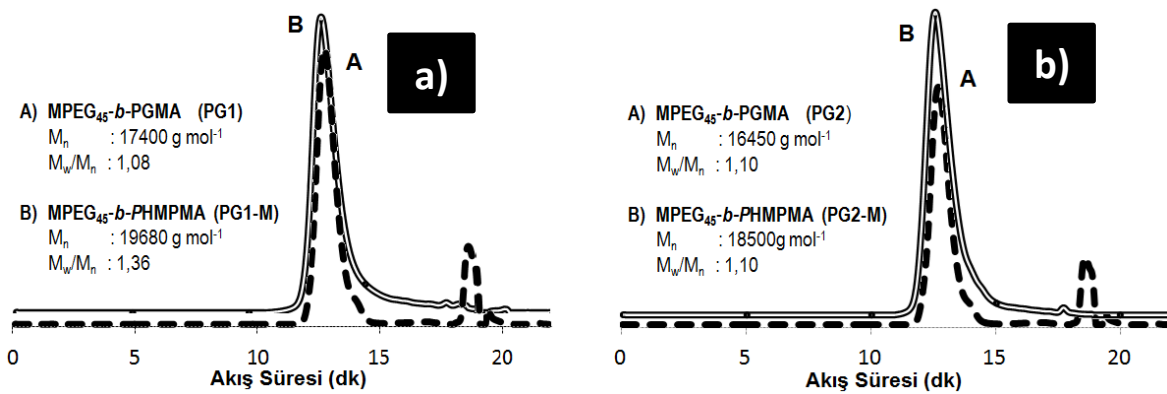
Ek Şekil 43. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{35}\text{-}b\text{-PMMA}_{336}$ (PGM2-D), b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{22}\text{-}b\text{-PMMA}_{47}$ (PGM3-D) ve c) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PDEAHPMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4-D) triblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



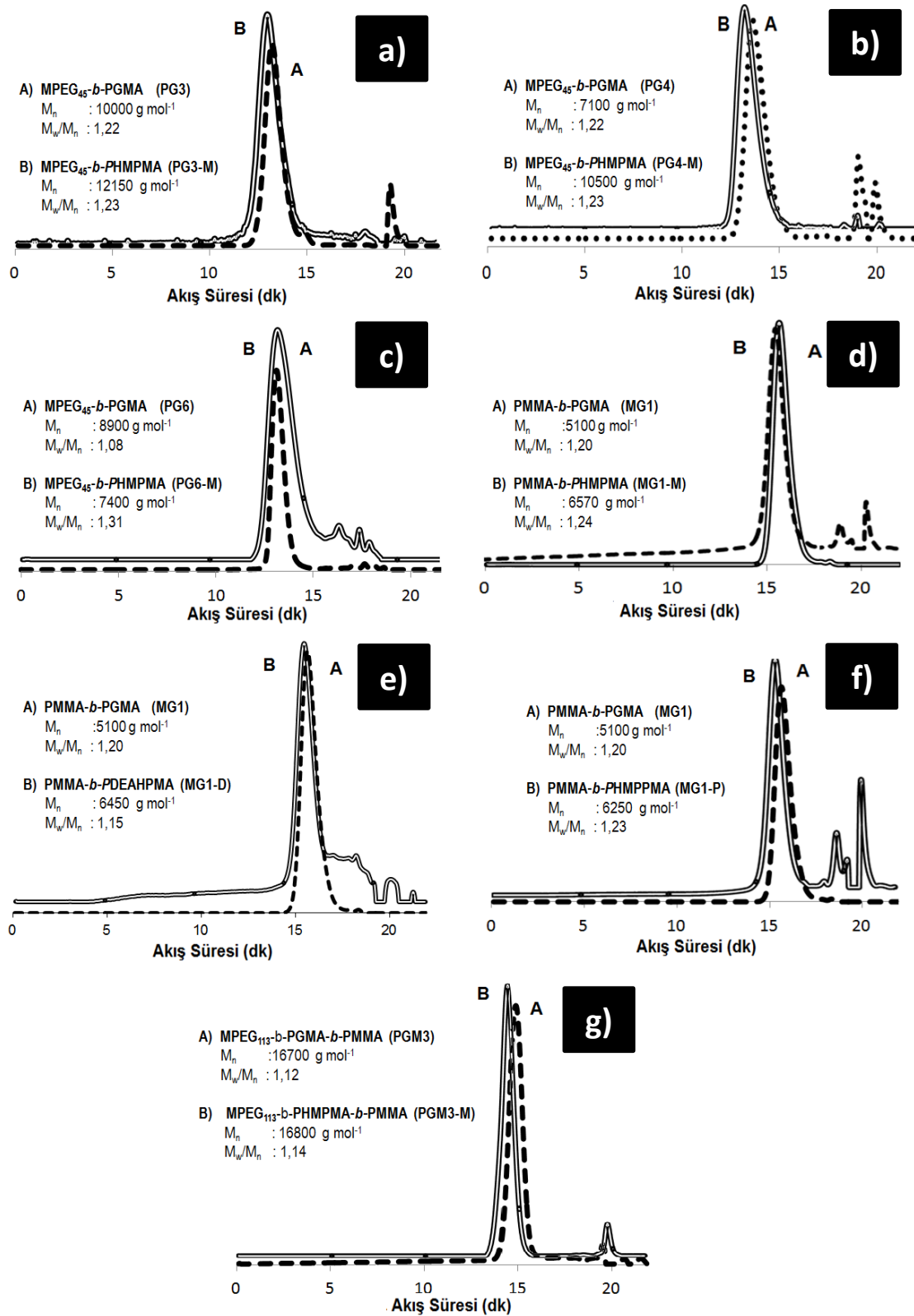
Ek Şekil 44. a) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₃₅-*b*-PMMA₃₃₆ (PGM2-P), b) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₂₂-*b*-PMMA₄₇ (PGM3-P) ve c) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPPMA₄₃-*b*-PMMA₅₃ (PGM4-P) triblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



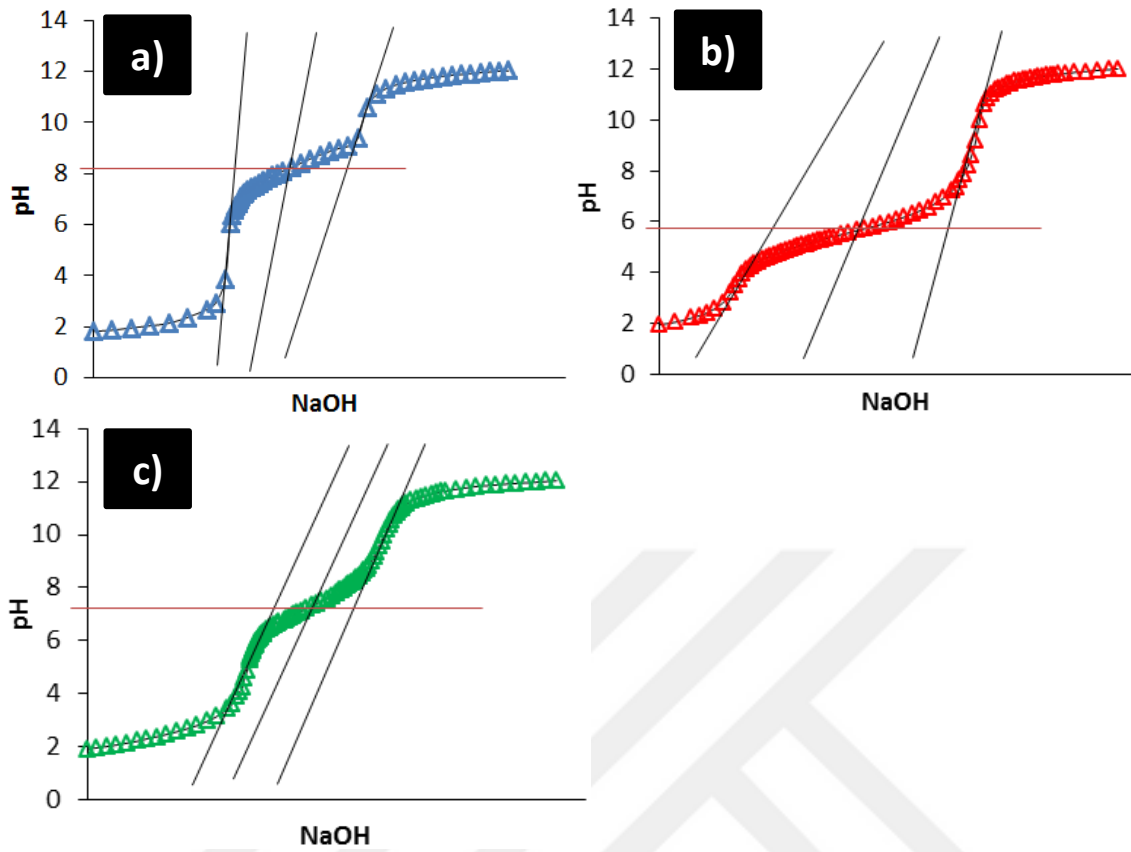
Ek Şekil 45. a) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{35}\text{-}b\text{-PMMA}_{336}$ (PGM2-M) b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{22}\text{-}b\text{-PMMA}_{47}$ (PGM3-M) ve c) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{43}\text{-}b\text{-PMMA}_{53}$ (PGM4-M) triblok kopolimerlerinin ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).



Ek Şekil 46. $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{115}$ (PG1-M) ve b) $\text{MPEG}_{113}\text{-}b\text{-PHPMPMA}_{110}$ (PG2-M) diblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.



Ek Şekil 47. a) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₅₂ (PG3-M), b) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₄₅ (PG4-M), c) MPEG₄₅-*b*-PHMPMA₆₃ (PG6-M), d) PMMA_{0,46}-*b*-PHMPMA_{0,54} (MG1-M), e) PMMA_{0,46}-*b*-PDEAHPMA_{0,54} (MG1-D), f) PMMA_{0,46}-*b*-PHMPMA_{0,54} (MG1-P) ve g) MPEG₁₁₃-*b*-PHMPMA₂₂-*b*-PMMA₄₇ (PGM3-M) diblok ve triblok kopolimerlerinin GPC kromotogramları.



Ek Şekil 48. a) PDEAHPMA (G5-D) ($pK_a=8,2$), b) PHMPMA (G5-M) ($pK_a=5,8$) ve c) PHMPPMA (G5-P) ($pK_{a2}=7,3$) homopolimerinin ($10,0 \text{ g L}^{-1}$, sulu çözeltisi) $0,05 \text{ M NaOH}$ ile titrasyonu ile elde edilen nötralizasyon grafikleri.

Ek Açıklamalar-B: Kullanılan kimyasallar

Bileşik	Safılık (%)	Molekül ağırlığı	Yoğunluk (g/mL)	Marka	Ürün kodu
(2-dietilamino) etil metakrilat (DEA)	99	185,26	0,922	Aldrich	408980
(2-diizopropilamino) etil metakrilat (DPA)	97	213,32	0,900	Polisciencs	24263
1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilen tetraamin	97	230,39	-	Aldrich	366404
1,2-bis(2-iyodoetoksi)etan (BIEE)	96	369,97	2,028	Aldrich	333433
1-amino-4-metilpiperazin	97	115,18	0,957	Aldrich	255688
1-bromheksan		165,07	1,18	Merck	801603
1-iyodopentan	98	198,05	1,517	Aldrich	241946
1-iyodopropan	99	169,99	1,743	Aldrich	171883
1-iyodobütan	99	184,02	1,617	Aldrich	167304
1-metilpiperazin	99	100,16	0,903	Aldrich	130001
2-(4-morfolin)etilamin	98	130,19	0,999	Alfa aesar	B21365
2,2'bipiridil (Bpy)				Alfaesar	30569
2,2'-azobis(2-metilpropionitril) (AIBN)	98	164,21	-	Aldrich	441090
2-aminoethanol	≥99,5	61,08	1,012	Aldrich	411000
Etilendiamin (EDA)	≥99,5	60,10	0,899	Aldrich	391085
2-aminoeantiyol (AET)	95	77,14	-	ABRC	AB144106
2-bromo-2-metil proponil bromür	98	229,9	1,86	Across	403091000
2-bromoetanol	95	124,96	1,763	Aldrich	B65586
2-kloroetanol	98	80,51	1,201	Aldrich	185744
2-siyano-2-propil benzoditiyonat	>97	221,34	-	Aldrich	722987
3-bromo-1-propanol	97	138,99	1,537	Aldrich	167169
3-kloro-1-propanol	98	94,54	1,131	Aldrich	C46403
3-morfolinopropilamin	100	144,21	0,987	Aldrich	A9028
4-(2-hidroksietil)morfolin	99	131,17	1,083	Aldrich	H28203
4-metoksifenol	≥98,0	124,14	-	SIAL	54050
4-siyano-4-dodesil sülfonil tiyokarbonil sülfonil pentanoik asit	97	403,67	-	Aldrich	723274
Amonyum persulfate	98	228,20	-	SIAL	248614
Aseton	99	46,07		SIAL	24201
Benzil klorür	≥ 99,0	126,58	1,10	Merck	801809
CuBr	≥99,99	143,45g	-	Aldrich	254185
CuCl	≥99,99	99,00		Aldrich	437867
D ₂ O	-	-	-	Merck	1,13366
Dietilamin	99	73,14	0,7048	SIAL	0,707
Dietileter	≥99,5	86,18	0,706	SIAL	24004
Diklorometan	≥99,5	84,93	1,322	VWR	23366,327
Divinil sülfon (DVS)	97	118,15	1,177	Aldrich	V3700
DMSO-d ₆	-	-	-	Merck	1,03587
Etil α-bromoisobütirat (EBİB)	98	195,05	1,329	Aldrich	1098947
Glisidil metakrilat (GMA)	≥97	142,15	1,042	Aldrich	779342
HAuCl ₄ 3H ₂ O		393,83		ABCR	AC411070050

Kullanılan kimyasallar (devam)

Bileşik	Saflık (%)	Mol ağırlığı	Yoğunluk g/mL	Marka	Ürün kodu
Hekzakloro platinik(IV)asit heksahidrat ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)		517,94		Merck	807340
Hidrokinon	≥99	110,11	-	SİAL	H9003
İyodoetan	99	155,97	1,940	SİAL	I7780
İyodometan	99	141,94	2,28	SİAL	I8507
Kloroform	≥99	119,38	1,48	SİAL	372978
Magnezyum süfat (susuz)	97	120,37	-	Acros	-
metakriloil klorür	97	104,53	1,07	Aldrich	523216
Metanol (MeOH)	≥99,7	32,04	0,791	Aldrich	24229
Metil metakrilat (MAA)	≥ 99	100,12	0,94	Merck	8,00590
Morfolin	≥ 99,0	87,12	1,00	Merck	806127
<i>N,N</i> -dimetil formamit (DMF)	≥99,5	73,09	0,94	Merck	1030342500
<i>n</i> -hekzan	≥95	86,18	0,659	VWR	24577,323
<i>n</i> -heptan	≥99,0	100,2	0,684	VWR	24549,326
<i>para</i> -nitrofenol	99	139,12		ABCR	AB118244
Potasyum karbonat	99,9	138,21	-	Aldrich	367877
Sodyum hidroksit	≥98	40,00		Ridel de haen	06203
Sodyum sulfat 99%				SİAL	238597
Sodyum borhidrür ($NaBH_4$)					
Tetrahidrofur	≥99,5	72,11	0,887	Fluka	87368
Tiyomorfolin	98	103,19	1,026	Aldrich	196274
Toluen	≥99,7	92,14	0,865	Aldrich	32249
Trietilamine (TEA)	≥99	101,19	0,726	SİAL	T0886

Ek Açıklamalar-C: Tez çalışmalarından elde edilen çıktılar

A. Uluslararası Makaleler

1. KOÇAK G., BÜTÜN V., (2015). Synthesis and Stabilization of Pt Nanoparticles in Core Cross-Linked Micelles Prepared From an Amphiphilic Diblock Copolymer. *Colloid Polym Sci*, 293, 3563-3572.
2. KOÇAK G., SOLMAZ G., BÜTÜN V., (2016). A New Approach for the Synthesis of pH Responsive Cross Linked Micelles from a Poly (glycidyl methacrylate) Based Functional Copolymer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(24), 2744-2754.

B. Uluslararası Kongre/Konferanslar

1. SOLMAZ G., KOÇAK G., BÜTÜN V., (2014) Synthesis of Block Copolymers Containing 2-Hydroxy-3-Morpholinopropyl Methacrylate Units, 3rd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CONTROLLED/LIVING POLYMERIZATION (**Özet Bildiri/Poster**).
2. BÜTÜN V., KOÇAK G., ÜLKER D., TUNCER C., BAKER SB, (2015). “Metal Nanoparticle Stabilization via Block Copolymers”, 2nd EDITION NANOTECH DUBAI 2015 INTERNATIONAL CONFERENCE, Dubai (**Özet Bildiri/Sözlü**).
3. KOÇAK G., BÜTÜN V., (2015). Gold Nanoparticle Loaded Core-CrossLinked MPEG-*b*-PGMA Micelles, 2nd EDITION NANOTECH DUBAI 2015 INTERNATIONAL CONFERENCE, Dubai (**Özet Bildiri/Poster**).
4. SOLMAZ G., KOÇAK G., BÜTÜN V. (2016). Synthesis of Gold Nanoparticles within Core Cross Linked Micelles. MACRO 2016-46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS (MN-P-022), 238-238 (**Özet Bildiri/Poster**).
5. BÜTÜN V., SOLMAZ G., KOÇAK G. (2016). Synthesis of Cross Linked Micelles from a Triblock Copolymer Containing Poly Glycidyl Methacrylate Functional Block. MACRO 2016-46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS (SFP-P-056), 375-375 (**Özet Bildiri/Poster**).
6. TUNCER C., KOÇAK G., SOLMAZ G., BÜTÜN V. (2017) Modification of GMA-containing Copolymers with Secondary Amines and Investigation of Their Stimuli Responsive Behaviors. BIT's 3rd ANNUAL WORLD CONGRESS of SMART MATERIALS 2017 (**Özet Bildiri/Poster**).
7. DIKMEN Z., KOÇAK G., SOLMAZ G. BUTUN V., (2017). New quaternary and

sulfobetain-piperazine based linear homopolymers and their aqueous solutions. 2017 GLOBAL CONFERENCE ON POLYMER AND COMPOSITE MATERIALS (PCM 2017) (**Özet Bildiri/Poster-Kabul Edildi**).

8. BUTUN V., KOÇAK G., SOLMAZ G., DIKMEN G., TUNCER C., (2017). Novel surface active (co)polymers from glycidyl methacrylate-based polymers and their self-assembly behaviors. 2017 GLOBAL CONFERENCE ON POLYMER AND COMPOSITE MATERIALS (PCM 2017) (**Özet Bildiri/Poster-Kabul Edildi**).

C. Ulusal Kongre/Konferanslar

1. KOÇAK G., TUNCER C., SOLMAZ G, BÜTÜN V., (2014). 2-Hidroksi-3-morfolino propilmetakrilat monomerinin sentezi ve (ko)polimerleşmesi, V. ULUSAL POLİMER BİLİM ve TEKNOLOJİSİ KONGRESİ (**Özet Bildiri/Sözlü**).
2. KOÇAK G., BÜTÜN V., (2015). Etilendiamin Çapraz Bağlı Misellerinin Hazırlanması ve Nanometal Sentezinde Kullanılması, 27. ULUSAL KİMYA KONGRESİ (**Özet Bildiri/Sözlü**).

D. Alman Ödüller

1. **Kimya Kongresi Malzeme Alanında Sözlü Sunum İkinciliği:** KOÇAK G., BÜTÜN V., “Etilendiamin Çapraz Bağlı Misellerinin Hazırlanması ve Nanometal Sentezinde Kullanılması ”, 27. ULUSAL KİMYA KONGRESİ, ÇANAKKALE.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Artin/Yusufeli’de doğdu. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya bölümünü birincilik ile bitirdi (2002-2007). Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi’nde Arş. Gör. olarak görev yapmaya başladı (2007) ve yüksek lisans eğitimini bu kurumda tamamladı (2008-2011). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı (2011) ve bu kuruma doktora eğitimi yapmak için görevlendirildi (2013). Eğitimi süresince, polimerleşme teknikleri ve organik sentez tasarım alanlarında kendini geliştirdi. TÜBİTAK desteli 1 ve Üniversite destekli 4 adet bilimsel araştırma projesinde görev aldı. 2017 Nisan itibariyle SCI kapsamında taranan dergilerde biri derleme olmak üzere 3 adet makalesi, ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuş 20 üzerinde bildirisi bulunmaktadır.