

Fosfor İçerikli Monomerlerin ve Onların (Ko)polimerlerinin
Sentezi ve Karakterizasyonu

Yasemin Samav

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2017

Synthesis and Characterization of Phosphorus-Containing Monomers
and Their (Co)polymers

Yasemin Samav

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

May 2017

Fosfor İçerikli Monomerlerin ve Onların (Ko)polimerlerinin
Sentezi ve Karakterizasyonu

Yasemin Samav

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

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Mayıs 2017

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Yasemin Samav'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Fosfor İçerikli Monomerlerin ve Onların (Ko)polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural Bütün

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural Bütün

Üye : Prof. Dr. Fatih Algı

Üye : Yrd. Doç. Dr. Musa Şölener

Üye : Yrd. Doç. Dr. Müjgan Özkütük

Üye : Yrd. Doç. Dr. Fadime Fulya Taktak

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 “Fosfor İçerikli Monomerlerin ve Onların (Ko)polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve tüm 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. 22.05.2017

Yasemin Samav

ÖZET

Bu tez çalışmasında, fosfor içerikli yeni monomerlerin ve onların homopolimer, blok kopolimer, hidrojel ve mikrojellerinin sentezi detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Öncelikle, fosfor içerikli dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP), (1-metakriloiloksi-2-hidroksi)propiloksimetil dietilfosfonat (MHDEP), (2-metakriloloksi)etil fosfat (MMEP), bis(2-metakriloloksi)etil fosfat (DMEP), tris(2-metakriloloksi)etil fosfat (TMEP) monomerleri esterleşme ve halka açılma reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Bu monomerlerin atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir katılma-ayrılma zincir-transfer polimerizasyonu (RAFT) teknikleri ile polimerleşmeleri incelenmiştir. Bunların homopolimeri ve blok kopolimerin bu tekniklerle sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. RAFT polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PMEMA-*b*-PMMEP ve PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) zwitteriyonik blok kopolimerlerinden bazik ortamda sıcaklık ve tuz etkisiyle PMEMA çekirdekli miseller elde edilmiştir. Ayrıca, kalsiyum iyonu ile diblok kopolimer PMMEP ve(ya) P(h-DEMMP) bloklarında yer alan fosfonat grubları kompleksleşerek Ca^{++} -PMMEP ve Ca^{++} -P(h-DEMMP) çekirdekli miseller üretilmiştir. MMEP monomeri ve akrilik asit farklı oranlarda kopolimerleştirilerek pH-duyarlı şişme büzülme davranışı gösteren hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiş olup, sentezlenen hidrojeller metal iyonu adsorbantı olarak çalışılmıştır. MMEP monomerinin pH'a duyarlı mikrojelleri etanol ortamında EGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak sentezlenmiştir. PMMEP mikrojeller Ag nanopartikül üretiminde ev sahibi olarak kullanılmış ve polimer-metal hibrit sistemler elde edilmiştir. Elde edilen polimerik yapılar; nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, zetapotansiyometre, jel geçirgenlik kromatografisi, geçirimli elektron mikroskobu ve dinamik ışık saçılımı gibi yöntemlerle detaylı şekilde karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Fosfor içerikli polimerler, suda çözünebilen polimer, blok kopolimer, hidrojel, mikrojel, ATRP, RAFT, nanometal sentezi

SUMMARY

In this thesis, synthesis of a series of phosphorous-containing monomers and their homopolymers, block copolymers, hydrogels and microgels were studied in detail. Firstly, phosphorus-containing diethyl(methacryloyloxy)methyl phosphonate (DEMMP), (1-methacryloyloxy-2-hydroxy)propyloxymethyl diethylphosphonate (MHDEP), (2-methacryloyloxy)ethyl phosphate (MMEP), bis(2-methacryloyloxy)ethyl phosphate (DMEP), tris(2-methacryloyloxy)ethyl phosphate (TMEP) monomers were synthesized by esterification and ring-opening reactions. Polymerization reactions of these monomers with atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition-removal chain transfer polymerization (RAFT) were investigated. Their homopolymers and block copolymers were synthesized successfully by using both techniques. In basic aqueous media, thermo-, and salt-induced PMEMA-core micelles were produced from PMEMA-*b*-PMMEP and PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) zwitterionic block copolymers which were synthesized by RAFT polymerisation method. Additionally, by complexation of Ca⁺⁺ cations with phosphonate groups of PMMEP and/or P(h-DEMMP) blocks of related diblock copolymers, Ca⁺⁺-PMMEP-core or Ca⁺⁺-P(h-DEMMP)-core spherical micelles were also successfully obtained. Hydrogels with pH-sensitive swelling shrinkage behavior were also synthesized from MMEP monomer at different ratios with acrylic acid. These hydrogels were examined as adsorbands for different metal cations. Finally, synthesis of pH-sensitive microgel of MMEP monomer was carried out by using the EGDMA cross-linker in ethanol. PMMEP microgels were used as host for the production of Ag nanoparticles to obtain polymer-metal hybrid system. Obtained polymeric structures were characterized in detail with nuclear magnetic resonance spectroscopy, zetapotentiometer, gel permeation chromatography, transmission electron microscopy and dynamic light scattering.

Keywords: Phosphorus-containing polymers, water-soluble polymers, block copolymers, hydrogels, microgels, ATRP, RAFT, nanometal synthesis

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm aşamalarında yanımda olan, bana yol gösteren, bilgi ve birikiminden faydalandığım, çok değerli hocam Prof. Dr. Sayın Vural BÜTÜN'e sevgi, saygı ve minnetimi sunarım.

Tez izleme jürimde bulunan Prof. Dr. Sayın Fatih ALGI ve Yrd. Doç. Dr. Sayın Müjgan ÖZKÜTÜK Hocalarıma verdikleri katkılardan ve gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında bilgi ve birikimini benden esirgemeyen Bernice Tolunay AKPINAR'a teşekkür ederim.

Her ihtiyacım olduğunda, zor zamanlarımda yanımda olan Araş. Gör. Dr. Cansel TUNCER ve Araş. Gör. Dr. Hakan ERER arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin oluşmasında yardımlarını benden hiç esirgemeyen, yanımda olmalarından sevinç duyduğum Araş. Gör. Gökhan KOÇAK, Uzm. Gökhan SOLMAZ, Damla ÜLKER, Mehtap KILINÇ, Hüseyin ŞAHİN, Araş. Gör. Zeynep ERYILMAZ, Betül Baker, Uzm. Gökhan DİKMEN ve diğer Polimer Grup arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle bana her zaman inanıp bugünlere gelmemi sağlayan başta annem Ayten BAŞ, babam Yetiş BAŞ'a ve tüm aileme bir ömür boyu minnet ve saygıyı borç bilirim.

Hayatımda ve bu tez çalışmamda en büyük destekçim, beni her zaman teşvik eden biricik eşim Uğur SAMAV'a sabrından ve yardımlarından ötürü sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Ailemizin yeni üyesi minik kızım Öykü'm iyi ki varsın.

TÜBİTAK Bideb 2211-A Yurt içi Lisansüstü Burs Programına desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin SAMAV

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	5
2.1. Genel Polimerizasyon Teknikleri	5
2.2. Canlı/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri	5
2.2.1. Tersinir katılma-ayırışma zincir-transfer polimerizasyonu (RAFT)	9
2.2.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	16
<u>2.2.2.1. ATRP’de kullanılan monomerler</u>	<u>20</u>
<u>2.2.2.2. ATRP’de kullanılan başlatıcılar</u>	<u>22</u>
<u>2.2.2.3. ATRP’de kullanılan katalizör (metal/ligant) sistemleri</u>	<u>24</u>
<u>2.2.2.4. Bakır-bipiridin (Cu/bpy) kompleks sistemleri</u>	<u>27</u>
<u>2.2.2.5. Cu/HMTETA kompleks sistemleri</u>	<u>28</u>
<u>2.2.2.6. ATRP’de çözücü etkisi</u>	<u>29</u>
<u>2.2.2.7. ATRP’de reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkisi</u>	<u>30</u>
<u>2.2.2.8. Molekül ağırlık dağılımı (M_w/M_n)</u>	<u>30</u>
<u>2.2.2.9. ATRP’nin avantajları ve dezavantajları</u>	<u>31</u>
2.3. Literatürde Öne Çıkan Fosfat Bazlı Çalışmalar	32
3. MATERYAL VE YÖNTEM	36
3.1. Materyaller.....	36
3.2. Monomerler	36
3.3. Yöntem	37

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4. Monomer ve (Ko)polimerlerin Karakterizasyonu	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1. Monomer Sentezi.....	40
4.1.1. Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomeri sentezi	40
4.1.2. Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomerinin hidrolizi ile h-DEMMP monomerinin sentezi	42
4.1.3. (1-Metakriloiloksi-2-hidroksi)propiloksimetil dietilfosfonat (MHDEP) monomer sentezi	43
4.1.4. (2-metakriloloksi)etil fosfat (MMEP) monomer sentezi	45
4.1.5. Bis(2-metakriloloksi)etil fosfat (DMEP) monomer sentezi	45
4.1.6. Tris(2-metakriloiloksi)etil fosfat (TMEP) monomer sentezi.....	46
4.2. Homopolimer ve Blok Kopolimerin Sentezleri.....	49
4.2.1. ATRP yöntemi ile PDEMMP homopolimerlerinin sentezi	49
4.2.2. RAFT yöntemi ile PDEMMP homopolimerlerinin sentezi	51
4.2.2.1. PDEMMP homopolimerlerinin hidrolizi.....	53
4.2.3. RAFT polimerizasyon yöntemi ile P(h-DEMMP) homopolimerlerinin sentezi.....	55
4.2.4. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP homopolimerlerinin sentezi	56
4.3. Fosfonik Asit İçerikli Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	59
4.3.1. PMEMA polimerik makro-RAFT ajanı sentezi	59
4.3.2. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP makro-raft ajanı sentezi	62
4.3.3. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA- <i>b</i> -PDEMMP blok kopolimer sentezi.....	62
4.3.4. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA- <i>b</i> -PMMEP blok kopolimerinin sentezi.....	64
4.3.4.1. <u>PMEMA-<i>b</i>-PMMEP blok kopolimerinin sulu ortamda miselleşmesi</u>	<u>67</u>
4.3.5. RAFT yöntemi ile PMEMA- <i>b</i> -P(h-DEMMP) blok kopolimerinin sentezi.....	71

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3.5.1. <u>PMEMA-<i>b</i>-P(h-DEMMP) blok kopolimerinin sulu ortamda miselinin hazırlanması</u>	73
4.3.5.2. <u>Ca⁺⁺ ile PMEMA-<i>b</i>-P(h-DEMMP) blok kopolimerin sulu ortamda miselleşmesi</u>	76
4.3.6. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP- <i>b</i> -PMAA blok kopolimerinin sentezi.....	79
4.3.7. ATRP yöntemi ile PDMA- <i>b</i> -PDEMMP blok kopolimerinin sentezi	81
4.3.8. ATRP yöntemi ile MPEG- <i>b</i> -PDEMMP blok kopolimerinin sentezi	84
4.3.8.1. <u>MPEG₄₅-Br makrobaşlatıcısı sentezi</u>	84
4.3.8.2. <u>MPEG-<i>b</i>-PDEMMP blok kopolimerinin sentezi</u>	85
5. UYGULAMA ALANI ÇALIŞMALARI	89
5.1. Hidrojel Sentezi	89
5.2. Mikrojel Çalışması	95
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	106
6.1. Sonuçlar.....	106
6.2. Öneriler.....	108
KAYNAKLAR DİZİNİ	109
EK AÇIKLAMALAR	117
Ek Açıklamalar-A: Tez çalışmalarından elde edilen çıktılar.....	118
ÖZGEÇMİŞ	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 ‘Self-etch’ mine-dentin adeziv sistemlerin bileşenleri	3
2.1. Kontrollü/canlı polimerizasyon kullanılarak sentezlenebilecek polimer yapıları (Morton, 1983).	8
2.2. RAFT yöntemi kullanılarak sentezlenebilecek polimer yapıları.....	10
2.3. RAFT polimerizasyon mekanizması.	12
2.4. RAFT ajanı yapısı (Moad vd., 2006).....	14
2.5. Bazı RAFT ajanları ve özellikleri.....	15
2.6. Monomer-RAFT ajan uyumu.	16
2.7. ATRP’deki redoks reaksiyonu ve alkil halojenürün homolitik ayrışması.....	18
2.8. ATRP genel reaksiyon mekanizması.....	19
2.9. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler.	21
2.10. ATRP’de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar.	23
2.11. ATRP’de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar.....	24
2.12. Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar.	26
2.13. (a) $[Cu^I(Me_6TREN)]^+$ katyonu, (b) $[Cu^{II}(PMDETA)Br_2]$ kompleksi.....	27
2.14. a) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve b) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi.	28
2.15. $[Cu^{II}(HMTETA)Br]^+[Br]^-$ kompleksi	29
4.1. DEMMP monomerinin sentezi.	40
4.2. DEMMP monomerinin 1H NMR spektrumu.	41
4.3. DEMMP monomerinin hidrolizi.	42
4.4. a) h-DEMMP ve b) DEMMP monomerlerinin 1H NMR spektrumları.	43
4.5. GMA monomerinin fosforilasyonu ile MHDEP monomeri sentezi.....	44
4.6. MHDEP monomerin 1H NMR spektrumu.	44
4.7. MMEP, DMEP ve TMEP monomerlerinin sentezi.	47
4.8. a) MMEP, b) DMEP ve c) TMEP monomerlerinin 1H NMR spektrumları.	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.9. MMEP monomerinin titrasyon eğrisi.	49
4.10. DEMMP monomerinin ATRP ile homopolimerizasyonu.	50
4.11. a) PDEMMP homopolimerin GPC Kromotogramı, b) DEMMP monomeri ve PDEMMP homopolimerinin ¹ H NMR spektrumları.	50
4.12. DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyonu ile polimerleşmesi.	51
4.13. DEMMP monomerinin homopolimerizasyonundaki kinetik veriler.	53
4.14. PDEMMP homopolimerinin hidrolizi.	54
4.15. h-PDEMMP homopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	54
4.16. P(h-DEMMP) homopolimerinin sentezi.	55
4.17. P(h-DEMMP) homopolimerinin ¹ H NMR spektrumu.	56
4.18. MMEP monomerinin RAFT yöntemi ile homopolimerizasyonu.	57
4.19. MMEP monomerinin RAFT polimerizasyonu yöntemi ile polimerleşmesinin ¹ H NMR spektrumu.	58
4.20. PMMEP homopolimerinin titrasyon eğrisi.	58
4.21. MEMA monomerinin ¹ H NMR spektrumu.	60
4.22. PMEMA polimerik makro-RAFT ajanı sentezi.	61
4.23. MEMA makro-RAFT ajanı sentezinde GPC ile gözlenen sayıca ortalama mol ağırlığı değişimi.	61
4.24. RAFT yöntemi ile PMMEP makro-RAFT ajanı sentezi.	62
4.25. RAFT yöntemi ile PMEMA- <i>b</i> -PDEMMP blok kopolimerinin sentezi.	63
4.26. RAFT polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PMEMA- <i>b</i> -PDEMMP blok kopolimerinin her bir basamağına ait GPC kromatogramları.	63
4.27. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA- <i>b</i> -PMMEP blok kopolimer sentezi. ...	64
4.28. a) PMEMA makro-RAFT ajanı (CDCl ₃) b) PMEMA- <i>b</i> -PMMEP zwitteriyonik blok kopolimeri pH 9'da c) pH 2'de ve d) 25 °C'de 0,7 M Na ₂ SO ₄ tuz konsantrasyonunda (pH 9) ¹ H NMR spektrumları.	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. PMEMA- <i>b</i> -PMMEP blok kopolimerinin pH ile zeta potansiyel değerleri.	67
4.30. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -PMMEP ₄₀ diblok kopolimerinin miseli (25 °C ve 55 °C’de).	68
4.31. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -PMMEP ₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerinin 25 °C’de 0,7 M Na ₂ SO ₄ derişiminde DLS sonuçları.	69
4.32. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -PMMEP ₄₀ diblok kopolimerinin 0,1 M Na ₂ SO ₄ varlığında 25 °C sıcaklıkta unimer ve 55 °C sıcaklıkta misel oluşumunu işaret eden DLS sonuçları.....	70
4.33. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -PMMEP ₄₀ diblok kopolimerinin 25 °C sıcaklık ve 0,7 M Na ₂ SO ₄ varlığında oluşan misellerin TEM görüntüleri.....	71
4.34. PMEMA- <i>b</i> -P(h-DEMMP) zwitteriyonik diblok kopolimerinin sentezi.....	72
4.35. PMEMA- <i>b</i> -P(h-DEMMP) zwitteriyonik diblok kopolimerin a) pH 2 ve b) pH 9’da ¹ H NMR spektrumları (D ₂ O).	73
4.36. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -P(h-DEMMP) ₄₀ diblok kopolimerinin miselleşmesi.	74
4.37. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -P(h-DEMMP) ₄₀ diblok kopolimerinin 25 °C sıcaklıkta tuz ilavesinden önce unimer, tuz (0,7M Na ₂ SO ₄) ilavesinden sonra misel oluşumunu gösteren DLS sonuçları.	75
4.38. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -P(h-DEMMP) ₄₀ diblok kopolimerinin 0,1 M Na ₂ SO ₄ ortamında 25 °C sıcaklıkta unimer ve 55 °C sıcaklıkta misel oluşumunu gösteren DLS sonuçları.	76
4.39. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> - P(h-DEMMP) ₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerinin CaCl ₂ ile miselleşmesi.	77
4.40. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -P(h-DEMMP) ₄₀ diblok kopolimerinin Ca ⁺⁺ çözeltisi ilave edilmeden önce unimer hali ve ilaveden sonra miselli halini gösteren DLS sonuçları.....	78
4.41. PMEMA ₃₇ - <i>b</i> -P(h-DEMMP) ₄₀ diblok kopolimerinin Ca ⁺⁺ ile oluşan misellerin TEM sonuçları.	78
4.42. RAFT polimerizasyonu ile PMMEP- <i>b</i> -PMAA blok kopolimer sentezi.	79
4.43. PMMEP- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerinin 1H NMR spektrumu (D ₂ O).	80
4.44. PMMEP- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin titrasyon eğrisi (pK _a : 6,4).	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.45. PDMA homopolimer ve PDMA- <i>b</i> -PDEMMP diblok kopolimerin GPC kromotogramları.....	82
4.46. a) PDMA- <i>b</i> -PDEMMP diblok kopolimerin ve b) PDMA homopolimer ¹ H NMR spektrumları (CDCl ₃).....	83
4.47. PDMA- <i>b</i> -PDEMMP ile, hidroliz edilmiş türev olan PDMA- <i>b</i> -P(h-PDEMMP) zwitteriyonik diblok kopolimerin ¹ H NMR spektrumları	84
4.48. ATRP makro başlatıcısı PEG ₄₅ -Br ile sentezlenen PEG ₄₅ - <i>b</i> -PtBMA _n blok kopolimerlerinin GPC kromotogramı.....	86
4.49. a) PEG ₄₅ - <i>b</i> -PtBMA _n (CDCl ₃) ve b) PEG ₄₅ - <i>b</i> -PMAA _n (D ₂ O) diblok kopolimerlerinin ¹ H NMR spektrumları.....	87
4.50. a) PEG ₄₅ - <i>b</i> -PMAA _n (D ₂ O) ve b) PEG ₄₅ - <i>b</i> -PDEMMP _n (CDCl ₃) diblok kopolimerlerin ¹ H NMR spektrumları.....	88
5.1. Hidrojelin şematik gösterilişi.....	89
5.2. Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi.....	90
5.3. Hidrojel eldesinin görsel anlatımı.....	91
5.4. %50 MMEP monomeri içeren PMMEP hidrojeli (YB192).....	92
5.5. YB191 kodlu P(MMEP _{0,7} -AA _{0,3}) hidrojeline ait şişme grafiği.....	93
5.6. YB192 kodlu P(MMEP _{0,5} -AA _{0,5}) hidrojeline ait şişme grafiği.....	93
5.7. YB193 kodlu P(MMEP _{0,3} -AA _{0,7}) hidrojeline ait şişme grafiği.....	94
5.8. YB194 kodlu PAA hidrojeline ait şişme grafiği.....	94
5.9. PDEA mikrojel sentezinin şematik gösterimi.....	96
5.10. PDEA mikrojelinin (YB196) DLS sonuçları; a) asidik (pH = 2), b) nötr (pH = 7), ve c) bazik (pH = 11) değerlerinde.....	97
5.11. PDEA mikrojelinin (YB197) DLS sonuçları; a) asidik (pH = 2), b) nötr (pH = 7) ve c) bazik (pH = 11) pH değerlerinde.....	99

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.12. PDEA mikrojelinin (YB198) DLS sonuçları; a) asidik (pH = 2), b) nötr (pH = 7) ve c) bazik (pH =11) pH değerlerinde.....	100
5.13. PMMEP mikrojel sentezinin şematik gösterimi.....	102
5.14. PMMEP mikrojelinin (YB230) DLS sonuçları; a) bazik (pH =11), b) nötr (pH = 7) ve c) asidik (pH = 2) pH değerlerinde.....	103
5.15. PMMEP mikrojelinin SEM görüntüleri.....	104
5.16. PMMEP mikrojelde üretilen Ag nanopartiküllerinin TEM görüntüleri.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyonunda farklı çözücülerdeki 2 saat sonundaki GPC sonuçları	52
Çizelge 5.1. Sentezlenen jellerin fiziksel özellikleri (MBA: % 0,1).....	91
Çizelge 5.2. Sentezlenen mikrojellerin yarıçap ve PDI değerleri.	101

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklamalar</u>
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w/M_n	Moleküler ağırlık dağılımı
<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklamalar</u>
AIBN	Azobisizobütironitril
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
BPy	2,2'-bipiridin
CIDB	Siyanopentanoik asid ditiyobenzoat
$^1\text{H NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DMA	2-(<i>N</i> -dimetilamino)etil metakrilat
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO- d_6	Dötero dimetil sülfoksit
DMEP	Bis(2-metakriloksi)etil fosfat
DEMMP	Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat
DP	Polimerizasyon derecesi
EBIB	2-etil α -bromoisobutirat
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
HEMA	2-Hidroksi etil metakrilat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltma/Simge	Açıklama
LCST	En düşük kritik çözelti sıcaklığı
MEMA	2-(<i>N</i> -morfolino)etil metakrilat
MeOH	Metanol
MHDEP	(1-metakriloiloksi-2-hidroksi)propiloksimetil dietilfosfonat
MMEP	(2-metakriloloksi)etil fosfat
NMP	Azot vasıtalı radikal polimerizasyonu
PEG	Poli(etilen glikol)
PDI	Polidispersite indeks değeri
PMAAc	Poli(metakrilik asit)
RAFT	Ters eklemeli-parçalamalı zincir transfer polimerizasyonu
RI	Refraktif indeks değeri
SAXS	Küçük açılı X ışını saçılımı
SANS	Küçük açılı nötron saçılımı
SRP	Serbest radikal polimerizasyonu
SLS	Statik ışık saçılımı
SÇP	Suda çözünen polimer
t-BuMA	Ter-bütil metakrilat
TEA	Trietilamin
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
TMEP	Tris(2-metakriloloksi)etil fosfat
TMSBr	Trimetilsilil bromür
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Akademik ve endüstriyel alanda suda çözünebilen polimerlere olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Bu tür polimerler, biyopolimerleri (nükleik asitler, proteinler, polisakkaritler ve nişastalar gibi) ve sentetik makromolekülleri [poli(vinil alkol), poli(akrilik asit), poli(vinil piridin) ve poli(N-vinil pirolidon) gibi] içerir (Munk, 1989). Sentetik ve suda çözünebilen polimerlerin sanayide oldukça fazla uygulama alanları vardır. Kozmetik sanayisinde; saç sekilendiricilerde yapıştırıcı, şampuanlardaki ve sıvı makyaj malzemelerindeki emülsiyonlarda süspansiyon yapıcı madde, jellerde viskozite düzenleyici, ilaç sanayinde taşıyıcı, stabilizör veya çözücü olarak kullanılırlar. Bu uygulamalar, polimerin kolloidal karışımları stabilize edebilme ve ara yüzeylere adsorbe olabilme özelliğine dayanır (Lochhead, 1992).

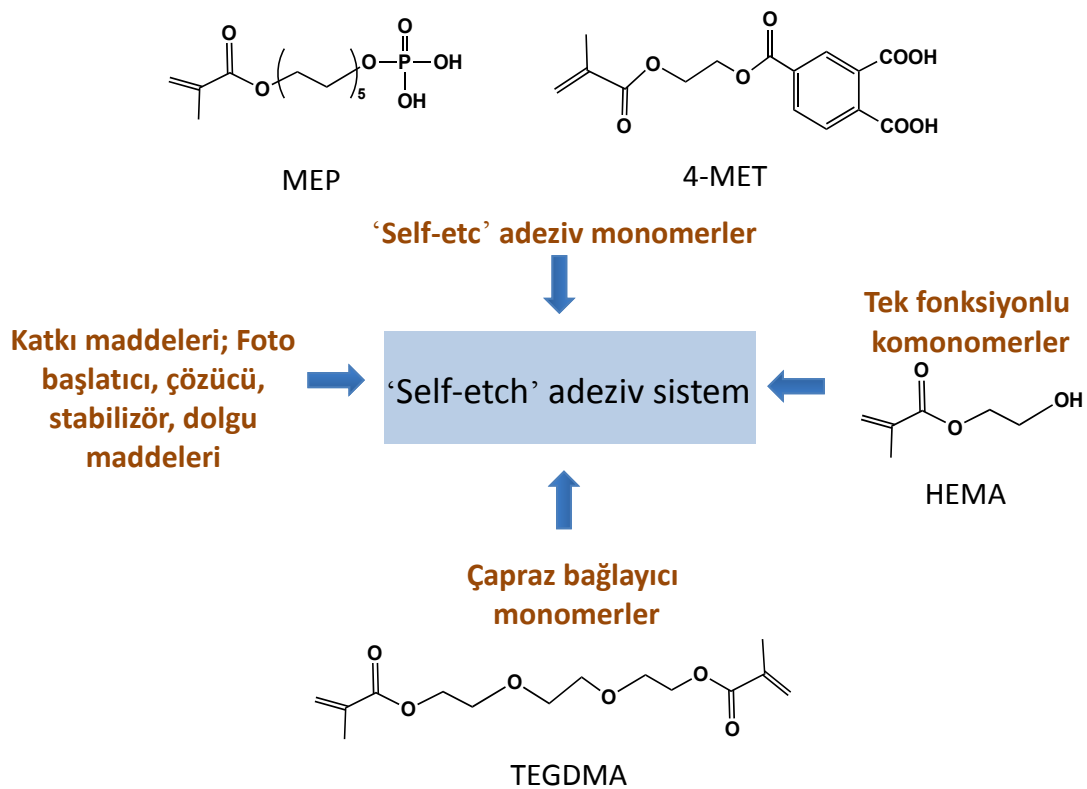
Polimerlerin çözünürlük derecesi, polimerin çözücü ile iyon-dipol, dipol-dipol, dispersiyon ve/veya hidrojen bağı etkileşmeleri ile belirlenmektedir. Polimerlerin sudaki çözünürlüğü, özellikle polimerin sahip olduğu -OH, -COOH, -COO-M⁺, -PO₃⁻², -NH₂, -NR₂, -NHR, -NR₃⁺, -SO₃⁻², -(CH₂CH₂O)_n gibi polar ve/veya yüklü gruplara bağlıdır. Çözelti sıcaklığı arttırıldığında suda çözünebilen birçok nötral polimer, sulu çözeltide çöker. Isıtma sonucu polar grupların dehidratasyona uğraması polimerlerin çözünürlüklerinde değişkenliğe sebep olur. Çökmenin meydana geldiği sıcaklığa “bulanıklaşma noktası” denir. Aynı zamanda ortama ilave edilen elektrolitlerin etkisi ile de çözünürlükte değişimler gözlemlenebilmektedir. Bir diğer önemli faktör ise çözeltinin pH değeridir. Kimi polimerler tüm pH değerlerinde çözünürlük gösterirken kimileri ise çözelti pH değerinin değişmesiyle birlikte değişen çözünürlüğe sahiptir. Suda çözünebilen polimerler, iyonik olmayan ya da iyonlaşarak sulu çözelti içerisinde anyonik veya katyonik karakter gösteren gruplar bulunduran polielektrolit özelliklere sahiptirler.

Suda çözünebilen fosfor içerikli polimerler ise geniş bir uygulama alanına sahiptir. Örneğin, boyalar, laklar ve yapıştırıcılar için destekleyici olarak, çevresel ve endüstriyel

sıvılardan metal iyonlarını ayırmak için kompleksleştirici ajan olarak ve CaCO_3 kristalizasyonunda ajan olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, biyouyumluluğundan dolayı ilaç salınım sistemlerinde ve doku mühendisliğinde kullanılabilir. En önemli kullanım alanlarından bir tanesi olan dişçilikte, diş restorasyon malzemeleri ile diş dokusu (mine ve dentin) arasında güçlü ve kalıcı bağ oluşumunu sağlayarak diş dolgu malzemelerinin uzun ömürlü olmalarına imkan vermektedirler (Moszner, 2005), (Moszner, 2007), (Van Meerbeek, 2011), (Van Landuyt, 2007). Bu yüzden fosfatlı polimerler 'self-etch' (kendi kendini temizleyen) adeziv sistemlerdir. Diş adezivlerinde; i) yüksek homopolimerleşme ve kopolimerleşme hızı; ii) diş dokusu ile güçlü bağ yapabilme; iii) hidrolize karşı dayanıklılık özellikleri istenir. Ancak, günümüzde kullanılan malzemelerin yukarıda belirtilen özellikleri henüz istenilen düzeyde değildir. İstenilen özelliklerden ilki polimerleşme reaktifliği yüksek (met)akrilat ve (met)akrilamid monomerlerinin kullanılması ile sağlanabilir. İkinci şartı sağlayabilmek için diş dokusu ile güçlü bağlar oluşturacak asidik monomerler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Adeziv monomerler ile diş dokusu arasında güçlü bağların oluşmasında monomer yapısının etkileri henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Üçüncü şartı sağlanması ise diş yapıştırıcılarında ester bağları yerine amid ve eter bağları içerecek yeni monomerlerin kullanılması ile mümkündür.

Ticari 'self-etch' (kendinden asitli) adeziv sistemlerinin bileşenleri fonksiyonlarına göre dört grupta toplanabilirler: i) 'self-etch' adeziv monomerler, ii) çapraz bağlayıcı monomerler, iii) tek fonksiyonlu komonomerler ve iv) katkı maddeleri (fotobaşlatıcı, dolgu maddeleri, çözücü vb., Şekil 1.1, Moszner, 2005). Bu bileşenlerin içerisinde en önemlisi 'self-etch' adeziv monomerler olup yapılarında dihidrojen fosfat, fosfonik veya karboksilli asit grupları içermektedirler. Adeziv monomerler, diş dokusunun demineralizasyonu ile birlikte hidroksiapatit ile güçlü kimyasal bağ yaparak diş dokusuna yapışmayı sağlamaktadırlar. Dolayısıyla diş dokusu ile daha güçlü bağ oluşturacak monomere ihtiyaç duyulmaktadır. Bisfosfonatların hidroksiapatit ile güçlü bağlar oluşturdukları bilinmektedir. Bu nedenle yapılarında bisfosfonat grubu içeren monomerlerin sentezleri son yıllarda önem kazanmıştır (Catel, 2012, Akgün, 2012, Saraylı Bilgici, 2013, ve Catel, 2009).

Fosfor içerikli polimerler vinil ve alkil fosfonatlar gibi fosfor içerikli vinil monomerlerin homo- ve kopolimerizasyonu ile elde edilir (Kim, 2003; Nair 1988; Ebdon, 2000). Fosforlu polimerler halka açılma reaksiyonu ve polikondenzasyon ile sentezlenebilir. Fosfonat içerikli monomerler (met)akrilat ucuna dihidrojen fosfat veya fosfonik asitlerin bağlanması ile oluşur. Fosfatlı monomerler (met)akrilat ve (met)akrilamid yapısında yola çıkarak sentezlenebilir. Bu monomerlerin sentezlenebileceği canlı polimerizasyon teknikleri atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir katılma-parçalanma zincir-tansfer polimerizasyonu (RAFT) polimerizasyon teknikleridir.



Şekil 1.1 'Self-etch' mine-dentin adeziv sistemlerin bileşenleri

Tez kapsamında fosfor içerikli monomerlerin sentezlenmesiyle ATRP ve RAFT polimerizasyon teknikleri ile homo ve kopolimerlerinin elde edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Suda çözünebilir fosfor içerikli zwitteriyonik blok kopolimerlerin

sıcaklık, pH, tuz ve metal iyonu gibi dış etkenlere cevap verdiği belirlenmiştir. Sentezlediğimiz monomerler kullanılarak tasarlanan mikrojel ve hidrojellerin pH'a duyarlı olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda pH'a duyarlı hidrojel ve mikrojellerin metal adsorbladığı ortaya konulmuştur.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Genel Polimerizasyon Teknikleri

Polimerizasyon teknikleri, katılma (anyonik, katyonik, radikalik vb.) ve basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon olmak üzere iki türdür. Katılma polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluşturur. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar. Katılma polimerizasyon teknikleri, avantajları nedeniyle basamaklı polimerizasyona göre daha çok kullanılmaktadır. Geleneksel radikal polimerizasyonu çok çeşitli monomerlerle çalışma imkanı vermesi, farklı sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve basit reaksiyon koşullarından dolayı, çeşitli yetersizliklerine rağmen hala sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak her geçen gün yeni türde polimerlere duyulan ihtiyacın ve kullanım araştırmalarının artması polimer bilimini farklı sentez yöntemlerine odaklanmasına yol açmıştır. Son yıllardaki araştırmalar, sağladığı avantajlar nedeniyle kontrollü/canlı polimerizasyon yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Matyjaszewski, 2005).

2.2. Canlı/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

Canlı polimerizasyon kavramı ilk olarak Michael Szwarc tarafından 1956'da stirenin tetrahidrofuranda (THF) anyonik polimerizasyonu sırasında ortamdaki tüm monomer tükeninceye kadar polimer zincirinin büyüdüğünü bulmasıyla başlamıştır (Szwarc, 1956; Szwarc vd., 1956). Bu bakımdan "canlı" ifadesi başlangıçtaki monomer tükendikten sonra ek monomer ilavesi ile polimer zincirinin ilerleyebilmesi anlamını taşımaktadır. Polimerleşme, monomerin tamamı tükeninceye kadar devam eder. Ayrıca monomer ilavesiyle de polimerleşmenin devamı söz konusudur. Bu polimerizasyon, son grup kontrolü ve sırasıyla monomer katılımı ile blok kopolimer sentezini sağlamaktadır. Ayrıca moleküler ağırlık kontrolü ve yakın moleküler ağırlık dağılımı sağlamaktadır. Bu amaçlara ulaşmak için gerekli ön şartlar ise başlatıcı polimerizasyonun erken aşamalarında

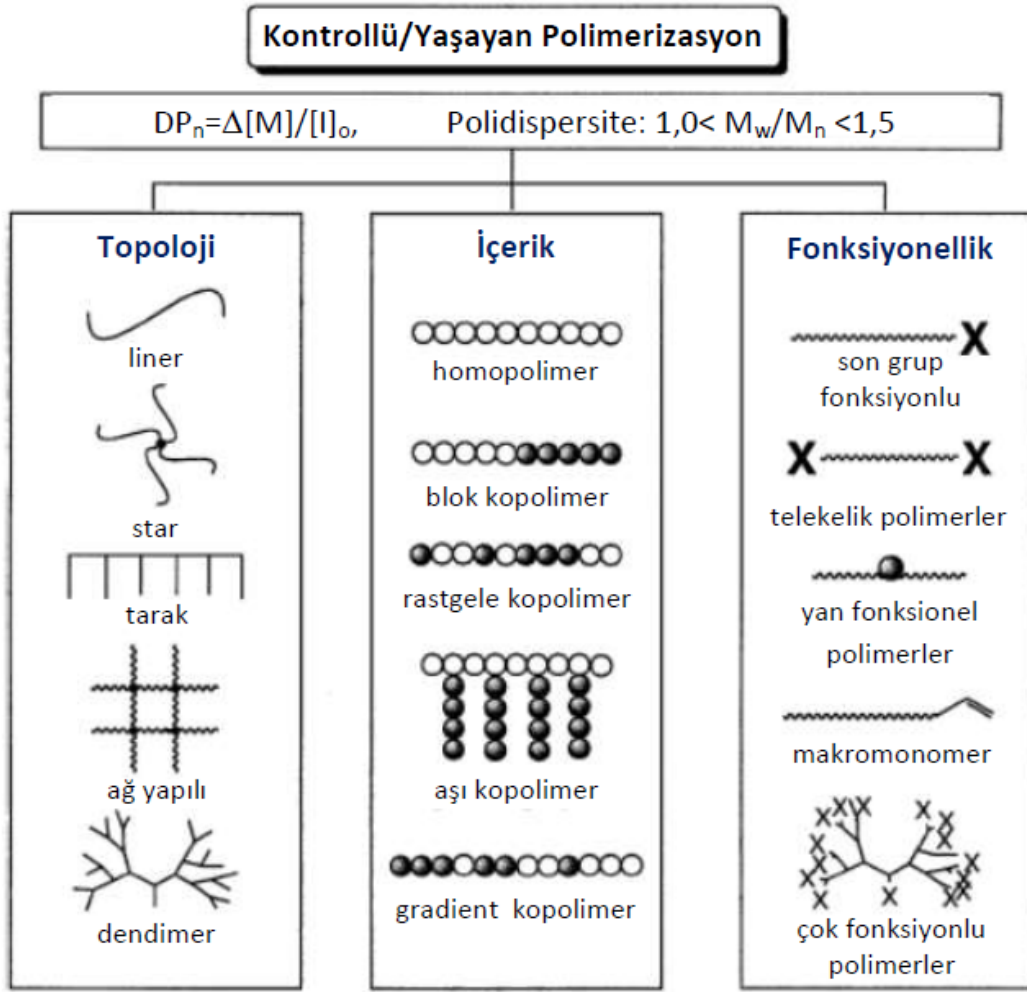
tükenmeli ve farklı reaktivitedeki türler arasındaki değişim en az çoğalma kadar hızlı olmalıdır (Litvinenko ve Muller, 1997). Canlı polimerizasyon sistemlerinin çoğu anyonik ve katyonik için kullanılabilir. Fakat bu tekniklerin endüstriyel uygulamaların da ihtiyaç duyulan yüksek saflıkta monomer ve çözücü, aktif son grup için reaktif başlatıcılar ve susuz şartlardan dolayı bu yöntemleri sınırlandırmaktadır.

Radikalik kontrollü polimerizasyon terimi ise 1997 yılında polimer hazırlamada sentetik bir yöntem olarak tanımlanmıştır (Matyjaszewski, 1997). Bu yöntemle topolojik olarak iyi tanımlanmış (lineer, yıldız, tarak, halkasal vb.), uç fonksiyonelliğine sahip, bileşim ve komonomerlerin düzenlenmesine olanak veren (statistik, periyodik, blok, graft, gradient), monomer konsantrasyonunun başlatıcı konsantrasyonuna oranından moleküler ağırlığı saptanabilen ve düşük moleküler ağırlık dağılımı değerine sahip polimerler üretilebilmektedir. Canlı polimerizasyon her zaman kontrol edilememekte ve her kontrollü polimerizasyon da canlı olmamaktadır. İdeal durumda ise canlı polimerizasyon aynı zamanda da kontrollü olmalıdır. Radikal polimerizasyonu gibi bazı sistemlerde sonlanmadan tamamen kaçınılamamakta fakat önemli derecede azaltılabilmektedir.

Hem canlı hem de radikal polimerizasyonun avantajlarının birleştirilmesiyle ortaya çıkan kontrollü/canlı radikal polimerizasyon teknikleri son yirmi yılda yoğun şekilde çalışılmıştır (Matyjaszewski, 2005; Matyjaszewski ve Patten, 1998; Moad, vd., 2008). Moleküler mimarisi denetlenebilen, moleküler ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük moleküler ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü/canlı radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur (Matyjaszewski, 2005; Matyjaszewski ve Patten, 1998; Moad, vd., 2008). Tamamen kontrollü yapısal parametrelere sahip iyi tanımlanmış polimerler canlı iyonik polimerizasyonla sentezlenmiştir. Ancak reaksiyon şartları zordur ve az sayıda monomere uygulanabilmektedir (Szwarc, 1968; Matyjaszewski, 1996).

Son yıllarda daha etkin kontrollü/canlı serbest radikal polimerizasyonu yöntemleri geliştirilmiştir. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok

araştırma grubunun çalıştığı kontrollü/canlı radikal polimerizasyon teknikleri: azotoksit vasıtalı radikal polimerizasyon (NMP) (Hawker, vd., 2001), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski ve Wang, 1995) ve tersinir katılma-parçalanma zincir tansfer polimerizasyonu (RAFT) başlıkları altında toplanabilir (Moad, 2005; Chiefari, vd.,1998; Moad, vd., 2005; Barner-Kowollik, vd., 2003). Her bir metot monomer seçimi ve proses parametrelerine bağlı olarak sınırlamalara sahiptir. Star, blok, fırça ve graft gibi mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü/canlı radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır (şekil 2.1) (Matyjaszewski, 2005; Matyjaszewski ve Patten, 1998; Quinn, vd., 2002; Baek, vd., 2001).



Şekil 2.1. Kontrollü/canlı polimerizasyon kullanılarak sentezlenebilecek polimer yapıları (Morton, 1983).

Geleneksel ve kontrollü/canlı radikal polimerizasyonu arasındaki belki de en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır 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, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makro radikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif

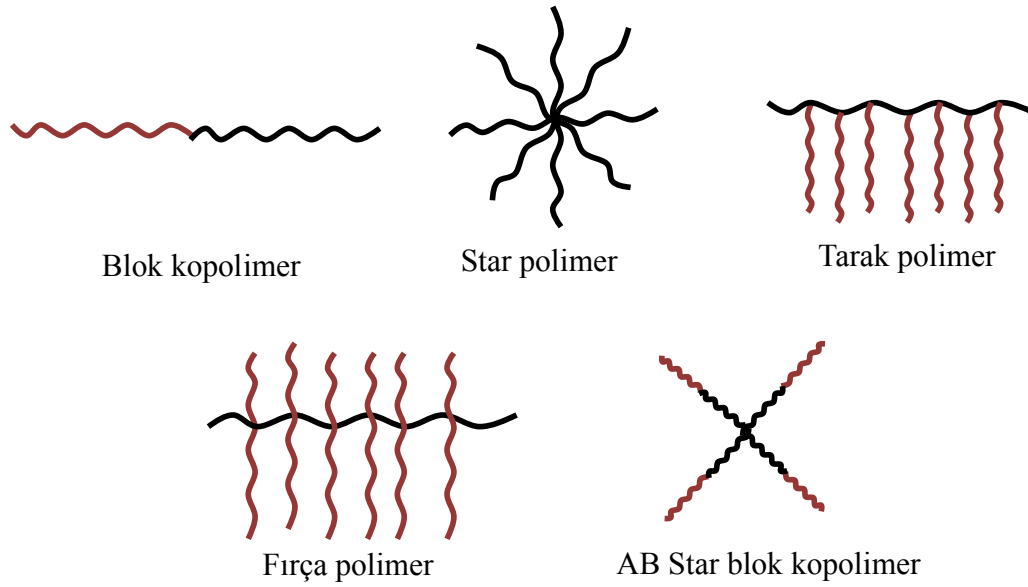
serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sistemindeki radikallerin derişimi geleneksel radikal polimerizasyon sistemlerdekine benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür (Monteiro, 2001; Presskot, 2002).

2.2.1. Tersinir katılma-ayırışma zincir-transfer polimerizasyonu (RAFT)

1998 yılında Avustralya'nın bilimsel ve endüstriyel araştırma kurumu CSIRO tarafından keşfedilen bir polimerleşme tekniğidir. NMP ve ATRP mekanizmalarında polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, RAFT mekanizmasında ise tersinir zincir transferi reaksiyonu zincirin büyümesini kontrol eden faktördür. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve nitroksit vasıtalı radikal polimerizasyon (NMP) gibi diğer polimerleşme tekniklerine kıyasla daha geniş bir monomer yelpazesinde başarılı bir şekilde uygulanılabilmektedir.

RAFT ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlık dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. RAFT ile elde edilen 1.05 ile 1.40 arasında değişen moleklar ağırlık dağılımlı (M_w/M_n) değerleri oldukça başarılıdır. Düşük PDI ve zengin monomer çeşidine ek olarak, RAFT ile sentezlenen polimerlerin “mimarisi” ile oynamak mümkündür. şekil 2.2’de gösterildiği gibi çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler, dendrimerler ve ağsı kopolimerler elde edilebilir. Her bir zincir mimarisinin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde RAFT ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir. Bu moleküler mimarilerin bazılarını, mesela yıldız polimerleri, RAFT ile elde etmek çok kolay değildir, ancak gerekli olan RAFT ajanı sentezlendiği sürece her tür mimariye ulaşabilir. Yine de belirtmek de fayda olacak bir nokta, benzer mimarilerin ATRP ile de sentezlenebileceği ve hatta bazı durumlarda ATRP yönteminin daha kolay olabileceğidir. Kütle, organik veya inorganik üzücü, emülsiyon, mini-emülsiyon, süspansiyon gibi birçok reaksiyon şartlarında RAFT polimerizasyonu yapılabilir.

RAFT polimerizasyonunda ditiyoesterler, ditiyokarbamateler, tritiyokarbonatlar ve ksantat (xanthate) gibi tiyokarboniltiyo bileşikleri kullanılarak tersinir zincir transferi mekanizması harekete geçirilir. Çok yönlü kullanılabilen polimerizasyon reaksiyonlarından biridir: Farklı fonksiyonel gruplara sahip monomere ve çözücülere karşı toleranslıdır ve geniş bir sıcaklık aralığında reaksiyonu yürütmek mümkündür.



Şekil 2.2. RAFT yöntemi kullanılarak sentezlenebilecek polimer yapıları.

Sadece diblok değil, çoklu-blok kopolimerler de sentezlenebilir. Ayrıca, Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, çoklu-fonksiyonel gruplara sahip bir zincir transfer ajanı kullanılarak yıldız polimerleri elde etmek de mümkündür.

Bütün kullanım avantajının yanı sıra RAFT polimerizasyonunun bir takım dezavantajları da bulunmaktadır;

- ✓ İçinde Cu ya da diğer metallerin bulunduğu polimerlerin sentezinde kullanılamaz,
- ✓ RAFT ajanlarının yaygınlaşmamış olması,
- ✓ Ditiyoester grupları bulunduğu için koku ve renk (pembemsi kırmızı, sarı) gözlemlenir,

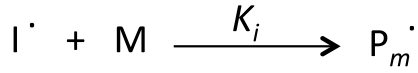
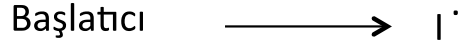
RAFT tekniği ile dar M_w/M_n aralığı yakalamak için başlatıcı reaktif derişiminin veya başlatıcı reaktif ile başlatılmış zincir derişiminin minimize edilmesi gerekir. Bu yönteme göre başlatıcı derişimine bağlı olarak yüksek derişimde RAFT ajanının kullanılması gerekir. Bu yöntemin avantajları, birçok monomerle uyumlu olması ve istenmeyen yan ürünlerin oluşmamasıdır.

RAFT polimerizasyon mekanizması 5 basamak üzerinden ilerler (şekil 2.3). Bu mekanizmanın nasıl ilerlediğini görmek için polimerizasyon basamaklarını kısaca inceleyelim (Moad vd., 2005b; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Ohno vd., 2011; Moad vd., 2012).

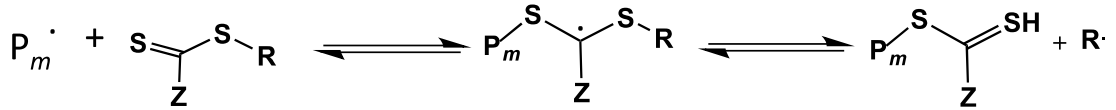
- i. Başlama: RAFT polimerizasyonun başlama adımı diğer radikal polimerizasyon reaksiyonlarına benzer şekilde başlatıcılar kullanılarak harekete geçirilir. Peroksit gibi geleneksel başlatıcılar RAFT mekanizmasında da kullanılabilir. En sık kullanılan başlatıcılara örnek olarak azobisizobtironitril (AIBN) ve 4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) sayılabilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan zincir transfer ajanlarının konsantrasyonu düşük olduğu için, RAFT reaksiyonunda kullanılan başlatıcı konsantrasyonu da normal radikal polimerizasyona göre daha düşüktür. Başlama adımında, başlatıcı ile monomer reaksiyona girerek radikal grup oluşturur ve aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır.
- ii. Zincir Transferi Ajanı: RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. şekil 2.3' de -Z ve -R olarak gösterilen bu iki fonksiyonel grup farklı işleve sahiptir. -Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. -R grubunun ise çok önemli bir işlevi vardır: İyi bir homolitik (radikal) ayrılma grubu olması gereken -R grubu sayesinde, S-R bağı arasına yeni monomerler eklenebilir ve yeni polimer

zincirlerinin başlatılması sağlanır. Tersinir zincir transferi mekanizması ancak bu iki grubun optimum aktifliği sayesinde ilerleyebilir.

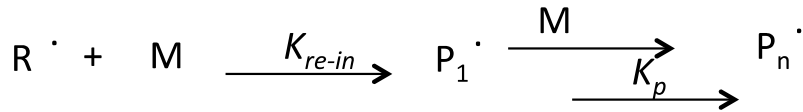
i. Başlama



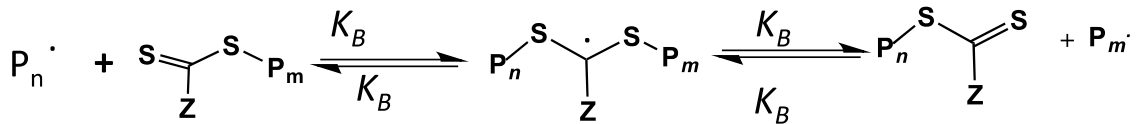
ii. Zincir Transferi



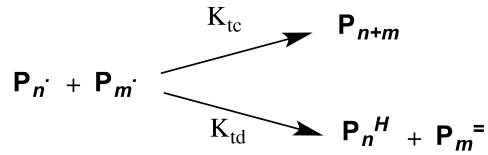
iii. Yeniden Başlama



iv. Zincir Denge



v. Sonlanma

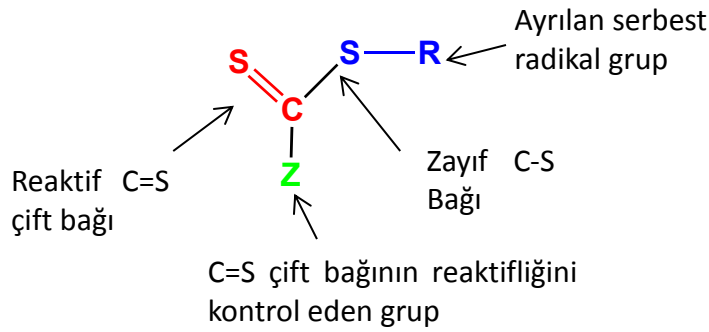


Şekil 2.3. RAFT polimerizasyon mekanizması.

Bu bilginin ışığında Şekil 2.3 incelenirse, elde edilen aktif zincir, RAFT ajanı ile zincir transferiyle tepkimeye girer. Tepkime sonucu oluşan radikal zincir homolitik ayrılma grubu – R'nin kopmasına sebep olur. Bu tepkime tersinir bir tepkimedir ve bu basamakta elde edilen bileşik yeni oluşan -R ayrılma grubundan, yani aktif polimer zincirinden kopmaya yatkındır.

- iii. Yeniden Başlama: Şekil 2.3'de verilen reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (-R·), ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmantasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Not: bu basamakta elde edilen aktif zincir, sonraki şekillerde P_n olarak gösterilecektir.
- iv. Zincir Dengesi: Büyümekte olan aktif radikal gruplarının etkin olmayan ya da durağan tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması, RAFT polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. P_m ve P_n 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 polimerizasyon tepkimesi içindedir. İşte, sistemin sahip olduğu bu denge, yaşayan polimerizasyon elde edilmesini sağlar.
- v. Sonlanma: RAFT polimerizasyonun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonun azalması ile bastırılır. Dolayısıyla reaksiyon sonunda aktif olmayan zincirler elde etmek için, yani reaksiyonu sonlandırmak için, reaksiyon dışından kontrol her zaman gerekmemektedir. Hatta zincir sonunda bulunan tiyokarbonil bileşikler isteğe göre kimyasal modifikasyon yöntemleri ile değişik reaktif gruplara dönüştürülebilirler.

Zincir transfer ajanı seçimi: Başarılı bir RAFT polimerizasyonu gerçekleştirebilmenin en önemli noktası doğru RAFT ajanını seçmektir. RAFT ajanları tritiyokarbonatlar, zantaletler, ditiyokarbamatlar gibi tiyokarboniltiyo bileşiklerini içeren geniş bir yelpazeye sahiptir. Bir RAFT ajanının genel yapısı aşağıda görülen şekildeki gibidir (Şekil 2.4).

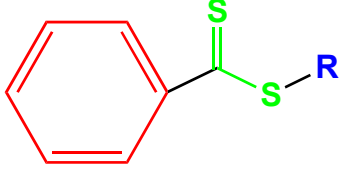
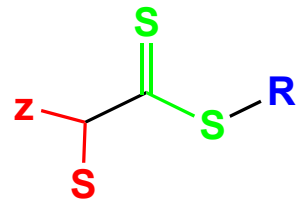
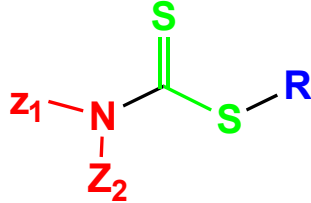


Şekil 2.4. RAFT ajanı yapısı (Moad vd., 2006).

Zincir transfer ajanının etkinliği reaksiyona giren monomerin ve zincir transfer ajanının R ve Z gruplarının kimyasal özelliklerine bağlıdır. R grubu, S atomundan hiçbir yan reaksiyon gerçekleştirmeden koştugu için aynı zamanda serbest radikal şeklinde ayrılan grup olarak da bilinir. Ayrılan radikalik R grubu polimerizasyonu başlatacak yetkinliğe sahiptir. Z grubu aktiveştirici grup olarak tanımlanır ve C=S çift bağının reaktifliğini kontrol eder. Ara radikal oluşması sırasında Z grubu dengeleyici grup olarak davranır. Çalışmalar; reaksiyon ortamında, radikal katılma hızını belirleyen grubun Z grubu olduğunu göstermiştir (Moad vd., 2005b; Favier ve Charreyre, 2006; Moad vd., 2006; Moad vd., 2009; Moad vd., 2012). Z grubu; ariller, ditiyoesterler ya da tritiyokarbonatlardan oluşuyorsa transfer hızı yüksek buna karşın zantaletler ya da ditiyokarbamatlardan oluşuyorsa transfer hızının yavaş olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.5).

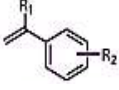






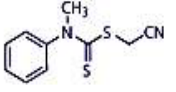
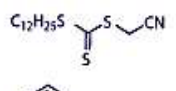
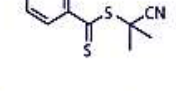
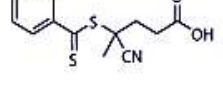
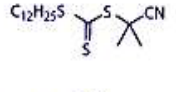
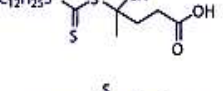
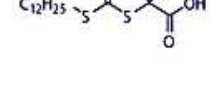
Bu kimyasal yapıya baktığımız zaman, kopolimer zinciri hem -R fonksiyonel grubundan, hem de -Z fonksiyonel grubundan eklenebilir. NMP ve RAFT mekanizmalarında ise benzer kimyasal ajanların üzerindeki sadece -R fonksiyonel grubu

kullanılabilir. –Z fonksiyonel grubunun da kullanılabiliyor olması RAFT mekanizmasını benzersiz kılar.

<p>Ditiyobenzoatlar</p> <p>Çok yüksek transfer sabiti</p> <p>Hidrollize eğilimli</p> <p>Yüksek konsantrasyonlarda reaksiyon yavaşlayabilir</p>	
<p>Tritiyokarbonatlar</p> <p>Yüksek transfer sabiti</p> <p>Daha hidrolize dayanıklı (ditiyobenzoatlara göre)</p> <p>Reaksiyonu biraz yavaşlatır</p>	
<p>Ditiyokarbonatlar</p> <p>Azoto bağlı gruplarla etkinlik belirlenir.</p> <p>Elektronca zengin monomerlerde etkilidir.</p>	

Şekil 2.5. Bazı RAFT ajanları ve özellikleri.

Monomer seçimi: Monomerlerin polimere kattığı özellikler polimer zincirinin iskelet uzunluğuna (iskelettteki karbon sayısı) ve monomerin kimyasal yapısına bağlıdır. Tek bir RAFT ajanı tüm monomerlerin kullanımı için uygun değildir. Yapılan çalışmalarda kullanılan RAFT ajanlılarının değişimi ile hem M_w/M_n değerlerinde değişim hemde % dönüşüm oranlarında değişimler gözlemlenmiştir. Monomer (akrilatlar, metakrilatlar, vinilik monomerler vb) RAFT ajan uyumu aşağıdaki Şekil 2.6’da gösterildiği gibidir.

							
	stiren	akrilat	akrilamid	metakrilat	metakrilamid	vinil ester	vinil amid
	—	—	—	—	—	+++	+++
	+++	+++	+++	—	—	—	—
	++	+	—	+++	+++	—	—
	++	+	+	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	++	++	+++	+++	—	—
	+++	+++	+++	+	+	—	—

Şekil 2.6. Monomer-RAFT ajan uyumu.

2.2.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

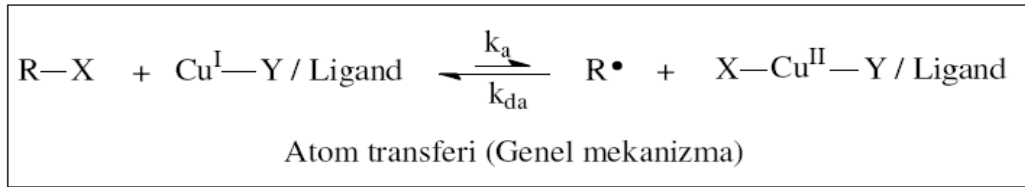
Bileşimi, yapısı ve fonksiyonel grupları belirlenmiş polimer sentezi polimer kimyasının en çok ilgilenilen alanıdır. Canlı polimerizasyonu ile ilgili akademik ve endüstriyel araştırmalar anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonuna odaklanmıştır. Ancak kontrollü radikal polimerizasyonundaki gelişmeler radikal prosesinin fonksiyonel gruplara ve safsızlıklara toleranslı olduğunu göstermiştir. Son yıllardaki gelişmeler yeni kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) metotlarının geliştirilmesini ve anlaşılmasını sağlamıştır. Bu metotların hepsi hızla oluşan serbest radikallerle etkin türlerin arasında kurulan dinamik dengeye dayanmaktadır (Matyjaszewski ve Xia, 2001). Son yıllarda ATRP iyi tanımlanmış bir yapıya sahip

makromoleküllerin sentezinin gerçekleşebilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik halini almıştır (Matyjaszewski ve Davis, 2002).

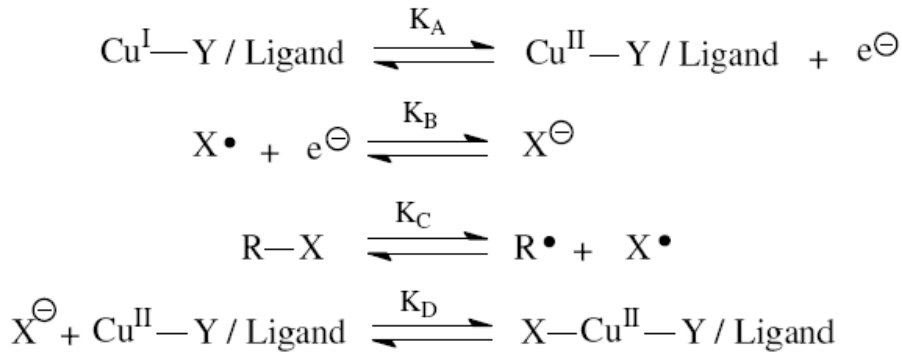
Geçiş metal merkezli ATRP tekniğinin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşür. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir de alkil radikali oluşur. Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerinin çifte bağına ilave olarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir (Coessens ve Matyjaszewski, 2001).

Koordinasyon bileşiği denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrolü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller, Cu (Wang, ve Matyjaszewski, 1995), Ru (Sawamoto, vd., 1995), Fe (Matyjaszewski, vd., 2000), Ni (Teyssie, P. vd., 1996), Pd (Dubois, 1997) ve Rh (Jerome, vd., 1998) metalleridir. Bu metaller farklı ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP tekniğinde etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal bakırdır. ATRP için kullanılacak metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır; kolayca erişilebilen bir elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede ilgisi olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin, hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır (Matyjaszewski, 1998). Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.

ATRP tekniğindeki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle iyonik ya da kovalent bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden oluşur. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör, aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenür için ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçici metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme yeteneği ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 2.7'de ATRP'deki redoks reaksiyonu detaylı bir şekilde verilmektedir (Matyjaszewski, 1998).



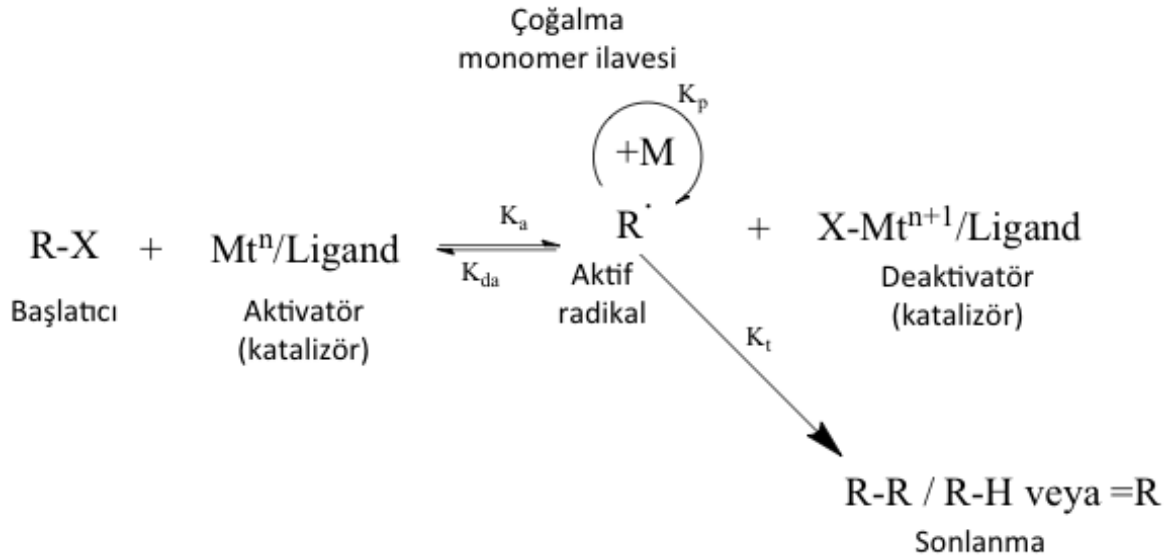
İlgili reaksiyonlar



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

Şekil 2.7. ATRP'deki redoks reaksiyonu ve alkil halojenürün homolitik ayrışması

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (yani radikallerin) yapısıdır (Matyjaszewski, 2001).



Şekil 2.8. ATRP genel reaksiyon mekanizması.

Şekilde gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde, k_p çoğalma hız sabiti ile monomere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları (k_t) ATRP'de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler oluşturulacaktır. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar Cu^{II} halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski, 1998). Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. ATRP'de serbest radikal polimerizasyonunda

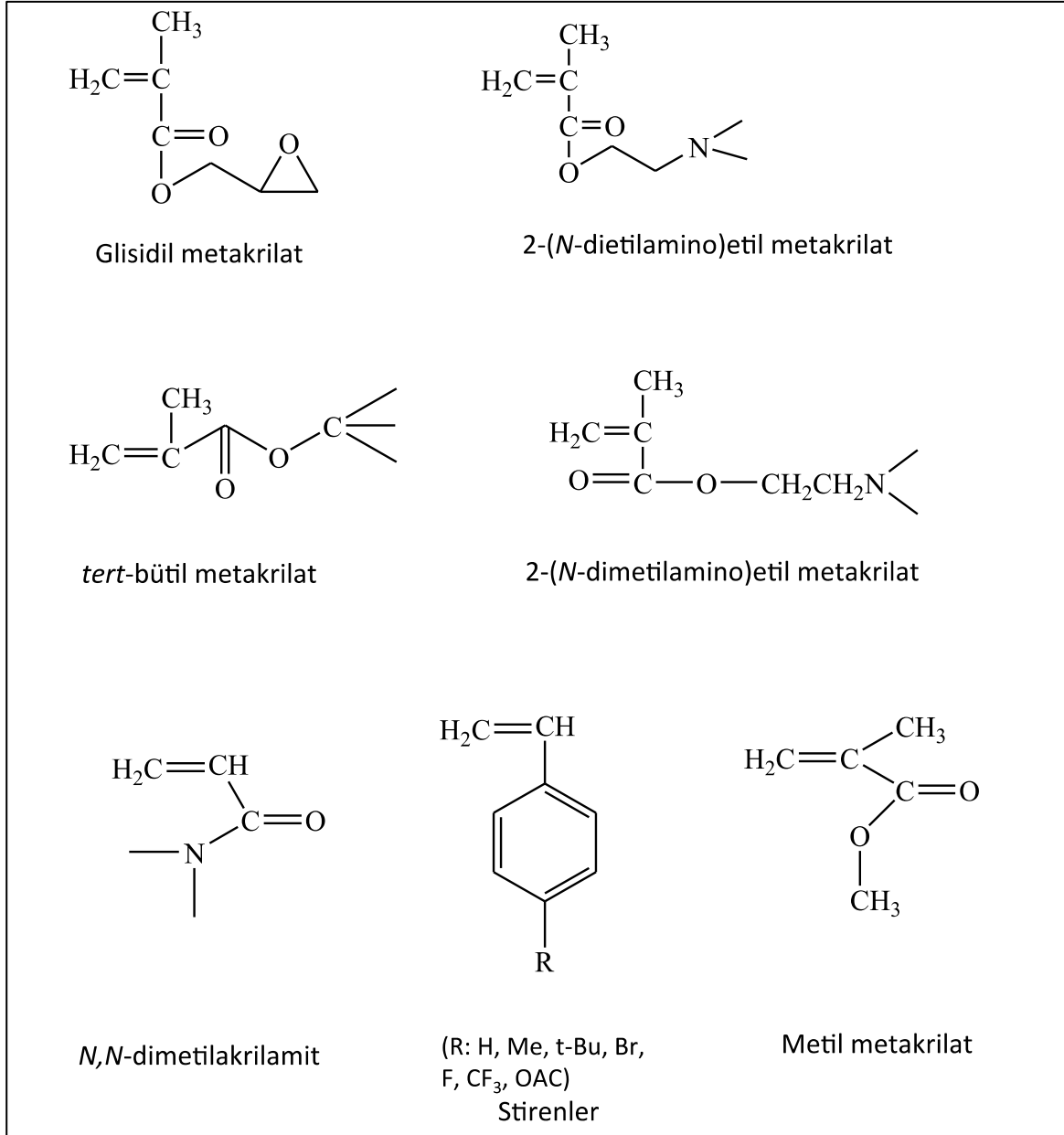
olduğu gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 95 kadarında sonlanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Buna göre elde edilen polimer zincirleri aktif halojen taşıdığı için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan (living) polimerler denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlığı artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katılması başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar olmaktadır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.2.2.1. ATRP’de kullanılan monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stirenler, (met)akrilatlar, (met)akrilamitler, dienler, akrilonitril ve diğer benzer monomerler polimerleştirilebilmektedir (Matyjaszewski, 1999).

Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını tanımlar. Denge sabitinin çok küçük olması halinde polimerizasyon gerçekleşmez ya da çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durum olan atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına sebep olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya sağlamaktadır. Bununla birlikte ATRP bir kataliz sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmaz aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır.

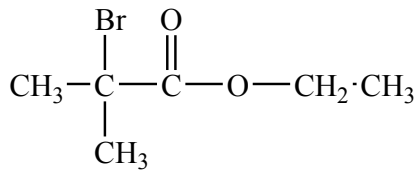
ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilen monomerlerden bazıları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.



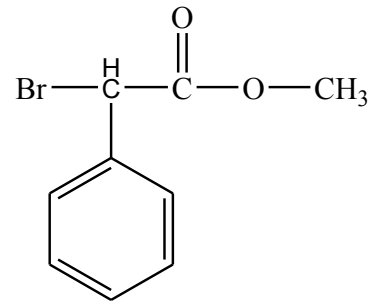
Şekil 2.9. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler.

2.2.2.2. ATRP’de kullanılan başlatıcılar

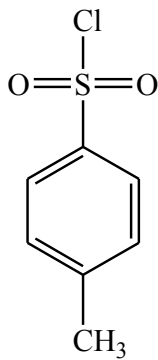
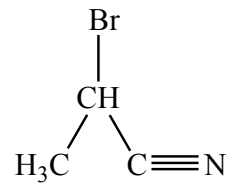
ATRP’de başlatıcı, tipik olarak bir alkil halojenürdür (R-X). Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. Eğer başlama adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı ve heterojenlik indis değerleri elde edilir. Bir diğer önemli faktör ise, başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir (Wang, vd., 1998). Basit olan kural, alkil halojenürdeki –R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır (Wang, vd., 1995). Etil-2-bromo izobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar (Matyjaszewski, vd., 1998) için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril (Matyjaszewski, vd., 1999) için kullanılır. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de verilmektedir. Alkil gruplarına bağlı halojenler ise genellikle brom ya da klordur. Ayrıca iyotlu başlatıcılarla akrilatlar (Kotani, vd.,1999) ve stirenin (Percec, vd., 1995) ATRP’si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu için homolitik ayrışmaya uğramaz ve bu nedenle ATRP’de kullanılmaz.



Etil 2-bromoizobütirat

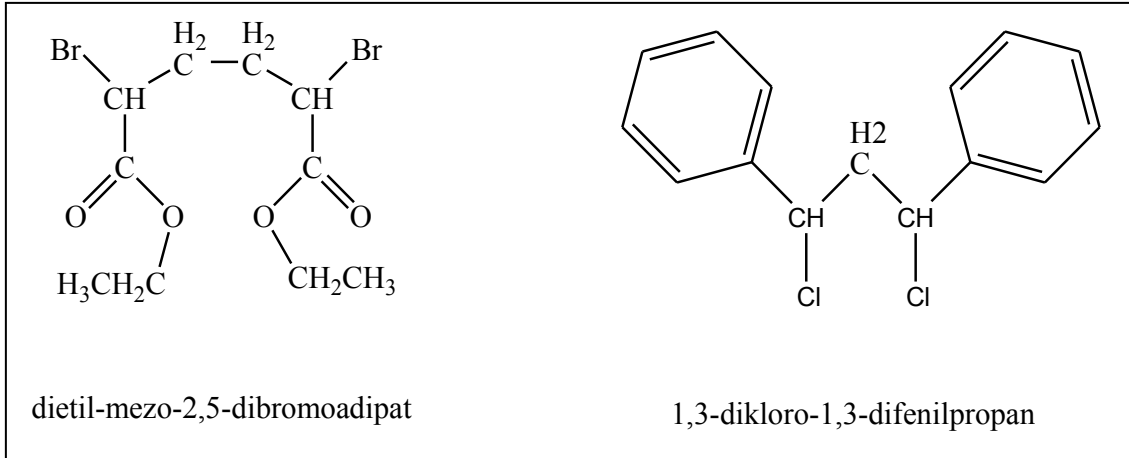


Metil bromofenilasetat

*p*-Toluensülfonilklorür

2-bromopropiyonitril

Şekil 2.10. ATRP’de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar.



Şekil 2.11. ATRP’de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar.

2.2.2.3. ATRP’de kullanılan katalizör (metal/ligant) sistemleri

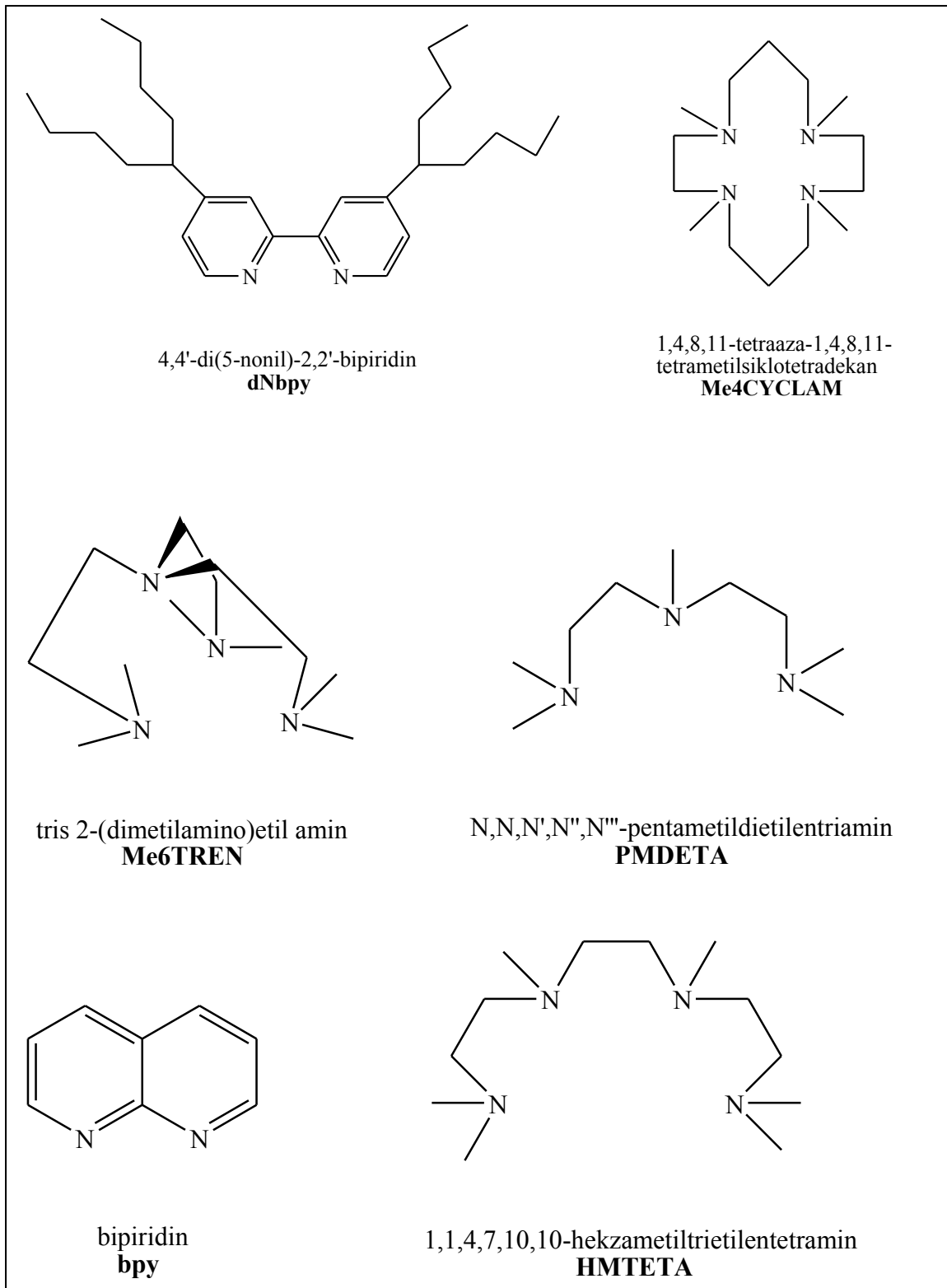
ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için, kilit noktayı katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır:

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.
4. Ligand, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

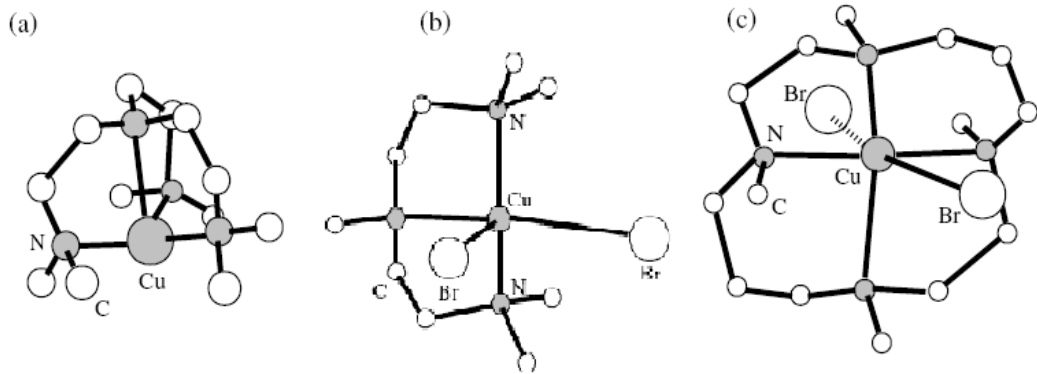
Organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağladığı, sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol ettiği ve elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkilediği için ligant kullanımı ve seçimi ATRP için çok önemlidir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipyridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipyridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipyridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1,1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir.

Günümüzde Cu esaslı ATRP halen en önemli kataliz sistemi olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Rh gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır. Cu merkezli kataliz sisteminde azot içeren ligantlar kullanılmaktadır.



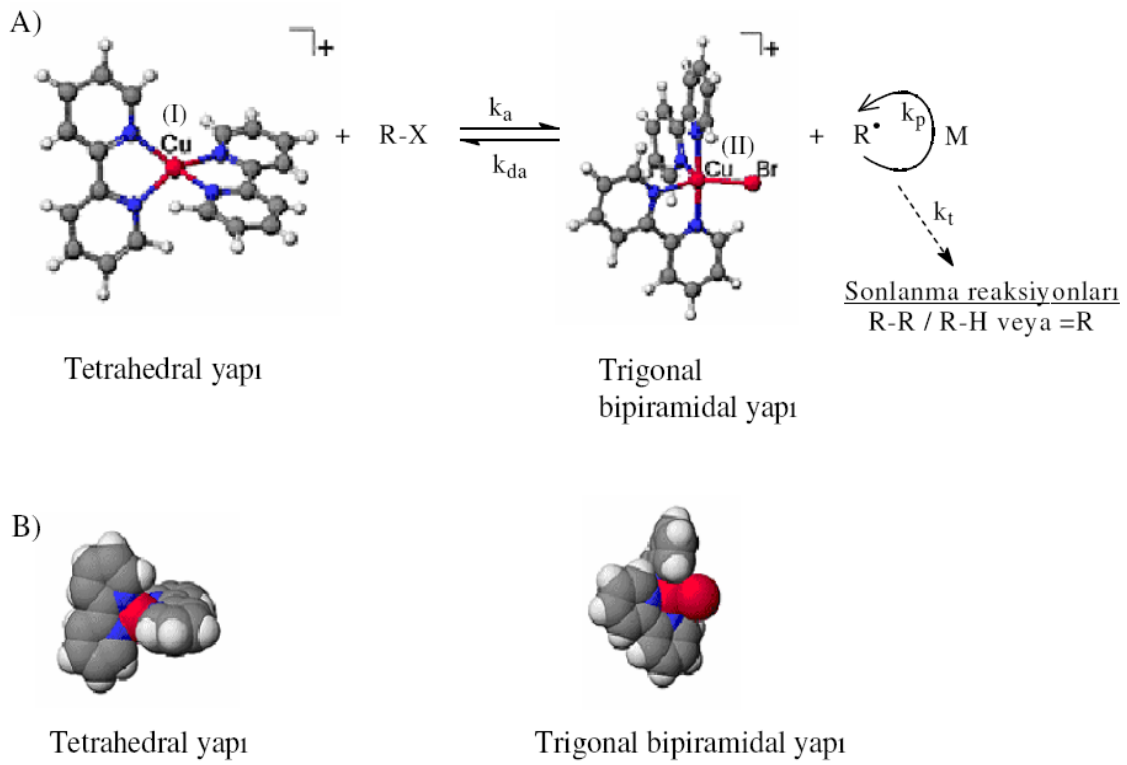
Şekil 2.12. Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar.



Şekil 2.13. (a) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me6TREN})]^+$ kasyonu, (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PMDETA})\text{Br}_2]$ kompleksi ve (c) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Me4CYCLAM})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ kompleksi.

2.2.2.4. Bakır-bipiridin (Cu/bpy) kompleks sistemleri

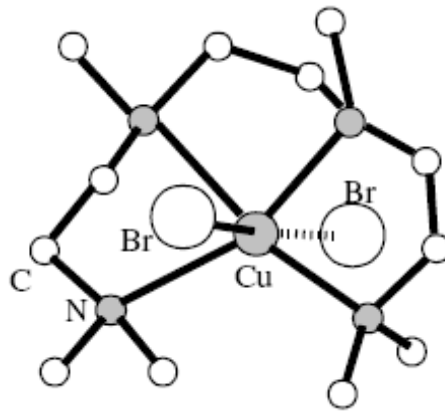
Cu^{I} ve Cu^{II} kompleksleri için Cu/bpy merkezli ATRP mekanizmasındaki muhtemel yapılar Matyjaszewski tarafından X-ışını absorpsiyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bipiridin gibi iki azotlu bir ligand tarafından etrafı sarılan Cu^{I} , bakır halojenür:bpy oranının 1:2 olduğu bir karışımda tetrahedral yapıya sahip $[(\text{bpy})_2\text{Cu}]^+$ kationunu oluşturur. Bu yapı $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{Cl}_2\text{Cu}]^-$, veya $[\text{BF}_4]^-$ gibi değişik karşı iyonlarla beraber bulunur (Pintauer, vd., 2003). Aynı zamanda halojen atomlarının köprü rolü oynadığı ve her bir bakır merkezine bir bipiridin bağlanarak nötral bir dimerin olduğu halojen köprülü Cu^{I} yapıları da mevcuttur. ATRP denge reaksiyonunun bir parçası olan Cu^{II} yapısında ise bakır merkezdir ve iki bipiridin ligandı ile bir halojen atomu tarafından sarılarak bir trigonal bipiramidal kation oluşturur. Bu yapı, karşı iyon olarak klor, brom ve iyot gibi çeşitli halojenler içermektedir. Şekil 2.14'de yukarıda bahsedilen yapılara bir örnek olarak, Cu/bpy sisteminin kullanıldığı ATRP reaksiyonu için genel bir mekanizma görülmektedir (Matyjaszewski, 2000).



Şekil 2.14. a) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve b) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi.

2.2.2.5. Cu/HMTETA kompleks sistemleri

Bipiridinın yanı sıra, HMTETA da bakır merkezli ATRP reaksiyonları için etkili bir ligandır (Şekil 2.15). Bu nedenle bu sistem de X-ışını absorpsiyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Lineer tetraamin durumunda genellikle ligand ile bakır halojenür arasında 1:1'lik bir oran kullanılmaktadır. Genel olarak bu tip katalizör sistemiyle polimerizasyon bipiridin sistemiyle olandan daha hızlıdır ve oksidasyona karşı daha hassastır.



Şekil 2.15. $[Cu^{II}(HMTETA)Br]^+[Br]^-$ kompleksi

2.2.2.6. ATRP’de çözücü etkisi

ATRP reaksiyonları kütle, çözücü, emülsiyon ve dispersiyon gibi heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Özellikle oluşan polimerlerin kendi monomerlerinin içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Çözücüler zincir transferinde hareketsiz kalmalı, katalizörle bağlanmamalı ve ligand katalizör sistemini çözmemelidir. Çözücülerin reaksiyon oranı üzerindeki etkisi bakır kompleksinin çözünürlüğünün değişimi veya bakır kompleksinin değişimiyle olmaktadır. Polar çözücülerin reaksiyon sırasında Cu(I) ve Cu(II)’nin çözünürlüğünü arttırdığı, DMF gibi yapısında azot bulunduran çözücü sistemlerinin koordinasyon küresinin yapısına girerek ligantın yerini aldığı gözlenmiştir (Mihaela vd., 2003).

Birçok monomer için benzen, toluen, ksilen, difenil eter, etil asetat, DMF, etilen karbonat, alkol ve su gibi değişik çözücüler ATRP’de kullanılmaktadır.

Çözücü seçiminde birçok faktör söz konusudur. Çözücüye transfer sabitinin minimum olması çözücü seçimindeki en basit kuraldır. Ayrıca, çözücü ile katalizör ve ATRP’deki diğer bileşenler arasındaki etkileşim de göz önüne alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi (örneğin, bakır içeren ATRP’de karboksilli asitler veya

fosfinlerin çözücü olması durumu) ve çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. İstenmeyen bu durumlar polar çözücülerde daha fazla görülmektedir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

2.2.2.7. ATRP’de reaksiyon sıcaklığının ve süresinin etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP’nin hızı artar. Ayrıca, yüksek sıcaklıklardan katalizörün çözünürlüğü artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır. Böylece, belli bir ATRP sistemi için optimum reaksiyon sıcaklığı monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C arasındadır (Percec, vd.,1996).

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda azalır. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların birçoğu monomer derişimine bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini artırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli olan uç grupların kaybına sebep olur. Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün % 95’den fazla olmaması önerilmektedir. Sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

2.2.2.8. Molekül ağırlık dağılımı (M_w/M_n)

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1,20’den daha düşüktür. ATRP’de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \left(\frac{[RX]_0 \cdot k_p}{k_{deact} \cdot [D]} \right) \cdot (2/p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir (k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonunun yükselmesiyle de polidispersite değeri azalmaktadır. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda bakır (II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilir durumda olur. Poliakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersite değerleri yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu arttırıldığında daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite değeri artar (Percec, vd., 1996). Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP'de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artarak daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki bakır (II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalması azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP'de az miktarda bakır (I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yükselir.

2.2.2.9. ATRP'nin avantajları ve dezavantajları

Endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok kapsamlı monomer türlerini polimerize edebilen bu yöntem; ortamdaki eser miktardaki su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerizasyon yönteminde; sadece küçük molekülü

monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki yada daha fazla monomerin tamamen kopolimerize olamaması gibi sınırlamalar varken ATRP'de yüzlerce farklı monomerin polimerizasyonu sağlanabilir. ATRP'nin bir diğer avantajı ise; elde edilen polimerlerin hemen hemen özdeş boylara sahip olabilmeleridir.

Atom transfer radikal polimerizasyonun dezavantajlarından biri, akrilamit ve asidik monomerlerle iyi sonuçlar elde edilememesidir. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşirler ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılarak korumalı reaksiyon gerçekleşmelidir. Bir diğer dezavantaj ise, bakır artığının polimerden uzaklaştırılmasının gerekliliğidir. ATRP'nin oksijene olan yüksek duyarlılığı da bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Cameron, 2004)

2.3. Literatürde Öne Çıkan Fosfat Bazlı Çalışmalar

Son yıllarda fosfatlı monomerlerin sentezi ve polimerizasyonu üzerinde geniş kullanım alanları ve yapıştırıcı yapısından dolayı literatürde ağırlık verilmektedir. Yapılan bir çalışmada, 2-hidroksietil metakrilatın (HEMA) uç kısmının fosfor (V) oksiklorür (POCl_3) ile fosforlanması trietil amin (TEA) varlığında gerçekleştirilmiştir (Jang, vd., 2008). HEMA ile POCl_3 arasındaki oranları değiştirerek monomer ([2-metakriloloksi]etil fosfat (MMEP)), dimer (bis[2-metakriloksi]etil fosfat (DMEP)) ve trimer (tris[2-metakriloloksi]etil fosfat (TMEP)) yapıları sentezlemiştir. Sentezlenen monomerlerin termal bozunma sıcaklıkları incelemiş MMEP monomerinin daha düşük, TMEP monomerinin daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu saptanmıştır.

Başka bir çalışmada, birbirinden farklı beş tane fosfonat içerikli monomer sentezi gerçekleştirmişlerdir (Avcı, vd., 2009). İlk iki monomer türünü metakriloil klorürün, dietil (2-hidroksifenil) fosfonat ile diğer monomer için tetraetil (2,5-dihidroksi-1,4-fenilen) bifosfonat ile TEA varlığında THF ortamında buz banyosunda 12 saat reaksiyonu sonucunda elde etmişlerdir. Diğer monomer türü ise α -(klorometil) akriloil klorür (CMAC)'ın dimetil (2-hidroksietil) fosfonat ile TEA varlığında susuz THF ortamında -10

$^{\circ}\text{C}$ 'de %49 verimle reaksiyon 12 saatte gerçekleştirilmiştir. Elde edilen monomerin bir ucu halojenli olduğu için halojenli kısmın R grubuna dönüştürülebilmesi için 55°C sıcaklıkta metil etil keton (MEK) ortamında potasyum karbonat varlığında halojeni hidrojene dönüştürmek için formik asit ilave edilmiş, R grubuna dönüştürmek için ise benzoik asit ilave etmişlerdir. Beşinci monomer türü ise α -(klorometil) akrilol klorür (CMAC)'ın, molce CMAC reaktifinin 2 katı kadar dimetil (2-hidroksietil) fosfonat ile TEA varlığında susuz THF ortamında %45 verimle reaksiyon 24 h'de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen monomerler FT-IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR ile karakterize edilmiştir. Elde edilen monomerler hem AIBN ortamında 60°C 'de serbest polimerizasyon hemde fotopolimerizasyon ile polimerleştirilmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerlerin hangi çözücülerde çözüldüğü araştırılmış ve monomerlerin HEMA, Bis-GMA gibi monomerler ile kopolimerizasyonları çalışılmış sonuç olarak metakrilol klorürden yola çıkarak sentezlenen monomerin polimerleşmesinde ortama monomer katılması reaktivitesini arttırmış, CMAC'dan yola çıkarak sentezlenen monomerlerde sübsitientin alifatik yada aromatik oluşu polimerizasyon reaktivitesini değiştirmiştir. Bifosfonatlı monomer türünün polimerizasyonda zamana ve şartlara bağlı olarak çapraz bağlanma gösterebildiğini ortaya koymuşlardır.

Dimetil(2-hidroksietil) fosfonatın metakrilol klorür ile TEA, 4-dimetil amino piridin varlığında dikloro metan ortamında esterleşmesiyle saflaştırma işlemleri sonucunda kütlece % 46 verim ile dimetil(2-metakriloloksi)etil fosfonat elde etmişlerdir (Moszner, vd., 2001) Elde edilen monomer trimetilsilil bromür (TMSBr) ile hidroliz edilerek % 98 verimle 2-(metakriloloksi)etil fosfonik asit elde etmişlerdir. Elde edilen monomerler ^1H NMR, FT-IR, ^{13}C NMR ve ^{31}P NMR ile karakterize edilmiştir. Monomer 65°C 'de THF ortamında AIBN başlatıcısı ile serbest polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmiş ve kütlece % 67 verim elde etmişlerdir.

Poli[dimetil(metakriloloksi)metil fosfonat]ın (MAC_1P) sentezi farklı sıcaklıklarda farklı katalizör sistemleri denenerek etilenbromür izobütirat başlatıcısı ile toluen ortamında

canlı polimerizasyon tekniği olan ATRP tekniği ile gerçekleştirilmiştir (David, vd., 2009). En iyi verimi (%24, 100 °C) CuBr/PMTETA katalizör sisteminde elde etmişlerdir.

Poli[dimetil(metakriloiloksi)metil fosfonat]ın (PDMMAMP) sentezini ATRP ve ICAR ATRP polimerizasyon teknikleri ile sentezlenilmiştir (Matyjaszewski, vd., 2014) DMMAMP monomerinin ATRP yöntemi ile homopolimerizasyonu farklı katalizör sistemleri varlığında EBPA başlatıcısı ile DMSO ortamında 40-60 °C'de gerçekleştirilmiştir. En iyi dönüşümü (% 84) 60 °C'de CuBr/bpy katalizör sisteminde 2 saatin sonunda elde edilmiştir. En iyi polidispersiteye (1,22) ise 40 °C'de CuBr/bpy katalizör sisteminde 8 saat sonunda ulaşabilmişlerdir. DMMAMP monomerinin ICAR ATRP yöntemi ile homopolimerizasyonu ise, farklı katalizör sistemleri varlığında EBPA başlatıcısı ve AIBN ile %50 CH₃CN ortamında 60 °C'de gerekleştirilmişdir. En iyi polimerizasyon dönüşümü (%85) Cu^{II}Br/PMDETA katalizör sisteminde 24 saatte elde edilmiştir. alışmalarının ikinci aşamasında, ATRP yöntemi ile sentezlenen PDMMAMP-Br makro başlatıcı olarak kullanılarak stiren monomeri ile CuBr/PMTETA katalizör sisteminde %50 (v/v) DMSO ortamında 100 °C'de PDMMAMP-*b*-PSt blok kopolimerini sentezlenilmiştir.

Siyanoizopropil ditiyobenzoat (CIDB) ve 4-siyanopentanoik asit ditiyobenzoat (CPAD) RAFT ajanları kullanarak poli[dimetil(metakriloiloksi)metil fosfonat] (PMAPC₁) polimerini farklı polariteye sahip çözücüler kullanarak 8000-24000 g.mol⁻¹ aralığında moleköl ağırlığına sahip polimerlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Canniccioini, vd., 2011). Polarite etkisi incelendiğinde düşük polariteye sahip çözücülerle (asetonitril, 1-4 diokzan gibi) polimerizasyon oranının düşük olduğu, yüksek polariteye sahip (asetonitril, su gibi) çözücülerle polimerizasyon oranının yüksek olduğunu saptamışlardır (Canniccioini, vd., 2013).

Öncelikle dimetil(metakriloiloksi)metil fosfonat (MAPC1) monomerini, paraformaldehite dimetilhidrojen fosfonat, susuz potasyumkarbonat ve metanol ilavesi ile oda sıcaklığında sentezlenilmişdir (Robin, vd, 2011). Poli[dimetil(metakriloiloksi)metil

fosfonat] (PMAPC1)'in sentezi siyanoizopropil ditiobenzoat (CIDB) RAFT ajanı kullanılarak 1-4 diokzan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı ile 75 °C'de 6 saatte RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyondaki verim %40 olarak verilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

2-hidroksietil metakrilat (HEMA), 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA), 2,2-azobisisobutironitril (AIBN), siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB), glisidil metakrilat (GMA), polietilen glikol (PEG; Mn: 2150), bakır (I) bromür (CuI_{Br}), 1,14,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA), N,N,N',N'',N''pentametildietilentriamin (PMDETA), fosfor (V) oksiklorür (POCl₃), siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB), 2-etil α -bromoizobutirat (EBİB), trimetil silil bromür (TMSBr), tetrahidrofuran (THF), toluen, metanol (MeOH), dietil(hidroksimetil) fosfonat ve metanol Sigma Aldrich'den, diklorometan (CH₂Cl₂) ve *n*-hekzan VWR'dan, trietilamin (TEA), amonyumpersülfat (APS), hirokinon ve kloroform Sial'den, magnezyum sülfat Acros'dan, 2,2' bipiridil (Bpy) Alfaesar'dan, akrilik asit (AA) ve metakrilik asit (MAA) ise Merck firmasından satın alınmıştır.

3.2. Monomerler

Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomerinin sentezinde dietil(hidroksimetil) fosfonat bileşiği trietilamin varlığında metakriloil klorür reaksiyona sokularak diklormetan çözücüsü varlığında elde edilmiştir. (1-metakriloiloksi-2-hidroksi)propiloksimetil dietilfosfonat (MHDEP) monomeri, glisidil metakrilatın dietil(hidroksimetil) fosfonat bileşiği ile susuz THF ortamında reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. (2-metakriloiloksi)etil fosfat (MMEP), bis(2-metakriloiloksi)etil fosfat (DMEP) ve tris(2-metakriloiloksi)etil fosfat (TMEP) monomerleri, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomerinin POCl₃ ile reaksiyonu trietilamin varlığında diklormetan çözücüsü ile gerçekleştirilmiştir. Nem çekme işlemleri için kuru MgSO₄ veya Na₂SO₄ kullanılmıştır.

3.3. Yöntem

Sentezlenen monomerlerin polimerizasyonunda ATRP ve RAFT polimerizasyonları kullanılmıştır.

ATRP polimerizasyonlarında başlatıcı olarak 2-etil α -bromoizobutirat (EBİB) ya da PEG ve MPEG (M_n : 2000 ve 6000 g/mol)'den 2-2'bromo-2-metil-propionil bromür ile hazırlanan makrobaşlatıcılar kullanılmıştır. Katalizör olarak CuBr veya CuCl metal halojenürü ile ligant olarak 2,2 bipiridil (BPy) veya PMDETA kullanılmıştır. ATRP'de kullanılan sentezlediğimiz monomerler dışında ticari olarak satılan 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA) monomeri de kullanılmıştır.

RAFT polimerizasyonlarında radikal başlatıcı olarak AIBN, RAFT transfer ajanı olarak siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB) ve ticari olarak DMA, MMA gibi monomerler kullanılmıştır. Bunların dışında kullanılan monomerler olan DEMMP, h-DEMMP, MMEP, MEMA monomerleri tarafımızca sentezlenmiştir.

Polimer saflaştırma işlemlerinde silika jel kolonlar hazırlanmıştır. Monomerlerin saflaştırılmasında ise bazik alümina kolon kullanılmıştır. Çözücü olarak ise toluen (Merck), metanol, deiyonize-damıtık su, metanol, kloroform, *n*-hekzan, THF, aseton ve dietileter kullanılmıştır.

Hidrojel sentezlerinde radikal başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS) kullanılmıştır. Sentezlenen monomerler dışında ticari monomer olarak akrilik asit (AAc) kullanılmıştır.

Mikrojel sentezlerinde radikal başlatıcı olarak amonyumpersülfat (APS) çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ve kendi üretimimiz olan bifonksiyonel monomerler kullanılmıştır.

3.4. Monomer ve (Ko)polimerlerin Karakterizasyonu

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC): Tüm nötral polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n) GPC ile belirlenmiştir. Bir Agilent Iso Pompa, bir refraktif indeks dedektör, otomatik numune bölmesi, gaz giderici ve refraktif indeks dedektörden oluşan Agilent Technologies 12000 serisi GPC sisteminde, Mixed 'E' ve Mixed 'D' kolon kombinasyonu kullanılmış, mol ağırlıkları 680 g mol^{-1} ile $220.000 \text{ g mol}^{-1}$ arasında değişen PMMA standartları kullanılarak kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. GPC hareketli faz olarak BHT ile stabilize edilmiş HPLC dereceli THF ($1,0 \text{ mL dak}^{-1}$ akış hızında) kullanılmıştır.

Proton NMR spektroskopisi: Tüm kopolimerlerin polimerizasyon dereceleri, reaksiyonlardaki % dönüşümleri ve tüm diblok kopolimerlerin kompozisyonları, bir Bruker 400 MHz Avance NMR cihazı veya JEOL ECZ500R (11.75 Tesla) NMR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Merck firmasından temin edilen CDCl_3 , D_2O , DMSO-d_6 , MeOH-d_6 , DCl ve NaOD gibi çözücü ve asit/baz bileşikleri kullanılmıştır.

Dinamik ışık saçılımı (DLS): Kopolimer misellerin hidrodinamik çap ve polidispersite indeks değerleri (PDI) DLS cihazı 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, $\lambda_0 632,8 \text{ nm}$ '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 yapılmıştır. Tüm ölçümlerden önce çözeltiler 200 nm gözenekli tek kullanımlık şırınga filtreleri ile filtrelenmiştir. Çözelti sıcaklığı ısı kontrollü su banyosu ile $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ duyarlılıkta sabit tutulmuştur.

Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) spektroskopisi: FTIR spektrumları, Perkin Elmer (Spektrum100) cihazında ATR (azaltılmış toplam yansıma) ünitesi kullanılarak

alınmıştır. FTIR bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Elde edilen spektrumlardaki fonksiyonel grupların (-NH, -NH₂, -C=C-, -C=O, -P=O) verdiği piklerden sentezlerin başarılı olup olmadığının anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

Geçirimli elektron mikrokopu (TEM): Elde edilen polimerik malzemelerin ve nanometallerin ortalama partikül çapı Jeol JSM-5600LV elektron mikroskobu ile belirlenmiştir. TEM örnekleri karbon kaplı TEM gritlerinde üzerinde hazırlanmıştır.

Taramalı elektron mikrokopu (SEM): Elde edilen polimerik malzemelerin ve nanometallerin ortalama partikül çapı Jeol JEM-1220 elektron mikroskobu ile belirlenmiştir.

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

Zeta potansiyometresi: (Ko)polimerlerin izoelektrik noktalarını belirlemek için Nano-ZS (Malvern Instruments, Ltd, İngiltere) kullanılmıştır.

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

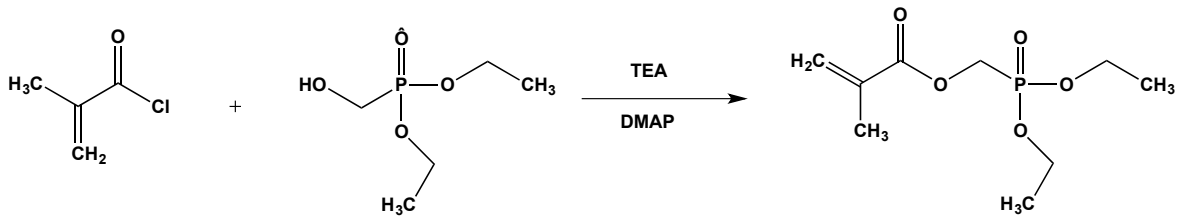
pH-metre: Polimer çözeltilerinin pH'ını ölçmek için WTW Inolab pH 720 pH metre kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Monomer Sentezi

4.1.1. Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomeri sentezi

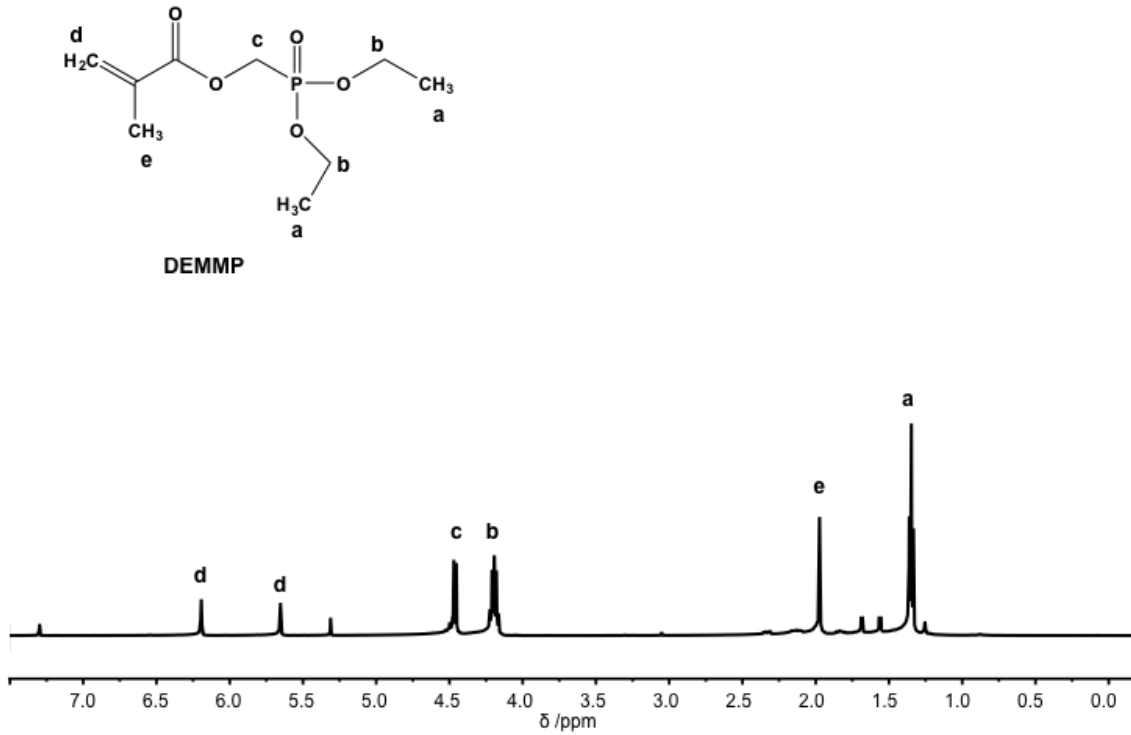
250 mL hacimli altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonuna dietil(hidroksimetil) fosfonat (10,13 mL) aktarılmış ve susuz diklorometan (70 mL) ilave edilerek çözünme sağlanmıştır. Üzerine trietilamin (10,67 mL) ve polimerleşmeyi engellemek için 200 ppm hidrokinon eklenmiştir. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirilmiş ve reaksiyon ortamının sıcaklığını ölçen dijital termometrenin okuduğu değerin $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklenmiştir. Damlatma hunisine konulan diklorometan ile seyreltilmiş metakriloil klorür (7,66 mL) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiş ve balonun ağzı kapatılarak sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar (1-2 saat) karıştırılmıştır. DEMMP monomerinin sentezi Şekil 4.1'de verilmiştir. Reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşan ürün ilk olarak süzgeç kağıdı ile süzülüp daha sonra 50 mL dietil eter ile yıkanmıştır. 1,0 N HCl doygun sodyum klorür çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra % 10'luk sodyum bikarbonat çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Çözücü $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Ürün $85-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır (Moszner, 2001). Kütleli olarak % 80 verimle sentezlenen monomerin FT-IR spektrumu incelendiğinde dietil(hidroksimetil) fosfonat yapısına ait hidroksil piklerinin kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. DEMMP monomerinin sentezi.

Sentezlenen monomerlere reaksiyon ortamında kullanılan çözücü ve reaktiflere göre saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Saflaştırılmış monomerler FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Esterleşme reaksiyonu sonucunda oluşan DEMMP monomerinin FT-IR spektrumundaki C=O, P=O ve P-OEt adsorbsiyon bandları sırasıyla 1717 cm^{-1} , 1249 cm^{-1} ve 1017 cm^{-1} 'dir (bakınız Şekil 4.1).

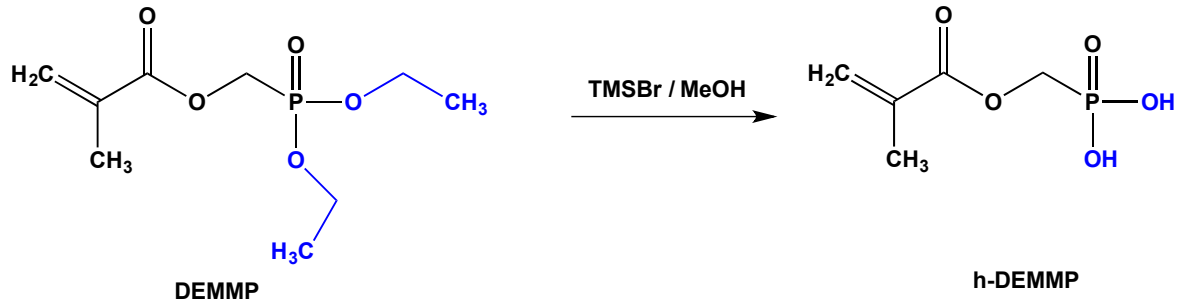
^1H NMR spektrumunu incelediğimizde ise DEMMP monomerinin etoksi uçlarındaki metil (-CH₃) protonlarının sinyali olan 1,26 ppm de gelen "a" pikinin ve diğer piklerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Şekil 4.2) (Moszner, 1999).



Şekil 4.2. DEMMP monomerinin ^1H NMR spektrumu.

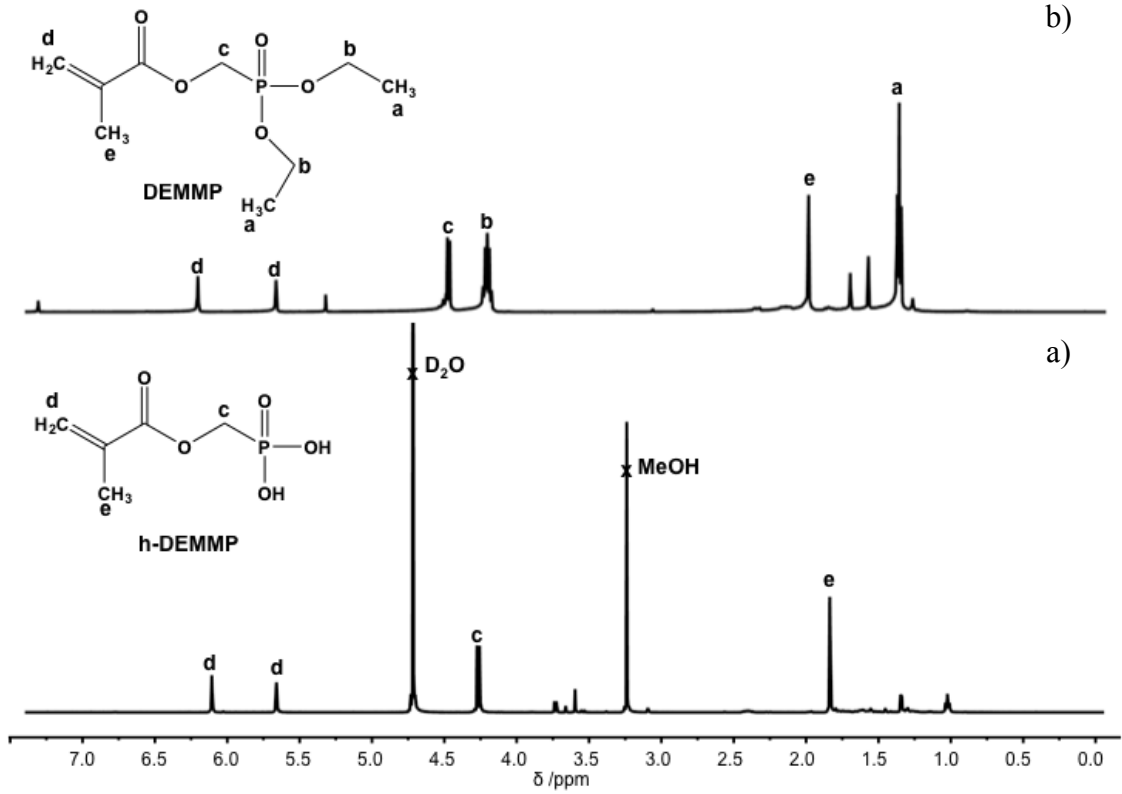
4.1.2. Dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomerinin hidrolizi ile h-DEMMP monomerinin sentezi

100 mL altı yuvarlak balonun içine dietil(metakriloiloksi)metil fosfonat (DEMMP) monomerinin (3 g, 12,7 mmol) üzerine diklormetan (15 mL) ilave edilip bu karışımın ağzı septumla kapatılmış ve karışım 10 dakika azotlanmıştır. Bu karışıma azotlanmış trimetilsilil bromür (TMSBr) (3,35 mL) kanula yardımıyla ilave edilip reaksiyon balonu ağzı 4 saat sonra açılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Çözücü 35 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış, elde edilen karışıma metanol (50 mL) ilave edilip ağzı cam septumla kapatılarak bir gün boyunca karıştırılmıştır (Şekil 4.3). Reaksiyon sonunda metanol de 35 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. ¹H NMR spektrumunda DEMMP monomerinin etoksi uçlarındaki –CH₃ protonlarına ait 1,26 ppm’de gelen “a” pikinin azalarak hidroliz olduğu saptanmıştır (Şekil 4.4a ve b).



Şekil 4.3. DEMMP monomerinin hidrolizi.

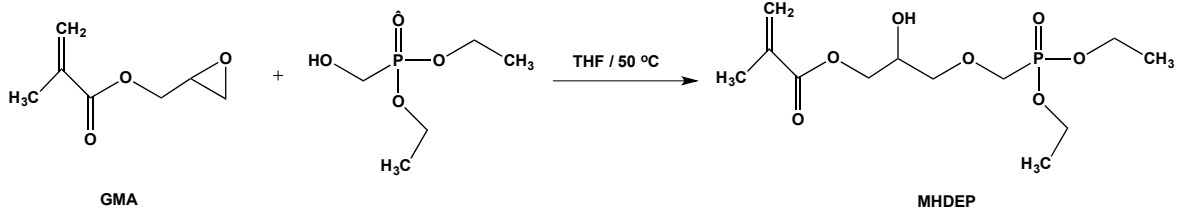
Esterleşme reaksiyonu ile oluşan DEMMP monomerinin uç kısımlarındaki etoksi uçları hidrolizi TMSBr ve MeOH ile –OH’a dönüştürülmüştür.



Şekil 4.4. a) h-DEMMP ve b) DEMMP monomerlerinin ¹H NMR spektrumları.

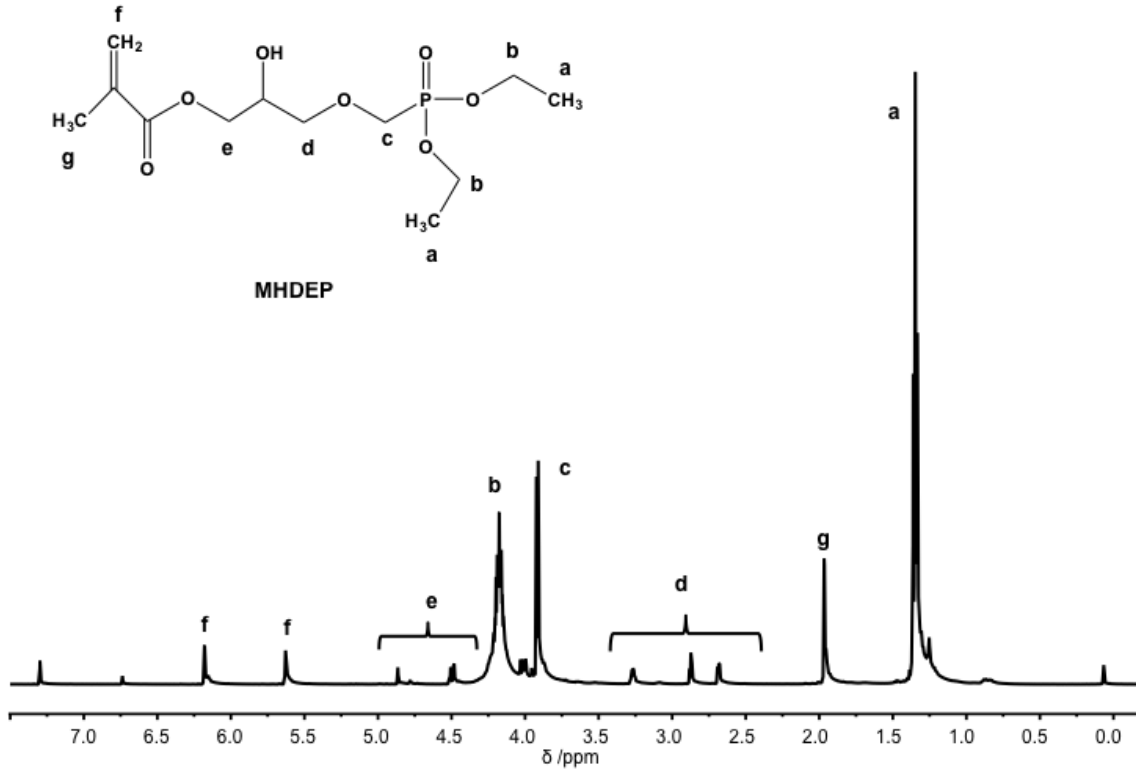
4.1.3. (1-Metakriloiloksi-2-hidroksi)propiloksimetil dietilfosfonat (MHDEP) monomer sentezi

50 mL hacimli dibi yuvarlak balonun içersine glisidil metakrilat (GMA: 2,23 mL, 14,0 mmol) dietil(hidroksimetil) fosfonat (2,0 mL, 16,0 mmol) ile 10 mL susuz THF ilave edilerek balonun ağzı kapatılmış reaksiyon inert ortamda 50 °C sıcaklıkta 5 saat süre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5). Elde edilen ürün *n*-hekzan ile 3 kez ekstrakte edilmiş kalan çözücü 35 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.5. GMA monomerinin fosforilasyonu ile MHDEP monomeri sentezi.

Sentezlenen monomere, reaksiyon ortamında kullanılan çözücü ve reaktiflere göre, saflaştırma işlemleri uygulanmıştır. Saflaştırılmış monomerler FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. GMA monomerinin hidroksi uçlu fosfonat yapısı ile halka açılma reaksiyonu sonucunda oluşan MHDEP monomerinin FT-IR spektrumundaki C=O, O-H, P=O ve P-OEt adsorbsiyon bandları sırasıyla 1717 cm^{-1} , $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$, 1249 cm^{-1} ve 1017 cm^{-1} 'dir. Şekil 4.6 da verilen ^1H NMR spektrumu sentezlenen MHDEP monomerinin yapısını açıkça ortaya koymaktadır.



Şekil 4.6. MHDEP monomerin ^1H NMR spektrumu.

4.1.4.(2-metakriloloksi)etil fosfat (MMEP) monomer sentezi

250 mL hacimli altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonuna 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri (18 mL), dietileter (175 mL), trietilamin (22,9 mL) eklenmiştir. Polimerleşmeyi engellemek için 200 ppm hidrokinon eklenmiştir. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirilip, reaksiyon ortamının sıcaklığı $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklenmiştir. Damlatma hunisine konulan HEMA monomerinin dietileter ile seyreltilmiş POCl_3 (nHEMA/n POCl_3 : 1/1) (23 mL) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiştir. Balonun ağzı septum ile kapatılarak reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşan ürün ilk olarak süzgeç kağıdı ile süzölmüş, daha sonra 50 mL dietil eter ile yıkanmıştır. 1,0 N HCl doygun sodyum klorür çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra % 10'luk sodyum bikarbonat çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Çözücü $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Ürün, $85\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık arasında vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır (Jang, vd., 2008). Sentezlenen monomerin verimi kütleli olarak % 85'dir. MMEP monomerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.7'de verilmiştir.

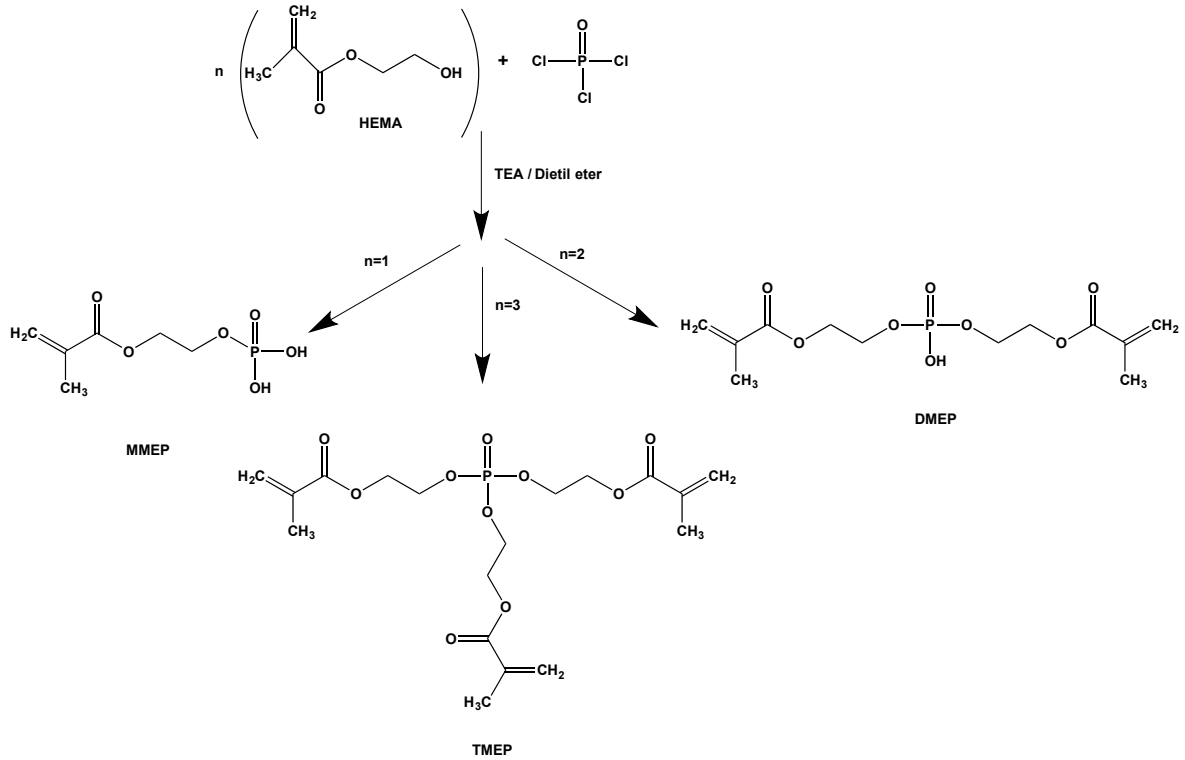
4.1.5. Bis(2-metakriloloksi)etil fosfat (DMEP) monomer sentezi

250 mL hacimli altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonuna, 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri (20 mL), dietileter (180 mL) ve trietilamin (23,5 mL) eklenmiştir. Polimerleşmeyi engellemek için 200 ppm hidrokinon eklenmiştir. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirilmiş ve reaksiyon ortamının sıcaklığının $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye düşmesi beklenmiştir. Damlatma hunisine konulan dietileter ile seyreltilmiş POCl_3 (nHEMA/n POCl_3 : 2/1) reaksiyon balonuna sıcaklık $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiş ve balonun ağzı kapatılarak reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşan ürün ilk olarak süzgeç kağıdı ile süzölmüş, daha sonra 50 mL dietil eter ile yıkanmıştır. 1,0 N HCl doygun sodyum klorür çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra % 10 sodyum bikarbonat çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Çözücü $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılarak ürün $85\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$

sıcaklık arasında vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır (Jang, vd., 2008). Sentezlenen monomerin verimi kütleli olarak % 90'dir. DMEP monomerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.7'de verilmiştir.

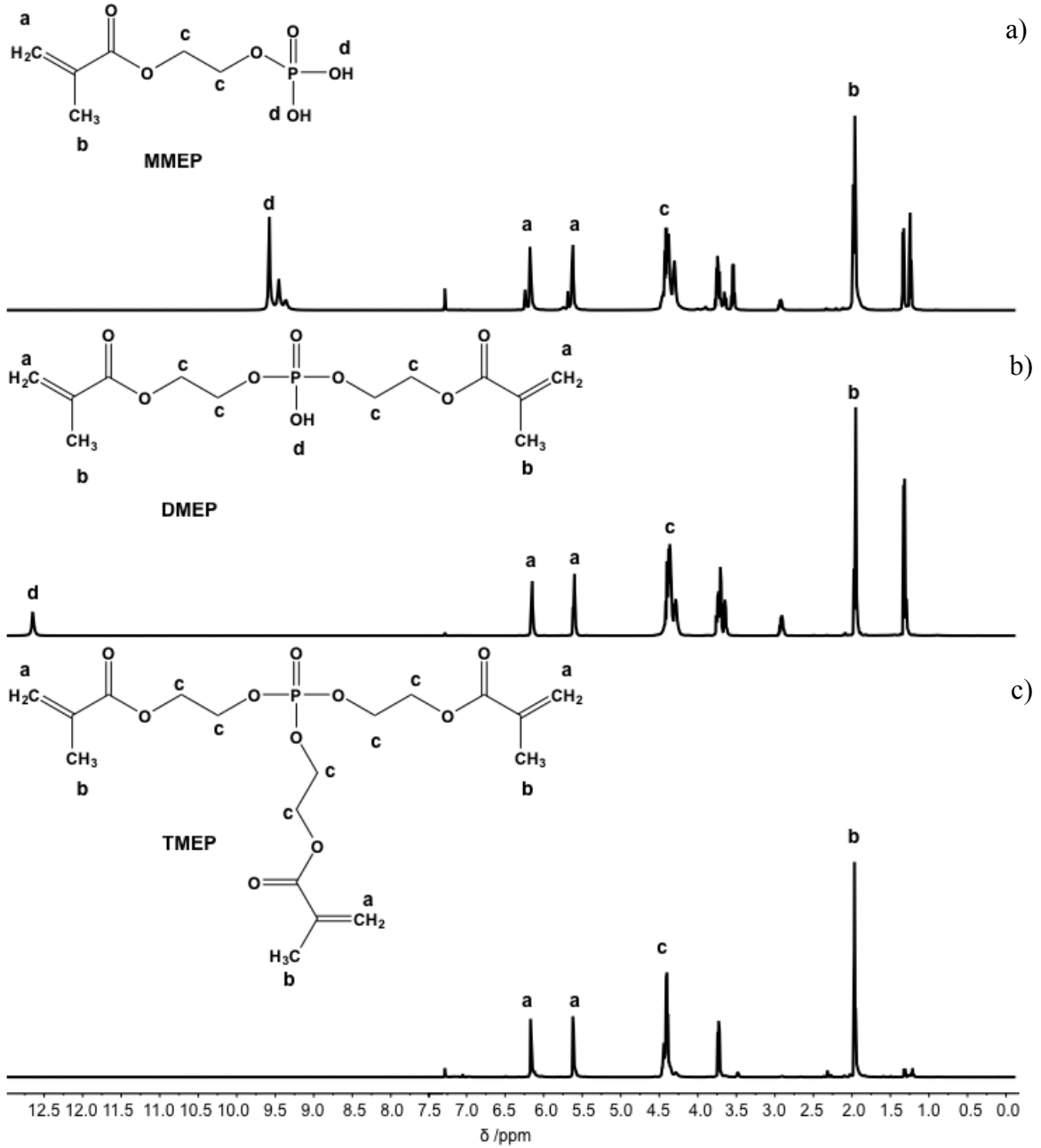
4.1.6. Tris(2-metakriloiloksi)etil fosfat (TMEP) monomer sentezi

250 mL hacimli altı yuvarlak iki boyunlu reaksiyon balonunun içerisinde 2-hidroksietil metakrilat (HEMA) monomeri (20 mL), dietileter (180 mL) ve trietilamin (23,5 mL) eklenmiştir. Polimerleşmeyi engellemek için 200 ppm hidrokinon eklenmiştir. Reaksiyon balonu tuz-buz banyosuna yerleştirilip reaksiyon ortamı sıcaklığının -10°C 'ye düşmesi beklenmiştir. Damlatma hunisine konulan dietileter ile seyreltilmiş POCl_3 (nHEMA/n POCl_3 : 3/1) reaksiyon balonuna sıcaklık 0°C 'yi geçmeyecek şekilde eklenmiş, balonun ağzı kapatılarak reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Oluşan ürün ilk olarak süzgeç kağıdı ile süzölmüş, daha sonra 50 mL dietil eter ile yıkanmıştır. 1,0 N HCl doygun sodyum klorür çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Daha sonra % 10 sodyum bikarbonat çözeltisi ile 3 kez ekstraksiyon yapılmıştır. Çözücü 35°C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Ürün $85-90^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır (Jang, vd., 2008). TMEP monomerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.7'de verilmiştir.



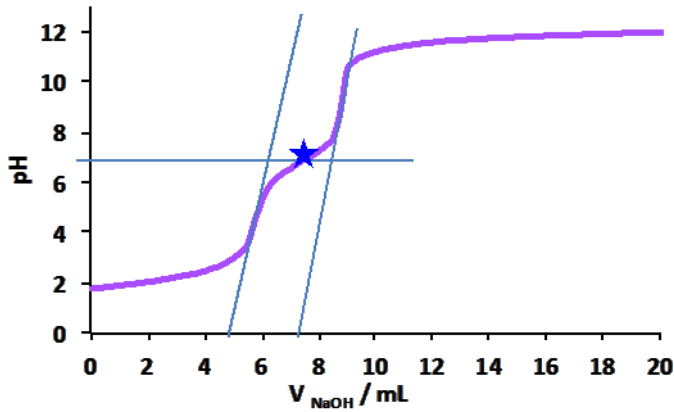
Şekil 4.7. MMEP, DMEP ve TMEP monomerlerinin sentezi.

Saflaştırılmış monomerler ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Spektrumlar karşılaştırıldığında MMEP ve DMEP monomerlerinde spesifik –OH pikleri sırasıyla 9,50 ve 12,50 ppm de “d” pikleri olduğu görülmüş olup literatür ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 4.8a ve b). TMEP monomerinde ise beklenildiği üzere spektrumda –OH pikleri bulunmamaktadır (Şekil 4.8c). Bunların yanı sıra diğer proton sinyalleri üç monomer içinde aynı yerde gelmiştir.



Şekil 4.8. a) MMEP, b) DMEP ve c) TMEP monomerlerinin ^1H NMR spektrumları.

MMEP monomerinin asidik monomer olmasının sebebi fosfor grubuna bağlı hidroksil uçlarıdır. MMEP monomerinin 50 mg mL^{-1} konsantrasyonda çözeltisi hazırlanıp 50 mM NaOH ile pK_{a2} değeri 7,0 olarak belirlenmesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9).



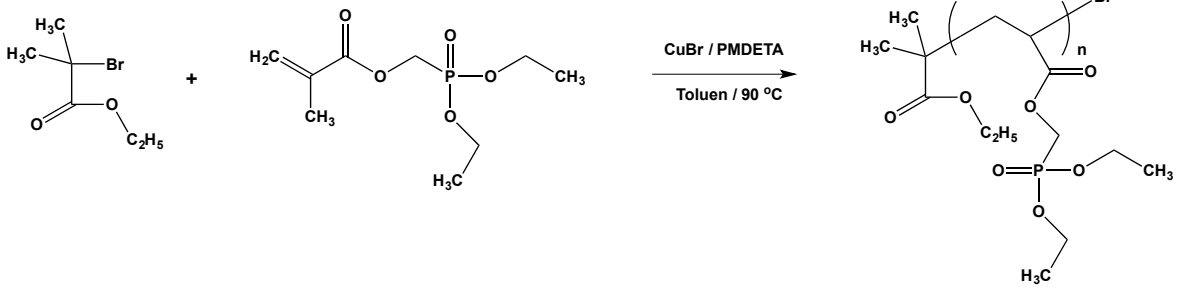
Şekil 4.9. MMEP monomerinin titrasyon eğrisi.

4.2. Homopolimer ve Blok Kopolimerin Sentezleri

Bu bölümde, sentezlenen DEMMP, h-DEMMP ve MMEP monomerlerin RAFT polimerizasyonu ve ATRP ile polimerleşmeleri üzerine odaklanılmıştır.

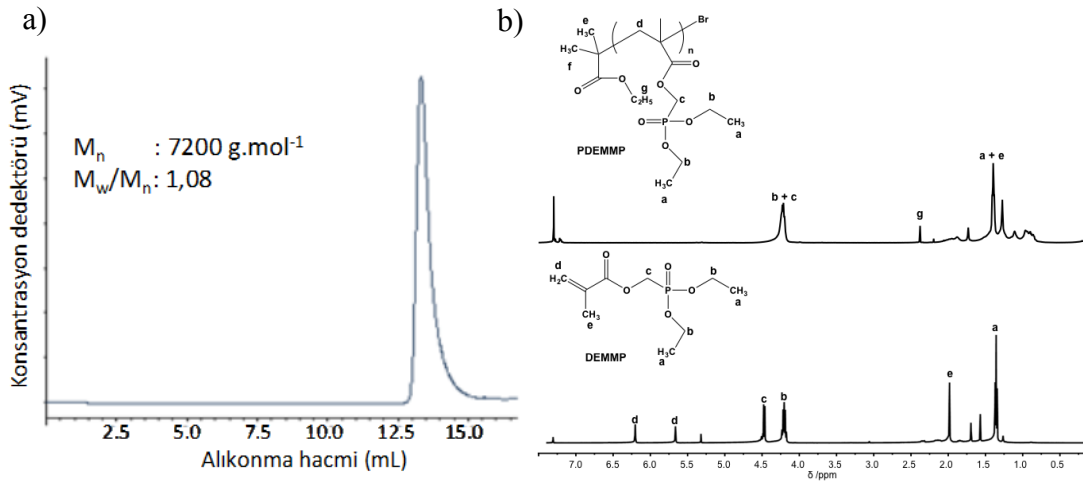
4.2.1. ATRP yöntemi ile PDEMMP homopolimerlerinin sentezi

100 mL hacimli altı yuvarlak reaksiyon balonuna Cu(I)Br (60,8 mg, 0,042 mmol) ve PMDETA (8,9 μ L, 0,042 mmol) eklenmiş ve ağzı septumla kapatılıp 10 dk boyunca N₂ ile degaz işlemi yapılmıştır. Bu karışıma daha önceden degaz edilmiş olan toluen (5,0 mL) kanula yardımı ile eklenmiştir. 10 dk daha degaz işlemi yapıldıktan sonra ortama EBİB başlatıcısı (7 μ L, 0,042 mmol) eklenerek karıştırılmıştır. Son olarak degaz edilmiş DEMMP (1.0 g, 4,237 mmol) reaksiyon balonuna eklenmiş ve 90 °C sıcaklıkta yağ banyosuna konularak 700 rpm hızında karıştırılmıştır. Reaksiyon balonunun ağzı 4 saat sonra açılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Elde edilen ürün (YB 118) yürütücü faz olarak aseton kullanılarak silika kolondan geçirilerek saflaştırılmış ve nihai ürün bir gün boyunca freeze dryer ile vakumlanarak kurutulmuştur. Monomer/CuBr/Bpy/EBİB= 100/1/1/1 mol oranlarında bileşenler kullanılarak oluşacak teorik mol kütlesi 10000 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. DEMMP monomerinin ATRP ile homopolimerizasyonu.

Elde edilen homopolimerin molekül ağırlığı (M_n) ve moleküler ağırlık dağılımı (M_w/M_n) GPC yardımı ile polimerizasyon derecesi ise ^1H NMR spektrum analizi ile belirlenmiştir (Şekil 5.11a ve b). GPC kromotogramına göre molekül ağırlığı 7200 g/mol olan dar molekül ağırlığına sahip homopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. ^1H NMR spektrumları incelendiğinde ise DEMMP monomerindeki polimerizasyonun başladığı çift bağa ait 5,60 ve 6,10 ppm de gelen “d” piklerinin polimerizasyon sonucundaki spektrumda görülmemektedir. Bu sonuç polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

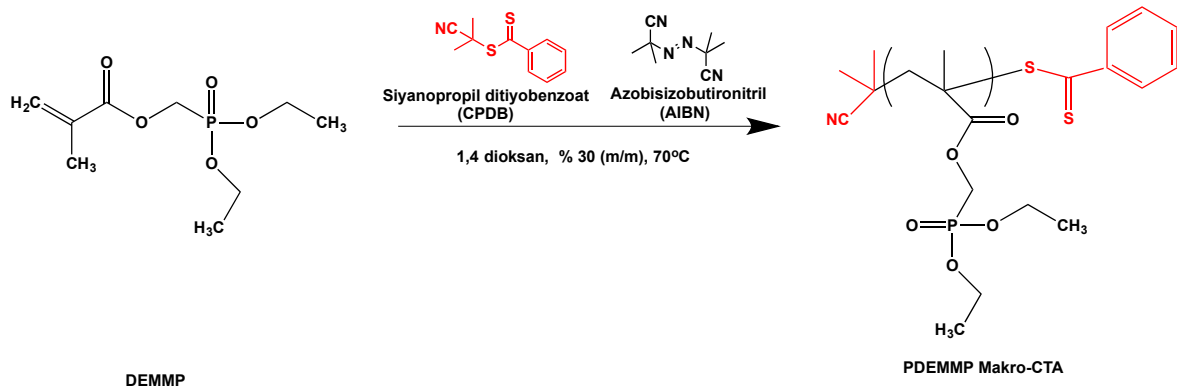


Şekil 4.11. a) PDEMMP homopolimerin GPC Kromotogramı, b) DEMMP monomeri ve PDEMMP homopolimerinin ^1H NMR spektrumları.

4.2.2. RAFT yöntemi ile PDEMMP homopolimerlerinin sentezi

Septum ile kapalı 50 mL'lik reaksiyon balonu içine 6 mL 1,4-dioksan içerisinde çözülmüş DEMMP monomeri (2,0 g, 8,8 mmol) kanula yardımı ile aktarılmış ve 15 dk süre ile ortamdan azot geçirilmiştir. Reaksiyon ortamına zincir transfer ajanı olarak siyanopropil ditiyobenzoat (CPDB) (65 mg, 0,3 mmol) eklenmiştir. AIBN radikal başlatıcısı (16,0 mg, 0,1 mmol) kanula yardımı ile eklenip reaksiyon balonu, 70 °C'ye getirilmiş yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon 48 saat sürdürülmüştür (YB 218). Monomer/CTA/AIBN= 100/4/1 mol oranlarında bileşenler kullanılarak oluşacak teorik mol kütlesi 7000 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.12).

Mol kütlesini monomer ile CPDB arasındaki oran belirler. Eklenen AIBN mol kütlesinden ziyade polimerin PDI kontrolünde etkilidir. Literatüre göre AIBN/CPDB ajanı mol oranı 10-3 arasında değişebilir. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen polimerler kullanılarak ikinci blok elde edilebilmesi için polimerler soğuk ortamda saklanmalıdır.



Şekil 4.12. DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyonu ile polimerleşmesi.

DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyonu ile homopolimerleşmesinde aynı konsantrasyonda farklı çözücülerle kinetik çalışması yapılmıştır. 2 saatin sonunda alınan örneklere bakıldığında en iyi moleküler ağırlık dağılımının DMF çözücüsünde olduğu görülmüştür. Fakat polimerizasyon derecesinin beklenenden düşük olduğu gözlenmiştir.

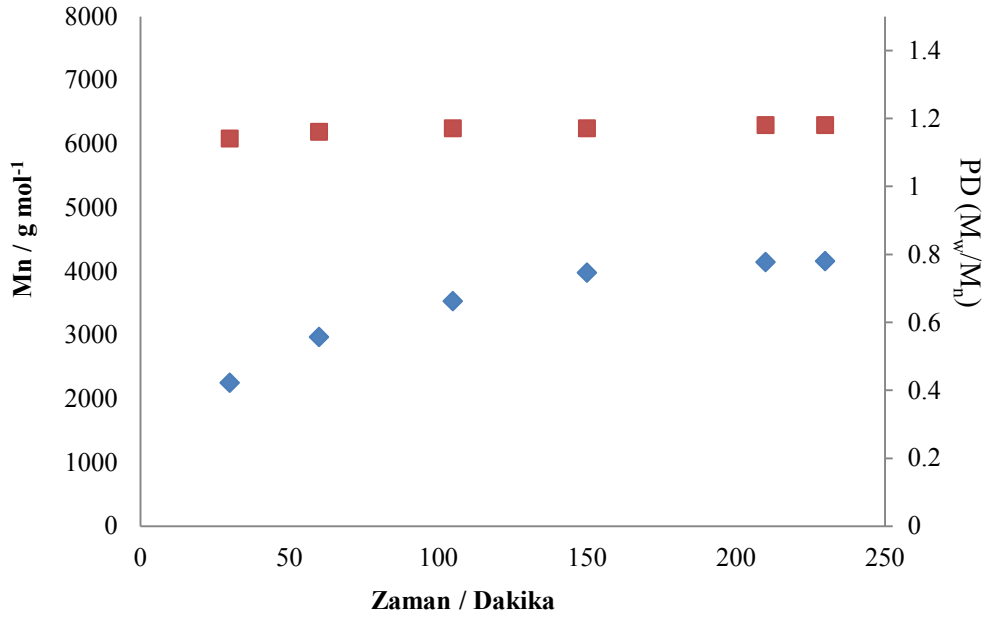
En iyi polimerizasyon derecesine sahip homopolimer ise 1,4-dioksan çözücüsünde sentezlenebilmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1. DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyonunda farklı çözücülerdeki 2 saat sonundaki GPC sonuçları

RAFT Ajanı	Çözücü	$M_n / \text{g.mol}^{-1}$	DP	PDI
CPDB	DMF	3160	12	1,15
CPDB	1,4-Dioksan	3250	13	1,15
CPDB	Asetonitril	1990	7	1,14
CTAB	DMF	1260	4	1,09

Kalibrasyonu PMMA standartlı GPC kromatogramı kullanılmıştır

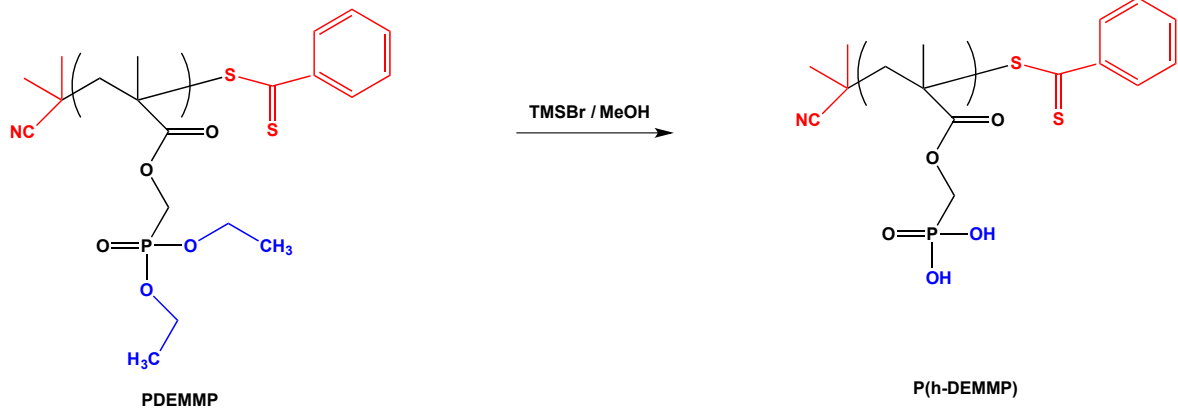
DEMMP monomerinin 1,4-dioksan çözücüsünde CTA/AIBN = 3/1 oranında bileşenler kullanılarak RAFT polimerizasyonu ile homopolimerizasyonu sırasında hem kütleli hemde molekül ağırlık değişiminin belirlenmesi GPC ile kinetik çalışılmıştır (Şekil 4.13). Yaklaşık 4 saatin sonunda reaksiyonun sonlandığı görülmüştür. Reaksiyon sırasında moleküler ağırlık dağılımının 1,20 civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.13. DEMMP monomerinin homopolimerizasyonundaki kinetik veriler.

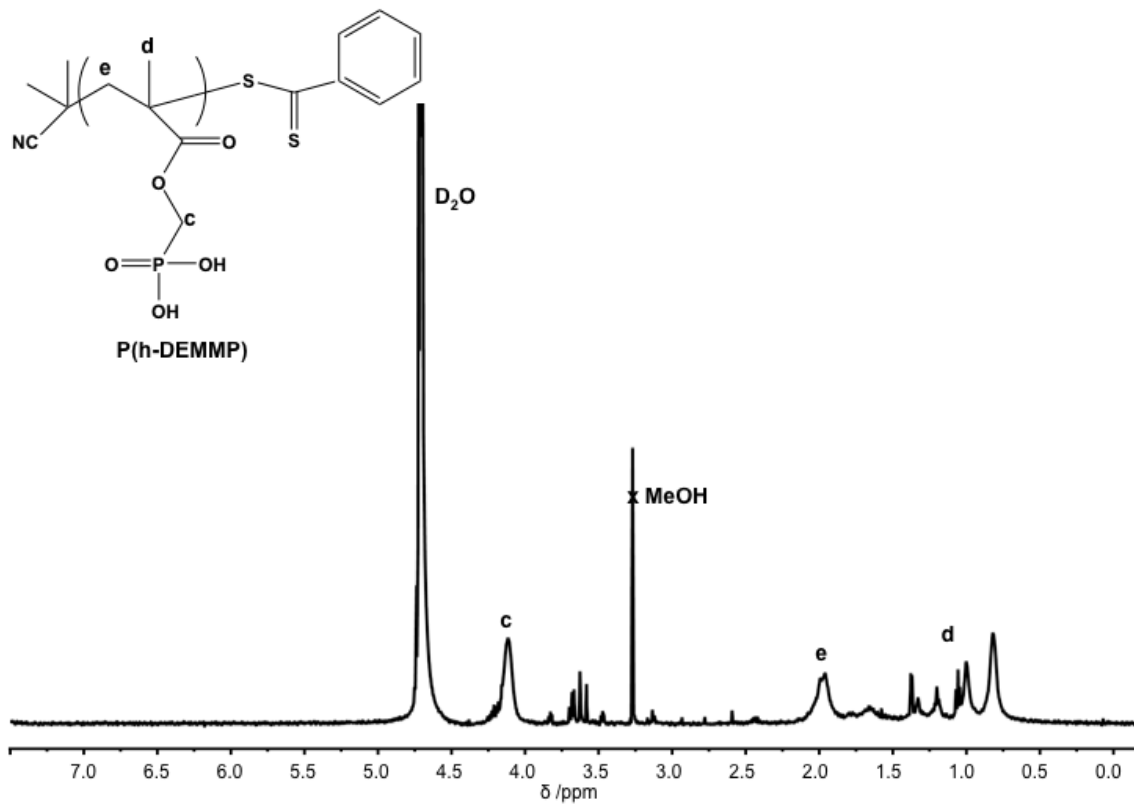
4.2.2.1. PDEMMP homopolimerlerinin hidrolizi

100 mL hacimli altı yuvarlak balonun içerisine PDEMMP polimeri (2 g, 0,24 mmol) konulmuş üzerine diklorometan (20 mL) ilave edilip balon septumla kapatılmış ve 10 dakika süre ile azotlanmıştır. Bu karışıma azotlanmış trimetilsilil bromür (TMSBr) (5,47 mL, 42 mmol) kanula yardımıyla ilave edilip reaksiyon balonu 3 saat sonra açılarak reaksiyon sonlandırılmıştır. Çözücü 35 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılan karışıma metanol (100 mL) ilave edilip balon cam septumla kapatılarak 1 saat boyunca tekrar karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda metanol 35 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. PDEMMP homopolmerinin hidrolizi.

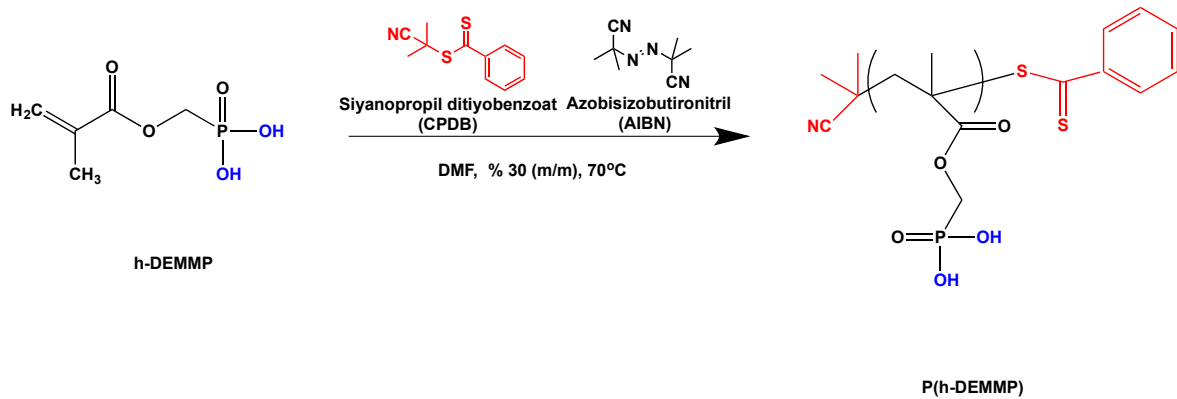
^1H NMR spektrumuna bakıldığında PDEMMP polimerine ait fosfor uçlardaki etoksi piklerinin bulunamaması hidrolizin başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. h-PDEMMP homopolmerinin ^1H NMR spektrumu.

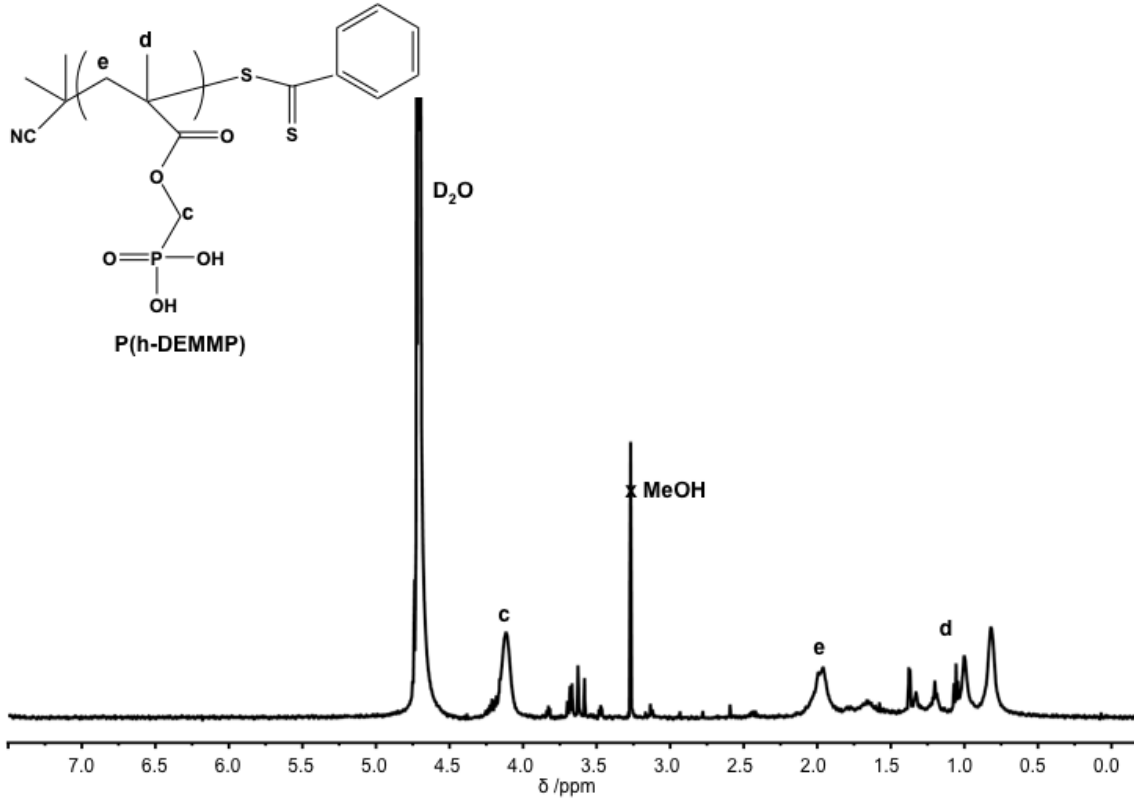
4.2.3. RAFT polimerizasyon yöntemi ile P(h-DEMMP) homopolimerlerinin sentezi

50 mL'lik reaksiyon balonu içine h-DEMMP (1,22 g, 6,7 mmol) monomeri, 4 mL DMF ilave edilerek septum ile kapılmış ve karışım 15 dk süre ile azotlanmıştır. Reaksiyon ortamına siyano-propil ditiyobenzoat (CPDB) zincir transfer ajanı (50 mg, 0,22 mmol) olarak eklenmiştir. AIBN radikal başlatıcısı (12,3 mg, 0,0752 mmol) kanula yardımı ile eklenip reaksiyon balonu 70 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 48 saat reaksiyon sürdürülmüştür. Monomer/CTA/AIBN=100/3/1 mol oranlarında bileşenler kullanılarak oluşacak polimerin teorik mol kütlesi 5400 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. P(h-DEMMP) homopolimerinin sentezi.

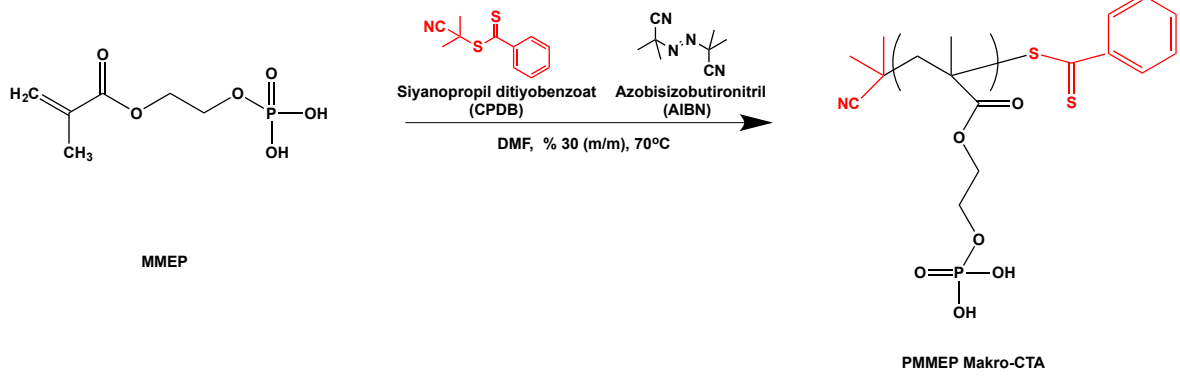
Elde edilen homopolimerin polimerizasyon derecesi ^1H NMR spektrum analizi ile belirlenmiştir (Şekil 4.17). ^1H NMR spektrumları incelendiğinde h-DEMMP monomerindeki polimerizasyonun başladığı çift bağa ait 5,70 ve 6,20 ppm de gelen piklerinin polimerizasyon sonucundaki spektrumda görülmemektedir (Şekil 4.17). Bu sonuç polimerizasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.17. P(h-DEMMP) homopolimerinin ^1H NMR spektrumu.

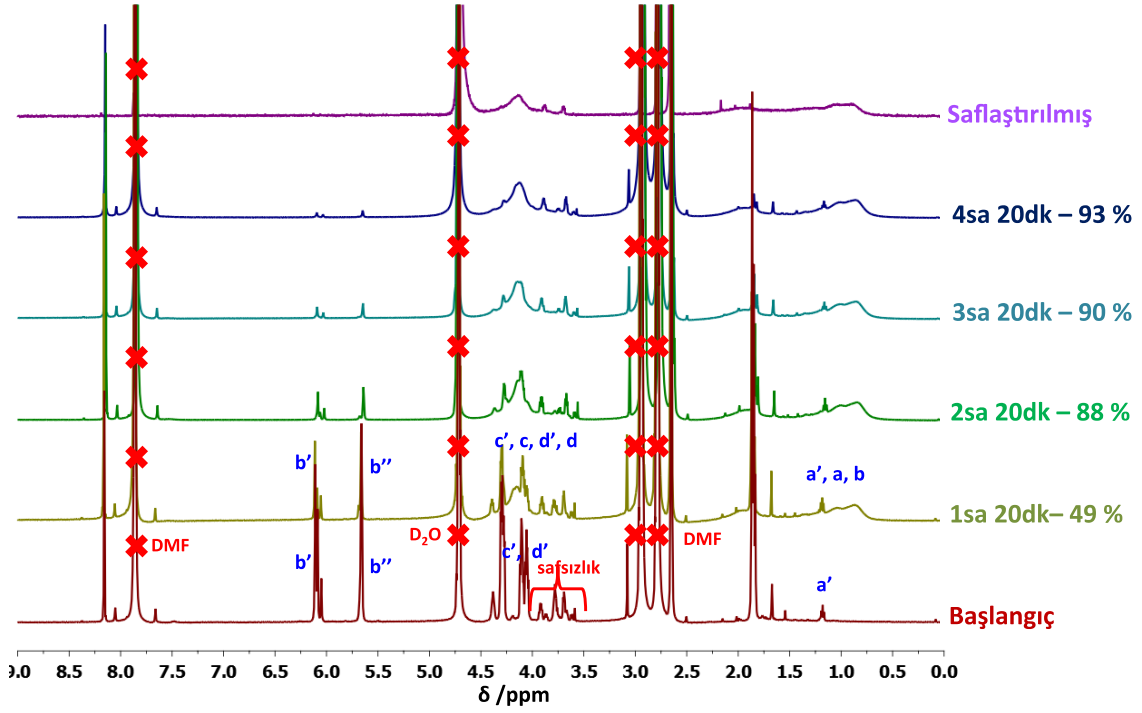
4.2.4. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP homopolimerlerinin sentezi

50 mL'lik reaksiyon balonu içinde MMEP (5,69 g, 27,1 mmol) monomeri 18 mL DMF içerisinde çözülmüş, balon septum ile kapatılmış ve 15 dk süre ile ortam azotlanmıştır. Reaksiyon ortamına siyano-propil ditiyobenzoat (CPDB) zincir transfer ajanı (0,2 g, 0,9 mmol) olarak eklenmiştir. AIBN radikal başlatıcısı (49,4 mg, 0,3 mmol) kanula yardımı ile eklenmiş ve reaksiyon balonu 70 °C sıcaklığındaki yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 48 saat süreyle reaksiyon ortamı karıştırılmıştır (Şekil 4.18). Monomer/CTA/AIBN=100/4/1 mol oranlarında bileşenler kullanılarak, teorik mol kütlesi 6300 g/mol olarak hesaplanmıştır (YB 219) (Şekil 4.19).



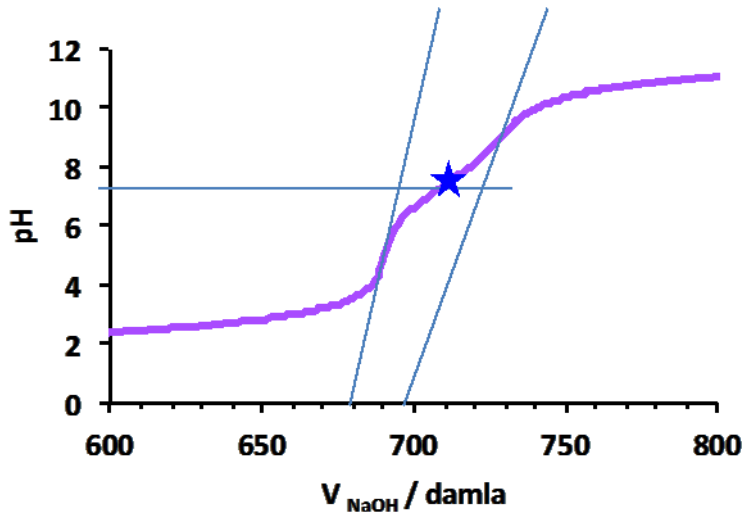
Şekil 4.18. MMEP monomerinin RAFT yöntemi ile homopolimerizasyonu.

MMEP monomeri asidik bir monomer olduğu için THF bazlı GPC cihazı ile molekül ağırlığı analizi yapılamamıştır. Polimeri karakterize etmek için ^1H NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Ayrıca polimerizasyon başlangıcından itibaren ortalama saatte bir numune alınarak kinetik çalışılmıştır (Şekil 4.19). MMEP monomerinin metakrilat ucuna ait 5,60 ve 6,20 ppm de gelen **b'** piklerinin zamanla azaldığı saptanmıştır. Yaklaşık 4 buçuk saatin sonunda % 100'e yakın polimerizasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilmiş olan polimer saflaştırılarak kalan monomer ve safsızlıklardan arındırılmıştır.



şekil 4.19. MMEP monomerinin RAFT polimerizasyonu yöntemi ile polimerleşmesinin ^1H NMR spektrumu.

PMMEP homopolimerinin 50 mg mL^{-1} konsantrasyonda çözeltisi hazırlanıp $0,05 \text{ M}$ NaOH ile titrasyon çalışması yapılmış ve görünen pK_{a2} değeri $7,1$ olarak belirlenmiştir (şekil 4.20).

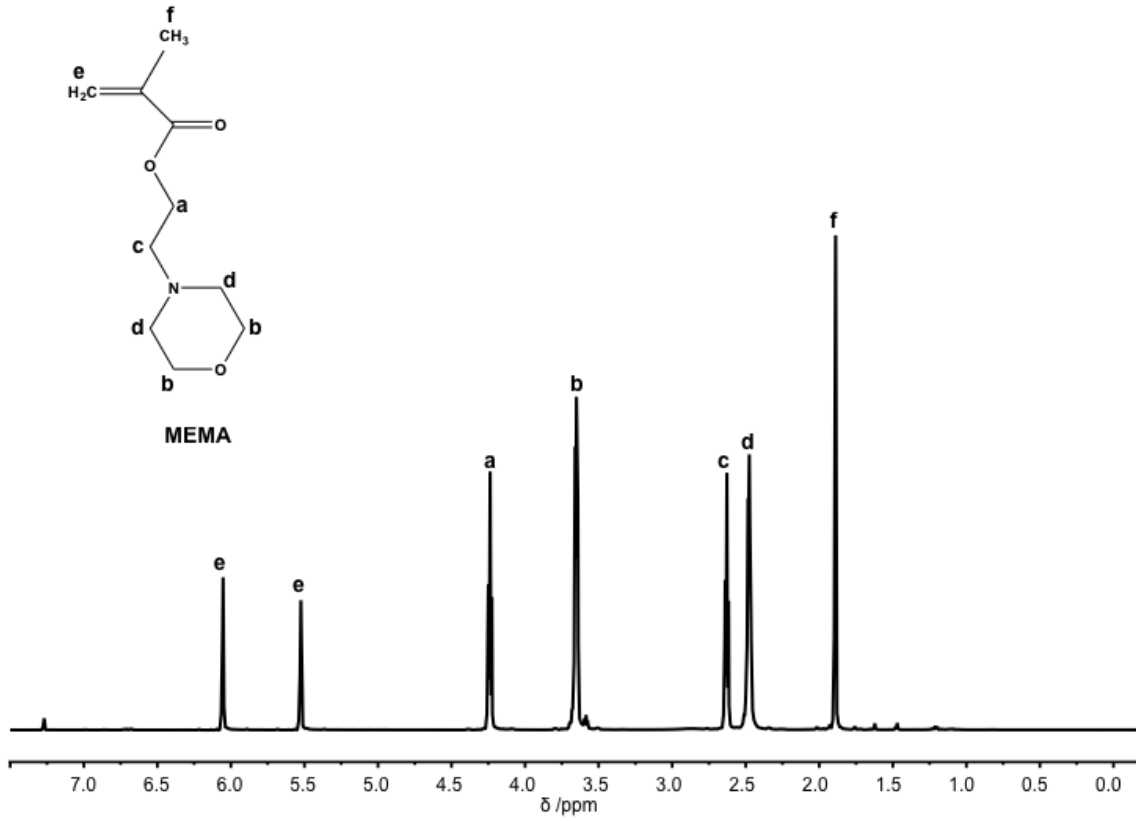


şekil 4.20. PMMEP homopolimerinin titrasyon eğrisi.

4.3. Fosfonik Asit İçerikli Blok Kopolimerlerin Sentezi

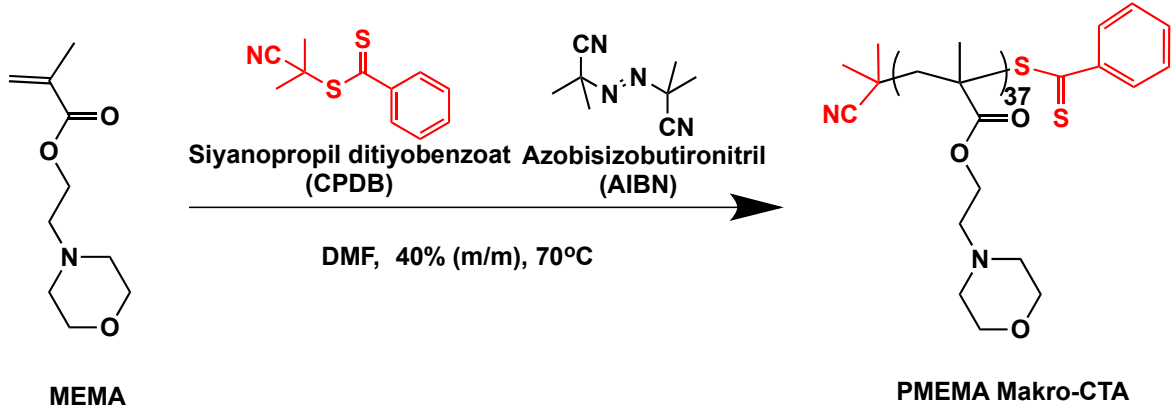
4.3.1. PMEMA polimerik makro-RAFT ajanı sentezi

MEMA monomeri ticari olarak temin edilebilir olmakla birlikte çok pahalı bir monomerdir. Bu nedenle MEMA monomeri laboratuarda tarafımızca sentezlenmiştir. Sentezlenen monomer ^1H NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Şekil 4.21). ^1H NMR spektroskopisi incelendiğinde metakrilat ucudaki ($-\text{CH}_2$) protonları 6.04 ve 5.52 ppm gelen **e** pikleri ve morfolin halkasına ait ($-\text{CH}_2$) protonları 2.40 ve 3.70 ppm de gelen **d** ve **b** pikleri MEMA monomerinin sentezlendiğini göstermektedir. Sentezlenen monomer bizim çalışmamızda MEMA-makro raft ajanı sentezinde kullanılmıştır. MEMA monomerinin özellikle tersiyer amin metakrilatlarla kopolimerlerinin sentezi polimerizasyonu (Bütün vd., 2001c; Bütün vd., 2011b) detaylı olarak literatürde çalışılmıştır.



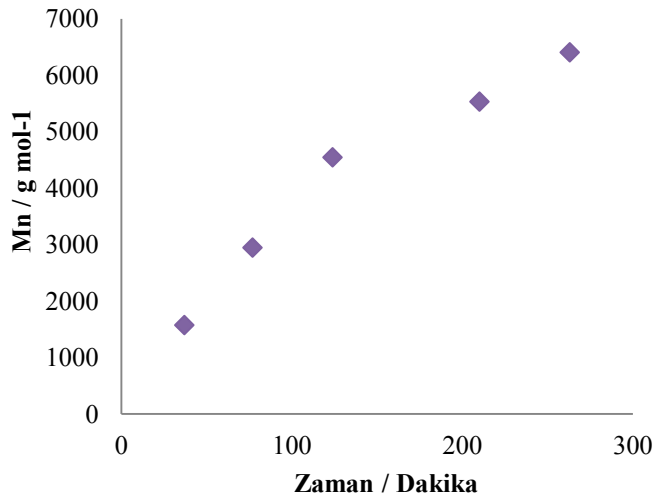
Şekil 4.21. MEMA monomerinin ¹H NMR spektrumu.

Ağız septum ile kapalı 250 mL'lik reaksiyon balonu içinde MEMA (3,6 g, 90 mmol) monomeri 6 mL DMF'de çözüldü ve 15 dk süre ile ortamdan azot gazı geçirildi. Reaksiyon ortamına siyano-propil ditiyobenzoat (CPDB) (0,1 g, 0,45 mmol) zincir transfer ajanı olarak eklenmiştir. AIBN (18,5 mg, 0,11 mmol) radikal başlatıcısı çözeltisi kanula yardımı ile eklenmiş ve reaksiyon balonu 75 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 5 saat süre ile reaksiyon sürdürülmüştür (Şekil 4.22). Ürün (YB228) *n*-hekzan'da çöktürülmüş ve vakumda 24 saat süre ile kurutulmuştur. Monomer/CTA/AIBN oranları 160/4/1 seçildiğinden, oluşacak polimerin teorik mol kütlesi 8000 g/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.22. PMEMA polimerik makro-RAFT ajanı sentezi.

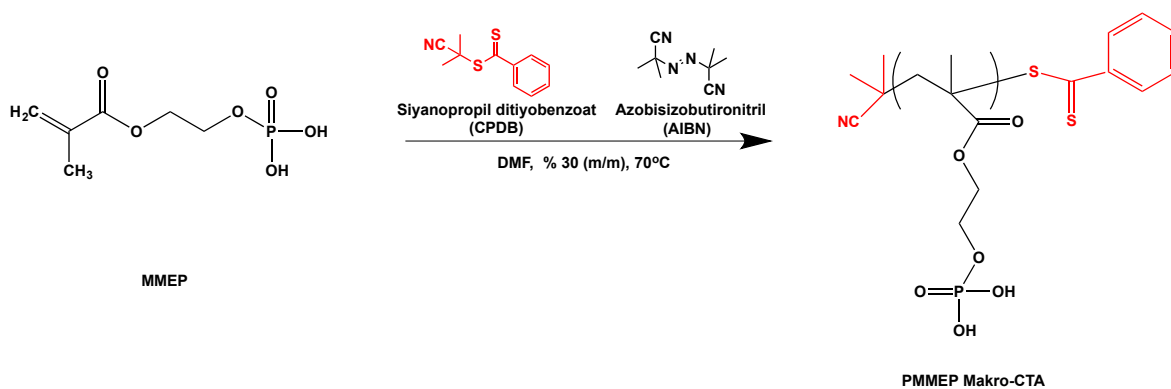
PMEMA makro-RAFT ajanının karakterizasyonu GPC ve ^1H NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. GPC kromatogramına göre yaklaşık 5 saat sonunda hedeflenen mol ağırlığına ulaşılmıştır. MEMA makro-RAFT ajanı sentezinde GPC ile gözlenen sayıca ortalama mol ağırlığı değişim grafiği Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. MEMA makro-RAFT ajanı sentezinde GPC ile gözlenen sayıca ortalama mol ağırlığı değişimi.

4.3.2. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP makro-raft ajanı sentezi

Ağız septum ile kapalı 50 mL'lik reaksiyon balonu içinde MMEP (5,69 g, 27,1 mmol) monomeri 18 mL DMF içerisinde çözülerek ve 15 dk süre ile ortamdaki azot geçirilmiştir. Reaksiyon ortamına siyano-propil ditiyobenzoat (CPDB) (0,2 g, 0,9 mmol) zincir transfer ajanı olarak eklendi. AIBN (49,4 mg, 0,3 mmol) radikal başlatıcısı çözeltisi kanula yardımı ile ortama eklendi. Reaksiyon balonu 70 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve reaksiyon ortamı 48 saat süreyle karıştırıldı. Monomer/CTA/AIBN oranları 100/4/1 mol olarak seçildiğinden oluşacak polimerin teorik mol kütlesi 6300 g/mol olarak hesaplanmıştır (YB219) (Şekil 4.24).

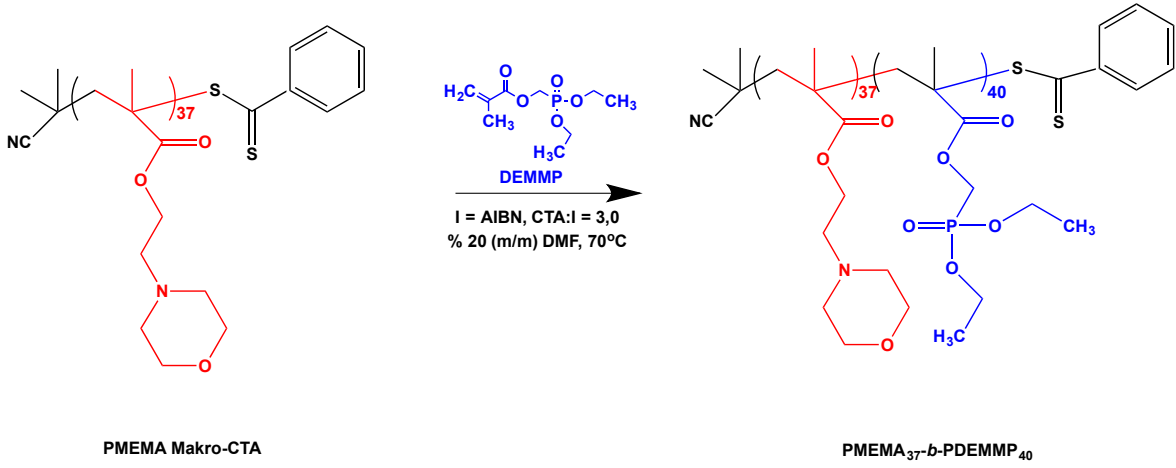


Şekil 4.24. RAFT yöntemi ile PMMEP makro-RAFT ajanı sentezi.

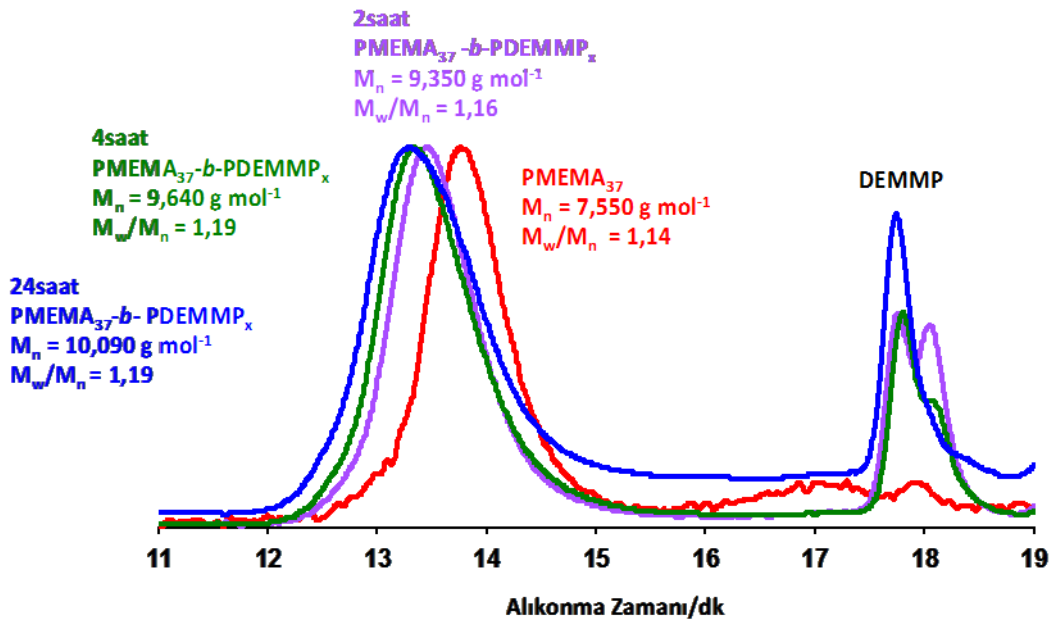
4.3.3. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA-*b*-PDEMMP blok kopolimer sentezi

Septum ile kapalı 100 mL hacimli reaksiyon balonuna DEMMP (0,25 g, 1,05 mmol) monomeri, 2 mL DMF, daha önce sentezlenen PMEMA₃₇ makro CTA zincir transfer ajanı (BA15, 7553 g/mol, 0,2 g, 0,0263 mmol) ilave edilerek, AIBN radikal başlatıcısı (1,44 mg, 0,0088 mmol) varlığında 20 dakika süre ile buz banyosunda ortamdaki azot gazı geçirilmiştir. 20 dakika sonra reaksiyon balonu 70 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 18 saat sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. PMEMA-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin sentez reaksiyonu Şekil 4.25'de verilmiştir. Monomer/CDB/AIBN mol

oranları 136/4/1 olarak seçildiğinden oluşacak polimerin teorik mol ağırlığı 17000 g/mol olarak hesaplanmıştır. % 80 verimle ürün elde edilmiştir (YB237).



Şekil 4.25. RAFT yöntemi ile PMEMA-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin sentezi.



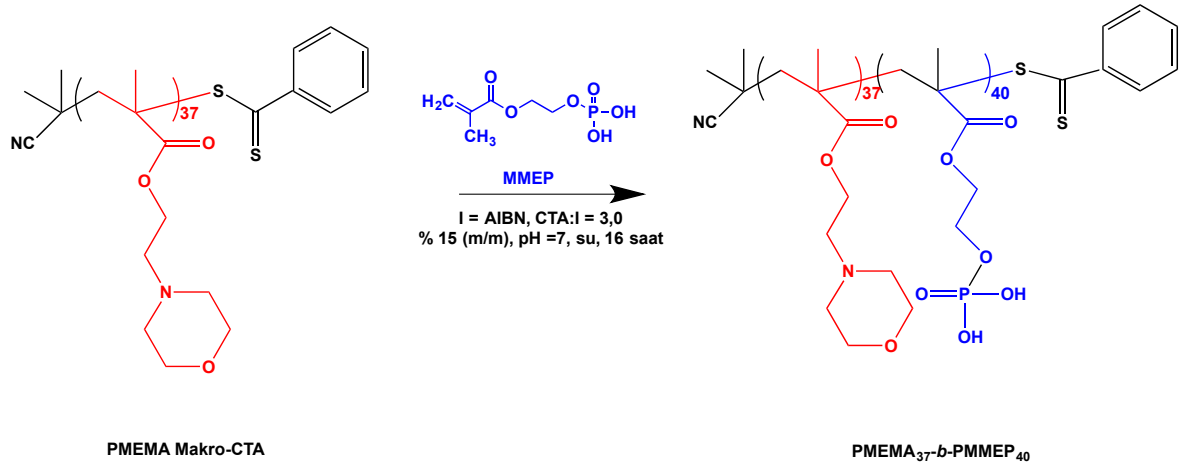
Şekil 4.26. RAFT polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen PMEMA-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin her bir basamağına ait GPC kromatogramları.

Reaksiyon ortamından her bir basamakta ve belirli zaman aralıklarında numune alınarak GPC cihazına verilmiştir (Şekil 4.26). Reaksiyon ortamına DEMMP monomeri

ilave edildikten sonra M_n değerinde ciddi bir artış olduğu görülmektedir. Fakat 4 saatin sonunda ve 24 saat sonrasında alınan numunelerin M_n değerleri arasındaki farkın yok denecek kadar az olduğu için reaksiyon sonlandırılmıştır. Yani bu reaksiyon sonucunda monomer dönüşümünde %100'e ulaşamamıştır.

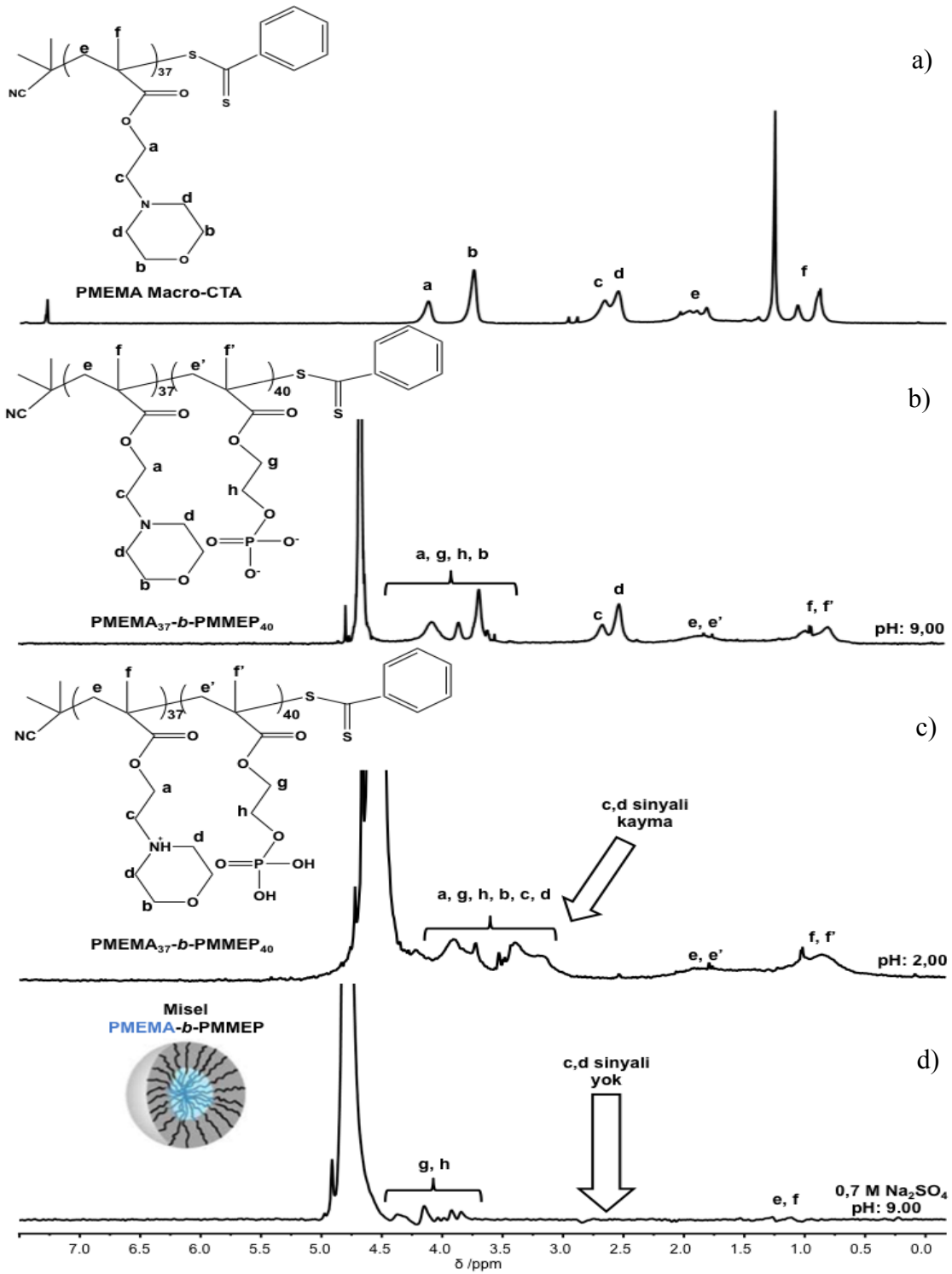
4.3.4. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimerinin sentezi

Septum ile kapalı 100 mL hacimli reaksiyon balonu içinde MMEP (0,28 g, 1,31 mmol) monomeri, 2 mL H₂O, PMEMA₃₇ makro-CTA ((BA15, 7553 g/mol, 0,25 g, 0,0329 mmol) ve AIBN (1,4 mg, 0,00823 mmol) radikal başlatıcısı ilave edilerek ortam pH değeri pH 7 olarak ayarlanmıştır. Ortamdan 20 dakika süre ile buz banyosunda azot geçirilmiştir. 20 dakika sonra reaksiyon balonu 70 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 18 saat süreyle karıştırılmıştır. Monomer/CTA/AIBN mol oranları 136/3/1 seçilen bu sentezde oluşacak teorik mol ağırlığı 16400 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.27). % 81 verimle elde edilmiştir (YB 244).



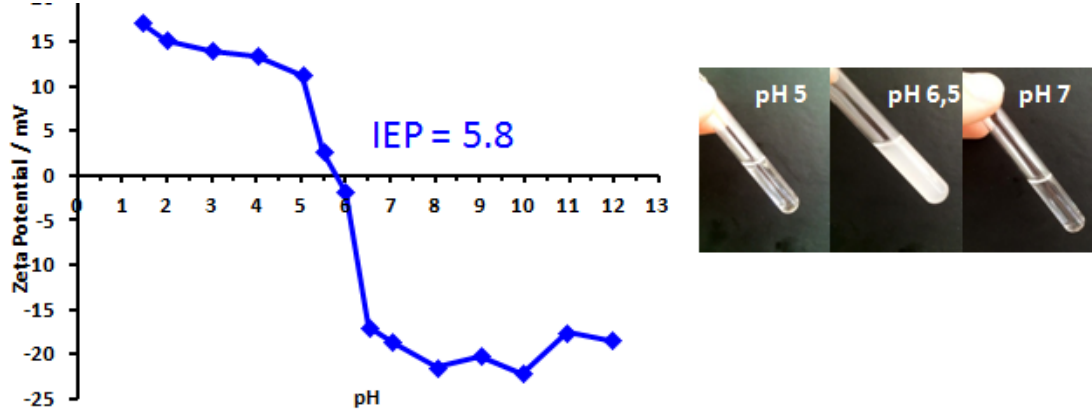
Şekil 4.27. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimer sentezi.

PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimerin karakterizasyonu ^1H NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.28a, b ve c). Zwitteriyonik blok kopolimer ile PMEMA makro-raft ajanın NMR spektrumları karşılaştırıldığında PMEMA homopolimerine ait 4,20 ve 3,70 ppm de gelen **a** ve **b** piklerin keskinlerini kaybederek integral alanlarının arttığı görülmektedir. Zwitteriyonik blok kopolimerin asidik ve bazik ortamdaki NMR spektrumlarını incelendiğinde ise PMEMA bloğunun morfolin halkasına ait **c** ve **d** piklerinde kaymalar olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.28. a) PMEMA makro-RAFT ajanı (CDCl_3) b) PMEMA-*b*-PMMEP zwitteriyonik blok kopolimeri pH 9'da c) pH 2'de ve d) 25 °C'de 0,7 M Na_2SO_4 tuz konsantrasyonunda (pH 9) ^1H NMR spektrumları.

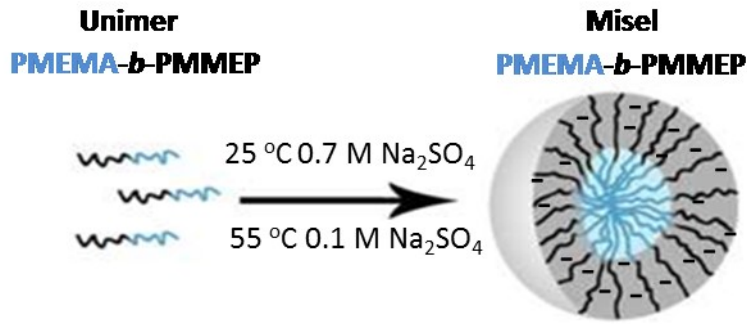
PMEMA-*b*-PMMEP zwitteriyonik blok kopolimerinin izoelektrik noktası zeta potansiyometresi ile 5,8 olarak belirlenmiştir. Bu nokta blok kopolimerdeki artı ve eksi yüklerin eşit olduğu nokta olarak değerlendirilmektedir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29. PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimerinin pH ile zeta potansiyel değerleri.

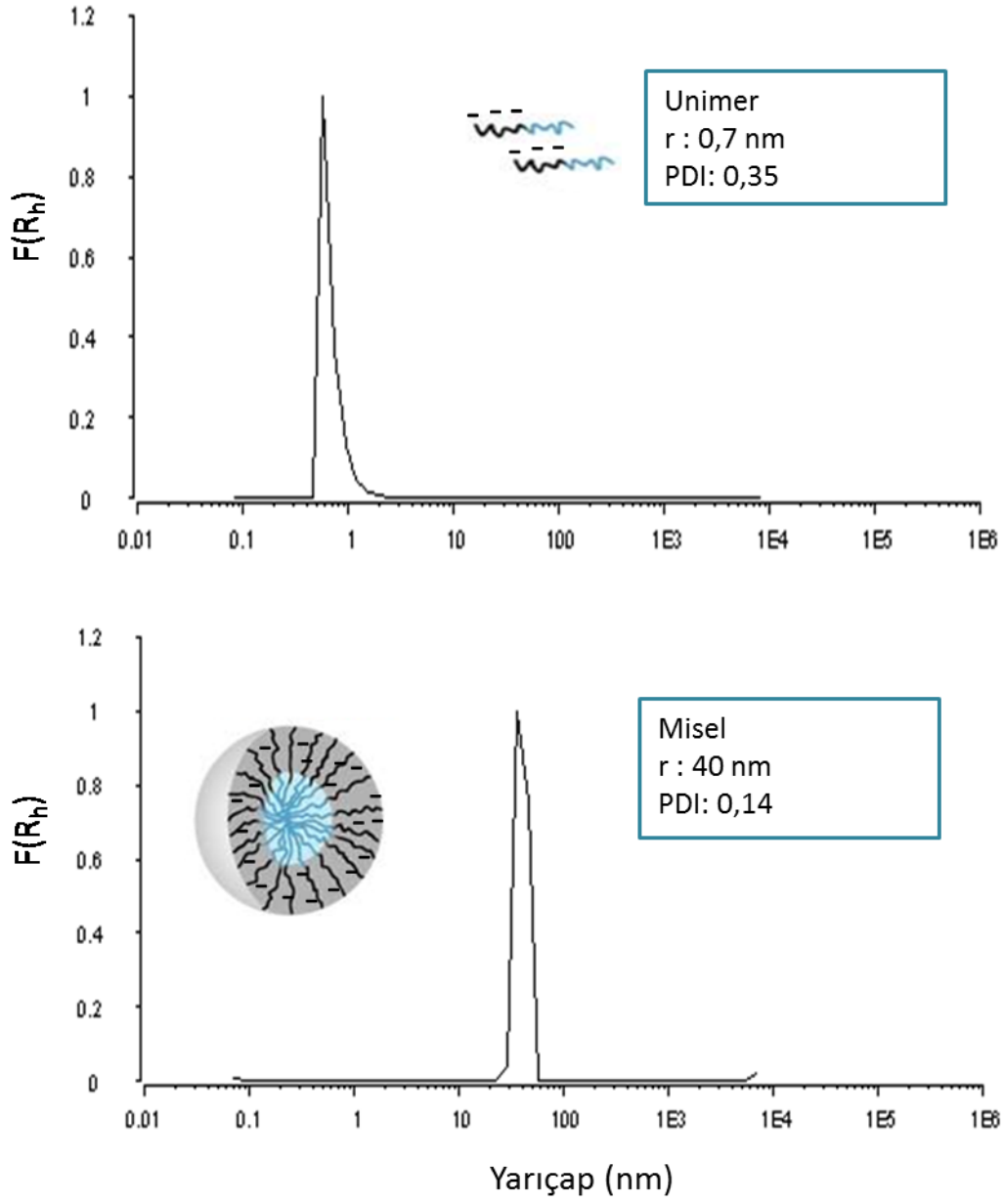
4.3.4.1. PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimerinin sulu ortamda miselleşmesi

1,0 mL suda PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ zwitteriyonik blok kopolimeri (YB244, 0,01 g) çözülerek %1'lik polimer çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 0,1 M NaOH ile 9,5 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti ile oda sıcaklığında 0,7 M Na₂SO₄ tuz konsantrasyonu ve 55 °C sıcaklıkta 0,1 M Na₂SO₄ tuz konsantrasyonu olmak üzere iki farklı ortamda misel oluşum çalışması yapılmıştır. Bu şartlarda elde edilen miselin çekirdeğini hidrofobik özellikte olan PMEMA bloğu, kabuğu ise hidrofilik karakterde olan PMMEP bloğu oluşturması beklenir (Şekil 4.30).

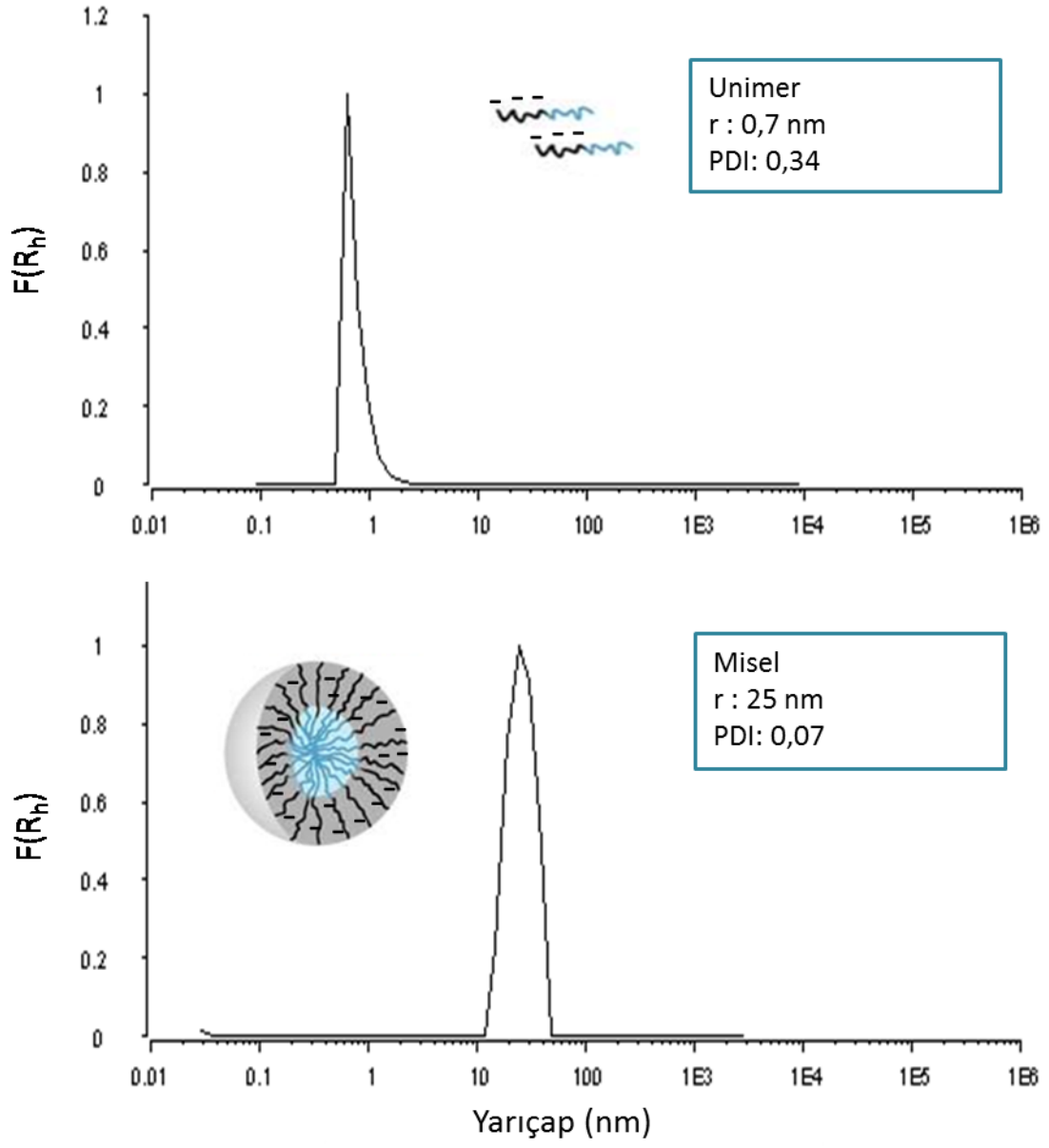


Şekil 4.30. PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ diblok kopolimerinin miseli (25 °C ve 55 °C’de).

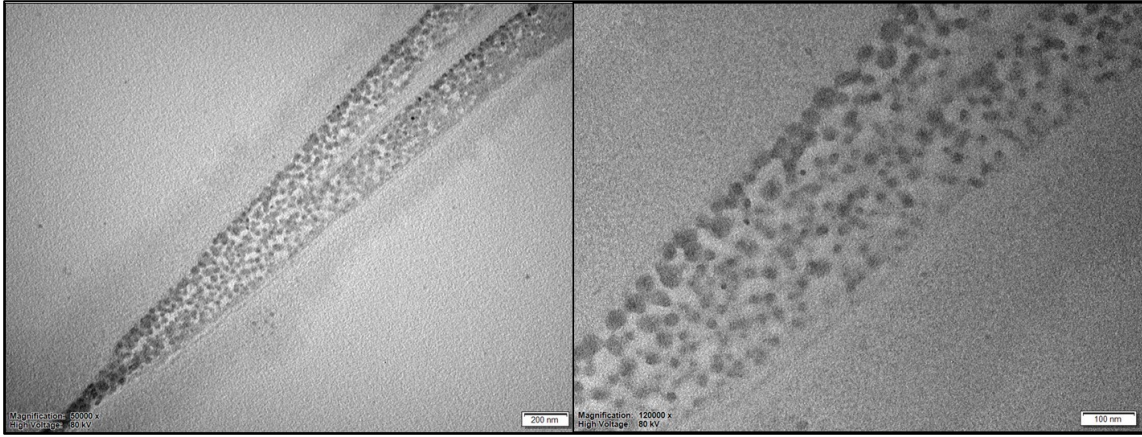
PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerinin, PMEMA bloğu oda sıcaklığında yüksek tuz konsantrasyonunda ve yüksek sıcaklık-düşük tuz konsantrasyonunda hidrofobik özelliğe sahiptir. PMMEP bloğu ise asidik özelliğinden dolayı hidrofiliktir. Bu nedenle, sulu bazik ortamda yüksek tuz konsantrasyonunda ve yüksek sıcaklık-düşük tuz konsantrasyonunda oluşan miselin çekirdeğini PMEMA bloğu oluşturacaktır. Çözeltinin spesifik mavimsi renge (Tyndall saçılması) bürünmesi misel oluşumunu gösteren görsel olarak önemli bir belirtidir. PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerin bazik ortamdaki ve 25 °C’de 0,7 M Na₂SO₄ derişimindeki oluşturduğu PMEMA çekirdekli misellerin NMR spektrumlarını incelendiğinde PMEMA bloğunun morfolin halkasına ait **c** ve **d** piklerinin miselik yapıda kaybolduğu saptanmıştır (Şekil 4.28). Bu piklerin kaybolması PMEMA bloklarının dehidrate olduğunu veya hidrofobikleşerek sulu faz dışına itildiğini gösterir (Bütün vd., 2001b; Bütün vd., 2006b). Su fazı dışına itilim ise ya su-hava ara yüzeye geçişte yada misel oluşumu ile mümkün olacaktır. DLS bu durum hakkında tamamlayıcı sonuç verebilmektedir. DLS sonuçlarını incelediğimizde ise 25 °C’de 0,7 M Na₂SO₄ ve 55 °C’de 0,1 M Na₂SO₄ derişiminde PMEMA çekirdekli misel kürelerinin yarıçapları sırasıyla 40 nm ve 25 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.31, 4.32). Oda sıcaklığında yüksek tuz konsantrasyonunda hazırlanmış misellerin boyutları TEM spektrumu ile de analiz edilmiş olup DLS sonuçları ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 4.33).



Şekil 4.31. PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerinin 25 °C'de 0,7 M Na₂SO₄ derişiminde DLS sonuçları.



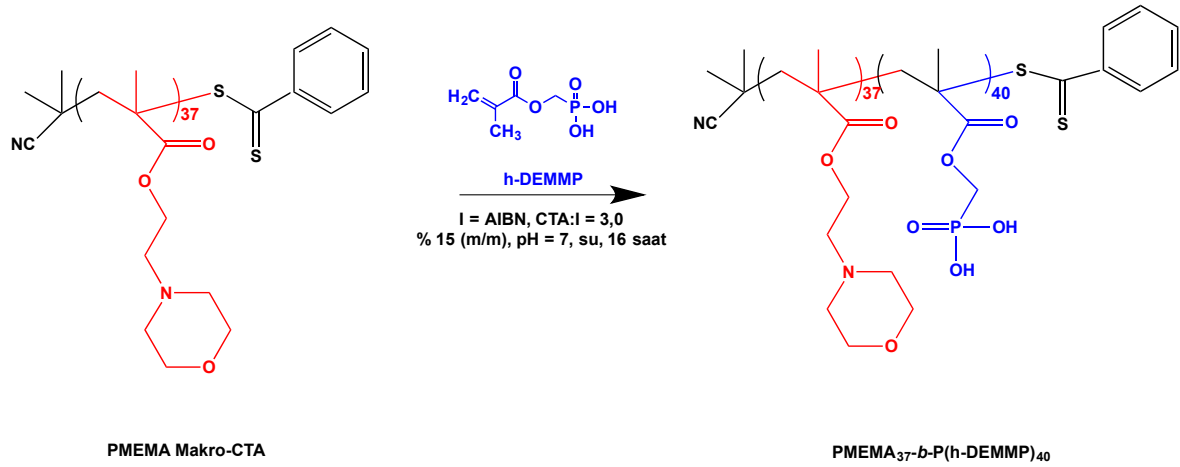
Şekil 4.32. PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ diblok kopolimerinin 0,1 M Na₂SO₄ varlığında 25 °C sıcaklıkta unimer ve 55 °C sıcaklıkta misel oluşumunu işaret eden DLS sonuçları.



Şekil 4.33. PMEMA₃₇-*b*-PMMEP₄₀ diblok kopolimerinin 25 °C sıcaklık ve 0,7 M Na₂SO₄ varlığında oluşan misellerin TEM görüntüleri.

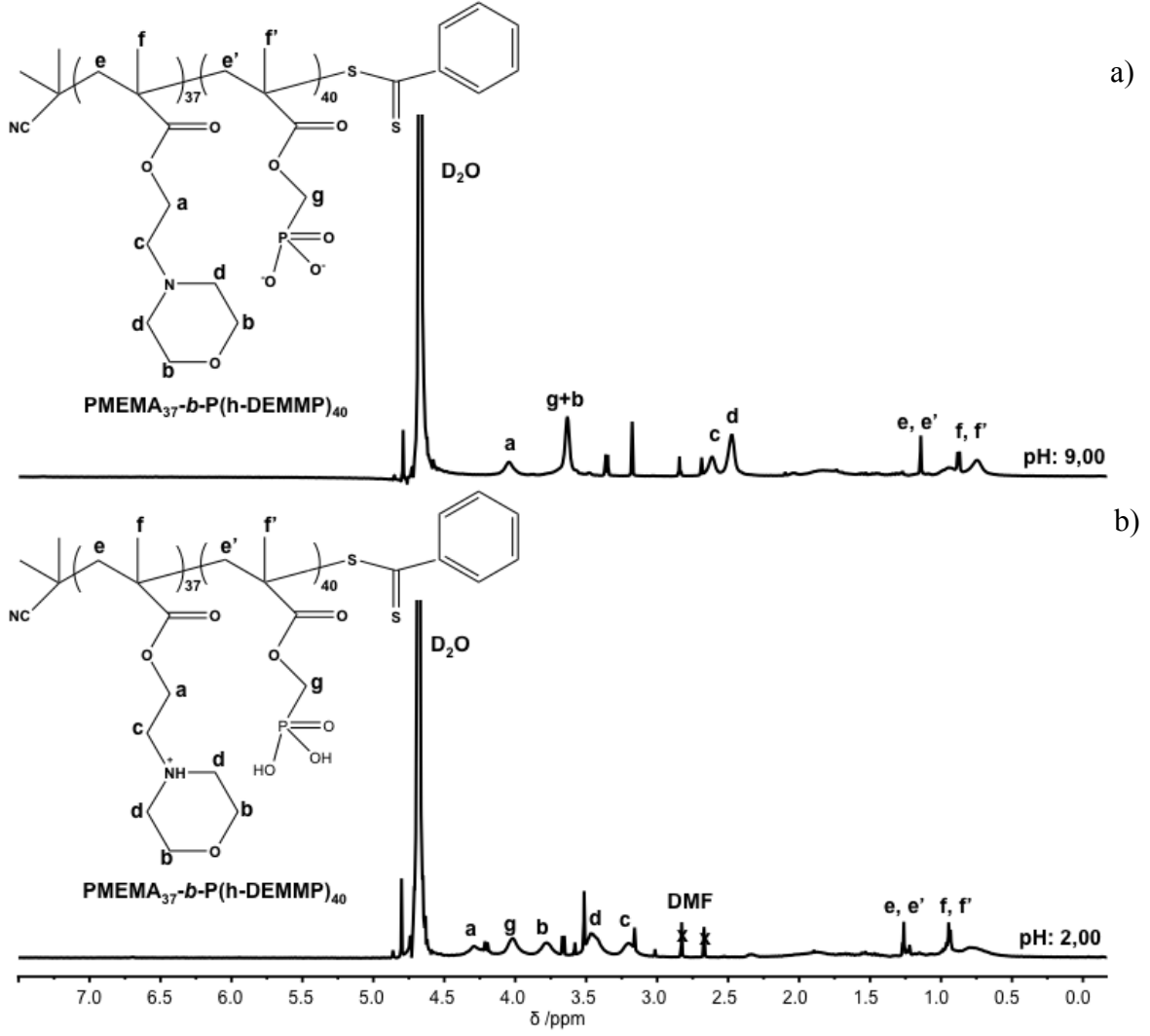
4.3.5. RAFT yöntemi ile PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) blok kopolimerinin sentezi

100 mL hacimli reaksiyon balonuna ilk önce h-DEMMP monomeri (0,23 g, 1,31 mmol) ve 2 mL su ilave edilerek monomer çözülmüştür. Tarafımızdan sentezlenen PMEMA₃₇ makro-CTA zincir transfer ajanı (7550 g/mol, 0,25 g, 0,0329 mmol) ve ardından AIBN radikal başlatıcısı (1,35 mg, 0,0023 mmol) ilave edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 5'e ayarlanmış olup 20 dakika buz banyosunda ortamdan azot gazı geçirilmiştir. 20 dakika sonra reaksiyon balonu 70 °C'ye getirilmiş yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve 18 saat süreyle reaksiyon sürdürülmüştür. Monomer/CTA/AIBN= 136/4/1 oranlarında kullanılmış olup, oluşacak polimerin teorik mol kütlesi 15630 g/mol'dür (Şekil 4.34).



Şekil 4.34. PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) zwitteriyonik diblok kopolimerinin sentezi.

PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) blok kopolimerin karakterizasyonu ^1H NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.35a ve b). Zwitteriyonik blok kopolimerin asidik ve bazik ortamdaki ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında PMEMA bloğunun morfolin halkasına ait **c** ve **d** piklerinde belirgin kaymalar görülmektedir.

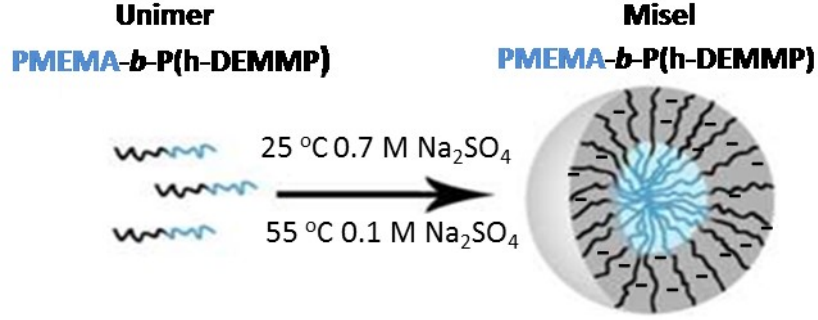


Şekil 4.35. $\text{PMEMA}\text{-}b\text{-P(h-DEMMP)}$ zwitteriyonik diblok kopolimerin a) pH 2 ve b) pH 9'da ^1H NMR spektrumları (D_2O).

4.3.5.1. $\text{PMEMA}\text{-}b\text{-P(h-DEMMP)}$ blok kopolimerinin sulu ortamda miselinin hazırlanması

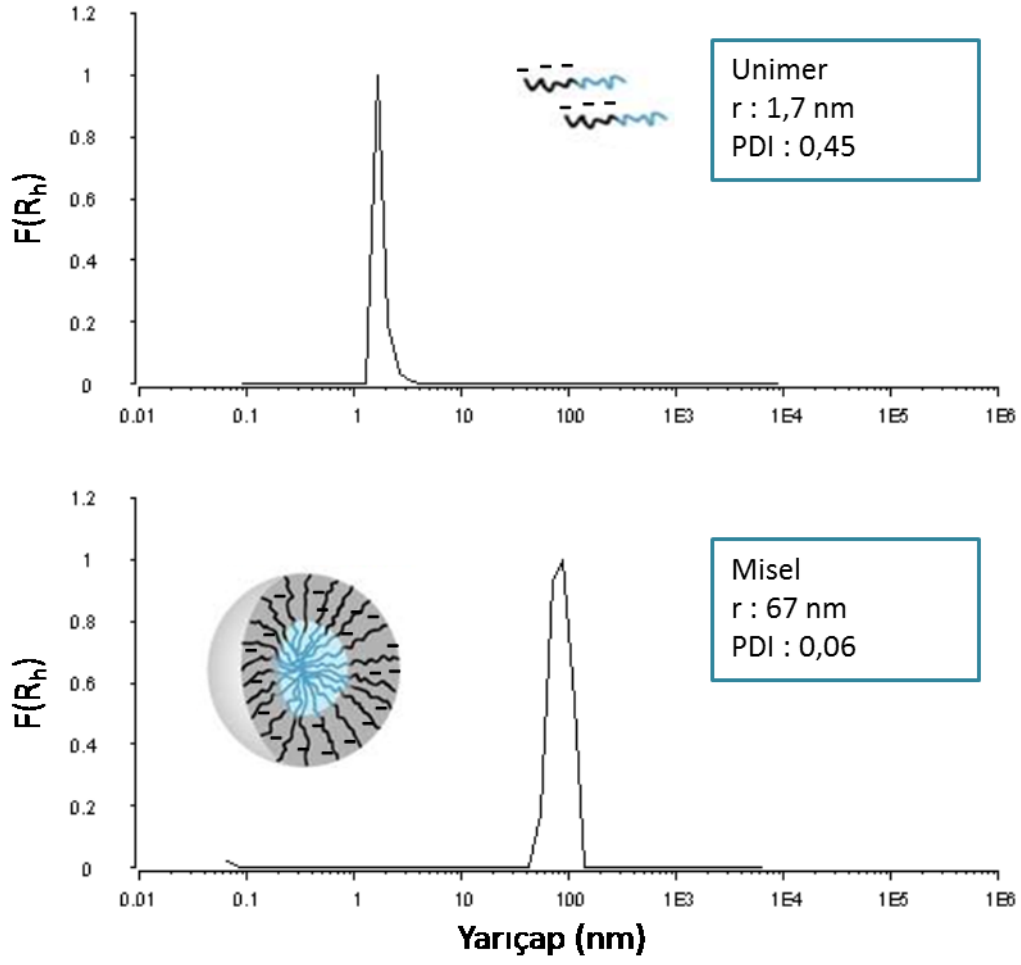
1,0 mL su içinde (YB244) $\text{PMEMA}\text{-}b\text{-P(h-DEMMP)}$ blok kopolimeri (0,01 g) çözülerek % 1'lik çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin pH'ı 0,1 M NaOH ile 9,5 değerine ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında 0,7 M Na_2SO_4 varlığında ve 55 °C sıcaklıkta 0,1 M Na_2SO_4 varlığında olmak üzere iki ortamda miselleşme çalışması yapılmıştır. Elde

edilen miselin çekirdeğini hidrofobik özellikte olan PMEMA blok, çeperini ise P(h-DEMMP) bloğu oluşturmuştur (Şekil 4.36). DLS çalışmaları ile misel çapı ve misel oluşumu araştırılmıştır (bölüm 4.3.4.1’de olduğu gibi).

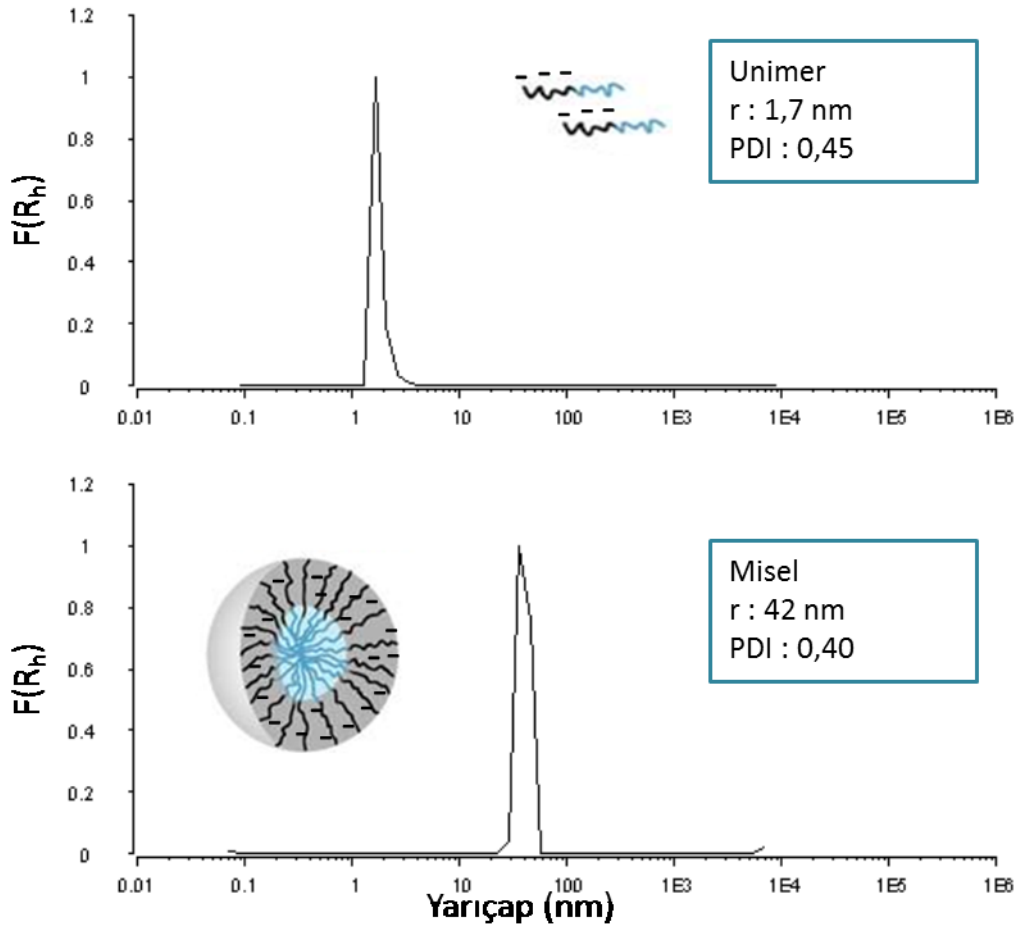


Şekil 4.36. PMEMA₃₇-*b*-P(h-DEMMP)₄₀ diblok kopolimerinin miselleşmesi.

PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) diblok kopolimerinin, PMEMA bloğu oda sıcaklığında yüksek tuz konsantrasyonunda ve yüksek sıcaklık düşük tuz konsantrasyonunda hidrofobik özelliğe sahiptir (Bütün vd., 2001b). P(h-DEMMP) bloğu ise asidik özelliğinden dolayı hidrofildir. Bu yüzden sulu bazik ortamda yüksek tuz konsantrasyonunda veya yüksek sıcaklık-düşük tuz konsantrasyonunda oluşan miselin çekirdeğini PMEMA bloğu oluşturacaktır. DLS sonuçlarını incelediğimizde 25 °C’de 0,7 M Na₂SO₄ ve 55 °C’de 0,1 M Na₂SO₄ derişiminde PMEMA çekirdekli misel kürelerinin yarıçapları sırasıyla 67 nm ve 42 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.37 ve 4.38).



Şekil 4.37. PMEMA₃₇-*b*-P(h-DEMMP)₄₀ diblok kopolimerinin 25 °C sıcaklıkta tuz ilavesinden önce unimer, tuz (0,7M Na₂SO₄) ilavesinden sonra misel oluşumunu gösteren DLS sonuçları.

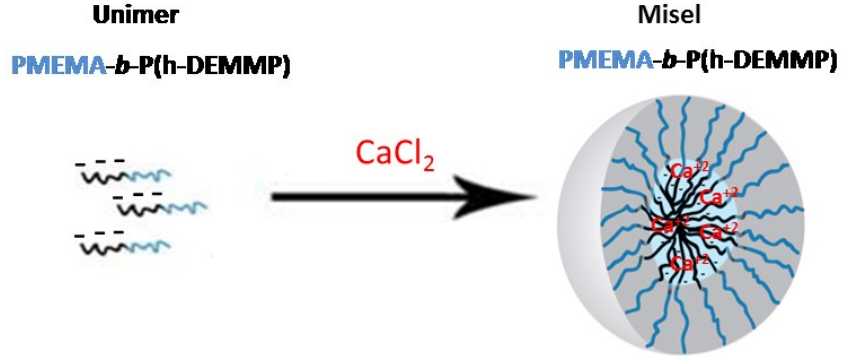


Şekil 4.38. PMEMA₃₇-*b*-P(h-DEMMP)₄₀ diblok kopolimerinin 0,1 M Na₂SO₄ ortamında 25 °C sıcaklıkta unimer ve 55 °C sıcaklıkta misel oluşumunu gösteren DLS sonuçları.

4.3.5.2. Ca⁺⁺ ile PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) blok kopolimerin sulu ortamda miselleşmesi

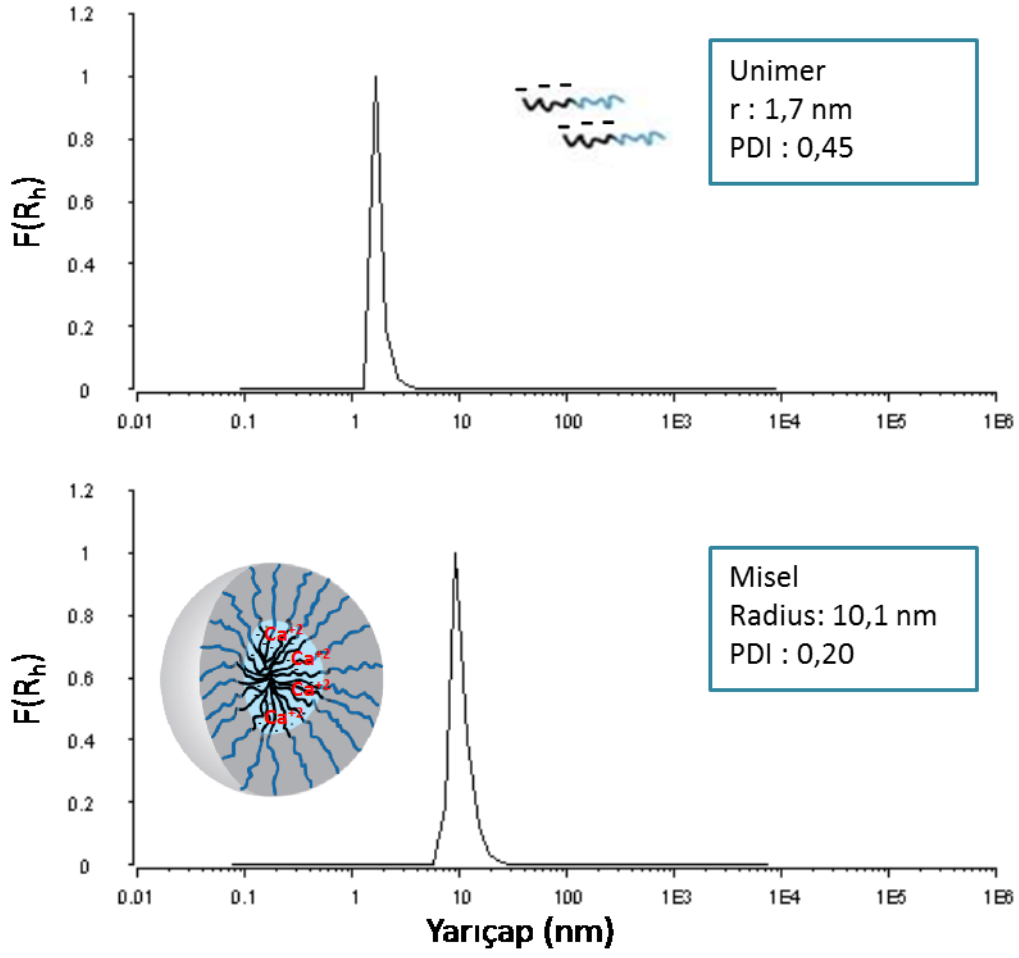
1.0 mL suda PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) diblok kopolimeri (YB258, 0,01 g) ozlerek % 1'lik ozelti hazırlanmıştır. Hazırlanan ozeltinin pH'ı 0,1 M NaOH ile 9,5 değerine ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında, konsantrasyonu % 4 olan CaCl₂ ozeltisi damla damla ilave edilerek polimerin biri bloğunun kalsiyum katyonu ile kompleksleşmesi üzerine misel oluşumu çalışılmıştır. On damla CaCl₂ ozeltisi ilavesi ile misel rengi oluşmuştur. Ca⁺⁺ iyonları ile bazik ortamda deprotone olan P(h-DEMMP) bloğun fosfonik

asit grupları (POOO^-) arasında elektrostatik etkileşimle kompleksleşme olur. Ca^{++} -P(h-DEMMP) kompleksi dehidrate olup, miselin çekirdeğini, PMEMA bloğu ise hidrate halde çeperi oluşturur (Şekil 4.39).

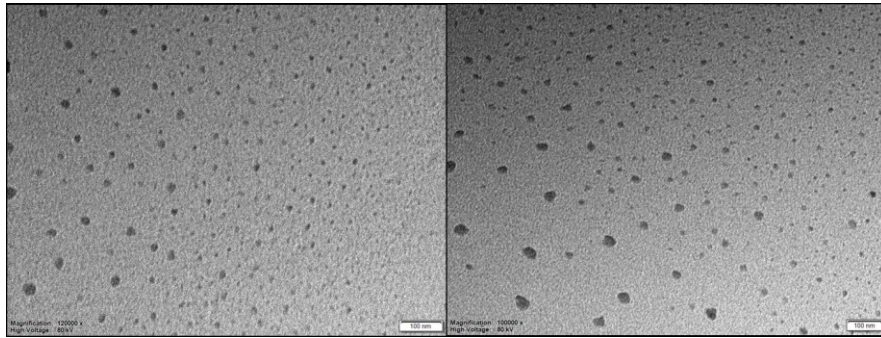


Şekil 4.39. PMEMA₃₇-*b*- P(h-DEMMP)₄₀ zwitteriyonik diblok kopolimerinin CaCl₂ ile miselleşmesi.

PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) diblok kopolimer çözeltisinin CaCl₂ çözeltisi ilavesi ile oluşan misel kürelerinin DLS sonuçları incelendiğinde; P(h-DEMMP) çekirdekli misellerin yarıçapı 10.1 nm olarak ölçülmüş olup TEM görüntüsü ile uyumluluk göstermektedir (Şekil 4.40 ve 4.42).



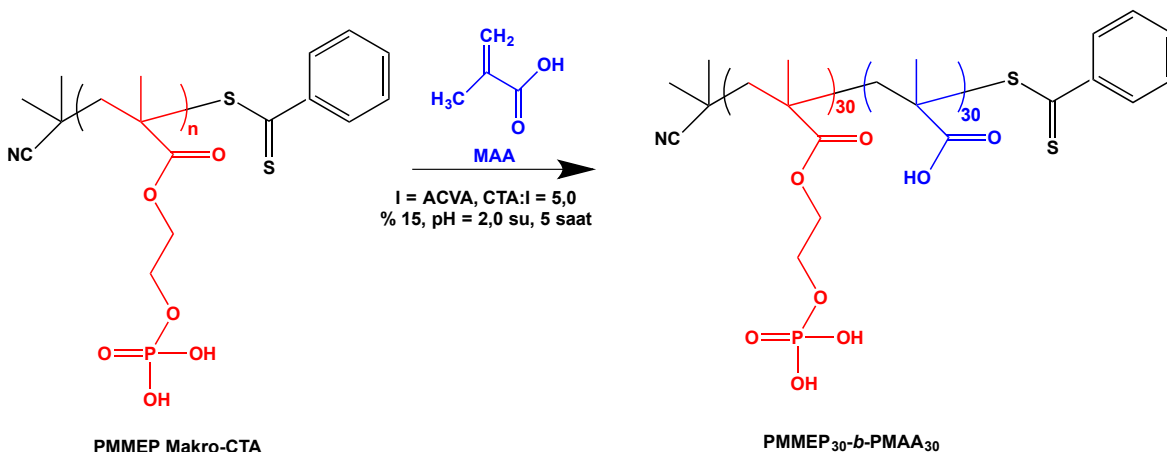
Şekil 4.40. $\text{PMEMA}_{37}\text{-}b\text{-P(h-DEMMP)}_{40}$ diblok kopolimerinin Ca^{++} çözeltisi ilave edilmeden önce unimer hali ve ilaveden sonra miselli halini gösteren DLS sonuçları.



Şekil 4.41. $\text{PMEMA}_{37}\text{-}b\text{-P(h-DEMMP)}_{40}$ diblok kopolimerinin Ca^{++} ile oluşan misellerin TEM sonuçları.

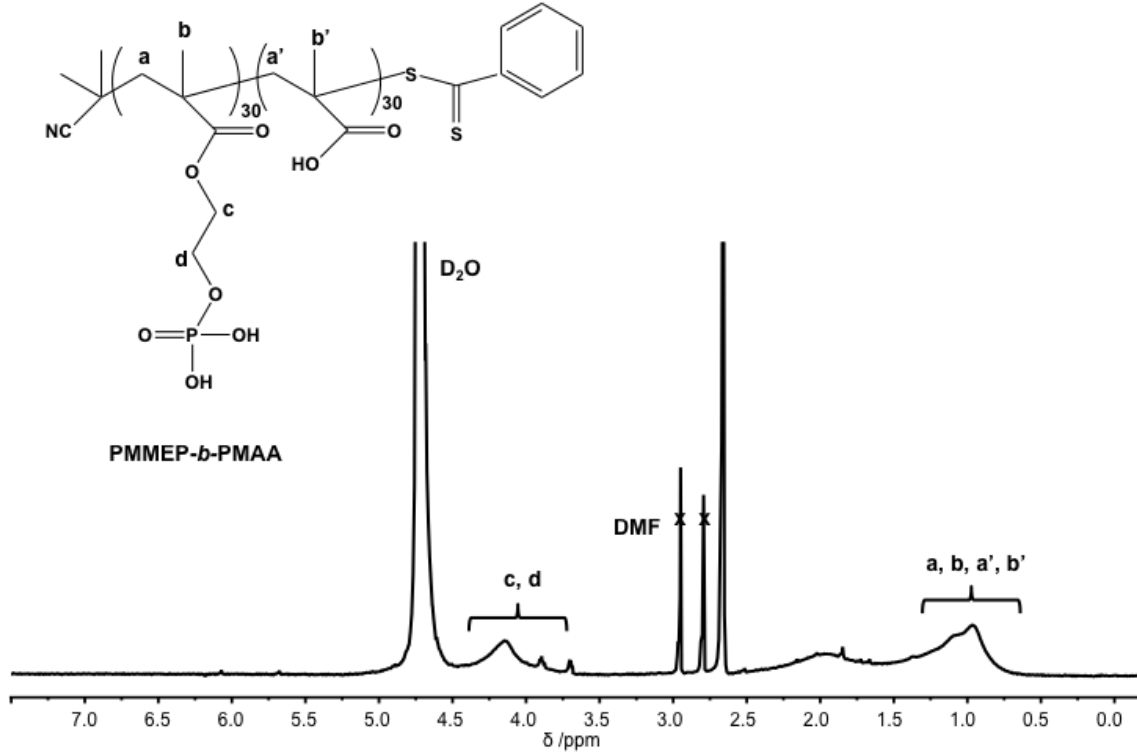
4.3.6. RAFT polimerizasyon yöntemi ile PMMEP-*b*-PMAA blok kopolimerinin sentezi

Ağızı septum ile kapalı 100 mL'lik reaksiyon balonuna metakrilik asit (MAA) monomeri (0,2 g, 2,31 mmol), 4 mL su, PMMEP₄₀ makro-CTA zincir transfer ajanı (YB233, 8000g/mol, 0,5 g, 0,0579 mmol), ACVA radikal başlatıcısı (4,06 mg, 0,00144 mmol) ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltinin pH değeri 2,0 olarak ayarlanarak 20 dakika buz banyosunda ortamdan azot gazı geçirilmiştir. 20 dakika sonra reaksiyon balonu 70 °C sıcaklıklı yağ banyosuna daldırılarak reaksiyon başlatılmış ve reaksiyon 18 saat sürdürülmüştür. Monomer/CTA/AIBN mol oranı 136/5/1 olarak seçilmiş ve oluşacak polimerin teorik mol kütlesi 12400 g/mol olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.42). % 90 verimle ürün elde edilmiştir (YB239).



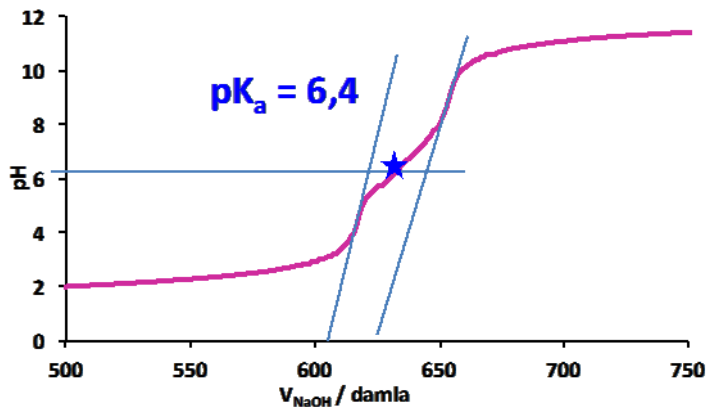
Şekil 4.42. RAFT polimerizasyonu ile PMMEP-*b*-PMAA blok kopolimer sentezi.

PMMEP-*b*-PMAA blok kopolimerin karakterizasyonu ¹H NMR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.43). PMMEP polimerine ait **c** ve **d** (-CH₂-) piklerinin sinyalleri 3,20 ile 4,50 ppm arasında gelmiştir. PMMEP ve PMAA polimerlerine ait **a**, **b**, **a'** ve **b'** (-CH₃) pikleri 0,50 ve 1,50 ppm arasında geldiği saptanmıştır.



Şekil 4.43. PMMEP-*b*-PMAA diblok kopolimerinin ¹H NMR spektrumu (D₂O).

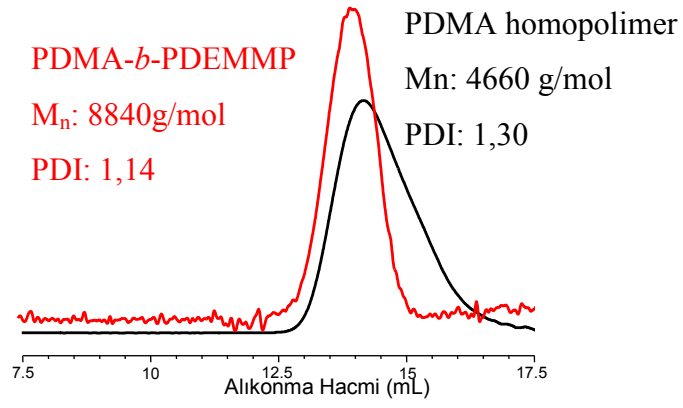
MMEP monomerinin asidik monomer olmasının sebebi fosfor grubuna bağlı hidroksil uçlarıdır. PMMEP-*b*-PMAA diblok kopolimerinin 50 mg mL⁻¹ konsantrasyonda çözeltisi hazırlanıp 50 mM NaOH ile pK_a değerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiş olup pK_{a2} değeri 6,4 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.44). pK_{a1} değeri ise kuvvetli asit olduğundan titrasyon yöntemi ile belirlenememiştir.



Şekil 4.44. PMMEP-*b*-PMAA diblok kopolimerin titrasyon eğrisi (pK_a : 6,4).

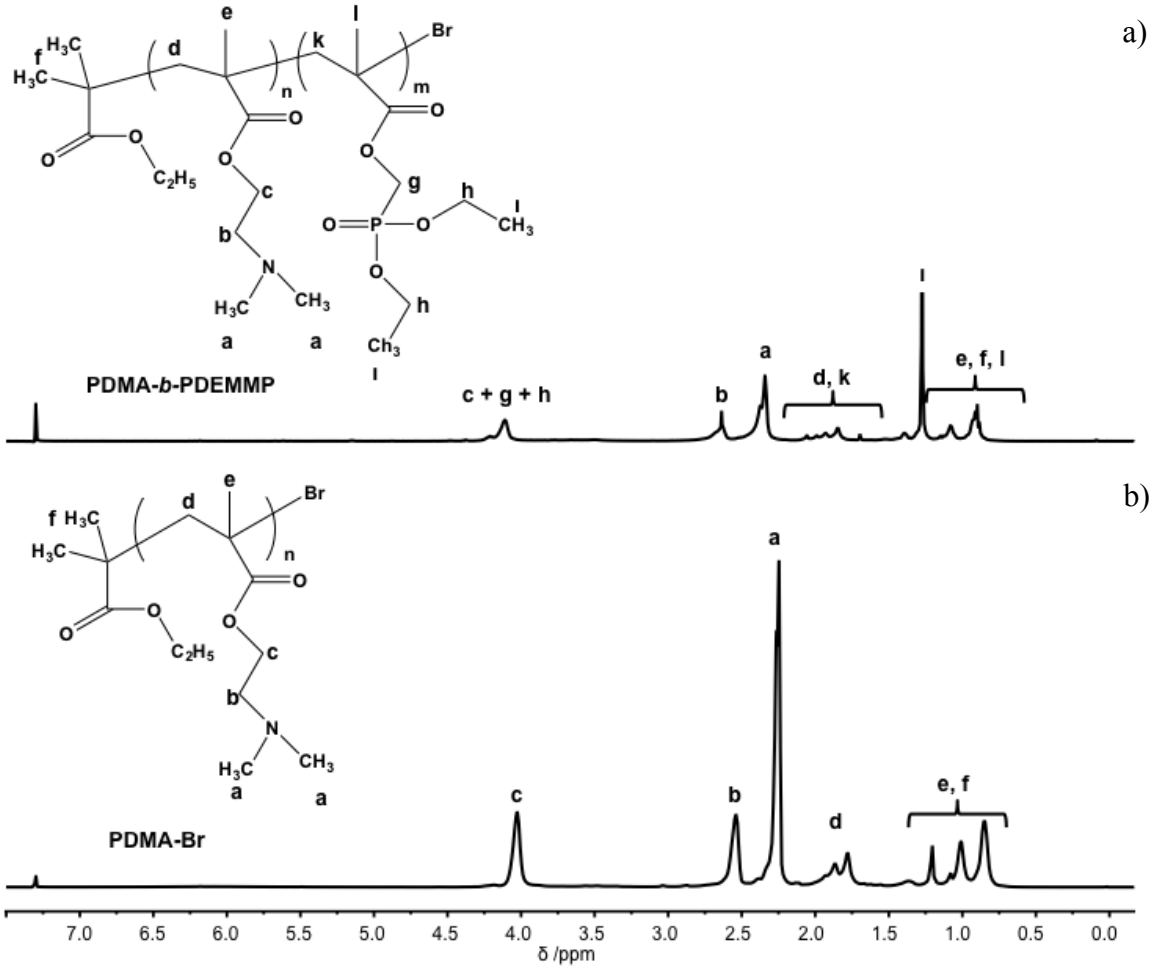
4.3.7. ATRP yöntemi ile PDMA-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin sentezi

50 mL hacimli altı yuvarlak reaksiyon balonuna CuBr (85 mg) ve BPy (213 mg) eklenip ve septumla kapatılarak 10 dk boyunca ortamdan azot gazı geçirilerek degaz işlemi yapılmıştır. Bu karışıma daha önceden degaz edilmiş olan toluen (9,0 mL) kanula yardımı ile eklenmiştir. 10 dk süreyle tekrar degaz işlemi yapıldıktan sonra ortama EBİB başlatıcısı (88 μ L) eklenerek karıştırmaya devam edilmiştir. Son olarak degaz edilmiş DMA (5 mL) eklenip oda sıcaklığında 500 rpm hızında karıştırma işlemi sürdürülmüştür. 24 saat sonra reaksiyon balonundan GPC ve ^1H NMR analizi için numune alınarak, reaksiyon ortamının sıcaklığı yağ banyosu ile 80 $^\circ\text{C}$ 'ye getirilmiş, toluende de çözülmüş ve degaz edilmiş DEMMP (1,0 mL) monomeri ilave edilmiştir. Reaksiyon 3 saat sonra sonlandırılmıştır. Elde edilen ürün, yürütücü faz olarak asetonun kullanıldığı silika kolondan geçirilerek saflaştırma yapılmış ve saflaştırılan ürün 9 saat boyunca “freeze dryer”da kurutulmuştur. Elde edilen kopolimer GPC ve ^1H NMR spektroskopisi karakterize edilmiştir. Homo ve blok kopolimerlerin GPC kromatogramları karşılaştırıldığında M_n değerinin 4664 g/mol'den 8840 g/mol'e artış gözlemlenmiş olup dar molekül ağırlığına sahip PDMA-*b*-PDEMMP blok kopolimeri sentezlenmiştir (Şekil 4.45).



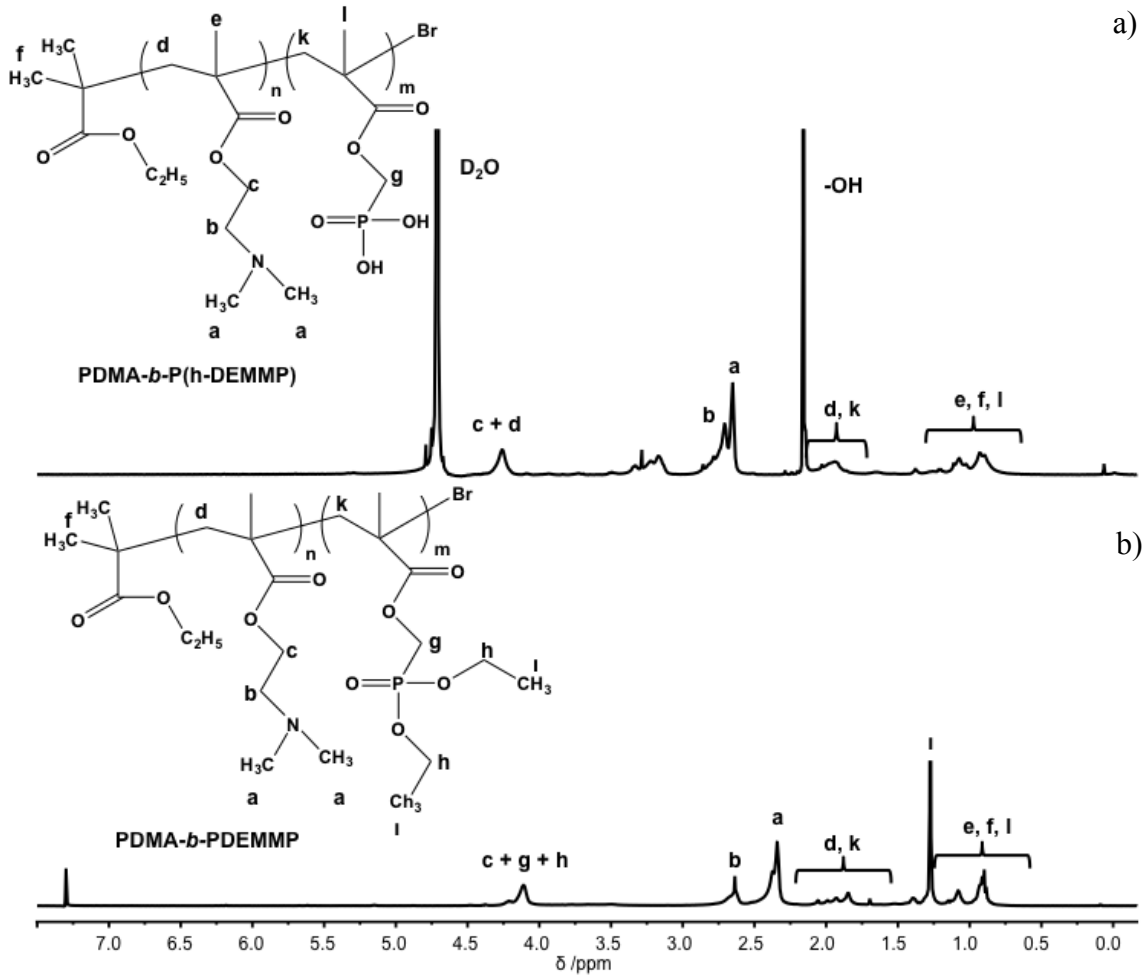
Şekil 4.45. PDMA homopolimer ve PDMA-*b*-PDEMMP diblok kopolimerin GPC kromotogramları.

Polimerlerin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde blok kopolimerdeki PDEMMP bloğunun etoksi uçlarındaki metil protonlarına ait 1,25 ppm de gelen f pikinin oluşması blok kolpolimerin sentezlenmiş olduğunu gösterir (Şekil 4.46a ve b).



Şekil 4.46. a) PDMA-*b*-PDEMMP diblok kopolimerin ve b) PDMA homopolimer ^1H NMR spektrumları (CDCl_3).

Elde edilen PDMA-*b*-PDEMMP diblok kopolimerin fosfanat uçları diklorometan varlığında TMSBr ve metanol ile hidroliz edilmiştir. Hidroliz sonucunda blok kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları karşılaştırıldığında PDEMMP bloğunun etoksi uçlarındaki metil protonlarına ait 1,25 ppm de gelen **f** pikinin kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.47). Bu sonuç hidroliz işleminin başarılı şekilde gerçekleştiğini gösterir. Elde edilen türevsel blok kopolimer yeni bir zwitteriyonik blok kopolimer olarak değerlendirilmelidir. Yapıda zayıf asidik ve zayıf bazik grupların varlığı İEP noktasının yaklaşık pH 7 dolayında olacağını düşündürmektedir. Detaylı çalışmalarımız devam etmektedir.



Şekil 4.47. PDMA-*b*-PDEMMP ile, hidroliz edilmiş türev olan PDMA-*b*-P(h-PDEMMP) zwitteriyonik diblok kopolimerin ^1H NMR spektrumları

4.3.8. ATRP yöntemi ile MPEG-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin sentezi

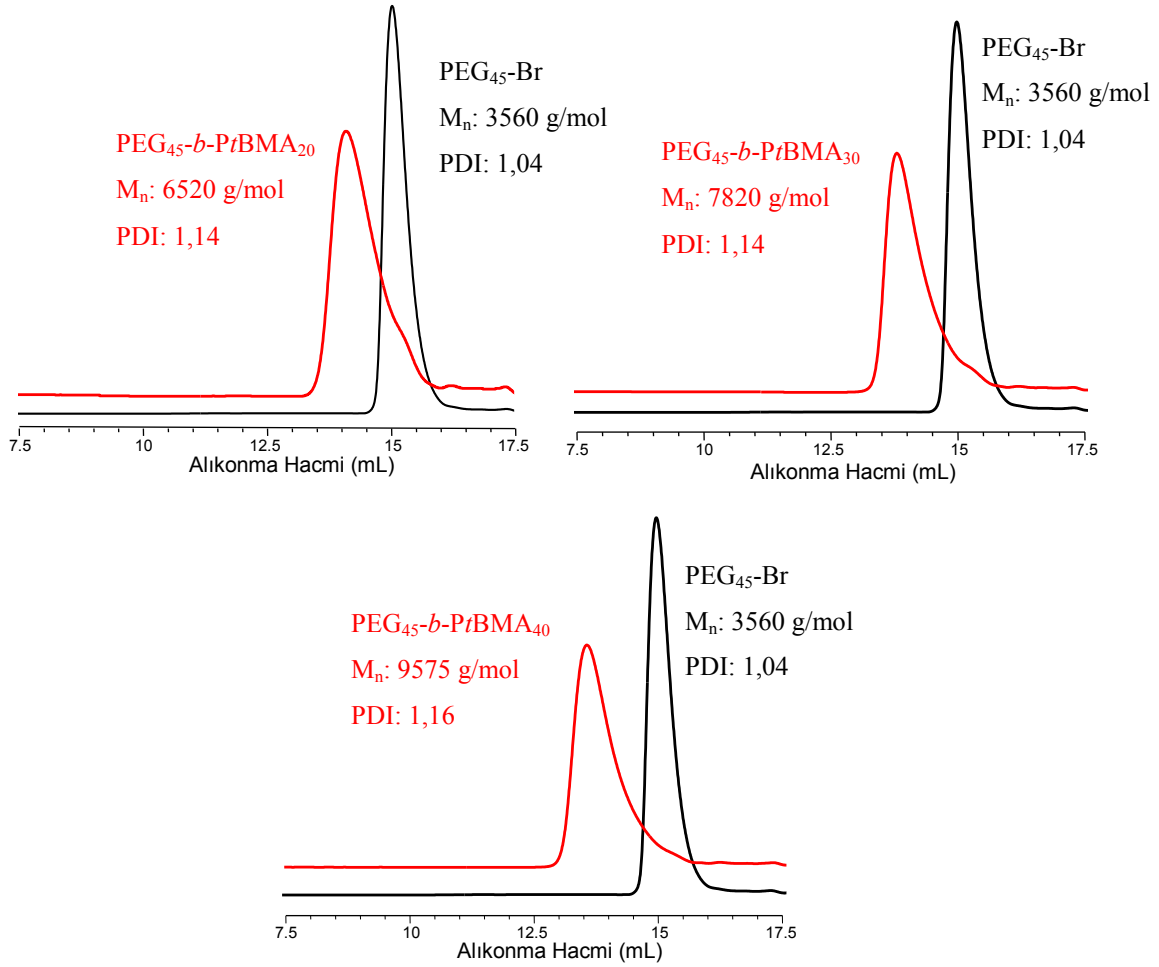
4.3.8.1. MPEG₄₅-Br makrobaşlatıcısı sentezi

MPEG₄₅-Br makrobaşlatıcısı, literatüre benzer şekilde, aşağıdaki gibi yapılmıştır. 250 mL hacimli altı yuvarlak reaksiyon balonu içerisine 200 mL toluen ve 2000 g mol ağırlığına sahip MPEG-OH (20 g, 10 mmol) eklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Balon septum ile kapatılıp 10 dk boyunca azot gazı ile degaz işlemi yapılmıştır. Reaksiyon

balonuna TEA (1,6 mL, 10,5 mmol) eklendikten 3-4 dk sonra 2-2'bromo-2-metil-propionil bromür (BIBB, 2 mL, 16,2 mmol) yavaş yavaş eklenmiştir. Reaksiyon ortamı 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmış ve TEA-HBr tuzu süzülerek ayrılmıştır. Çözücünün bir kısmı uçurulup ürün MPEG-Br dietil eterde çöktürülerek saflaştırılmıştır. Saflaştırılan ürün 10 saat boyunca freeze dryer ile kurutulmuştur.

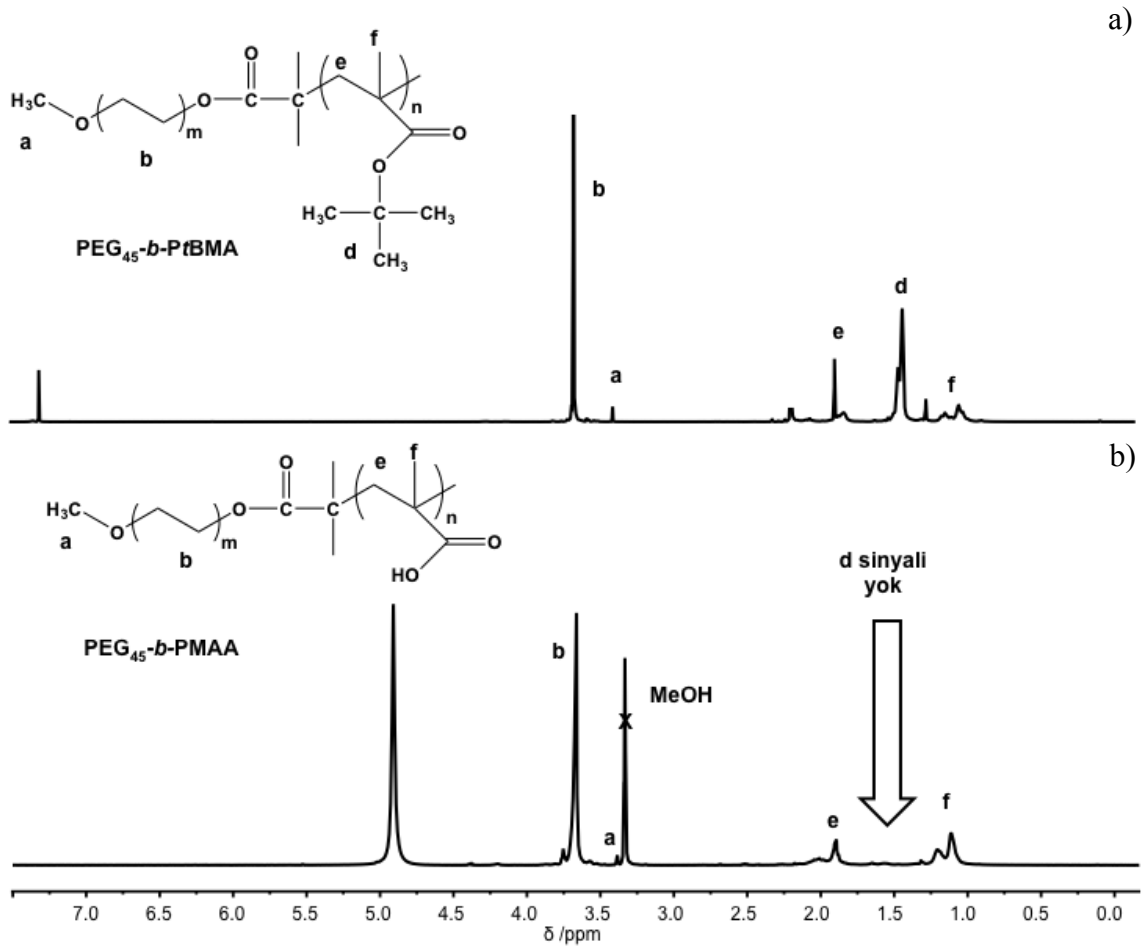
4.3.8.2. MPEG-*b*-PDEMMP blok kopolimerinin sentezi

Blok kopolimerlerin sentezi için kullandığımız ikinci yol ise, fonksiyonel gruba sahip PEG-*b*-PMAA blok kopolimerin ATRP yöntemi ile dolaylı sentezi gerçekleştirilip, MAA'in uç kısmını dietil(hidroksimetil) fosfonat ile modifiye edilerek fosfanatlı blok kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentez için ilk olarak, poli(etilenglikol)-*b*-poli[(tersiyerbütül) metakrilat], PEG-*b*-*Pt*BMA, öncü diblok kopolimerleri, 50 mL'lik altı yuvarlak reaksiyon balonunun içerisine CuBr (0,1 g) ve Bpy (0,251) eklenmiş ve septumla kapatılıp 10 dk boyunca azot gazı ile degaz işlemi yapılmıştır. Bu karışıma 8 mL MeOH'de çözülmüş-degaz edilmiş PEG₄₅-Br (1,5 gr, 0,0698 mmol) başlatıcısı ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırma işlemi 4 dk devam ettikten sonra ortama degaz edilmiş *t*BMA monomeri (4,53 mL) eklenmiş 500 rpm hızında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda balon ağzı açılarak reaksiyon sonlandırılmış, blok kopolimer aseton ile silika kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır. Sentezlenmiş polimerin GPC ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 4.48 ve 4.49).



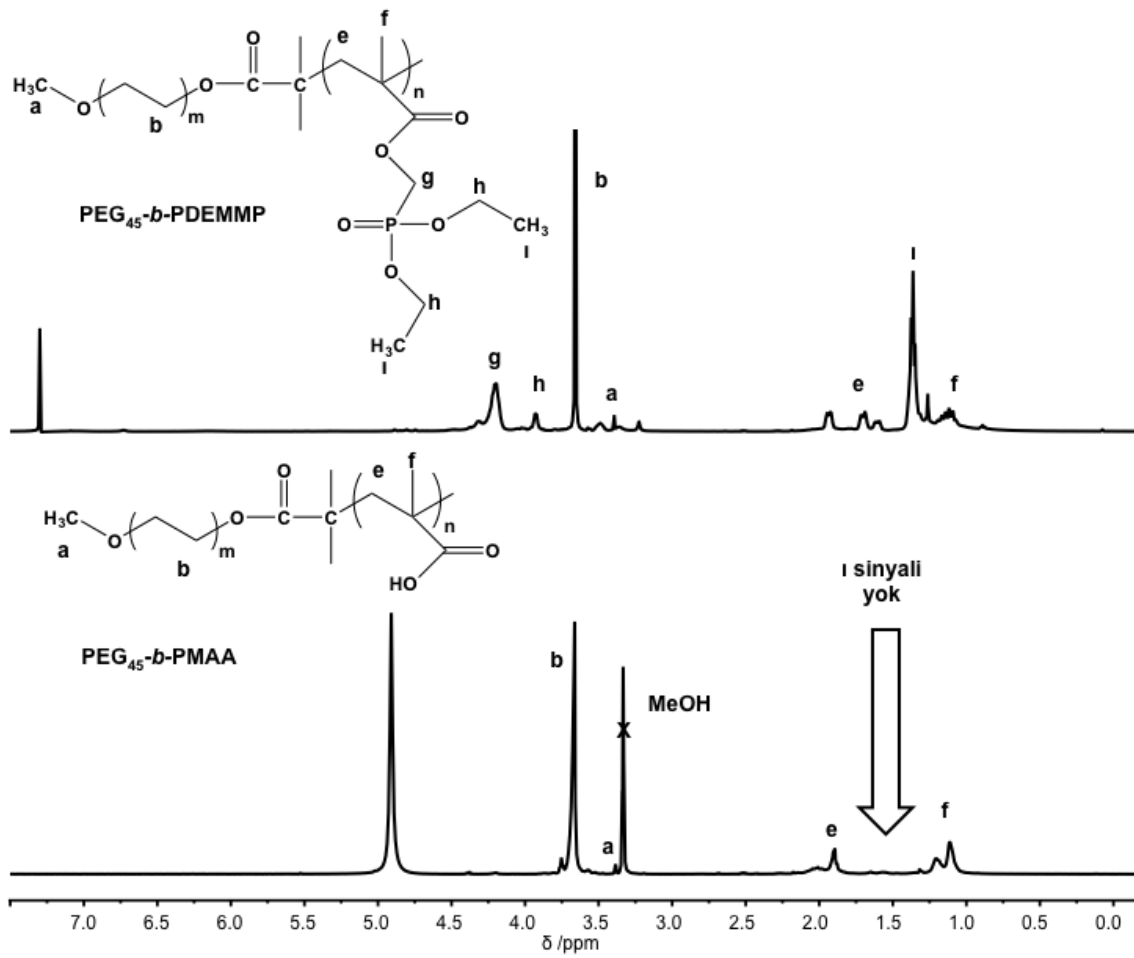
Şekil 4.48. ATRP makro başlatıcısı PEG₄₅-Br ile sentezlenen PEG₄₅-*b*-PtBMA_n blok kopolimerlerinin GPC kromatogramı.

Bu sentez için ilk olarak, poli(etilenglikol)-*b*-poli[(tersiyerbütül) metakrilat] PEG-*b*-PtBMA öncü diblok kopolimerleri, PEG₄₅-Br başlatıcısı ile CuBr/Bpy katalitik sistem ile metanol ortamında farklı oranlarda *t*BMA ilavesiyle oda sıcaklığında 24 saat karışarak oldukça dar molekül ağırlığına sahip blok kopolimerler sentezlenmiştir (Şekil 5.48a ve b). Sentezlenen PEG₄₅-*b*-PtBMA_n blok kopolimerlerinin *t*BMA kısımları trifloroasetik asit katalizöründe diklorometanda asidik hidroliz ile MAA dönüştürülerek PEG₄₅-*b*-PMAA diblok kopolimerleri elde edilmiştir. ¹H NMR spektrumunda tersiyer butil grubuna ait 1,40 ppm de gelen **d** piklerin kaybolmuş olması dönüşümün tam olduğuna işaret etmektedir (Şekil 5.49).



Şekil 4.49. a) PEG₄₅-*b*-PtBMA_n (CDCl₃) ve b) PEG₄₅-*b*-PMAA_n (D₂O) diblok kopolimerlerinin ¹H NMR spektrumları.

Sentezlenen PEG₄₅-*b*-PMAA blok kopolimerlerinin -COOH grupları dietil(hidroksimetil) fosfonat ile diklorometan ortamında fosfatlanmış ve PEG₄₅-*b*-PDEMMP kopolimerleri elde edilmiştir. Her bir aşamanın ¹H NMR spektrumu alındığında fosfor grubuna bağlı etoksi uçlarındaki metil protonlarına ait 1,25 ppm de gelen π pikinin oluşması başarılı bir sentezi ortaya koymaktadır (Şekil 4.50).

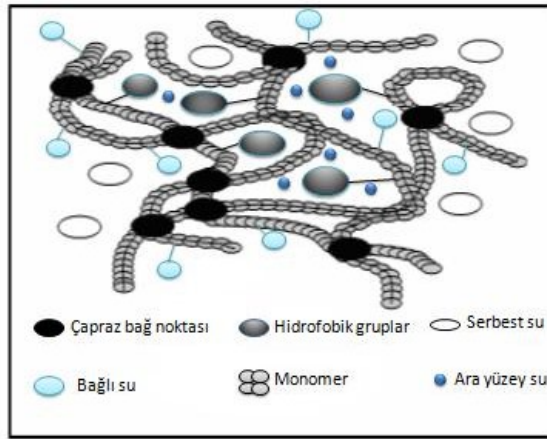


Şekil 4.50. a) PEG₄₅-b-PMAA_n (D₂O) ve b) PEG₄₅-b-PDEMMP_n (CDCl₃) diblok kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları.

5. UYGULAMA ALANI ÇALIŞMALARI

5.1. Hidrojel Sentezi

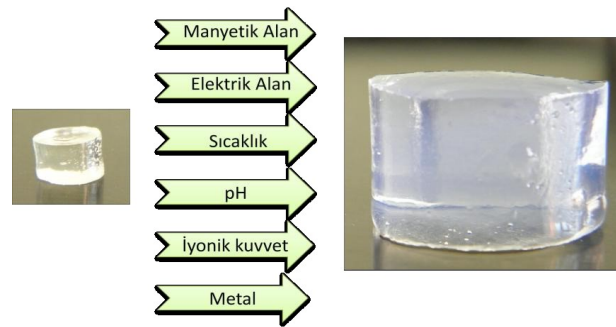
Hidrojeller yüksek miktarlarda su veya biyolojik sıvıları absorplayabilen, fiziksel veya kimyasal bağlarla çapraz bağlanmış yapılardır. Hidrofilik polimer zincirlerinden oluşan üç boyutlu ağ yapısına sahiptirler. Ağ yapısı, homopolimer ya da kopolimerlerden oluşabilmektedir. Hidrojeller yapılarında bulunan çapraz bağlar sebebiyle suda çözünmez; ancak hidrofilik grupların etkisiyle şişme eğilimi gösterir. Hidrojeller buldukları ortamla etkileşim içindedirler. En önemli özellikleri şişme öncesi ve sonrasında orijinal şekillerini koruyabilmeleridir (Şekil 5.1, Hoffman, 2002; Gupta, vd., 2002).



Şekil 5.1. Hidrojelin şematik gösterilişi.

Bir polimerin hidrojel özelliği gösterebilmesi için ana zincir ya da yan dallarında -OH, -NH₂, -SO₃, -COOH ve -CONH₂ gibi hidrojen bağı oluşturabilme özelliğine sahip, su-sever grupların bulunması gerekir. Hidrojellerin yapısında bulunan bu gruplar su ile etkileşerek hidrojen bağlarını oluşturur. Bağlı durumuna geçen su ile çevrilen hidrofilik gruplardan jelin hacmi ve kütlesi artar ve jel şişmeye başlar. Jel yapısında bulunan hidrofilik grupların artması, hidrojen bağı etkisini arttıracığından jelin şişmesini de arttıracaktır.

Bazı özel hidrojeller, taşıdıkları fonksiyonel gruplar sayesinde, içerdikleri inorganik maddeler sayesinde ya da yapılarından kaynaklanarak bazı çevresel etkilere/değişimlere hacim değiştirerek yanıt verirler. Hidrojelleri etkileyen çevresel faktörleri pH, sıcaklık, iyonik kuvvet, manyetik alan, elektrik alan, çözücü tipi, ışık vb şeklinde sıralamak mümkündür (Şekil 5.2). Hidrojeller, çevresel etkilere maruz bırakıldıklarında belli bir noktadan sonra ‘faz geçişi’ adı verilen bir cevap verirler. Bu faz geçişi, ani olabildiği gibi çok uzun süreli de olabilmektedir. Faz geçiş özelliği sayesinde hidrojellerin yapay kas ve ilaç salım proseslerinde kullanılması öngörülmektedir (Gupta, vd., 2002; Gümüşderelioğlu, vd., 2001).

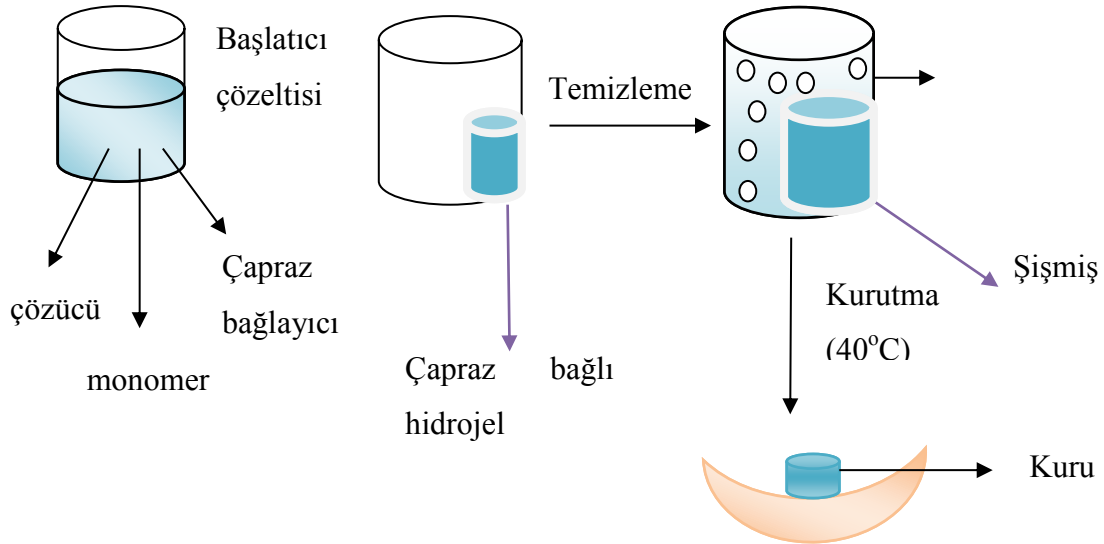


Şekil 5.2. Uyarıya duyarlı hidrojellerin şematik gösterimi.

Hidrojel sentezinde, kullanılan serbest radikal polimerizasyon türünde, çok sayıda doymamış molekül birleşerek bir molekülü oluşturmaktadır. Serbest radikali; bir ya da birden fazla çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da grupları olarak tanımlayabiliriz. Radikaller, pozitif veya negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklaşmamış elektron ve tamamlanmayan oktet nedeniyle çok etkin taneciklerdir. Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında, polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturarak başlatılır. Bu çalışmada amonyum persülfat (APS) başlatıcı ve tarafımızca sentezlenen asidik monomerlerden (2-metakriloiloksi)etil fosfat (MMEP) ile ticari akrilik asit (AA) monomerleri kullanılmıştır.

Serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile % 1,5 oranında APS serbest radikal başlatıcısı ve % 0,1 oranında N,N'-metilenbis(akrilamid) (MBA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak MMEP ve AA monomerleri ile ayrı ayrı PMMEP, PAA homopolimerleri,

farklı oranlarda P(MMEP-co-AA) hidrojelleri sentezlenmiştir (Çizelge 5.1). Hidrojel sentez aşamaları şematik gösterimi Şekil 5.3’de verilmiştir.



Şekil 5.3. Hidrojel eldesinin görsel anlatımı.

Çizelge 5.1. Sentezlenen jellerin fiziksel özellikleri (MBA: % 0,1)

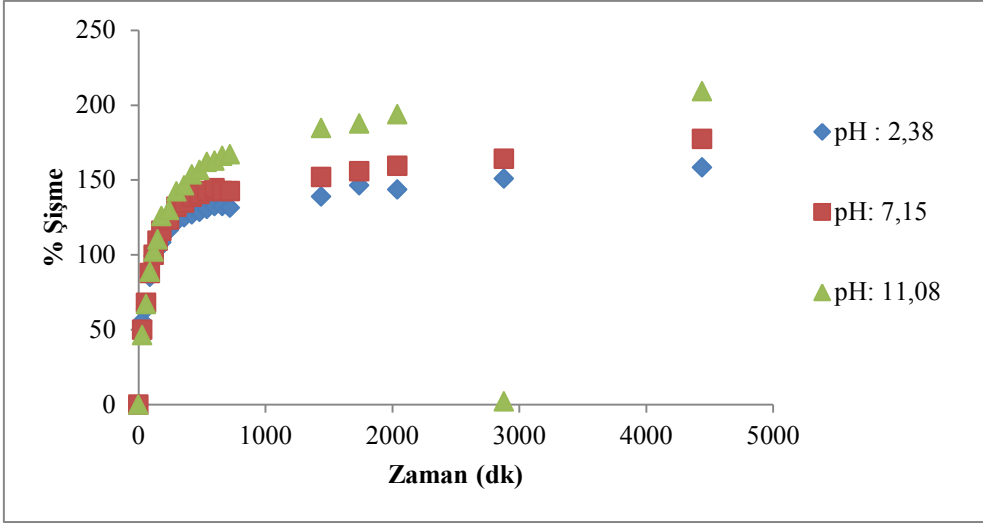
Deney Kodu	Hidrojel İçerikleri	Esneklik	Yumuşaklık Sertlik	Parçalanma	Şişme
YB190	PMMEP	En az	En sert	Var	En Az
YB191	P(MMEP _{0,7} -AA _{0,3})	Çok az	Çok sert	Yok	Çok az
YB192	P(MMEP _{0,5} -AA _{0,5})	Daha az	Daha az sert	Yok	Daha az
YB193	P(MMEP _{0,3} -AA _{0,7})	Az	Az Sert	Yok	Az
YB194	PAA	Çok	Yumuşak	Yok	Çok

Çapraz bağlayıcı MBA oranı % 0,1 olarak sabit tutularak P(MMEP_{0,5}-AA_{0,5}) hidrojelleri sentezlenmiştir (Şekil 5.4). Suda ilk şekillerini koruyarak şişmeleri ve sentez kabından çıkarılırken dağılmamaları her bir hidrojinin kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

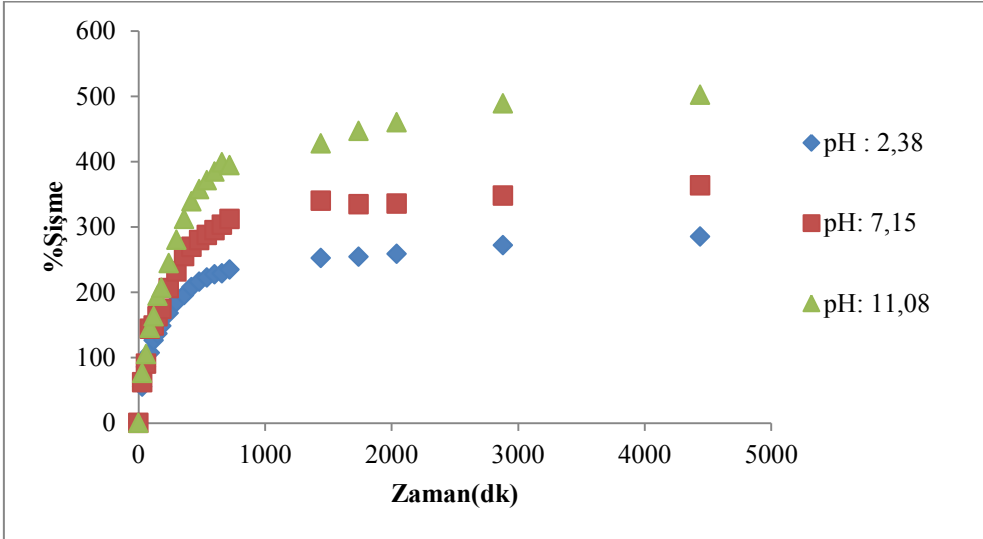


Şekil 5.4. %50 MMEP monomeri içeren PMMEP hidrojeli (YB192).

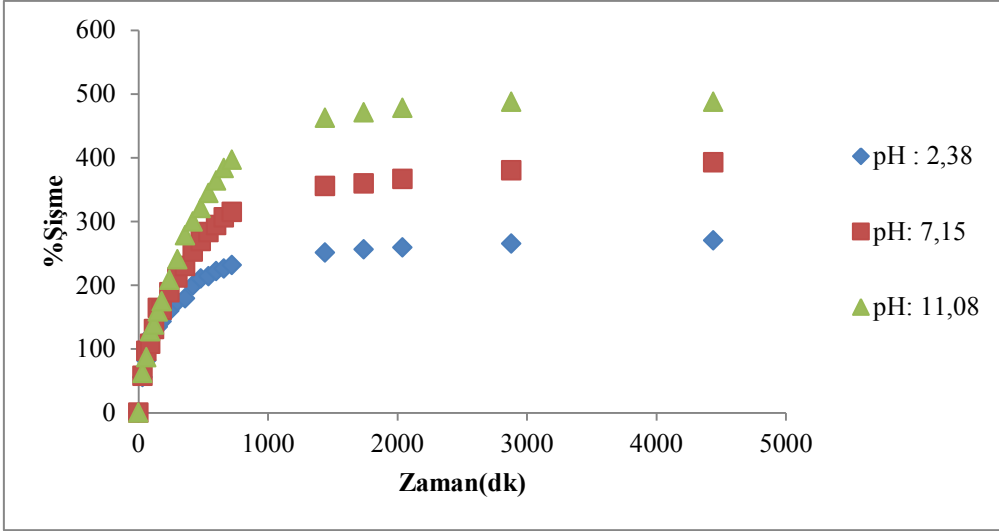
Asidik, nötr ve bazik pH değerinde yapılan şişme çalışmalarında hidrojellerin asidik pH'a oranla bazik pH değerinde daha fazla şiştiği gözlenmiştir. Proton veren MMEP monomerinin ucundaki fosfonik asit ve akrilik asit ucundaki karboksilik asit uçları eksi yüklü hale geçer ve jelde bulunan H₂O molekülleri ile eksi yüklü sülfat grupları arasında iyon-dipol etkileşimi ortaya çıkar. Bu etkileşimler jelin daha fazla su tutmasına ve şişmesine neden olur. MMEP monomer oranı en fazla olan YB191 kodlu hidrojelde bazik ortamda % 200 civarında şişme gerçekleşmiştir. Bunun yanısıra AA oranı arttıkça şişme oranında da artış olduğu görülmüştür (Şekil 5.5, Şekil 6.6, Şekil 5.7, Şekil 5.8).



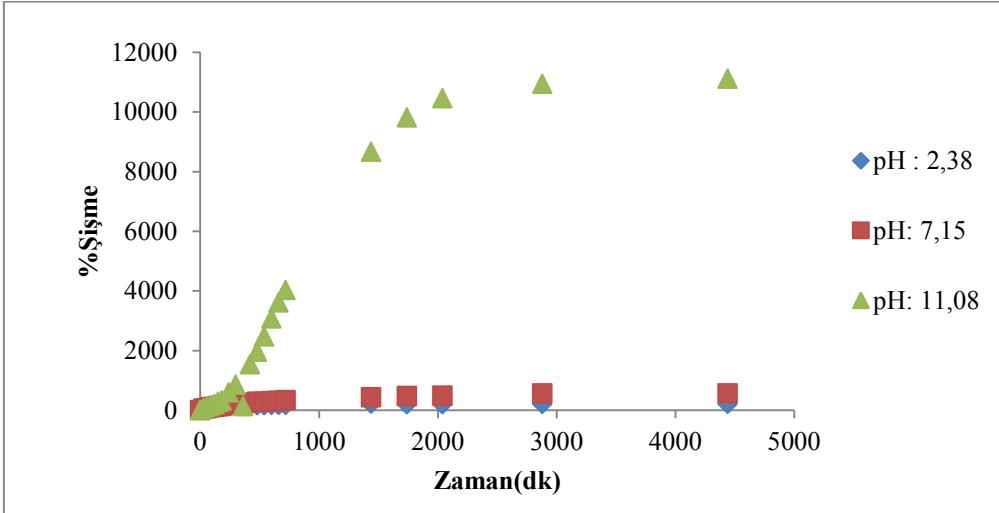
Şekil 5.5. YB191 kodlu P(MMEP_{0,7}-AA_{0,3}) hidrojeline ait şişme grafiği.



Şekil 5.6. YB192 kodlu P(MMEP_{0,5}-AA_{0,5}) hidrojeline ait şişme grafiği..



Şekil 5.7. YB193 kodlu P(MMEP_{0,3}-AA_{0,7}) hidrojeline ait şişme grafiği.



Şekil 5.8. YB194 kodlu PAA hidrojeline ait şişme grafiği..

P(MMEP_{0,5}-AA_{0,5}) hidrojel bünyesinde nanopartikül sentezinde; nikel (Ni), cobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe) metalleri ve kadmium sülfür (CdS) gibi metalik tuz hedef olarak seçilmiştir. Bazik pH değerlerinde (pH 8 civarı) fosfonik asit ve akrilik asit anyonik özellik göstermektedir. Bu sayede bazik çözeltide bulunan hidrojele katyonik metaller ilave edilerek fosfonik asitin -POO⁻ ve akrilik asitin -COO⁻ grupları ile katyonik iyonlar

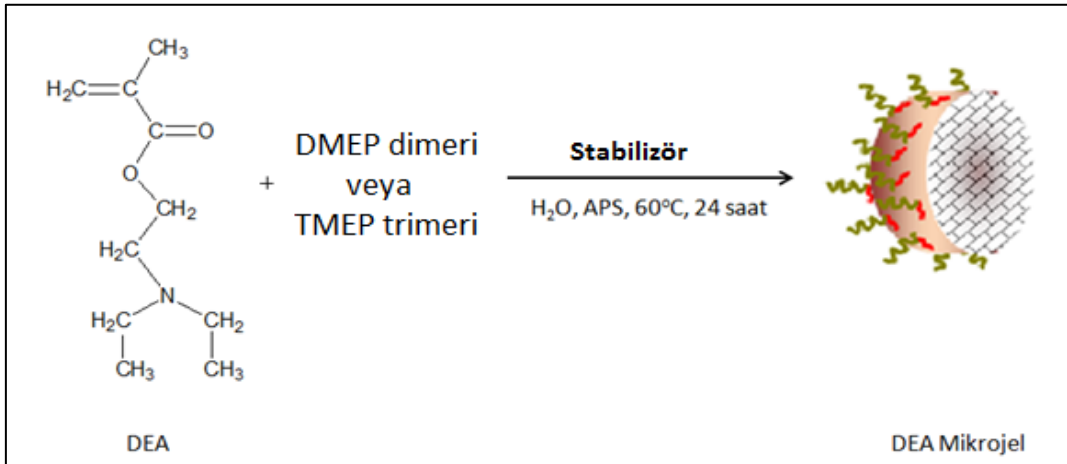
arasında kompleksleşme sağlanır. Böylelikle fosfonik asit içeren jellerin metal adsorbsiyonu çalışılabileceği sonucuna varılmıştır.

5.2. Mikrojel Çalışması

Mikrojeller çapraz bağlı polimer zincirlerinden oluşan kolloidal partiküllerdir. Mikrojel partikülleri dış ortam şartlarına bağlı olarak şişer veya büzülürler (Saunders ve Vincent, 1999; Pelton, 2000). Bu duyarlılık, pH, sıcaklık, iyonik kuvvet ve çözücü kalitesi olabilmektedir. Bu materyaller, ilaç ve gen taşınımı, biyoteknoloji, manyetik, membranlar, sensör teknoloji, kataliz, mikroyer ve hibrit reaktör gibi birçok uygulama alanına sahip olması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Emülsiyon, dispersiyon, sürfaktantsız emülsiyon polimerizasyonu ve anyonik kopolimerizasyon, gibi metotlarla mikrojel partiküller hazırlanabilmektedir.

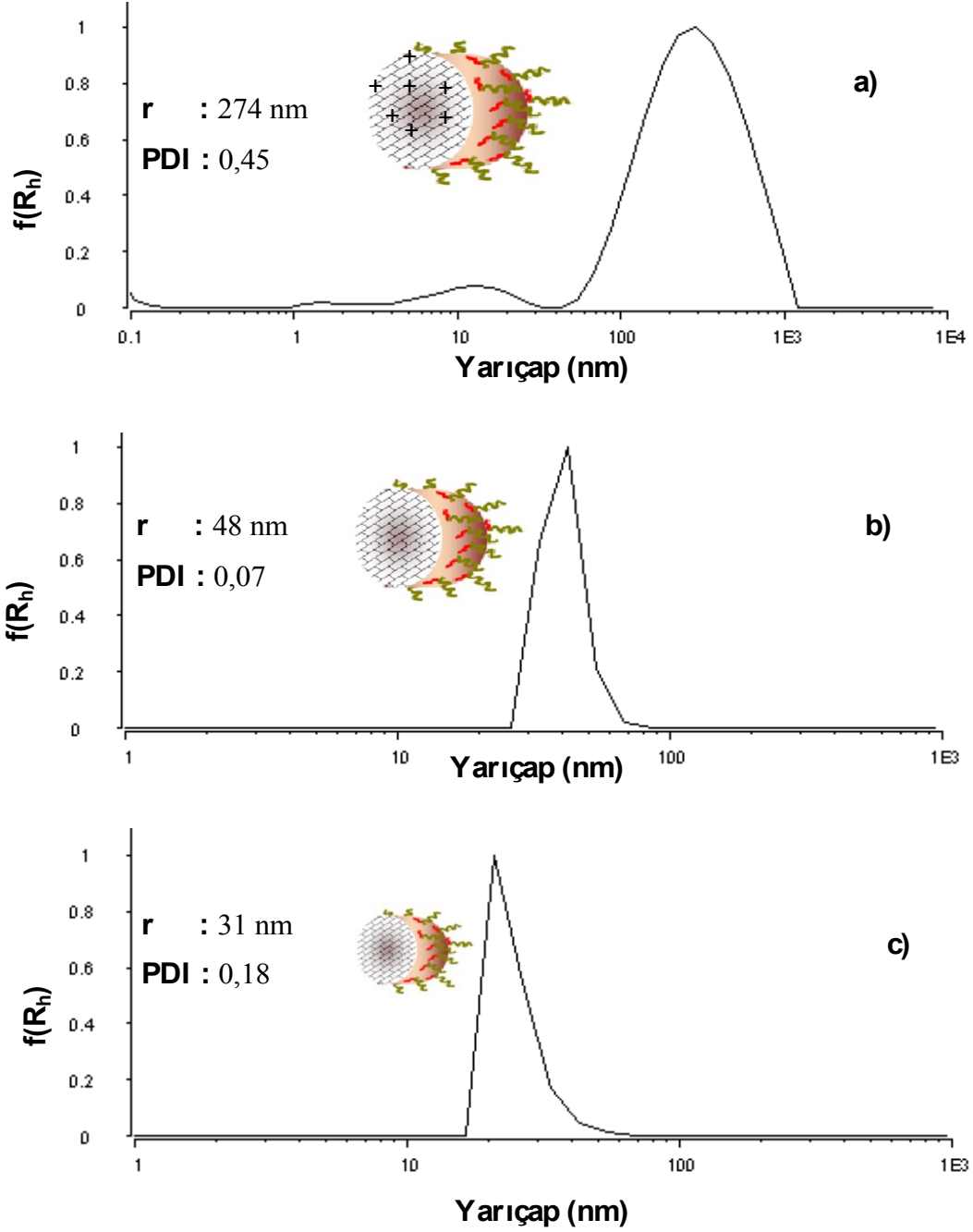
Bu çalışmada emülsiyon polimerizasyonu ile çapraz bağlayıcı olarak tarafımızca sentezlenen dimer (DMEP), trimer (TMEP) ve karşılaştırmak amacı ile etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) monomerleri kullanılarak PDEA mikrojelleri sentezlenmiştir. PDEA mikrojel sentez şeması Şekil 5.9'da verilmiştir. 100 mL hacimli dibi yuvarlak ve tek boyunlu bir balona manyetik karıştırıcı bar (balık), çözücü (H₂O, 15 mL) ve stabilizör olarak BzDMA_{0,71}-*b*-MEMA_{0,29} (0,5 g) konarak balon septumla kapatılmıştır. Reaksiyon balonuna kuru azot gönderilip, iğne yardımıyla azot çıkışı yapılmış ve bu şekilde balon oksijenden arındırılmıştır. Ayrı bir yerde, degaz yapılmış monomer (DEA, 3,0 mL) ve çapraz bağlayıcı (% 0,5) balona kanula yardımıyla ilave edilmiş ve sistem bu haliyle yağ banyosuna daldırılarak, banyonun sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığının yükselmesi sırasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemine 15 dakika süre ile devam edilmiştir. Bu karıştırma ile sulu ortamda çözünmeyen DEA monomerinin misellerin içine girmesi ve iyi bir emülsiyon oluşturması sağlanmıştır. Sıcaklık istenilen düzeye geldiğinde daha önceden degaz yapılmış ve bir miktar suda (3 mL) çözülmüş olan başlatıcı amonyum persülfat (APS, 50 mg) azot atmosferi altında kanula ile reaksiyon balonuna aktarılarak polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon

işlemine 24 saat boyunca 70 °C sabit sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Sentezlenen mikrojeller diyaliz membran (MWCO, 12000 Da) ile 3 gün boyunca diyaliz edilmiş ve reaksiyona girmemiş monomer, fazla stabilizör veya başlatıcı uzaklaştırılmıştır.



Şekil 5.9. PDEA mikrojeller sentezinin şematik gösterimi.

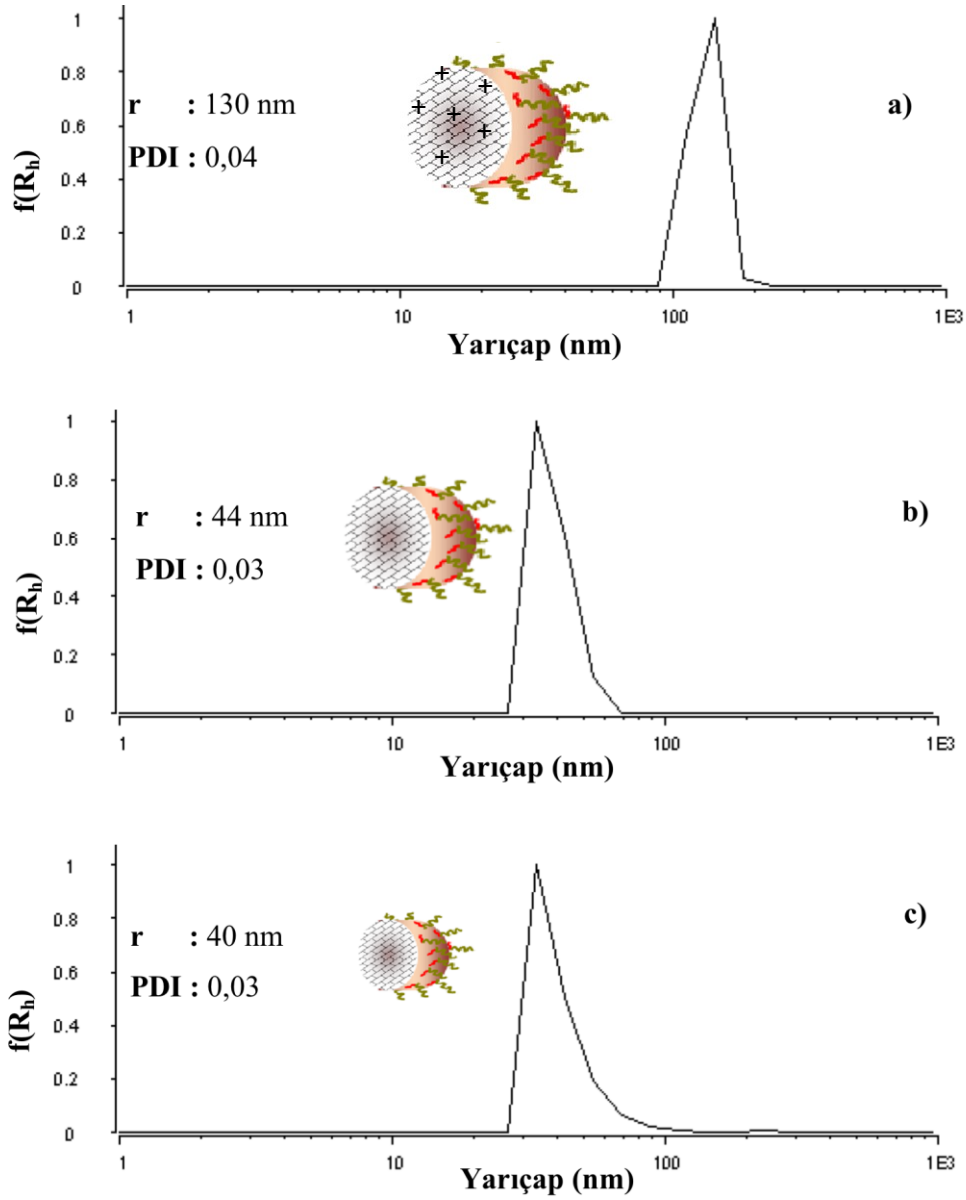
Sentezlenen mikrojeller, çözeltinin pH değişimlerine karşı duyarlıdır. Zayıf bazik karakteri nedeni ile PDEA mikrojelleri değişen pH değerlerinde şişme büzülme davranışı sergiler. Çözelti ortamına asit ilave edildiğinde çözelti pH değerinin düşmesiyle PDEA üzerindeki tersiyer amin grubunun azot atomu protonlanacak ve mikrojeller daha fazla hidrate olacak ve şişecektir. Çözelti pH değeri arttırıldığında ise protonlanan azot atomu deprotonlanacak ve mikrojeller dehidrate olarak büzülecek yani çapı küçülecektir. DMEP monomerinin çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak yapılan mikrojellerin (YB 196) yarıçapı nötr pH değerinde 48 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 5.10b). Çözelti asidik pH değerlerine geldiğinde mikrojeller şişerek yarıçap 270 nm değerine kadar artmıştır (Şekil 5.10a). Çözeltiye baz ilave edilerek çözelti pH değeri arttırıldığında ($\text{pH} \geq 10$) ise mikrojeller büzülerek 31 nm yarıçap değerine ulaşmıştır (Şekil 5.10c).



Şekil 5.10. PDEA mikrojelinin (YB196) DLS sonuçları; a) asidik (pH = 2), b) nötr (pH = 7), ve c) bazik (pH = 11) değerlerinde.

Karşılaştırmak için yapılan EGDMA monomerinin çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile sentezlenen mikrojel (YB197) yarıçapı nötr pH değerinde 44 nm olarak

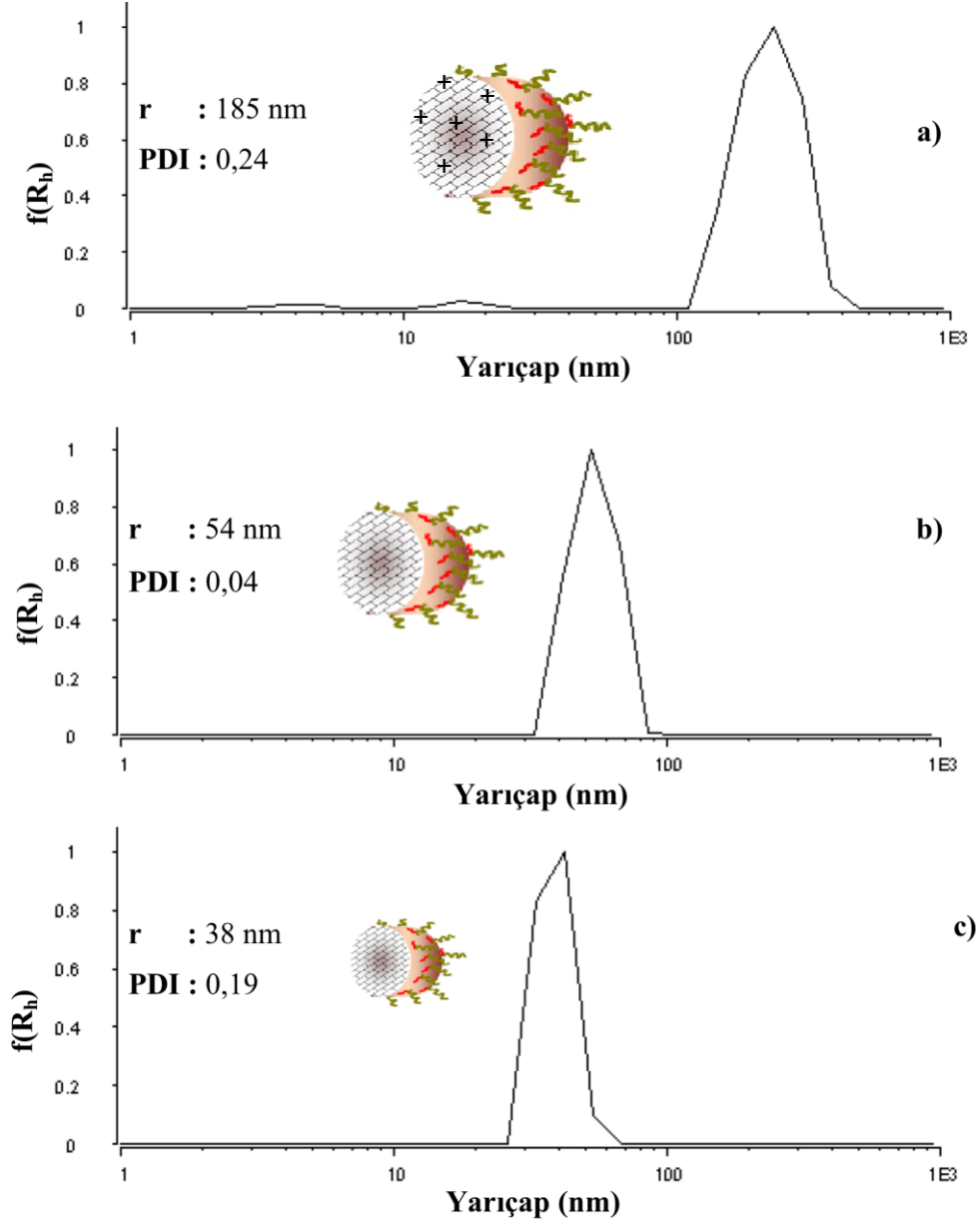
belirlenmiştir (Şekil 5.11b). Asidik pH değerlerinde mikrojel şişerek yarıçap 130 nm değerine kadar artmıştır (Şekil 5.11a). Çözeltiye baz ilave edilerek çözelti pH değeri artırıldığında ($\text{pH} \geq 10$) ise mikrojel büzülerek 40 nm yarıçap değerine ulaşmıştır (Şekil 5.11c).



Şekil 5.11. PDEA mikrojelinin (YB197) DLS sonuçları; a) asidik (pH = 2), b) nötr (pH = 7) ve c) bazik (pH = 11) pH değerlerinde.

TMEP monomerinin çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile üretilen mikrojel (YB 198) yarıçapı nötr pH değerinde 54 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 5.12b). Çözelti asidik pH değerlerine geldiğinde mikrojel şişerek yarıçap 185 nm değerine kadar artmıştır

(Şekil 5.12a). Çözeltiye baz ilave edilerek çözelti pH değeri arttırıldığında ($\text{pH} \geq 10$) ise mikrojel büzülerek 38 nm yarıçap değerine ulaşmıştır (Şekil 5.12c).

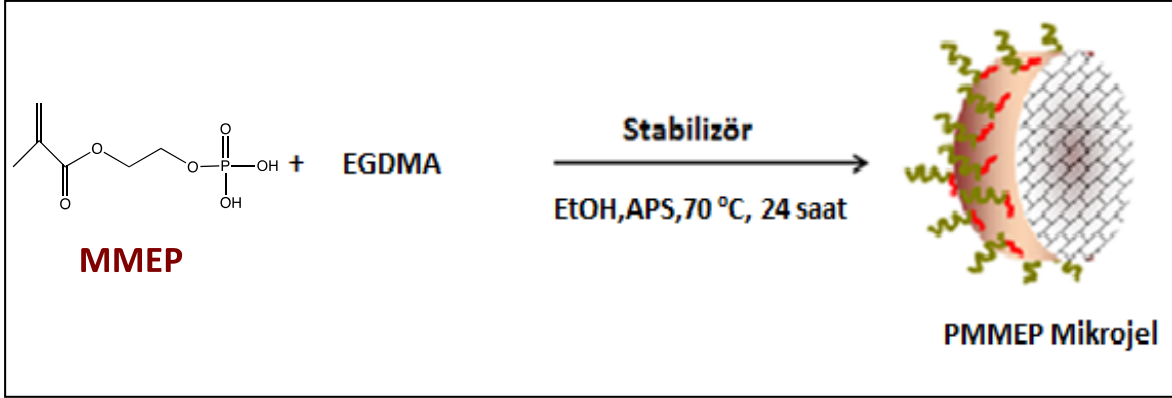


Şekil 5.12. PDEA mikrojelinin (YB198) DLS sonuçları; a) asidik ($\text{pH} = 2$), b) nötr ($\text{pH} = 7$) ve c) bazik ($\text{pH} = 11$) pH değerlerinde.

Çizelge 5.2. Sentezlenen mikrojjelerin yarıçap ve PDI değeri.

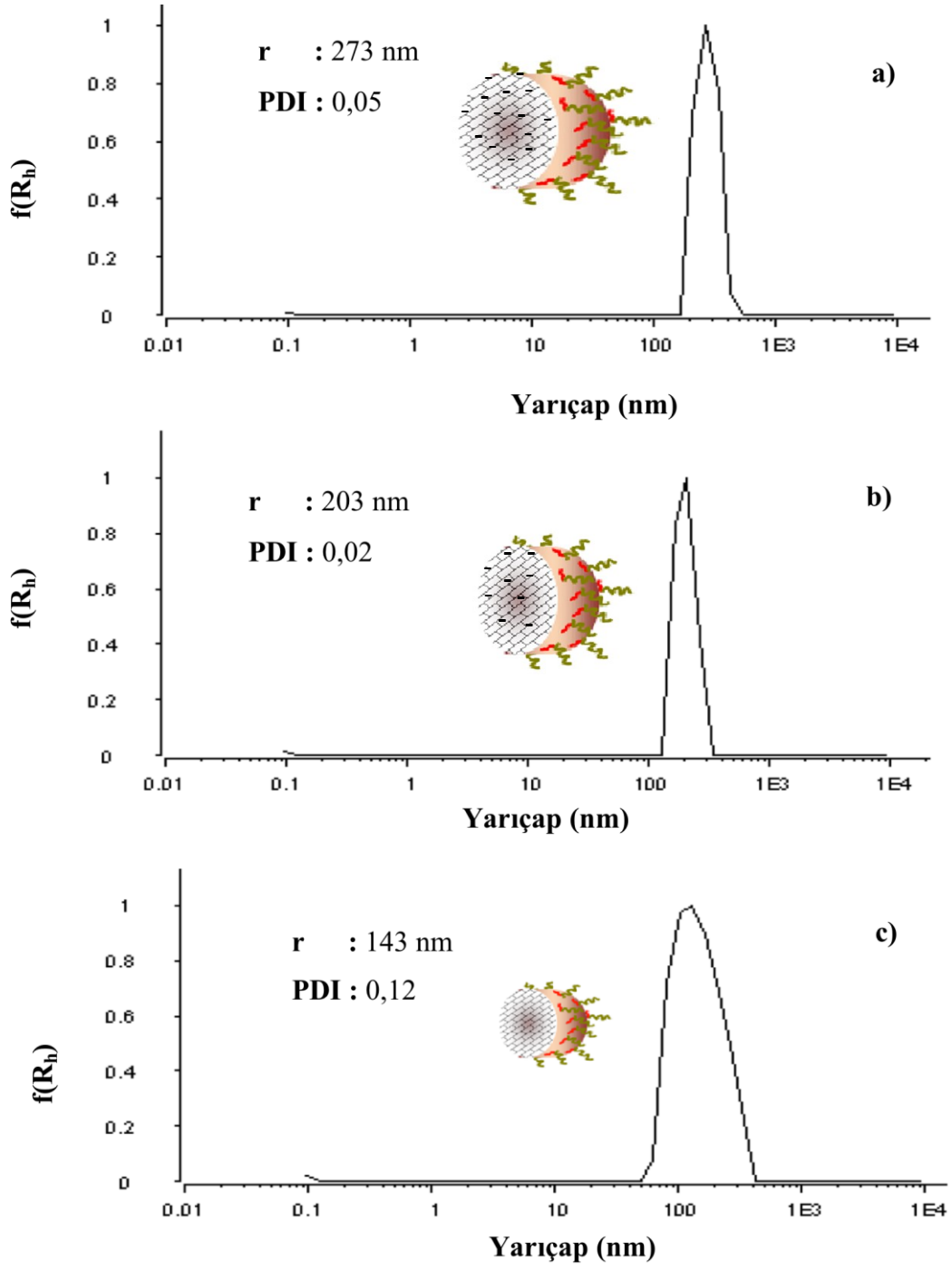
Deney Kodu	Midrojel/çapraz bağlayıcı İçerikleri	Asidik pH r/PDI	Nötr pH r/PDI	Bazik pH r/PDI
YB196	PDEA/DMEP	274 nm / 0,45	48 nm/ 0,07	31 nm / 0,18
YB197	PDEA/EGDMA	130 nm / 0,04	44 nm/ 0,03	40 nm / 0,03
YB198	PDEA/TMEP	185 nm / 0,24	54 nm/ 0,04	38 nm / 0,19

Diğer mikrojel çalışmamız ise emülsiyon polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, karşılaştırmak amacı ile çapraz bağlayıcı olarak etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) monomerleri kullanılarak, tarafımızca sentezlenen monomer ile PMMEP mikrojjeleri sentezlenmiştir. PMMEP mikrojel sentez şeması Şekil 5.13’de verilmiştir. 100 mL hacimli dibi yuvarlak ve tek boyunlu bir balona manyetik karıştırıcı bar (balık), çözücü (EtOH, 30 mL) ve stabilizör olarak BzDMA_{0,71}-MEMA_{0,29} (0,5 g) konarak balon septumla kapatılmıştır. Reaksiyon balonuna kuru azot gönderilip, iğne yardımıyla azot çıkışı yapılmış ve bu şekilde balon oksijenden arındırılmıştır. Ayrı bir yerde degaz yapılmış monomer (MMEP, 3,0 mL) ve çapraz bağlayıcı (molce, % 0,5) balona kanula yardımıyla ilave edilmiş ve sistem bu haliyle yağ banyosuna daldırılarak, banyonun sıcaklığı 70 °C’ye ayarlanmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığının yükselmesi sırasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemine 15 dakika süre ile devam edilmiştir. Bu karıştırma ile alkol ortamında çözünmeyen MMEP monomerinin misellerin içine girmesi ve iyi bir emülsiyon oluşturması sağlanmıştır. Sıcaklık istenilen düzeye geldiğinde daha önceden degaz yapılmış ve bir miktar suda (3 mL) çözülmüş olan başlatıcı APS (50 mg) azot atmosferi altında kanula ile reaksiyon balonuna aktararak polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon işlemine 24 saat boyunca 70 °C sabit sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Sentezlenen mikrojjeller diyaliz membran (MWCO, 12000 Da) ile 3 gün boyunca diyaliz edilmiş ve reaksiyona girmemiş monomer, fazla stabilizör veya başlatıcı uzaklaştırılmıştır. Sentezlenen bu mikrojel 25000 rpm’de 10 dakika santrifüjlendikten sonra kurutularak katı halde saklanmıştır.



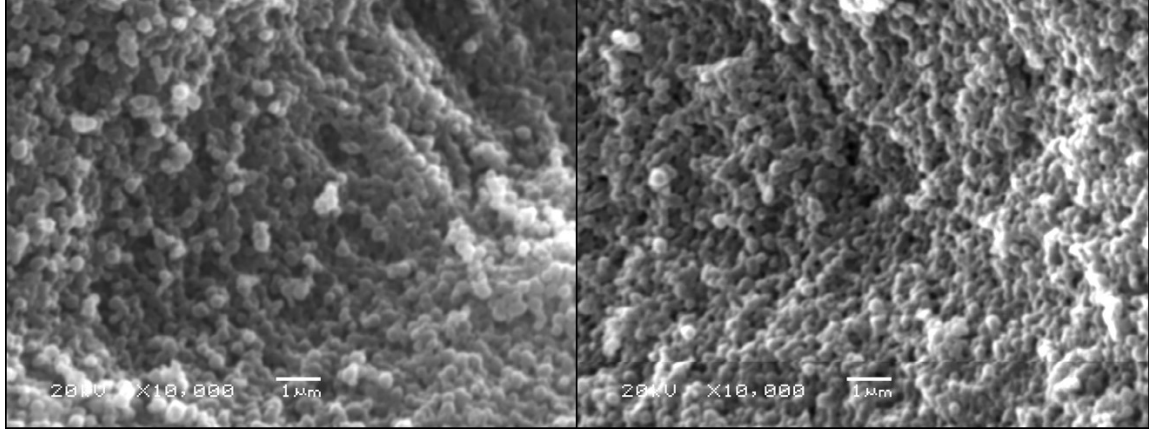
Şekil 5.13. PMMEP mikrojel sentezinin şematik gösterimi.

Sentezlenen bu mikrojel, çözeltinin pH değişimlerine karşı duyarlıdır. Yani PMMEP mikrojelleri değişen pH değerlerinde şişme büzülme davranışı sergilemiştir. Çözelti ortamına baz ilave edildiğinde çözelti pH değerinin artmasıyla PMMEP üzerindeki fosfonik asit grupları deprotone olarak negatif yükle (-) yüklenerek yüklerin birbirini itmesiyle ve iyon-dipol etkileşmesi sonucu daha fazla su tutmaları ile mikrojel şişecektir. Çözelti pH değeri azaldığında ise, anyonik fosfonat grupları protonlanacak ve mikrojel dehidrate olarak büzülecek yani çapı küçülecektir. EGDMA monomerinin çapraz bağlayıcı olarak kullanılması ile sentezlenen mikrojinin yarıçapı nötr pH değerinde 203 nm olarak belirlenmiştir (bakınız Çizelge 5.3, Şekil 5.14b). Çözelti bazik pH değerlerine geldiğinde mikrojel şişerek yarıçap 273 nm değerine kadar artmıştır (Şekil 5.14a). Çözeltiye asit ilave edilerek çözelti pH değeri azaltıldığında ise mikrojel büzülerek 143 nm yarıçap değerine ulaşmıştır (Şekil 5.14c).



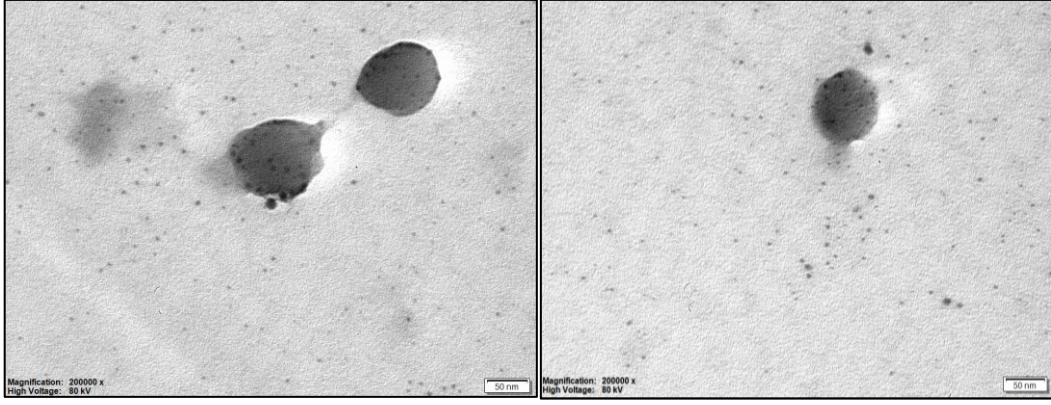
Şekil 5.14. PMMEP mikrojelinin (YB230) DLS sonuçları; a) bazik (pH = 11), b) nötr (pH = 7) ve c) asidik (pH = 2) pH değerlerinde.

Oluşan PMMEP mikrojelinin katı formda numunesi hazırlanıp SEM görüntüleri alınmış ve mikrajel çapları yaklaşık 350 nm olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. PMMEP mikrojelinin SEM görüntüleri.

PMMEP mikrojelinin asidik bir mikrojel olmasından yararlanarak Ag nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. % 1 derişimde PMMEP mikrojel çözeltisi hazırlanarak fosfonat/ Ag^+ mol oranı 4/1 alınmış, Ag kaynağı olarak $AgNO_3$ ortama ilave edilerek karanlık ortamda 24 saat karıştırılıp kompleksleşme sağlanmıştır. 24 saatin sonunda indirgeyici ajan olan $NaBH_4$ ilave edilerek Ag nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bazik ortamda deprotone olmuş fosforik asit uçlarının Ag^+ katyonu ile kompleksleşmesi sağlanır. Ag^+ katyonları $NaBH_4$ ile indirgenerek Ag nanometalleri mikrojel bünyesine hapsedilmiş olur. TEM görüntüsü, hem mikrojel bünyesinde hem de mikrojel dışı ortamda nanoAg varlığını işaret etmektedir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16. PMMEP mikrojelde üretilen Ag nanopartiküllerinin TEM görüntüleri.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

- i. DEMMP, MHDEP, MMEP, DMEP ve TMEP monomerleri, esterleşme ve halka açılma reaksiyonları ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
- ii. DEMMP monomerinin uç kısmındaki etoksi uçları TMSBr ve MeOH hidrolizi ile –OH'a dönüşümü sonucu h-DEMMP monomeri sentezi gerçekleştirilmiştir.
- iii. DEMMP monomerinin ATRP polimerizasyon tekniği ile homopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. PDEMMP homopolimeri oldukça dar molekül ağırlık dağılımına ve kontrol edilebilir molekül ağırlığına sahiptir.
- iv. DEMMP monomerinin DMA monomeri ile ATRP yöntemi ile dar molekül ağırlık dağılımına sahip PDMA-*b*-PDEMMP blok kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlen diblok kopolimerin fosfora bağlı etoksi uçları başarılı bir şekilde hidroliz edilerek PDMA-*b*-P(h-DEMMP) zwitteriyonik blokkopolimer elde edilmiştir.
- v. Çalışmamızda fosfor içerikli blok kopolimerin sentezi için ikinci yol olarak, fonksiyonel gruba sahip PEG-*b*-MAA blok kopolimerin ATRP yöntemi ile sentezlenip, MAA'in uç kısmını dietil(hidroksimetil) fosfonat ile modifiye edilerek fosfanatlı blok kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen homopolimer ve blok kopolimerlerin karakterizasyonu FTIR ve ¹H NMR spektroskopileri ile yapılmış mol ağırlığı GPC cihazı ile belirlenmiştir.
- vi. DEMMP monomerinin RAFT polimerizasyon tekniği ile farklı çözücü ortamlarında homopolimerizasyonu çalışılmış en iyi polimerleşmenin 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde olduğu saptanmıştır.
- vii. h-DEMMP monomeri RAFT polimerizasyonu ile DMF çözücüsü ortamında homopolimerizasyonu gerçekleştirilerek dar molekül ağırlık dağılımlı P(h-DEMMP) elde edilmiştir.
- viii. MMEP monomerinin RAFT polimerizasyonu ile DMF çözücüsü ortamında kinetiği çalışılarak homopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

- ix. RAFT polimerizasyon tekniği ile PMEMA-*b*-PMMEP, PMEMA-*b*-P(h-DEMMP), PMEMA-*b*-PDEMMP ve PDEMMP-*b*-PMAA blok kopolimerleri başarıyla sentezlenmiştir. Bu polimerlerden PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimeri İEP noktası 5.8 olup zwitteriyonik yapısı dikkat çekmektedir.
- x. PMEMA-*b*-PMMEP blok kopolimeri pH'ı 9,5'de değerine İki ayrı ortamda, (i) oda sıcaklığı ve Na₂SO₄ (0,7 M) varlığında ve (ii) 55 °C sıcaklık ve 0,1 M Na₂SO₄ varlığında, olmak üzere başarılı bir şekilde miselleşme sağlanmıştır.
- xi. PMEMA-*b*-P(h-DEMMP) blok kopolimerinin pH'ı 9,5'ya ayarlanmıştır. Oda sıcaklığında 0,7 M Na₂SO₄ tuz konsantrasyonu ve 55 °C'de 0,1M Na₂SO₄ tuz konsantrasyonu olmak üzere iki ayrı ortamda miselleri elde edilmiştir. Ayrıca, CaCl₂ çözeltisi ilavesi ile miseller de başarıyla elde edilmiş ve DLS ve TEM çalışmaları ile miseller tanımlanmıştır.
- xii. MMEP, DMEP ve TMEP monomerleri ile hidrojel çalışması yapılmıştır. MMEP monomerinden AA ile farklı oranlarda birleşerek pH-duyarlı şişme büzülme davranışı gösteren hidrojellerin sentezi gerçekleştirilmiş olup, P(MMEP_{0,5}/AA_{0,5}) (YB192) hidrojeline nikel (Ni), cobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe) metalleri ve kadmium sülfür (CdS) tuzu adsorbe edilmiştir.
- xiii. DMEP ve TMEP monomerlerinin çift ve üçlü fonksiyonel uçlarından dolayı çapraz bağlayıcı özelliği olacağı düşünülerek mikrojel sentezinde genel olarak kullandığımız EGDMA dimeri yerine kullanılarak mikrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen mikrojel pH'a duyarlı olarak çok iyi şişme büzülme davranışı göstermektedir.
- xiv. MMEP monomerinin EtOH ortamında EGDMA çapraz bağlayıcısı kullanılarak bazik ortamda 273 nm'e şişen asidik ortamda ise 143 nm'e büzülen yani pH'a duyarlı mikrojel sentezi gerçekleştirilmiştir.
- xv. Sentezlediğimiz pH'a duyarlı PMMEP mikrojel ile Ag nanopartiküllerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

6.2. Öneriler

- i. Sentezlediğimiz fosfor içerikli monomerlerin adheziv etkisi araştırılarak diş dolgu maddesi yapıştırıcısının içeriğinde kullanılabılır olacağı düşünülmektedir.
- ii. DEMMP, h-DEMMP ve MMEP monomerleri kullanılarak farklı blok kopolimerler sentezlenebilir. Bu polimerlerin çevre duyarlılıkları kullanılarak çok farklı uygulama alanlarına hizmet etmeleri sağlanabilir.
- iii. Sentezlediğimiz asidik yapıdaki fosfor içerikli monomerler ile farklı oranlarda çapraz bağlayıcı kullanılarak mikrojeller sentezlenebilir. Bu mikrojellerin çevre şartlarına karşı duyarlılıkları incelenerek metal nanopartikülleri sentezlenebilir. Biyoteknolojik çalışmalarda biyouyumlulukları ile fark yaratılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Acar, A.E., M.B. Yağci, L.J. Mathias, 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): p. 7700-7706.
- Akgün B., Avci D., Synthesis and evaluations of bisphosphonate-containing monomers for dental materials, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 4854-63, (2012).
- Akgün B., Savci E., Avci D., 2012, Synthesis and polymerizations of phosphonated-bis(methacrylamide)s for dental applications, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 801-10.
- 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.
- Baines, F.L., 1995, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.
- Barner-Kowollik, C., 2003, RAFTing down under: Tales of missing radicals, fancy architectures, and mysterious holes. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 41(3): p. 365-375.
- Bütün, 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.
- Bütün, 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.
- Bütün, 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.
- Bütün, V., Taktak, F. F., Tuncer, C., 2011b, Tertiary amine methacrylate-based ABC triblock copolymer: Synthesis, characterization, and self-assembly in both aqueous and nonaqueous media, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 11, 1115-1128.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Canniccioni B., Monge S., David G., Robin J., 2013, RAFT polymerization of dimethyl(methacryloyloxy)- methyl phosphonate and its phosphonic acid derivative: a new opportunity for phosphorus-based materials, *polymer chemistry*, 4, 3676-3685.
- Canniccioni B., Monge S., David G., Robin J.-J., 2011, Polymerization of a phosphonated methacrylate via RAFT living radical polymerization, dimethyl(methacryloyloxy)-methyl phosphonate and its phosphonic acid derivative: a new american chemical society.
- Catel Y., Degrange M., Pluart L. L., Madec P., Pham T., Chen F., Cook W. D., 2009, Synthesis, photopolymerization, and adhesive properties of new bisphosphonic acid monomers for dental application, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47, 5258–5271.
- Catel Y., Besse V., Zulauf A., Marchat D., Pfund E., Pham T.-N., Bernache- Assolant D., Degrange M., Lequeux T., Madec P.-J., Le Pluart L., 2012, Synthesis and evaluation of new phosphonic, bisphosphonic and difluoromethylphosphonic acid monomers for dental application, *European Polymer Journal*, 48, 318-30.
- Chiefari, J., 1998, Living free-radical polymerization by reversible addition- fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules*, 31(16): p. 5559-5562.
- Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2001, Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 337-377.
- David G., Negrell C., Manseri A., Boutevin B., 2009, Poly(MMA)-b-poly(monophosphonic acrylate) diblock copolymers obtained by ATRP and used as additives for anticorrosive coatings, *journal of applied polymer science*, 114, 2213-2220.
- David G., Asri Z. E., Samatha R., Castignolles P., Guillaneuf Y., Desmazes P., Boutevin B., 2009, Peculiar behavior of degenerative chain transfer polymerization of a phosphonated methacrylate, *macromolocular chemistry and physics*, 210, 630-639.
- Ebdon J. R., Price D., Hunt B. J., Joseph P., Gao F., Mines G. J., Cunliffe L. K., 2000, Flame retardance in some polystyrenes and poly(methyl methacrylate)s with covalently bound phosphorus-containing groups: initial screening experiments and some laser pyrolysis mechanistic studies *Polymer Degradation and Stability*, 69, 267-277.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- 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.
- Georges, M.K., 1993, Narrow Molecular-Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, 26(11): p. 2987-2988.
- Gupta, P., Verman, K., Garg, S., 2002, Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery, *Research Focus* 10, 569- 579.
- Gümüşderelioğlu, M., İmren, D., Basan, H., 2001, pH-duyarlı hidrojeller ve kontrollü ilaç salım sistemlerindeki uygulamaları, *FABAD Farmakoloji. Bilim Dergisi*, 26, 81-92.
- Gümüşderelioğlu, M., Kesgin, D., 2001, Akıllı polimerler, *Bilim ve Teknik*, 52-55.
- Gümüşderelioğlu M., İmren D., Basan H., 2001, pH-duyarlı hidrojeller ve kontrollü ilaç salım sistemlerindeki uygulamaları, *FABAD Farmakoloji. Bilim Dergisi*, 26, 81-92.
- 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.
- Hawker, C. J., Bosman, A. W., Harth, E., 2001, New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chemical Reviews*, 101, 12, 3661-3688.
- Hoffman, A.S., (2002), Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 43, 3-12.
- Jang J., Jeong Y-K., 2008, Synthesis and flame-retardancy of uv-curable methacryloyloxy ethyl phosphates, fibers and polymers, vol 9, no 6, 667-673.
- Kamigaito, M., T. Ando, M. Sawamoto, Metal-catalyzed living radical polymerization. *Chemical Reviews*, 2001. 101(12): p. 3689-3745.
- Kim Y., Priddy D., Harwood H. J., 2003, Polymerization and copolymerization of dimethyl(1-ethoxycarbonyl)vinyl phosphate, *Polymer*, , 44, 4165-4170.
- Kotani, Y., Kamigaito, M., Sawamoto, M., 1999, Re(V)-mediated living radical polymerization of styrene:1 reo₂(p₃)₂/r-1 initiating systems, *Macromolecules*, 2420-2424.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Litvinenko, G., A.H.E. Muller, 1997, General kinetic analysis and comparison of molecular weight distributions for various mechanisms of activity exchange in living polymerizations. *Macromolecules*, 30(5): p. 1253-1266.
- Lochead, R.Y., 1992, *Cosmetics and Toiletries*, 107, 131.
- Nanda, A.K., K. Matyjaszewski, 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): p. 1487-1493.
- Matyjaszewski, K., 1998, *Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C.
- Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T., Shipp, D. A., 1998, Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, *Macromolecules*, 1527-1534.
- Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T., Shipp, D. A., 1998, Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, *Macromolecules*, 1527-1534.
- Matyjaszewski, K. 1999, Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Eur. J.*, 3095-3102.
- Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.
- Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.
- Matyjaszewski, K., 1996, *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis & Applications*, CRC Press, p.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matyjaszewski, K., Wang, J. L., Grimaud, T., Shipp, D. A., 1998, Controlled/"living" atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using various initiation systems, *Macromolecules*, 31, 5, 1527-1534.
- Matyjaszewski, K., Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2921-2990.
- Mihaela, CI., Norah G. M., Selwyn, F. M., 2003, Evaluation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents, *Polm. Int.*, Chemistry Department, University of Western/Cape South Africa, 889-907.
- Munk, P., 1996, Classical methods for the study of block copolymer micelles. In: Webber, S.E., Munk, P., Tuzar, Z., editors. *Solvents and self-organization of polymer*. NATO Asi series, serie E: applied sciences, vol. 327, Dorthrect: Kluwer Academic Publisher, p. 367-81.
- Munk, P., 1989, *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley and Sons.
- 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., Chong, Y. K., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S. H., 2005a, Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups, *Polymer*, 46, 19, 8458-8468.
- Moad, G., Rizzardo, E. , Thang, S. H., 2005b, 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Monteiro, M.J., J. de Barbeyrac, 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): p. 4416-4423.
- Morton, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, M. Morton, Editor., 1983, Academic Press.
- Moszner N., Zeuner F., Fischer U. K., Rheinberger V., 1999, Synthesis and radical polymerization of hydrolytically stable acrylic phosphonic acids, *Macromolecule Chemistry phys.*, 200, 1062-1067.
- Moszner N., Salz U., Ziemmermann J., 2005, Chemical Aspects of Self-etching Enamel-dentin Adhesives: A systematic Review, *Dental Materials*, 21, 895-910.
- Moszner N., Salz U., 2007, Recent Developments of New Components for Dental Adhesives and Composites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 245-71.
- Nair C. P. R., Clouet G., Brossas J., 1988, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26, 1791.
- 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.
- Prescott, S.W., vd., 2002, RAFT in emulsion polymerization: What makes it different? *Australian Journal of Chemistry*, 55(6-7): p. 415-424.
- Rabinowitz R., Marcus, R., 1965, Polymerization of vinylphosphonium compounds, *Journal of Polymer science Part A*, 3, 2063-2074.
- Saraylı Bilgici Z., Büyükgumus O., Altın A., Avcı D., 2013, Synthesis and polymerizations of novel bisphosphonate-containing methacrylates derived from alkyl α -hydroxymethacrylates, *Polymer International*, DOI: 10.1002/pi.4517.
- Saunders, B.R., Vincent, B., 1999, Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications, *Adv Colloid Interface Sci*, 80, 1-25.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Saunders, B.R., Laajam, N., Daly, E., Teow, S., Hu, X., Stepto, R., 2009, Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials, *Adv Colloid Interface Sci* 147, 251-262.
- Patten, T.E., K. Matyjaszewski, 1998, Atom transfer radical polymerization and the synthesis of polymeric materials. *Advanced Materials*, 10(12): p. 901-+.
- Pelton R., 2000, Temperature-sensitive aqueous microgels, *Adv Colloid Interface Sci*,85, 1-33.
- Percec, V., Barboiu, B., 1995, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl, *Macromolecules*, 7970-7972.
- Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C., Zhao, M., 1996, Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 3665-3668.
- Szwarc, M., 1968, Carbanions, living polymers, and electron-transfer processes., Interscience Publishers, p.
- Szwarc, M., 1956, /'Living/' Polymers, *Nature*, 178, 4543, 1168-1169.
- Szwarc, M., Levy, M., Milkovich, R., 1956, polymerization initiated by electron transfer to monomer. A new method of formation of block polymers, *Journal of the American Chemical Society*, 78, 11, 2656-2657.
- Tunmer, G.P.A., 1992, *Introduction to Paint Chemistry*, 3rd Edn., 13.
- Quinn, J.F., R.P. Chaplin, T.P. Davis, 2002, Facile synthesis of comb, star, and graftpolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40(17): p. 2956-2966.
- Wang, J.-S., K. Matyjaszewski, Controlled/"Living" Radical Polymerization. HalogenAtom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process. *Macromolecules*, 1995. 28(23): p. 7901-7910.
- Wang, J.S., K. Matyjaszewski, 1995, Controlled Living Radical Polymerization - Atom-Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 117(20): p. 5614-5615.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Van Landuyt K. L., Snauwaert J., De Munck J., Peumans M., Yoshida Y., Poitevin A., Coutinho E., Suzuki K., Lambrechts P., Van Meerbeek B., 2007, Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives, *Biomaterials*, 28, 3757-3785.
- Van Meerbeek B., Yoshihara K., Yoshida Y., Mine A., 2011, De Munck J., Van Landuyt K. L., State of the art of self-etch adhesives, *Dental Materials*, 27, 17-28

EK AÇIKLAMALAR

Ek Açıklamalar-A: Tez çalışmalarından elde edilen çıktılar

Ek Açıklamalar-A: Tez çalışmalarından elde edilen çıktılar**A. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:**

1. SAMAV Y., BÜTÜN V., (2016). Synthesis and Solution Behavior of a Novel Polymer of Phosphorus Containing. 46th IUPAC World Polymer Congress (Poster).
2. SAMAV Y., BÜTÜN V., (2014). Synthesis of Phosphor Containing Monomer and Their ATRP. 3rd international symposium on controlled/living polymerization from synthesis to application (Poster).

ÖZGEÇMİŞ

Mayıs 2017

Öğr. Gör. Yasemin SAMAV

1985 yılında Eskişehir’de doğdu. Türkiye Cumhuriyeti vatandaşıdır. İlk, orta ve lise (Yunussemre Süper Lisesi) eğitimini Eskişehir’de tamamladı. 2008 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden birincilikle mezun oldu. 2009 yılında çift-anadal olarak Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Matematik Bölümünden mezun oldu. Yüksek lisans eğitimini 2011 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya anabilim dalında tamamlayarak bilim uzmanı unvanını aldı. Eylül 2011’de Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Kimya Teknolojisi Bölümünde Öğretim Görevlisi olarak atandı ve aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. 2011 yılında evlendi ve bir çocuk annesidir. Yabancı dili İngilizcedir.

A.Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler:

1. SAMAV Y., TUNCER C., ÜLKER D., BAKER S. B., BÜTÜN V., (2015). Multiresponsive microgel of a water-soluble monomer via emulsion polymerization. Journal of Applied Polymer Science, 132(24), Atıf Sayısı: 0, Doi: 10.1002/app.42072.
2. SAMAV Y., TUNCER C., ATAY A., BÜTÜN V., (2011). Novel Multiresponsive Microgels: Synthesis and Characterization Studies. Langmuir, 27(20), 12657-12665., Atıf Sayısı: 7, Doi: 10.1021/la2026544.

3. SAMAV Y., ARMAN KANDIRMAZ E., RÜZGAR H., BAYKUL M. C., BÜTÜN V., (2010). Structural and optical properties of CdS nanocrystals grown in water-soluble diblock copolymer. *Physica status solidi (c)*, 7(2), 423-426, Atıf Sayısı: 1, Doi: 10.1002/pssc200982468.

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

3. SAMAV Y., BÜTÜN V., (2016). Synthesis and Solution Behavior of a Novel Polymer of Phosphorus Containing. 46th IUPAC World Polymer Congress (Poster).
4. SAMAV Y., TUNCER C., BÜTÜN V., BAYKUL M. C., (2014). Synthesis and Characterization of CdS Nanocrystals Produced by Using a Novel Stabilizer. XII International Conference on Nanostructured Materials (Poster).
5. SAMAV Y., BÜTÜN V., (2014). Synthesis of Phosphor Containing Monomer and Their ATRP. 3rd international symposium on controlled/living polymerization from synthesis to application (Poster).
6. SAMAV Y., TUNCER C., ÜLKER D., BAKER S. B., ÇABUK A., BÜTÜN V., (2013). A Novel Smart Microgel. 44th World Chemistry Congress (IUPAC) (Poster).

C. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

1. SAMAV Y., TUNCER C., ERKMEN D., BÜTÜN V., (2012). PMEMA Mikrojellerinin Emülsiyon Polimerizasyonu ile Sentezi ve Karakterizasyonu. 26. Ulusal Kimya Kongresi (Poster).

2. SAMAV Y., TUNCER C., ÜLKER D., KOÇAK G., BAKER S. B., ERKMEN D., BÜTÜN V., (2012). Yüzey-Aktif Suda Çözünebilir Polimerlerin Sentezi ve Metal Nanopartikül Sentezinde Kullanımları. IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi (Poster).