

**Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Yeni Tip Suda Çözünebilen  
Diblok Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu Ve  
Çözelti Davranışlarının İncelenmesi**

**Şule Sönmez**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Temmuz 2007**

**Synthesis And Characterization Of Novel Water Soluble  
Diblock Copolymers Based On Tertiary Amine Methacrylates  
And Investigation Of Their Solution Behaviours**

**Şule Sönmez**

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

**Department Of Chemistry**

**July 2007**

**TERSİYER AMİN METAKRİLAT BAZLI YENİ TİP SUDA ÇÖZÜNEBİLEN  
DİBLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE  
ÇÖZELTİ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Şule Sönmez**

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
**KİMYA** Anabilim Dalı  
**ORGANİK KİMYA** Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışmanlar: 1- **Yrd. Doç. Dr. Selma Yarlıgan**  
2- **Doç. Dr. Vural Bütün**

**Temmuz 2007**

Şule SÖNMEZ'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Tersiyer Amin Metakrilat Bazlı Yeni Tip Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye : Yrd. Doç. Dr. Selma Yarlıgan (1.Danışman)

Üye : Doç. Dr. Vural Bütün (2. Danışman)

Üye : Prof. Dr. Cemil Öğretir

Üye : Prof. Dr. Hayrettin Türk

Üye: Yrd. Doç. Dr. Halil Berber

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

Prof. Dr. Abdurrahman KARAMANCIOĞLU

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, farklı moleküler ağırlık ve komonomer oranlarına sahip bir seri yeni tip suda çözünebilir diblok kopolimer, poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-poli-[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (PDPA-PMEMA), grup transfer polimerizasyon kimyası kullanılarak sentezlendi. Bu diblok kopolimerlerin komonomer oranları  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile, sayıca ortalama moleküler ağırlıkları ve polidispersiteleri ise jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi.

Bu diblok kopolimerlerin sulu ortamda PDPA-çekirdekli misel ve organik ortamda ise PMEMA-çekirdekli ters misel oluşturdukları dinamik ışın saçılması (DLS) ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile incelendi. Bu yüzey aktif diblok kopolimerler, çözücü tipine bağlı olarak (ko-çözücüye gerek duyulmaksızın) bloklardan birinin seçimli olarak dehidrate olduğu oldukça dar dağılımlı iki farklı core-shell tipi misel-ters misel oluşturmaktadır. Sulu çözeltide bu diblok kopolimerlerin oluşturdukları misel çapları, dar bir pH aralığında 20 ile 40 nm arasında değişmektedir. Bu diblok kopolimerler oda sıcaklığında yüksek pH'larda (pH>9) proton kaybederek çözünürlüklerini yitirmekte ve ayrıca 40 °C civarında bazik çözeltilerinden çökmektedirler. Yeni tip bu diblok kopolimerlerin ayrıca, çözelti pH'ı ve polimer konsantrasyonuna bağlı olarak yüzey aktivitesi gösterdikleri gözlenmiştir. Kritik misel oluşum pH'ı ve kritik misel oluşum konsantrasyonu yüzey gerilim cihazı ile belirlendi.

Son olarak PDPA bakımından zengin olan PDPA-PMEMA diblok kopolimeri ilk kez stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda yeni tip dispersant olarak başarıyla kullanılmış ve ilk kez yüzeyi üç etkiye (pH, sıcaklık, tuz) birden duyarlı PS lateksleri elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Diblok kopolimerler, misel, ters misel, kritik misel konsantrasyonu, grup transfer polimerizasyonu.

## SUMMARY

In this study, a series of novel water-soluble diblock copolymer, poly[2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate]-poly[2-(N-morpholino)ethyl methacrylate] (PDPA-PMEMA), having different molecular weights and comonomer ratios have been synthesized by using group transfer polymerization chemistry. Comonomer ratios of the diblock copolymers have been determined by proton NMR spectroscopy. Number-average molecular weights and polydispersities of the diblock copolymers have been determined by gel-permeation chromatography.

Solution behaviours of the PDPA-PMEMA diblock copolymers, PDPA-core micelle formation in aqueous media and PMEMA-core “reverse micelle” formation in organic solvents, were investigated by using dynamic light scattering (DLS) and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy studies. These surface active diblock copolymers form core-shell type two different near-monodisperse micelles, micelle and reverse micelle, depending on solvent type. Both micellizations occur very well without requiring any co-solvent. In aqueous solution, the micelle diameters of these diblock copolymers vary between 20-40 nm within a narrow pH range. These diblock copolymers become insoluble over pH 9 at room temperature and they also precipitate from their basic aqueous solution at around 40 °C. We also observed that surface activities of these novel diblock copolymers depend on solution pH and polymer concentrations. Both critical micelle formation pH and critical micelle formation concentration were determined by surface tensiometry.

Finally, the PDPA-rich diblock copolymer was also successfully used as novel dispersant in the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media in order to prepare novel PS latex having pH-, salt-, and temperature-responsive surface character.

**Key words:** Diblock copolymer, micelle, reverse micelle, critical micelle formation concentration, group transfer polymerization.

## TEŞEKKÜR

Eğitimim süresince beni yönlendiren ve benden desteğini esirgemeyen tez danışmanım ve hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Selma Yarlıgan'a içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, maddi manevi her türlü olanağı sağlayan hocam Sayın Doç. Dr. Vural Bütün'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca bu tezi hazırlarken laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan arkadaşım Bengü (Top) Karabacak'a sonsuz teşekkürler.

Ve her zaman destekleri ile yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması, Kimya 2006-XX. Ulusal Kimya Kongresi'nde (Erciyes Üniversitesi) "Poli[2-(Diizopropilamino)etil metakrilat]-Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] Diblok Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Çözelti Davranışlarının İncelenmesi" başlıklı poster ile Fizikokimya (Polimer) bilim dalı adına poster birincilik ödülü alınmıştır.

Bu tez çalışması "Yeni Tip Suda Çözünebilen Diblok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı 20061904 nolu Osmangazi Üniversitesi Araştırma Projesi desteği almıştır.

Şule Sönmez

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>v</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. SUDA ÇÖZÜNEBİLEN POLİMERLER</b> .....	<b>5</b>
2.1 Homopolimerler .....	6
2.1.1 Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat].....	6
2.1.2 Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] .....	6
2.1.3 Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] .....	7
2.1.4 Poli(vinil amin).....	7
2.1.5 Poli(vinil alkol).....	8
2.1.6 Poli(N-vinil piroldon).....	8
2.1.7 Poli(vinil piridin)ler .....	8
2.1.8 Poli(etilen oksit) .....	9
2.1.9 Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit) .....	10
2.1.10 Poli(N-izopropil akrilamit).....	10
<b>3.POLİMERİZASYON KİMYASI</b> .....	<b>12</b>
3.1 Living Polimerizasyon Sistemleri .....	12
3.1.1 Grup transfer polimerizasyonu (GTP) .....	15
3.2 Dispersiyon Polimerizasyonu.....	17
<b>4.TERSİYER AMİN METAKRİLAT POLİMERLER</b> .....	<b>19</b>
<b>5.MİSELLEŞME</b> .....	<b>21</b>



## İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
<b>6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>23</b>
6.1 Polimer Sentezi.....	23
6.1.1 Genel.....	23
6.1.2 Maddeler .....	23
6.1.2.1 Çözücü .....	23
6.1.2.2 Monomerler .....	24
6.1.2.3 Başlatıcı .....	24
6.1.2.4 Katalizör .....	24
6.1.3 Tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin sentezi.....	25
6.2 Kopolimer Karakterizasyonu .....	26
6.2.1 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) .....	26
6.2.2 Nükleer magnetik rezonans ( <sup>1</sup> H NMR) spektroskopisi .....	27
6.2.3 Dinamik ışık saçılması (DLS) .....	27
6.2.4 IR spektroskopisi .....	27
6.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	28
<b>7. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>29</b>
7.1 PDPA-PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi .....	29
7.2 Komonomer Bileşiminin Proton NMR Spektroskopisi ile Belirlenmesi .....	31
7.3 Kopolimerlerin Çözelti Davranışlarının İncelenmesi .....	34
7.3.1 Diblok kopolimerlerin sulu çözelti davranışları .....	35
7.3.1.1 pH'ın miselleşme etkisi .....	35
7.3.1.2 pH-yüzey gerilimi ve % konsantrasyon - yüzey gerilimi ilişkisi .....	37
7.3.2 Diblok kopolimerlerin sulu olmayan çözelti davranışları .....	39
7.4 Diblok Kopolimerlerin Dispersiyon Polimerizasyonunda Dispersant Olarak Kullanılması .....	42
7.4.1 Sıcaklık, tuz ve pH'a duyarlı lateksler .....	44
<b>8. YORUM .....</b>	<b>47</b>
<b>9. KAYNAKLAR DİZİNİ .....</b>	<b>49</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Diblok kopolimer sentezinde kullanılan bazı tersiyer amin metakrilat monomerlerin kimyasal yapıları .....	4
2.1 Bazı vinil yapıli suda çözüdür polimerlerin kimyasal yapıları .....	9
2.2 Bazı suda çözüdür polimerlerin kimyasal yapıları .....	11
3.1 Living polimerizasyon teknikleri ile elde edilebilen çeşitli (ko)polimer yapıları .....	14
3.2 PDPA-PMEMA diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması.....	16
3.3 GTP için yaygın başlatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS) ve katalizör tetra- <i>n</i> -bütil amonyum bibenzoat (TBABB)'in kimyasal yapıları .....	17
4.1 DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapıları (PDMA-PDEA, PDMA-PDPA, PDMA-PMEMA diblok kopolimerleri) .....	20
5.1 AB diblok kopolimerlerin misel oluşumunun şematik gösterimi .....	22
6.1 Grup transfer polimerizasyonu ile PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin sentezi (sıralı monomer ilavesiyle) .....	26
7.1 PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB398) sentezindeki adımlarının GPC kromatogramları: (a) PDPA homopolimeri; (b) PDPA kalıntısı içeren PDPA-PMEMA diblok kopolimer; (c) PDPA- PMEMA diblok kopolimer (PDPA kalıntıları temizlendikten sonra) .....	30
7.2 PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397) sentezindeki adımlarının GPC kromatogramları: (a) PMEMA homopolimeri; (b) PMEMA kalıntısı içeren PDPA-PMEMA diblok kopolimer; (c) PDPA- PMEMA diblok kopolimer (PMEMA kalıntıları temizlendikten sonra) .....	30
7.3 PMEMA homopolimerinin (DPA monomeri ilavesinden önce) ve PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397) CDCl <sub>3</sub> 'deki proton NMR spektrumları (M <sub>n</sub> = 21.900 g/mol, PD = 1,12) .....	32
7.4 PDPA homopolimerinin (MEMA monomeri ilavesinden önce) ve PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB398) CDCl <sub>3</sub> içinde proton NMR spektrumları (M <sub>n</sub> = 12.100 g/mol, PD = 1,12) .....	33
7.5 Sulu ortamda misel ve <i>n</i> -alkanlarda ters misel oluşumunun şematik görüntüsü .....	34
7.6 PDPA <sub>15</sub> -PMEMA <sub>57</sub> diblok kopolimerinin pH 2,5'de (%0,5) 20 °C'de sulu ortamdaki DLS sonuçları (unimerler) .....	35

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.7 PDPA <sub>15</sub> -PMEMA <sub>57</sub> diblok kopolimerinin pH 7,5’de (% 0,5) 20 °C’de sulu ortamdaki DLS sonuçları (PDPA-çekirdekli miseller).....	35
7.8 PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB398) D <sub>2</sub> O içinde <sup>1</sup> H NMR spektrumları: (a) pH 6,4’de unimerler; (b) pH 7,0’da unimer-misel; (c) pH 8,0’de PDPA-çekirdekli miseller.....	36
7.9 PDPA-PMEMA diblok kopolimer çözeltisinin farklı pH’larda yüzey gerilim değerleri .....	37
7.10 Sentezlenen PDPA-PMEMA diblok kopolimerin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin yüzey gerilim değerleri .....	38
7.11 PDPA <sub>87</sub> -PMEMA <sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) <i>n</i> -pentanda 20 °C’de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları .....	39
7.12 PDPA <sub>87</sub> -PMEMA <sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) <i>n</i> -heksanda 20 °C’de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları .....	40
7.13 PDPA <sub>87</sub> -PMEMA <sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) <i>n</i> -heptanda 20 °C’de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları .....	40
7.14 PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397) <sup>1</sup> H NMR spektrumları: (a) CDCl <sub>3</sub> ’de unimerler; (b) <i>n</i> -heksan-d <sub>14</sub> /CDCl <sub>3</sub> karışımında (% 30 CDCl <sub>3</sub> ) unimerler; (c) <i>n</i> -heksan-d <sub>14</sub> içinde ko-çözücü kullanılmaksızın PMEMA-çekirdekli miseller .....	41
7.15 Stirenin dispersiyon polimerizasyonu ... ..	43
7.16 Hazırlanan polistiren partiküllerin SEM görüntüsü.....	44
7.17 Dispersiyon polimerizasyonunda PS lateksinin PDPA-PMEMA diblok kopolimeri ile stabilizasyonunun şematik olarak gösterimi .....	44
7.18 PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin, stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda pH, tuz ve sıcaklığa duyarlılık gösteren PS lateksleri .....	45

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
7.1 Sentezlenen tersiyer amin metakrilat homopolimer ve diblok kopolimerlerin teorik ve deneysel $M_n$ ve PD değerleri ile kopolimerlerin % bileşimleri .....	31
7.2 Sentezlenen diblok kopolimerin farklı çözücülerdeki misellerin çap değerleri .....	39
7.3 Hazırlanan polistiren partiküllerin çapları, polidispersite değerleri ve zeta potansiyelleri .....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
CMpH	Kritik misel pH'si
cmc	Kritik misel konsantrasyonu
pK <sub>a</sub>	Asitlik sabiti
M <sub>n</sub>	Ortalama moleküler ağırlık değeri
PD	Molekül ağırlık dağılımı
DP	Polimerizasyon derecesi
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AIBN	2,2 –azobis(2-metil propiyonitril)
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
BHT	2,6-di- <i>t</i> -bütil-4-metil fenol
CaH <sub>2</sub>	Kalsiyum hidrit
DLS	Dinamik ışık saçılması
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
MTS	1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PAA	Poli(akrilik asit)
PDEA	Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]
PD	Polidispersite
PDI	Polidispersite indeksi
PDMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]
PDPA	Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]
PEO	Poli(etilen oksit)
PMAA	Poli(metakrilik asit)
PMEMA	Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
PNiPAM	Poli(N-izopropil akrilamit)
PNVP	Poli(N-vinil piroolidon)
PS	Polistiren
PSSA	Poli(4-stiren sülfonik asit)
PVA	Poli(vinil alkol)
PVAc	Poli(vinil asetat)
PVAm	Poli(vinil amin)
P2VP	Poli(2-vinil piridin)
P4VP	Poli(4-vinil piridin)
SANS	Dar açılı nötron saçılması
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SLS	Statik ışık saçılması
TBABB	Tetra- <i>n</i> -bütil amonyum bibenzoat
TEM	Transmisyon elektron mikroskobu
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
VB397	PDPA <sub>87</sub> -PMEMA <sub>17</sub>
VB398	PDPA <sub>15</sub> -PMEMA <sub>57</sub>

## 1. GİRİŞ

Suda çözünebilen polimerlere olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Bu polimerler sanayide stabilizör, dispersant ya da emülsiyon yapıcı olarak kullanılmaktadırlar (Beadle, et al., 1993; Baines, et al., 1996 c; Laat and Derks, 1993; Biggs and Vincent, 1992; Bogoeva-Gaceva and Andonova, 1993). Yakın zamana kadar blok kopolimer miselleriyle ilgili çalışmalar sadece organik çözücülerle sınırlıydı (Grubisic-Gallot and Gallot, 1994; Stejskal, et al., 1992; Pacovska, et al., 1993; Khougaz, et al., 1996; Nguyen, et al., 1994 a). Son yıllarda suda çözünebilen blok kopolimer sentezi ve bunların sulu çözelti davranışlarına (miselleşme, bulanıklaşma noktası ve yüzey gerilimi gibi) olan ilgi giderek artmıştır.

İki grup altında incelenen suda çözünebilen blok kopolimerlerden birincisi, hidrofilik bloğun nötral, anyonik, katyonik veya betain yapılı olduğu hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerdir. Birçok çalışmada çeşitli hidrofilik komonomerler (anyonik metakrilik asit, bazik vinilpiridinler ve bunların katyonik türevleri gibi) kullanılarak hazırlanan polistiren esaslı, birçok hidrofilik-hidrofobik blok kopolimer sentezi ve sulu çözelti davranışları incelenmiştir (Xu, et al., 1991a, 1991b, 1992; Wilhelm, et al., 1991; Hruska, et al., 1993; Dewhurst, et al., 1998; Zhang, et al., 1995; Khougaz, et al., 1995; Astafieva, et al., 1993, 1995; Munk, et al., 1993; Selb and Gallot, 1980a, 1980b, 1981a, 1981b; Liu, et al., 1995; Nguyen, et al., 1994b; Talinting, et al., 1999). Yine benzer şekilde metakrilik monomere dayalı, 2-(dimetilamino)etil metakrilat-alkil metakrilatlar gibi, hidrofilik-hidrofobik kopolimerler, birçok araştırmacı tarafından açıklanmıştır (Baines, et al., 1996a, 1996b, 1996c; Lowe, 1997; Lowe, et al., 1999; Vamvakaki, 1998; Vamvakaki, et al., 1999). Blok bileşimi ve tuz ilavesinin, bu kopolimerlerin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kopolimerlerden bazıları, stirenin alkollü ortam dispersiyon polimerizasyonunda sterik stabilizörler olarak kullanılmıştır. Genellikle hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin miselleşmesi, su ile karışabilen organik çözücüler ile su oranının yüksek olduğu karışımlarda incelenmiştir. Su ilavesinden önce polimer, tam moleküler çözünmeyi sağlamak için, seçici olmayan bir koçözücüde çözülmelidir (Baines, et al., 1996b; Prochazka, et al., 1997).

Suda çözünebilen blok kopolimerlerin ikinci grubu, hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerdir ki, bu kopolimerlerde her iki blok da nötral (PEO-PPO) olabildiği gibi, nötral-anyonik (PEO-NaMA), katyonik-nötral (NiPAM-PEG) veya zwitteriyonik bloklar da olabilir (Linse, 1993; Forder, et al., 1996 a, 1996 b; Bronich, et al., 1997; Zhu and Napper, 1999; Martin, et al., 1996; Hoogeven, et al., 1994; Lowe, et al., 1998; Gabaston, et al., 1999). Her iki blok ta suda çözüldüğünden, hidrofilik-hidrofobik polimerlere nispeten önemli avantajları vardır. Çözelti pH'ı, elektrolit konsantrasyonu veya sıcaklık değiştirildiğinde, bloklardan birinin çözünürlüğünün seçici olarak azalması sonucu miselleşme de etkilenir.

Bütün ve çalışma arkadaşları hidrofilik ve hidrofobik kopolimerlerin sentezi, türevlerinin eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözelti özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalar yapmaktadırlar (Bütün, et al., 1997–2006). Suda tamamen moleküler olarak çözünebilen, tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler, grup transfer polimerizasyon (GTP) kimyası kullanarak sentezlenebilmektedirler (Bütün, et al., 1997 a, 1998 a, 2001 a, 2001 b; Lee, et al., 1999; Styrcas, et al., 2000). Bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, mol ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir. Asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış sergileyen zayıf dibazik karakterde olan tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerler, çözelti pH'ının, tuz konsantrasyonunun ve sıcaklığın değiştirilmesi ile ko-çözücü kullanılmaksızın tersinir miselleşme oluşturdıkları (bloklardan birinin dehidratasyonu ile) daha önceki çalışmalarda detaylı olarak incelenmiştir (De Paz-Báñez, et al., 2001; Bütün, et al., 1997 a, 1997 b, 1998 a, 2000 a, 2001 a, 2001 b, 2001 c; Bütün, 2003 a; Lee, et al., 1999; Styrcas et al., 2000; Vamvakaki, et al., 2001; Weaver, et al., 2002).

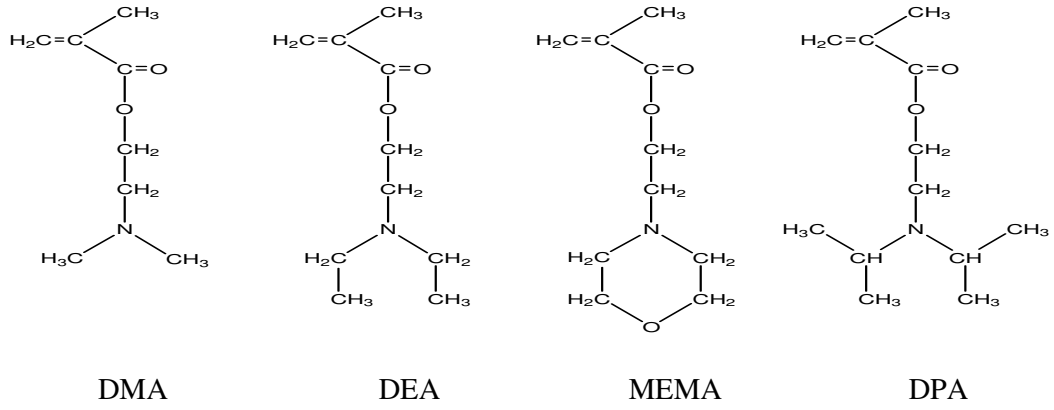
Çözelti sıcaklığı, polimerin bulanıklaşma noktasının ya da LCST'nin üzerine çıkarıldığında nötral yapılı suda çözünür polimerler sulu çözültiden çökerler. Örneğin NiPAM, DMA, MEMA, MMA homopolimerleri oda sıcaklığında suda çözünürler ve yüksek sıcaklıklarda sulu çözültiden çökerler. Bu nedenle hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, her iki bloğun solvasyonundan ötürü, oda sıcaklığında (ko-çözücü



kullanılmaksızın) moleküler olarak çözünmelidir. Ancak bu iki bloğun bulanıklaşma noktaları çok farklı ise, çözelti sıcaklığı yükseltildiğinde, öncelikle bloklardan birinin çökmesi ile bir unimer-misel geçişi meydana gelmelidir.

Kritik bir özellik olan çözelti pH'ı, poli(vinil piridin)ler gibi suda çözünebilir bazik polimerlerin faz ayrılmasında önemli bir etkidir (Martin, et al., 1996). Bu tür polimerler, belli bir kritik pH'ın ( $pK_a$  yakınında) altında moleküler olarak çözünürlerken, daha yüksek pH'ta deprotonlanmadan ötürü çözünmezler. Belli bir kritik pH'ın altında unimer olarak çözünen ve daha yüksek pH'da misel oluşturmak üzere toplanan, pH'a bağlı blok kopolimerler kullanılarak, ko-çözücü kullanımı önlenebilir (Martin, et al., 1996; Rahman and Brown, 1983). Bu miselleşen blok kopolimerler, çözülmüş maddenin misel merkezinde yer aldığı taşıma sisteminde model olarak kullanılabilirler (Martin, et al., 1996).

Monomer türüne bağlı olarak (akrilatlar, metakrilatlar, etilenoksitler gibi) suda çözünebilir polimerler, anyonik, katyonik, serbest radikal polimerizasyonu veya GTP tekniği kullanılarak sentezlenebilirler (Hoogeven, et al., 1994; Creutz, et al., 1997; Mays and Hadjichristidis, 1988; Webster, 1993; Szwarc, 1983). Son yıllarda, düşük molekül ağırlık dağılımına sahip ve yapısı kontrol edilebilen metakrilat kopolimerlerin sentezinde GTP'nin mükemmel bir yöntem olduğu kabul edilmektedir (Webster, et al., 1983; Dicker, et al., 1990). GTP'nin living karakteri, ardışık monomer katılması yoluyla metakrilat blok kopolimerlerin sentezine imkan verir. GTP kimyası kullanılarak elde edilen yeni tip tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin sentezi aşağıdaki monomerlerin (Şekil 1.1) farklı varyasyonları kullanılarak gerçekleştirilir.



DMA : 2-(dimetilamino)etil metakrilat  
MEMA: 2-(N-morfolino)etil metakrilat

DEA: 2-(dietilamino)etil metakrilat  
DPA: 2-(diizopropilamino)etil metakrilat

**Şekil 1.1.** Diblok kopolimer sentezinde kullanılan bazı tersiyer amin metakrilat monomerlerin kimyasal yapıları

## 2. SUDA ÇÖZÜNEBİLEN POLİMERLER

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)ler ve poli(N-vinil pirolidon) gibi] içerir (Munk, 1989). Sentetik ve suda çözünebilen polimerlerin sanayide yaygın uygulama alanları vardır (Lochhead, 1992). Kozmetik sanayisinde, saç şekillendiricilerde yapıştırıcı olarak, şampuanlardaki şekillendiriciler ve sıvı makyaj malzemelerindeki emülsiyonlar için süspansiyon yapıcı madde olarak, jellerde viskozite düzenleyici olarak, ilaç sanayinde taşıyıcı, stabilizör veya çözücü olarak kullanılırlar. Bu uygulamalar, polimerin koloidal karışımları stabilize edebilme ve ara yüzeylere adsorbe olabilme özelliğine dayanır (Lochhead, 1992; Tunner, 1992). Polimerlerin uygulamaları aynı zamanda onların suda çözünebilirlik derecelerine de bağlıdır. Örneğin, yiyecek paketleme malzemelerinde ve medikal şişelerde az çözünür polimerler; tek kullanımlık yiyecek servis eşyaları ile kağıt ve kağıt-levha kaplamalarında orta çözünür polimerler; son olarak farmakolojik kapsüller ile cerrahi dikiş ipliklerinde çok çözünür polimerler kullanılmaktadır (Lo, et al., 1993).

Polimerin çözünürlük derecesi, polimerin çözücü ile iyon-dipol, dipol-dipol, dispersiyon ve/veya hidrojen bağı etkileşmeleri ile belirlenmektedir. Polimerin sudaki çözünürlüğü, özellikle polimerin sahip olduğu -OH, -COOH,  $-COO^-M^+$ ,  $-NR_2$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_3^+X^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-SO_3^{2-}$ ,  $-(CH_2CH_2O)_n$  gibi polar ve/veya yüklü gruplara bağlıdır.

Çözelti sıcaklığı arttırıldığında suda çözünebilen birçok nötral polimer, sulu çözeltiden çöker. Sıcaklıkla değişkenlik gösteren çözünürlük, ısıtma sonucu polar grupların dehidratasyonundan kaynaklanır. Çökmenin meydana geldiği sıcaklığa “bulanıklaşma noktası” denir.

## **2.1 Homopolimerler**

### **2.1.1 Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat]**

Poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (PMEMA) (Bakınız Şekil 1.1), sıcaklık artışıyla tersinir çözünme davranışı sergilemektedir. Bu davranış, polimer zincirlerinin çözünmelerini sağlayan hidrojen bağlarındaki kopmaya sebep olan termal enerjideki artıştan kaynaklanmaktadır. PMEMA'nın bulanıklaşma noktası pH 8'de polimerizasyon derecesine bağlı olarak 32 °C'den 53 °C'ye kadar değişmektedir (Bütün, et al., 2001 a; Weaver, et al., 2002). Asidik ortamda zayıf bazik karakterdeki PMEMA bloğunda yer alan morfolino grubu azot üzerinden protonlanmaktadır. Böylece daha da hidrofilik hale gelmektedir. Bu durumda bulanıklaşma sona ermektedir. Diğer suda çözünebilir nötral polimerlerle karşılaştırıldığında nötral haldeki çözülmüş PMEMA homopolimeri Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi bir elektrolitin ilavesi ile sulu çözeltiden çöktürülebilmektedir (Bütün, et al., 1998 a). PMEMA'nın sıcaklık ve tuz etkisiyle çökme davranışından yararlanılarak çözelti pH'ının, ortamdaki elektrolit konsantrasyonunun ve/ya çözelti sıcaklığının çok iyi ayarlanması sonucu PDMA-PMEMA blok kopolimerlerine dayalı misel sistemleri elde edilmektedir (Weaver, et al., 2002).

### **2.1.2 Poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]**

Monodisperse yakın olan poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat] (PDPA) homopolimeri (Bakınız Şekil 1.1), GTP yoluyla sentezlenebilmektedir (Bütün, et al., 1997 a; 2001 a). Hidrofobik PDPA homopolimeri, 20 °C'de ve nötral pH'ta, sulu çözeltide çözünmez. Fakat, asidik sulu çözeltilerde (pH= 3-4), tersiyer amin gruplarının protonlanması sonucu kolayca çözünür (Bütün, et al., 1997 b, 2001 a).

### 2.1.3 Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]

Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat] (PDMA) (Bakınız Şekil 1.1), tersiyer amin gruplarının protonlanması nedeni ile hem nötr hem de asidik ortamda suda çözünen zayıf bir polibazdır (Bütün, 1999). Kontak lenslerin yüzeyindeki protein adsorpsiyonunu gözyaşlarından ayırmak için DMA bazlı hidrojel, Sassi ve grubu tarafından incelenmiştir (Sassi, et al., 1996).

Bir ucu metil grubu ile kapatılmış poli(etilen oksit) (MPEO), kolaylıkla potasyum alkolat makro başlatıcısına dönüştürülebilmektedir. Bu (MPEO), yeni MPEO-DMA diblok kopolimerlerinin hazırlanmasında kullanılabilmektedir (Vamvakaki, et al., 1999). Bu kopolimerler ve bunların ilgili analogları, günümüzde gen terapisi uygulamalarında sentetik vektörler olarak kullanılmaktadır (Rungsardthong, et al., 1999).

### 2.1.4 Poli(vinil amin)

Poli(vinil amin) (PVAm) (Şekil 2.1), iyonlaşmamış yapıda bile suda çözünebilen bir monomerdur. Monomer izole edilemediğinden, poli(vinil alkol) gibi PVAm'ler de vinil amin monomerin direkt polimerizasyonu ile sentezlenemezler. Bu nedenle PVAm, poli(akril amit), poli(vinil ftalimit) ve poli(*t*-bütil-N-vinil karbamat) gibi öncü polimerler kullanılarak dolaylı olarak sentezlenirler (Forder, 1996; Molyneux, 1983). PVAm.HCl'in de akrilik asitten sentezi rapor edilmiştir (Hughes and Pierre, 1977).

PVAm, fotoğrafçılıkta, sentetik liflerde ve penisilin ile tuz oluşturucu bileşen olarak tedavi edici etkisini uzatma amaçlı kullanılır (Mark, et al., 1964).

### 2.1.5 Poli(vinil alkol)

Poli(vinil alkol) (PVA) (Şekil 2.1), poli(vinil asetat)ın (PVAc) hidrolizi ile sentezlenir (Hay and Lyon, 1967; Capon, et al., 1987). Bu yöntemle elde edilen polimerler, nispeten büyük molekül ağırlık dağılımlıdır ( $M_w/M_n$ ).

PVA ve kopolimerleri, vinil klorürün süspansiyon polimerizasyonunda, kağıt yapımında ve kozmetikte stabilizör olarak kullanılır (Billmeyer, 1984; Tubbs, 1992).

### 2.1.6 Poli(N-vinil piroolidon)

Poli(N-vinil piroolidon) (PNVP) (Şekil 2.1), iyonik olmayan suda çözünebilen bir polimerdir.  $Na_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$  gibi çeşitli tuzların katılması sonucu sulu çözeltiden çöker. Çok kolay nem çeken bir polimerdir. Başlatıcı olarak azo-izo-bütironitril ya da hidrojen peroksit kullanılarak serbest radikal kimyası ile polimerleştirilebilir (Kjellander, 1982).

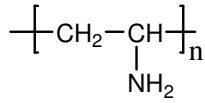
PNVP, kalınlaştırıcı, emülsiyon stabilize edici ve uyuşturucu özelliklerinden ötürü kozmetikte geniş bir uygulama alanına sahiptir. PNVP, boyar maddelerle kompleks oluşturma ve yüzey aktif özelliğinden ötürü elyaf ve iplik boyamada kullanılmaktadır. PNVP ayrıca tanninlerle ve fenollerle çözünmez kompleksler oluşturur. Bu özelliğinden dolayı da içecek endüstrisinde içeceklerin berraklığının artırılmasında kullanılır (Mark, et al., 1964).

### 2.1.7 Poli(vinil piridin)ler

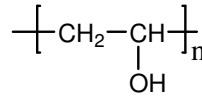
Poli(2-vinil piridin) (P2VP) ve poli(4-vinil piridin) (P4VP) (Şekil 2.1), protonlanmış durumda asidik ortamda suda çözünebilen fakat nötral pH'da suda çözünmeyen zayıf polielektrolitlerdir. P2VP ve P4VP'nin her ikisi de, serbest radikal ve

living anyonik polimerizasyon teknikleri ile monomerlerinden sentezlenebilirler (Selb and Gallot, 1980 a; Briggs, et al., 1992; Ishizu, et al., 1982; Lee, et al., 1963; Pujol-Laure and Galin, 1994; Gingreau and Galin, 1994).

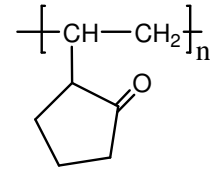
Vinil piridinlerin PAA ve PMAA ile kopolimerleri ilaç kaplama materyali olarak kullanılır (Mark, et al., 1964).



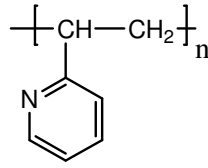
Poli(vinil amin)



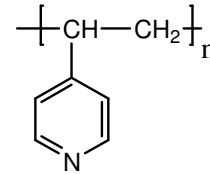
Poli(vinil alkol)



Poli(N-vinil pirolidon)



Poli(2-vinil piridin)



Poli(4-vinil piridin)

**Şekil 2.1.** Bazı vinil yapıları suda çözünür polimerlerin kimyasal yapıları

### 2.1.8 Poli(etilen oksit)

Poli(etilen oksit) (PEO) (Şekil 2.2), suda çözünebilir polimerler arasında iyi bilinen ve üzerinde yoğun şekilde çalışılan bir polimerdir. Etilen oksit, halka açılması anyonik polimerizasyonu ile polimerleştirilebilir. PEO, suda ve çeşitli organik çözücülerde kolayca çözünebilir. Sudaki çözünürlük sıcaklıkla değişkenlik gösterir.

PEO'nun poli(propilen oksit) veya poli(bütlen oksit) ile olan blok kopolimerleri, miselleşme sonucu jelleşme davranışı sergiler ve polimerik yüzey aktif

maddeler olarak ilaç salınımında kullanılırlar (Goldmints, et al., 1997; Altınok, et al., 1997; Deng, et al., 1992). Tersiyer amin metakrilat kısımlarının doğasına bağlı olarak bu kopolimerler, sıcaklık, pH ya da tuz etkisiyle tersinir miselleşme davranışı sergilerler.

### **2.1.9 Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)**

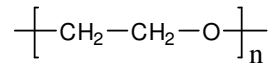
Poli(akrilik asit) (PAA) ve poli(metakrilik asit) (PMAA) (Şekil 2.2), molekül ağırlıkları bir milyon ya da daha fazla olduğunda dahi suda çok iyi çözünebilirler (Grant and Grassie, 1960).

PMAA ve PAA bulk halde, sulu çözeltide veya susuz ortamda (benzen gibi) klasik serbest radikal polimerizasyonu ile kolayca hazırlanabilir (Breitenbach and Kaufmann, 1974; Landolt and Allen, 1979; Banett, 1959). PAA ya da PMAA'nın sentezi, koruma kimyası ile grup transfer polimerizasyonu veya anyonik polimerizasyon gibi living polimerizasyon teknikleri kullanılarak da gerçekleştirilebilir.

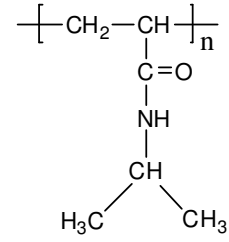
### **2.1.10 Poli(N-izopropil akrilamid)**

Poli(N-izopropil akrilamid) (PNiPAM) (Şekil 2.2), sulu çözeltide 32°C civarında keskin bir faz geçişi ile bulanıklaşma gösterir (Heskins and Guillet, 1968; Chilkis and Grasshoff, 1970; Schild, 1992; Bae, et al., 1991). N-izopropil akrilamid, alışılmış serbest radikal polimerizasyonu ya da living karakter sergileyen serik iyonları redoks sistemi ile polimerleştirilebilir (Topp, et al., 1997; Yoo, et al., 1998; Zhu and Napper, 1999; Nagarajan and Srinivasan, 1995). PNiPAM'ın sıcaklığa duyarlı davranışı nedeni ile membranlar, kapsüller ve sıcaklığa duyarlı geçirgenlik özelliği gösteren jellerin üretimine ilgi artmıştır (Winnik, 1990; Taylor and Cerankowski, 1975; Snowden and Chowdry, 1995; Shibayama, et al., 1996).

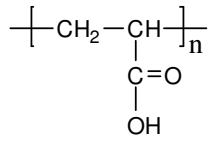




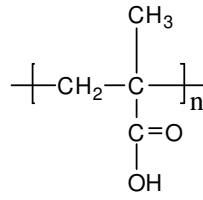
Poli(etilen oksit)



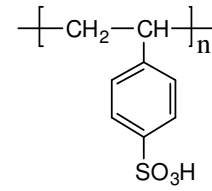
Poli(N-izopropil akrilamit)



Poli(akrilik asit)



Poli(metakrilik asit)



Poli(4-stiren sülfonik asit)

**Şekil 2.2.** Bazı suda çözünür polimerlerin kimyasal yapıları

### 3. POLİMERİZASYON KİMYASI

#### 3.1. Living Polimerizasyon Sistemleri

Living polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma reaksiyonları olmadan ilerleyen zincir polimerizasyonlarına verilen isimdir. Monomerin tamamı tükeninceye kadar polimerleşme devam eder. Ekstra monomer ilavesiyle de polimerleşme devam eder. Bu living özellik, mükemmel yapıda kopolimer sentezi için etkili bir yöntemdir. Tahmin edilebilen molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlık dağılımlı polimerler elde edilir. Living polimerizasyon yöntemi ile iyi tanımlanmış blok ve graft kopolimerler; yıldız, tarak ve makro halkalı polimerler ve fonksiyonel grup sonlu polimerler (Şekil 3.1) elde edilebilir (Morton, 1983; Mark, et al., 1989).

Living terimi ilk olarak, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları tanımlayan Szwarc tarafından açıklanmıştır (Szwarc, et al., 1956). Daha sonra living polimerizasyon alanında büyük gelişmeler olmuştur. 1980 ve 1990'larda, living katyonik ve living atom transfer radikal polimerizasyon kimyası geliştirilmiştir (Miyamoto, et al., 1984; Otsu and Yoshida, 1982; Georges, et al., 1993; Shan and Matyjaszewski, 1995).

Bir sistemin living olabilmesi için başlangıç basamağının ilerleme basamağından daha hızlı olması gerekmektedir. Aksi takdirde oluşacak ilk zincirler sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olacaktır.

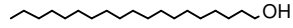
Klasik bir living polimerizasyon, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirir. Living katyonik polimerizasyon, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif gerektirir.

Living polimerizasyonlar, klasik polimerizasyonlardan farklı olarak bazı özelliklere sahiptirler:

- 1) Dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler oluşur ( $M_w/M_n < 1.2$ ).
- 2) Ortalama polimerizasyon derecesi ve  $M_n = [\text{monomer}]_0/[\text{başlatıcı}]_0$  değeri monomer dönüşümü ile doğrusal olarak artar.
- 3)  $K_i \gg K_p$  dir (yani başlangıç tamamlanana dek zincirlerin uzaması gerçekleşmez).
- 4) Aktif merkezler, ardışık olarak monomer katılmasına imkan vermek üzere yeterince kararlıdır.
- 5) Yukarıdaki kriterler gerçekleştirildiği takdirde dar molekül ağırlık dağılımlı bir (ko)polimer elde edilir.

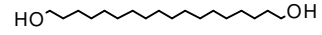
Bu avantajların yanı sıra living polimerizasyonların başlıca dezavantajı, reaksiyon şartlarının büyük titizlik gerektirmesidir. Kullanılan tüm cam malzemelerin nemi uzaklaştırılmış olmalı, kimyasallar da özenli bir şekilde saflaştırılmış ve susuz olmalıdır. Reaksiyonlar genelde inert atmosferde, yüksek vakum altında ve shlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Başlıca living polimerizasyon teknikleri şunlardır; living anyonik, living katyonik, oksianyonik, grup transfer ve atom transfer polimerizasyonları.



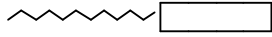
### Fonksiyonel grup sonlu polimerler

Dispersiyon ajanları  
Makromonomer sentezi



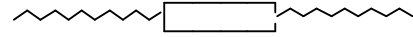
### Di-fonksiyonel polimerler

Elastomer sentezi  
Zincir uzatma  
Çapraz bağlayıcı ajanlar



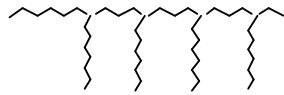
### AB diblok kopolimerler

Dispersiyon ajanları  
Polimer karışımları için uyum artırıcı



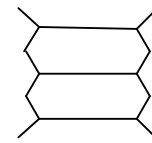
### ABA triblok kopolimerler

Termoplastik elastomerler



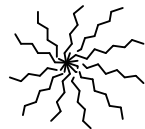
### Aşı polimerler

Elastomerler  
Yapıştırıcılar  
Stabilizörler



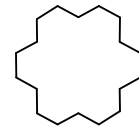
### Merdiven polimerler

Yüksek ısıli plastikler  
Membranlar  
Elastomerler



### Yıldız polimerler

Reoloji kontrolü  
Sağlamlaştırıcı ajanlar



### Halkalı polimerler

Reoloji kontrolü

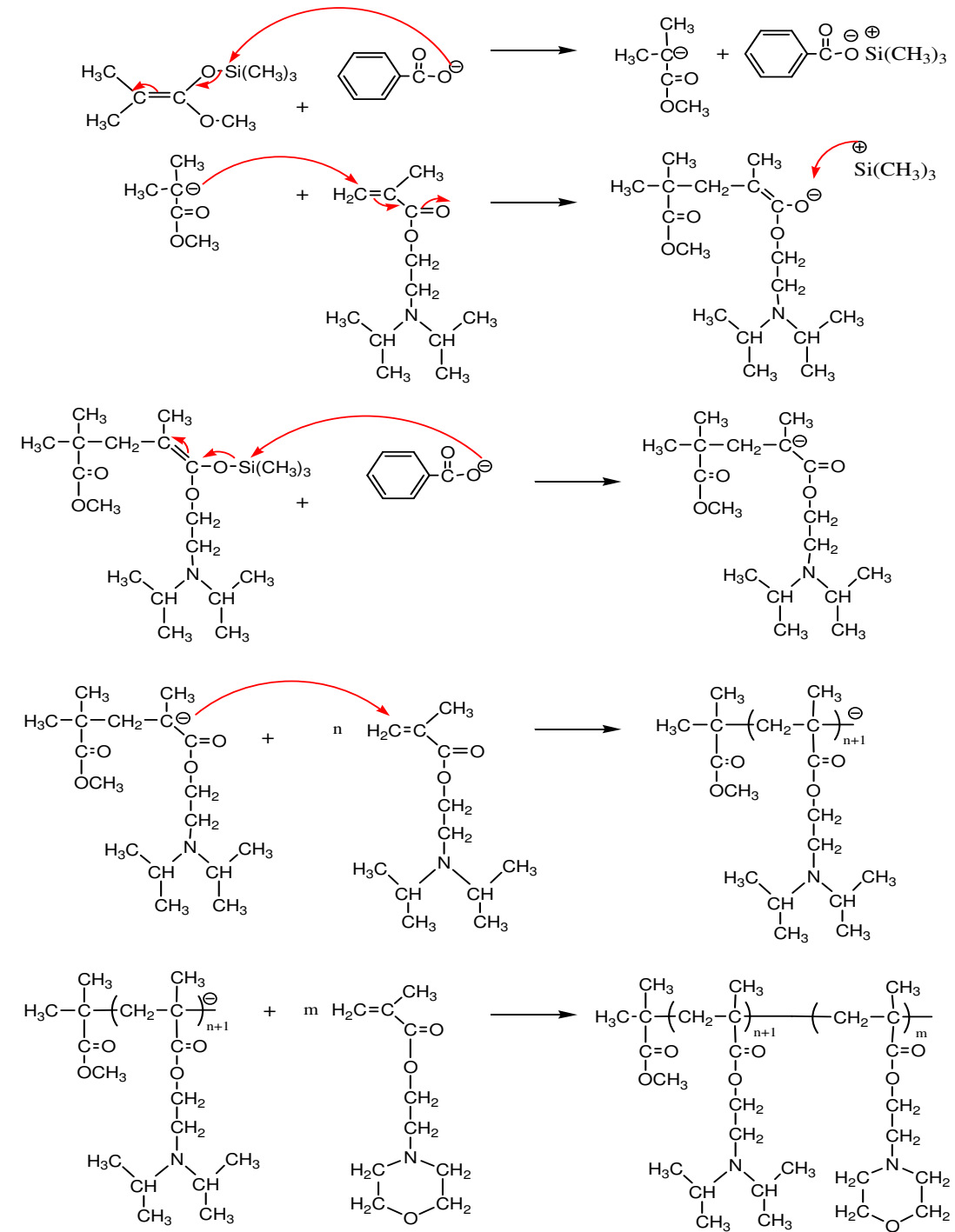
**Şekil 3.1.** Living polimerizasyon teknikleri ile elde edilebilen çeşitli (ko)polimer yapıları (Webster, 1991)

### 3.1.1 Grup transfer polimerizasyonu (GTP)

1980'lerin başlarında Webster ve çalışma arkadaşları tarafından grup transfer polimerizasyonu (GTP) geliştirmiştir (Webster, et al., 1983; Webster, 1984). GTP, akrilik monomerlerin normal ya da yüksek sıcaklıkta living polimerizasyonuna olanak verir. Bu metoda göre başlama basamağı, monomerin bir silil keten asetal başlatıcıya Micheal katılmasını içerir (Hertler, 1994). Monomer-başlatıcı ara ürünü, polimer zincirlerini vermek üzere, monomere tekrarlanan Micheal katılma ile eklenir. Polimerleşmenin sona ermesi, bir proton kaynağı veya nükleofilik katalizörün uzaklaşması ile canlı zincir sonundan silil grubunun ayrılması ile gerçekleşir. GTP yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı (100.000 g/mol'e kadar) ve oldukça dar molekül ağırlık dağılımlı polimerler oda sıcaklığında kantitatif miktarlarda elde edilebilir (Webster, et al., 1984). Monomer dönüşümü tamamlandığında, zincir sonlarındaki silil keten asetal grubu aktif kalır ve uygun diğer bir monomerin eklenmesi, blok kopolimer oluşumu ile sonuçlanabilir. Polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya göre AB veya ABA blok kopolimerlerini elde etmek mümkündür.

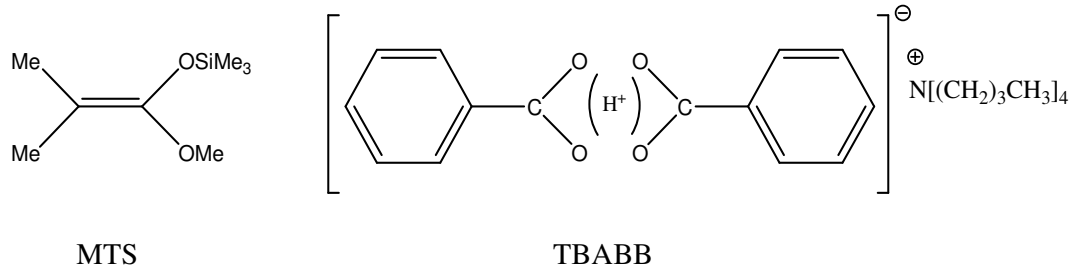
GTP, sıcaklığa duyarlı bir polimerizasyon yöntemi değildir. Reaksiyon normal oda sıcaklığında, oda sıcaklığının altında ya da üzerindeki sıcaklıklarda (hatta 100 °C'ye kadar) gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon ekzotermik olduğundan, reaksiyon başlangıcında sıcaklık artışı fark edilebilmektedir.

GTP, özellikle akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonu için uygundur. Ketonlar, laktonlar, akrilonitriller, metakrilonitriller, N,N-dimetil akrilamidler ve polidoymamış esterlere de uygulanabilir (Webster, et al., 1983; Sogah, et al., 1987; Hertler, et al., 1988). Metil metakrilat, 2-(dimetilamino)etil metakrilat, 2-(N-morfolino)etil metakrilat ve *n*-bütil metakrilat, uygun metakrilat monomerleridir (Mykytiuk, et al., 1992; Baines, 1995; Patrickios, et al., 1994; Webster, et al., 1983; Moller, et al., 1991).



Şekil 3.2. PDPA-PMEMA diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması

GTP için en yaygın başlatıcılar, silil keten asetallerdir (Ainsworth, et al., 1972). Bu grubun en yaygın kullanılan başlatıcısı ise 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (Şekil 3.3) (MTS)'dir. Silil keten asetaller için en çok tercih edilen katalizör ise tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (Şekil 3.3) (TBABB)'tır.



**Şekil 3.3.** GTP için yaygın başlatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS) ve katalizör tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB)'ın kimyasal yapıları

GTP'de kullanılan çözücüler, monomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüğüne fazlasıyla bağlıdır. En yaygın kullanılan GTP çözücüsü THF'dir (Schmalbrock and Bandermann, 1993). Diğer tipik çözücüler, toluen, 1,2-dikloro etan, kloro benzen, N,N-dimetil formamit, *n*-heptan ve çeşitli esterlerdir (Hertler, et al., 1988; Sogah, et al., 1984; Jenkins, et al., 1992). Akrlat polimerizasyonları, halojenli alkanlarda ya da aromatik hidrokarbonlarda iyi yürür. Protik ve elektron veren çözücüler (alkoller, ketonlar, esterler ve nitriller), GTP için uygun değildir (Sitz, et al., 1988).

### 3.2 Dispersiyon Polimerizasyonu

Vanderhoff ve Bradford'un monodispers polistiren partikülleri üzerine yapmış oldukları çalışmalardan beri monodispers polistiren partiküllerinin hazırlanmasında büyük bir ilgi oluşmuştur (Fitch, 1971). Bu çalışmaların çoğu dispersiyon polimerizasyonu yoluyla polar (Barrett, 1975) ya da non-polar ortamda PS yada PMMA latekslerinin sentezine dayanır (Almog, et al., 1992; Lok and Ober, 1985; Ober and Lok,

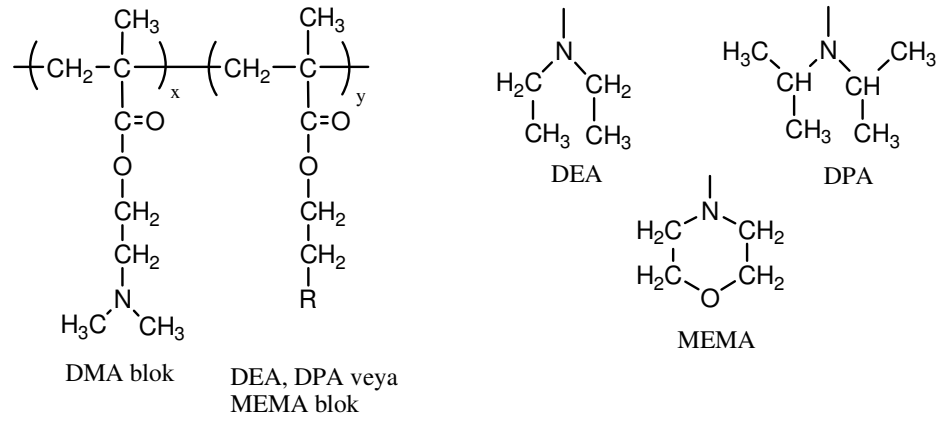
1987; Paine, et al., 1990). Dispersiyon polimerizasyonunda ilk polimerizasyon karışımı (monomer, çözücü, başlatıcı ve stabilizör) homojendir. Çoğu stabilizör, poli(N-vinil piroolidon) (Paine, et al., 1990; Shen, et al., 1993), poli(metakrilat) (Ober, 1990) ve çeşitli selülozik türevler (Barrett, 1973; Ober, et al., 1985) gibi geniş moleküler ağırlık dağılımlı ticari polimerlerdir. Polimerizasyon, metanol, etanol ve *t*-bütanolde gerçekleşir (Paine, et al., 1990). Küçük partiküller, yüksek stabilizör konsantrasyonu ve moleküler ağırlık ve azalan başlatıcı konsantrasyonundan elde edilir. PS lateks partikül boyutu ile moleküler ağırlık arasındaki ters bağıntı, düşük moleküler ağırlıklı büyük partiküller olarak rapor edilmiştir. Partikül boyutu, artan polimerizasyon sıcaklığı, başlatıcı konsantrasyonu ve dispersiyon ortamının çözünürlüğünün artmasıyla belirlenebilir (Shen, et al., 1993).



#### 4. TERSİYER AMİN METAKRİLAT POLİMERLER

1990'lardan beri hidrofilik (ko)polimerlerin sentezi, türevlerinin eldesi, karakterizasyonu ve sulu çözelti davranışlarının incelenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Suda çözünebilen polimerlerin bir sınıfını oluşturan tersiyer amin metakrilat bazlı zayıf bazik karakterli (ko)polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu V. Bütün ve çalışma arkadaşlarınınca son 15 yıldır yoğun olarak çalışılmaktadır (Bütün, et al., 1997 a, 1997 b, 1998 a, 1998 b, 1999, 2000 a, 2000 b, 2001 a, 2001 b, 2001 c, 2005 a, 2005 b, 2006; Bütün, 2003 b; De Paz-Báñez, et al., 2001; Lee, et al., 1999, 2002; Styrkas, et al., 2000; Vamvakaki, 2001; Webber, 2002; Weaver, 2002; Isaure et al., 2004; Yazıcı, et al., 2005; Alemdar and Bütün, 2005; Alemdar, et al., 2004; Bütün and Armes, 2001). Özellikle grup transfer polimerizasyonu, oksianyonik polimerizasyon ve sulu ortam atom transfer radikal polimerizasyonu sentez yöntemleri ile tersiyer amin metakrilatlara dayalı yeni tipte homopolimer ve blok kopolimerlerin pek çok serileri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

GTP tekniği ile suda tamamen moleküler olarak çözünebilen tersiyer amin metakrilatlara dayalı diblok kopolimerler sentezlenebilmektedirler (Bütün, et al., 1997 a, 1998 a, 2001 a, 2001 c; Lee, et al., 1999; Styrkas, et al., 2000). Asidik ortamda hidrofilik - hidrofilik davranış gösteren, zayıf dibazik karakterli tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin (Şekil 4.1), çözelti pH'ının, sıcaklığının ve tuz konsantrasyonunun değiştirilmesi ile bloklardan birinin dehidratasyonuna dayanan ayrıntılı çalışmalar literatürde yer almaktadır (Vamvakaki, et al., 2001; De Paz-Báñez, et al., 2001; Bütün, et al., 1997 b, 2000 a, 2001 b; Weaver, et al., 2002; Bütün, 2003 a). Yapılan bu çalışmalarda, polimer çözeltisinin yüzey aktivitesinin, çözelti pH'ına, polimer konsantrasyonuna ve komonomer oranına bağlılığı da araştırılmıştır. Ayrıca bu blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinde kritik misel oluşum konsantrasyonu, kritik misel oluşum pH'ı, kritik misel oluşum sıcaklığı ve tuz konsantrasyonunun, polimerin hem komonomer konsantrasyonuna hem de polimerin molekül ağırlığına olan bağımlılığı ortaya konulmaya çalışılmıştır.



**Şekil 4.1.** DMA'ya dayalı tersiyer amin metakrilat blok kopolimerlerin kimyasal yapıları (PDMA-PDEA, PDMA-PDPA, PDMA-PMEMA diblok kopolimerleri)

## 5. MİSELLEŞME

Seçici bir çözücüde blok kopolimerler çözüldükleri zaman misel olarak adlandırılan multi-moleküler yapılara dönüşürler (Şekil 5.1).

Suda misel oluşturabilen blok kopolimerler iki grup altında toplanabilir:

- 1) Hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler,
- 2) Hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler

Hidrofilik-hidrofobik diblok kopolimerler seyreltik çözeltilerde çözüldüklerinde küresel miseller oluşur, çözünür blok koronayı meydana getirirken çözünmez blok misel çekirdeğini oluşturur.

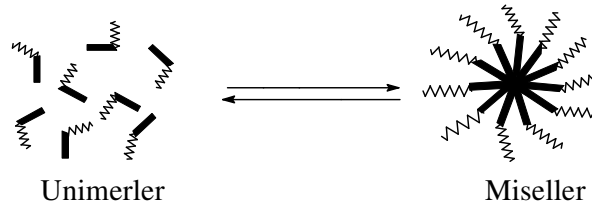
Hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerlerde her iki blok ta suda çözüldüğünden çözelti pH'ı, elektrolit konsantrasyonu veya sıcaklık değiştirildiğinde, bloklardan biri dehidrate olur ve miselleşme gerçekleşir.

Tersiyer amin metakrilat bazlı diblok kopolimerlerin çözeltilerine elektrolit ilavesi, pH veya sıcaklık artışı daha az olan hidrofilik karakterdeki bloğun dehidratasyonuna yol açar ve bu dehidrate olan blok, misel çekirdeğini oluşturur (Şekil 5.1). Diğer blok ise solvate olmuş halde miselin koronasını oluşturur. Bu miselleşmelerin tamamı tersinirdir. Bu blok kopolimerler, oldukça yüksek yüzey aktivitesine sahip olduklarından literatürde yer alan diğer blok kopolimerlerden farklıdır (Bütün, et al., 1997 a, 2001 a).

Misel oluşturan blok kopolimerler (hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler), sıklıkla stabilizör, dispersant veya emülsiyon yapıcı olarak kullanılmaktadırlar (Beadle, et al., 1993; Baines, et al., 1996 c; Laat and Derks, 1993; Biggs and Vincent, 1992; Bogoeva-Gaceva and Andonova, 1993). Misel oluşturabilen, oldukça yüksek yüzey aktivitesine sahip olan tersinir amin metakrilat ön blok kopolimerler ve bunlardan elde

edilen türev kopolimerler, pH 6.5-13.0 aralığında ve yüksek sıcaklıklarda (PDMA-PMEMA) emülsiyon yapıcılar (stabilizörler) olarak kullanılabilirler. Ortamın pH'ına, sıcaklığa veya tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ikinci blokların dehidratasyonu ile ko-çözücü gerektirmeden bu tür blok kopolimerler, sulu ortamda neredeyse tek tip miseller oluşturmaktadırlar.

Blok kopolimer misellerini incelemek için pek çok deneysel yöntem vardır; taramalı elektron mikroskobu (SEM),  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi, statik ve dinamik ışık saçılması (DLS) ve (SLS), dar açılı nötron saçılması (SANS) ile jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC).



**Şekil 5.1.** AB diblok kopolimerlerin misel oluşumunun şematik gösterimi

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 6.1 Polimer Sentezi

#### 6.1.1 Genel

GTP tekniği kullanılarak moleküler ağırlığın ve komonomer bileşiminin iyi kontrol edildiği, düşük molekül ağırlık dağılımlı diblok kopolimerlerin (PDPA-PMEMA) sentezi yapılmıştır. Tüm reaksiyonlar inert atmosferde (kuru azot gazı altında) gerçekleştirilmiştir. Tüm kimyasallar, aksi belirtilmediği sürece Aldrich'ten temin edilmiştir. Tüm cam eşyalar ve transfer iğneleri kullanılmadan önce 140 °C'lik etüvde gece boyu bekletilerek kurutulmuştur. Gerekli cam malzemeler etüvden alınır alınmaz yüksek sıcaklığa dayanıklı vazelin ile vazelinlenmiş sisteme (azot-vakum hattına) yerleştirilmiş, yüksek vakum ( $10^{-4}$ .  $10^{-5}$  Torr) altında bek alevi tutularak (flame işlemi) yüzeydeki nemden uzaklaştırılmış, sonra oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Azot gazı kullanımdan önce iki adet P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BDH) kolonundan geçirilerek kurutulmuştur. Tüm monomerler, bazik alümina kolonundan geçirilerek içerdikleri hidrokinon metil eter inhibitöründen arındırılmıştır.

#### 6.1.2 Maddeler

##### 6.1.2.1 Çözücü

Tetrahidrofuran (THF, RdH) kullanılmadan önce üç gün süre ile içerisine, suyu uzaklaştırmak amacı ile, öncelikle sodyum (BDH) teli çekilerek bekletilmiş, daha sonra da potasyum metali ile reflux edilmiştir. Yedinci gün destilat, kuru azot altında, kanula yardımıyla, içinde oda sıcaklığında 4 Å moleküler sieves (nem tutucu) bulunan bir saklama kabına alınmıştır. Oda sıcaklığında saklanan bu stok THF, reaksiyon kabına kanula yardımı ile kuru azot atmosferi altında aktarılarak polimer sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

### **6.1.2.2 Monomerler**

DPA (SP2) ve MEMA (Polymer Science Inc.) monomerler, her biri hidrokinon metil eter inhibitörünü ayırmak için bazik alümina kolonundan geçirildikten sonra olabilecek su içeriklerinin önlenmesi amacıyla az miktarda kalsiyum hidrit (CaH<sub>2</sub>, Across) ilave edilmiştir. Monomerlerin, saklama sürecinde polimerleşmesini engellemek için, içlerine az miktarda uçucu olmayan 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat (DPPH) inhibitörü ilave edilmiş ve monomerler -20 °C’de bir derin dondurucuda saklanmıştır. Bu ilave edilen DPPH, damıtma sırasında bir problem teşkil etmediği için tercih edilmiştir. Tüm monomerler, kullanımdan hemen önce kuru azot atmosferi altında yüksek vakumda damıtılarak kanula yardımıyla ölçekli schlenklere toplanmış ve gerekli miktarı reaksiyon ortamına kanula ile aktarılmıştır.

### **6.1.2.3 Başlatıcı**

Başlatıcı olarak 1-metoksi-1-trimetilsiloksi-2-metil-1-propen (MTS, Aldrich), kuru azot atmosferinde yüksek vakum altında damıtılarak ölçekli schlenklerde, -20 °C’nin altındaki bir sıcaklıkta saklanmıştır. MTS’nin izomerleşme hızı oldukça düşüktür. Bu yüzden başlatıcı olarak seçilmiştir.

### **6.1.2.4 Katalizör**

Katalizör olarak tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB), Dicker ve grubu tarafından önerilen metot ile sentezlenmiş ve kuru azot atmosferi altında, oda sıcaklığında korunmuştur (Dicker, et al., 1990).

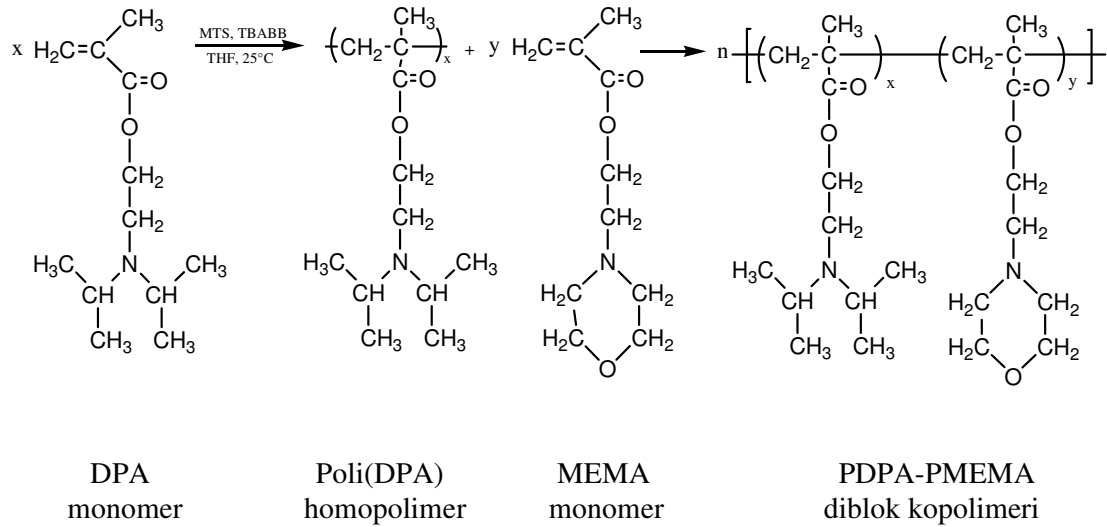
Silil keten asetaller GTP’de yeterince reaktif olmadıklarından, katalizörler bu başlatıcıları aktive etmek için gereklidir. GTP katalizörlerinin yeni bir sınıfı, Dicker ve grubu tarafından geliştirilen oksianyonlar ve bioksiyanonlara dayanır (Dicker, et al., 1986, 1987).

Bu katalizörlerin en büyük avantajı, GTP’de en çok kullanılan çözücü olan THF’de çözümleridir. Bioksianyonlar, benzer monooksianyonlardan daha az aktiftirler ve daha monodispers polimerler verirler. Bunların ekstra avantajları, yapısının nem çekici olmaması ve kolay hazırlanmalarıdır. TBABB’nin katalitik davranışının en iyi olduğu iddia edilmektedir ve bu yüzden çalışmalarda katalizör olarak tercih edilir (Webster and Sogah, 1987; Brittain, 1988).

### 6.1.3 Tersiyer amin metakrilat diblok kopolimerlerin sentezi

Grup transfer polimerizasyonu kullanılarak, PDPA-PMEMA diblok kopolimerleri sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.1). Önce sıcak fırından alınan 250 mL’lik üç boyunlu, yuvarlak dipli balon vakum hattına yerleştirilmiş ve bek alevi ile ısıtılarak yüksek vakumda üç kez vakumlanmıştır. Ortama kuru azot verilerek azot çıkışı eşliğinde bir spatula ile katı tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB) katalizörü (yaklaşık 100 mg), balonun yan boynundan konulmuş ve tekrar vakumlanarak ortama kuru azot verilmiştir. Kanula aracılığı ile azot gazı altında sırası ile 150 ml THF ve MTS (amaçlanan mol ağırlığına ve kullanılan monomer miktarına bağlı olarak 0,2-0,5 ml arası) ilave edilmiştir. Oluşan çözelti, yaklaşık 15 dakika karıştırılarak çözeltinin aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonra ilk blok eldesi için yine kanula aracılığı ile ilk monomer, DPA, (8 mL) ortama ilave edilmiştir. Monomer katılması süresinde sıcaklık değişimini gözlemek üzere, reaksiyon balonunun dış kısmına önceden bir thermocouple yerleştirilmiştir. Ekzotermik olan polimerleşme ile ortam sıcaklığının (monomer/çözücü oranına bağlı olarak) 7 °C yükseldiği gözlenmiştir. Çözelti sıcaklığı, oda sıcaklığına dönünceye kadar (40 dakika), reaksiyon içeriği karışmaya bırakılmıştır. Ardından GPC ve <sup>1</sup>H NMR analizleri için enjektör yardımı ile reaksiyon karışımından 1,0 mL numune alınmıştır. AB diblok kopolimerini (PDPA-PMEMA) sentezlemek için, 1,0 ml lik numune alınmasından sonra ikinci monomer, MEMA, (20 ml), aynen birinci monomer ilavesinde olduğu gibi azot atmosferi altında reaksiyon ortamına bir kanula yardımıyla ilave edilmiştir. İkinci bir ekzoterm gözlenmiştir (15 °C). Yaklaşık bir saat sonra 1 ml metanol ilave edilerek polimerleşme sonlandırılmıştır. İkinci bir 1,0 ml örnek alınarak GPC ve NMR analizleri yapılmıştır.

Son aşama olarak polimer çözeltisinden rotary evaporatör kullanılarak THF çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen diblok kopolimer, vakum hattında, oda sıcaklığında, 24 saat süre ile kurutulmuş ve uygun hacimde kapaklı bir cam şişe içerisine alınmıştır.



**Şekil 6.1.** Grup transfer polimerizasyonu ile PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin sentezi (sıralı monomer ilavesiyle)

## 6.2 Kopolimer Karakterizasyonu

### 6.2.1 Jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Tüm polimerlerin molekül ağırlıkları ( $M_n$ ) ve molekül ağırlık dağılımları (PD), GPC cihazı ile belirlenmiştir. GPC cihazı bir Agilent 1200 serisi olup bir pompa, bir refractive index (RI) dedektör, bir uv dedektöre sahip olup sentezlenen polimerin molekül kütesine bağlı olarak, Mixed “D” ve Mixed “E” kolonlarından oluşmaktadır. GPC cihazı, molekül ağırlıkları 680 g/mol ile 218600 g/mol arasında değişen, PMMA homopolimer standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. GPC sürükleyici fazı olarak, HPLC türü THF (Lab-Scan) kullanılmış olup, BHT (2,6-di-*t*-bütil-4-metil fenol, Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı, 1 mL/dak olarak seçilmiştir.



### 6.2.2 Nükleer magnetik rezonans ( $^1\text{H}$ NMR) spektroskopisi

Tüm blok kopolimerlerin polimerizasyon dereceleri (DP) ve kopolimerlerin blok bileşimleri (mol oranları), Bruker AC-P 250 MHz ya da 300 MHz cihazı ile  $\text{CDCl}_3$  ya da  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$  ya da  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$  çözücüleri kullanılarak incelenmiştir. Komonomer oranları her komonomerin spesifik piklerinin integralleri karşılaştırılarak yapılmıştır. Gerçek polimerizasyon derecelerinin belirlenmesinde, ilk monomerin polimerleşmesinden sonra (ikinci monomer ilavelerinden hemen önce) ortamdaki numune alınarak proton NMR'ları alınmış ve başlatıcıya ait metoksi protonlarının integrali ile ilk monomere ait spesifik protonların integralleri karşılaştırılmıştır.

### 6.2.3 Dinamik ışık saçılması (DLS)

Sulu çözeltide blok kopolimerlerin hidrodinamik çapları ve polidispersite değerleri (PDI),  $\lambda_0=632,8$  nm'de çalışan 22 mV Helyum-Neon lazeri ve ALV/LSE-5003 Multi-8-serisi korrelatör donanımlı bir Malvern ALV-CGS-3 spektrometre cihazı ile ölçülmüştür. Bütün ölçümler,  $90^\circ$  sabit açıda alınmıştır. Tüm ölçümler,  $20^\circ\text{C}$ 'de, 0,01-1,0 arası diblok kopolimer çözelti konsantrasyonlarında sulu fazda veya  $20, 30, 40$  ve  $50^\circ\text{C}$ 'de *n*-heksan çözeltilerinde yapılmıştır.

### 6.2.4 IR spektroskopisi

Stabilizör ve sentezlenen PS partiküllerin IR spektrumu,  $4\text{ cm}^{-1}$  kararlılıkta BRUKER marka TENSOR 27 model bir IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alınmıştır. Kurutulmuş partiküllerin ölçümünden önce KBr ile iyice karıştırılarak, her bir numunenin ayrı ayrı diski hazırlanmıştır.

### **6.2.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)**

PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerinin dispersant olarak kullanılarak sentezlenen PS partiküllerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri, Jeol JSM-5600 LV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha önceden kurutulmuş olan numuneler, spatulanın ucuyla alüminyum SEM tabletlerine yüzeyi üzerine çok ince toz parçacıkları halinde serpilmiştir. Analizden önce tüm numuneler, numunenin üzerindeki yüzey iletkenliğini arttırmak amacıyla altın kaplama işleminden geçirilmiştir.

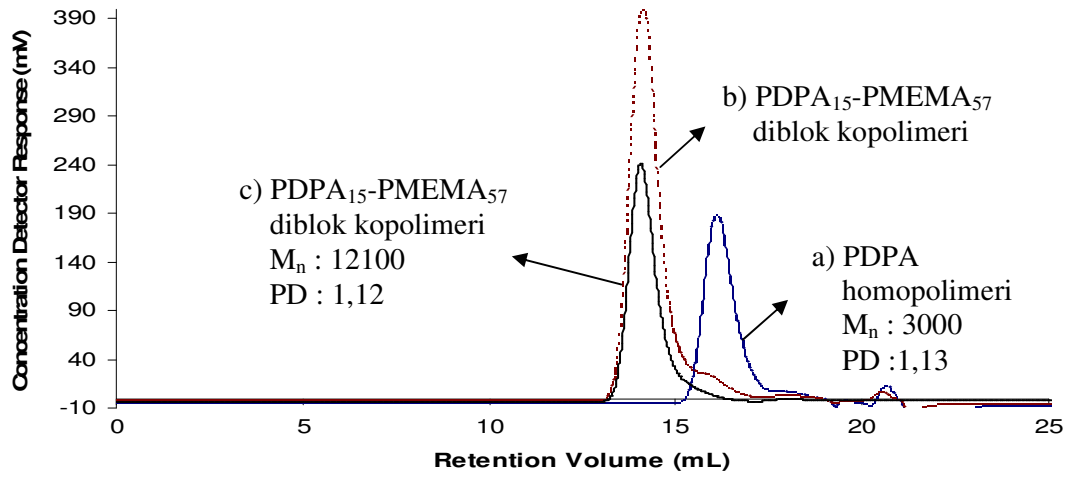
## 7. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 7.1 PDPA-PMEMA Diblok Kopolimer Sentezi

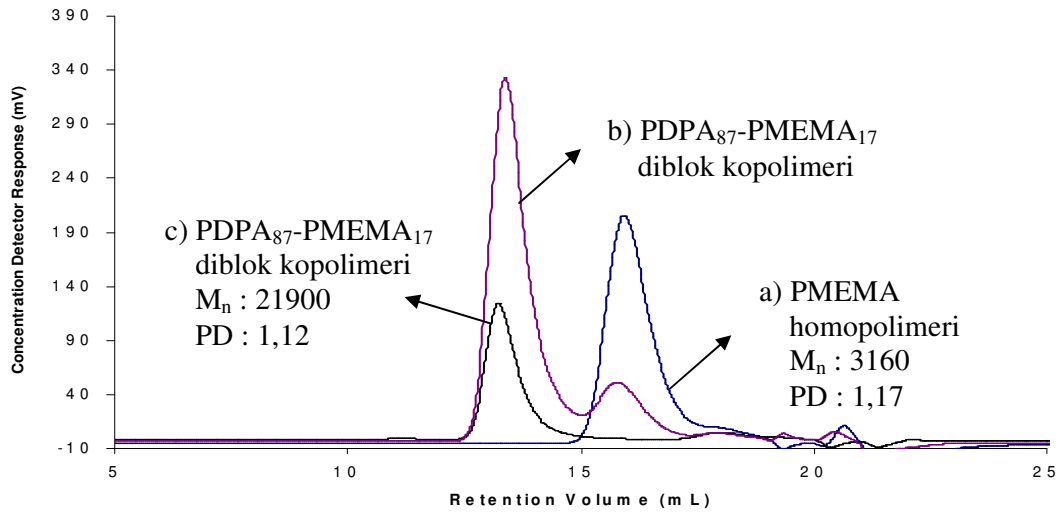
Grup transfer polimerizasyon (GTP) yöntemi ile PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerin sentezi ile GPC ve  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi kullanılarak yapılan karakterizasyonları yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Bu kopolimerlerin ortalama moleküler ağırlıkları ( $M_n$ ) ve polidispersite (PD) değerleri, GPC ile belirlenmiştir.

PMEMA'ca zengin PDPA-PMEMA (VB397) diblok kopolimer sentezinin GPC kromatogramındaki her adımı Şekil 7.1'de gösterilmiştir. PDPA homopolimer safsızlığının soğuk *n*-alkanlarda çöktürme ile uzaklaştırılmasının kolaylığı nedeniyle PMEMA'ca zengin diblok kopolimer sentezinde ilk blok olarak PDPA seçilmiştir. GPC kromatogramında homopolimer kalıntılarını görüldüğünde (Şekil 7.1b), PDPA-PMEMA kopolimerlerinden PDPA kalıntıları (*n*-alkanlarda çözünür, PMEMA'ca zengin polimer çöker) soğuk *n*-heksan, *n*-heptan ya da *n*-pentan içinde THF'den diblok kopolimerinin çöktürülmesi ile uzaklaştırılmıştır. Tipik olarak, polimer (30 g) minimum ölçüde THF'te (30 ml) çözünür ve sonra karışmakta olan soğuk *n*-heksan, *n*-heptan ya da *n*-pentan (800 ml) içine ilave edildi. Çöken blok kopolimer, soğuk *n*-heksan, *n*-heptan ya da *n*-pentan ile iki kere yıkandı. 24 saat oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Bu şekilde sentezlenen diblok kopolimerler, GPC kromatogramından (Şekil 7.1c) ve polidispersite değerlerinden de anlaşılacağı gibi (Çizelge 7.1) hiç (ya da çok az) homopolimer safsızlığı içermemektedir.

Benzer şekilde oranlar ve ortama ilave sıraları ters alınarak PDPA'ca zengin kopolimer sentezi de yukarıdaki yol izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada ilk önce MEMA polimerleştirilerek ardından ortama DPA ilave edilmiştir. Bu ikinci diblok kopolimerin GPC kromatogramında homopolimer kalıntılarını görüldüğünde (Şekil 7.2b), PMEMA kalıntıları (alkolde çözünür, PDPA'ca zengin polimer çöker) ise alkolde diblok kopolimerin çöktürülmesi ile uzaklaştırılmıştır.



**Şekil 7.1.** PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB398) sentezindeki adımlarının GPC kromatogramları: (a) PDPA homopolimeri; (b) PDPA kalıntısı içeren PDPA-PMEMA diblok kopolimer; (c) PDPA-PMEMA diblok kopolimer (PDPA kalıntıları temizlendikten sonra)



**Şekil 7.2.** PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397) sentezindeki adımlarının GPC kromatogramları: (a) PMEMA homopolimeri; (b) PMEMA kalıntısı içeren PDPA-PMEMA diblok kopolimer; (c) PDPA-PMEMA diblok kopolimer (PMEMA kalıntıları temizlendikten sonra)

Elde edilen her iki PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerin (verim %98'den fazla) GPC ile belirlenen  $M_n$  ve PD değerleri ile proton NMR spektroskopisi ile belirlenen komonomer oranları ve polimerizasyon dereceleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Sentezlenen polimerlerin, GPC tekniğinin tipik özelliğine uygun olarak, düşük molekül ağırlık dağılımına sahip olduğu (PD<1.12) yine Çizelge 7.1'de görülmektedir.

**Çizelge 7.1.** Sentezlenen tersiyer amin metakrilat homopolimer ve blok kopolimerlerin teorik ve deneysel  $M_n$  ve PD değerleri ile kopolimerlerin % bileşimleri

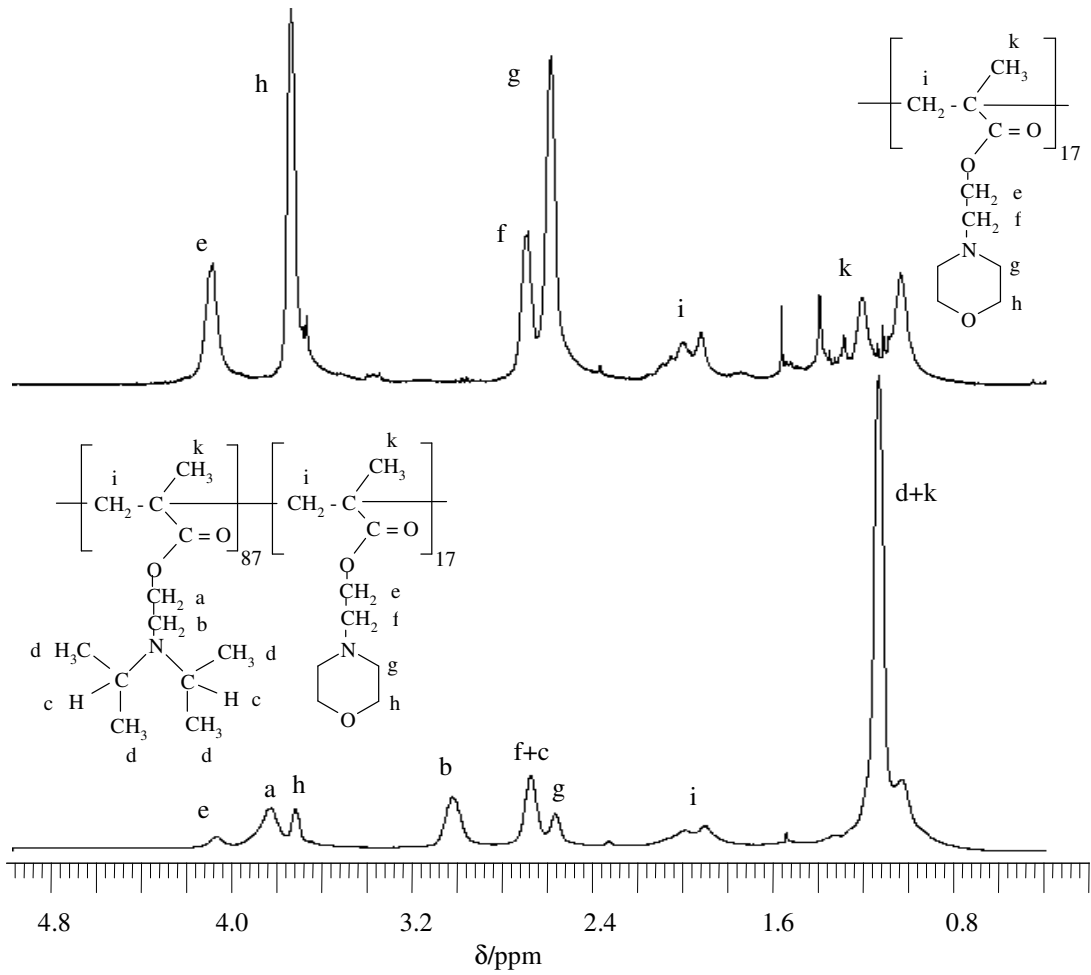
Deney Kodu	Polimer	Deneysel $M_n^a$	$M_w/M_n^a$ (PD)	DP <sup>b</sup>	(Mol %) DP <sup>b</sup>
VB397	MEMA-DPA	21900	1,12	---	16-84
VB398	DPA-MEMA	12100	1,12	15-57	21-79

a. GPC ile belirlenmiştir (kalibrasyon için PMMA standartları kullanılmıştır).

b. <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. CDCl<sub>3</sub>'te belirlenmiştir.

## 7.2 Komonomer Bileşiminin Proton NMR Spektroskopisi ile Belirlenmesi

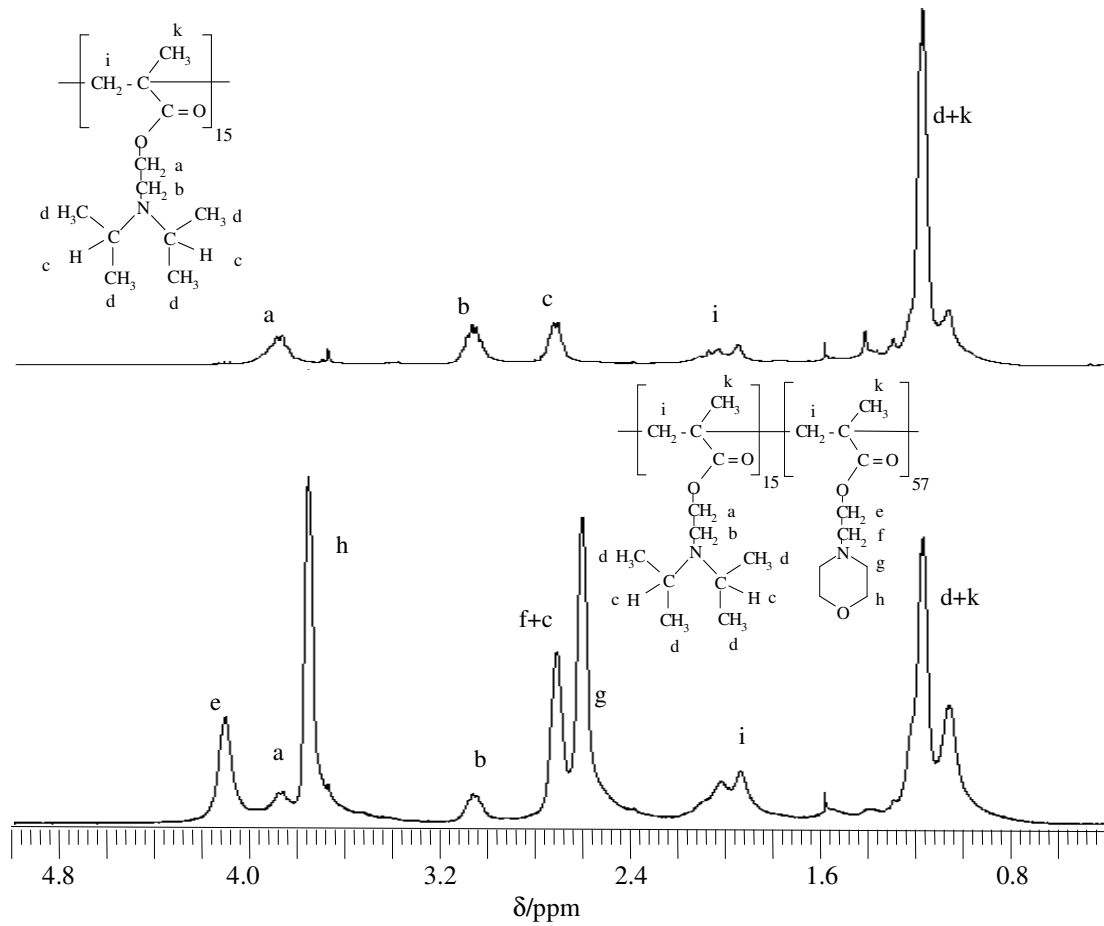
PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerinin komonomer bileşimleri (mol oranları) proton NMR spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Elde edilen deneysel sonuçlar ile teorik değerler arası oldukça iyi bir uyum gözlemlendi. Komonomer oranlarının belirlenmesi, proton NMR spektrumlarında yer alan her bir monomerin kendine özgü piklerinin integralleri karşılaştırılarak yapıldı. <sup>1</sup>H NMR spektrumundan %84 (mol olarak) PDPA içerdiği belirlenen PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397) tipik <sup>1</sup>H NMR spektrumu Şekil 7.3'de gösterilmektedir.  $\delta$  2,9-3,0'te sadece PDPA'nın azota bağlı metilen grubunun iki protonuna ait olan "b" pikinin integrali,  $\delta$  3,7'de gözlenen morfolino grubunda oksijene bağlı iki metilen grubunun dört protonuna ait "h" pikinin (veya  $\delta$  4,0-4,1'deki -CH<sub>2</sub>-O- protonlarına ait "e" pikinin) integralleri karşılaştırıldı. Elde edilen komonomer oranı ve GPC'den elde edilen  $M_n$  ile diblok kopolimerdeki PDPA'nın polimerizasyon derecesi 87, PMEMA'nın polimerizasyon derecesi ise 17 olarak belirlendi.



**Şekil 7.3.** PMEMA homopolimerinin (DPA monomeri ilavesinden önce) ve PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397)  $\text{CDCl}_3$ 'deki proton NMR spektrumları ( $M_n = 21.900$  g/mol,  $PD = 1,12$ )

Benzer şekilde, Şekil 7.4'te görülen spektrum % 21 (mol olarak) PDPA içeren bir PDPA-PMEMA diblok kopolimerine aittir.  $\delta$  2,9-3,0'te sadece DPA'nın azota bağlı metilen grubunun iki protonuna ait "b" pikinin integrali, PMEMA'nın  $\delta$  4,0-4,1'de görülen  $-\text{CH}_2\text{-O}-$  protonlarına ait "e" pikinin integralleri karşılaştırıldı. Ayrıca bu ikinci diblok kopolimer için gerçek polimerizasyon derecesinin hesabı NMR spektrumundan yapılabilmektedir. Şekil 7.4a'da ok işaretli olan  $\delta$  3,6'daki pik sentezde kullanılan başlatıcının zincir ucunda yer alan metil metakrilatın uç grubunun  $\text{O-CH}_3$  protonlarına

aittir. Bu pik integrali ile PDPA homopolimerinin spektrumundaki azota bağı metilen grubunun iki protonuna ait olan “b” pikinin integrali kıyaslandığında PDPA polimerizasyon derecesinin 15 olduğu ve buna bağı olarak ikinci bloğun blok oranından polimerizasyon derecesinin 57 olduğu belirlendi. Benzer hesabın diğr polimer için yapılması sözü edilen başlatıcı piki ile PMEMA protonlarına ait pikin çakışması nedeniyle mümkün olmamıştır.

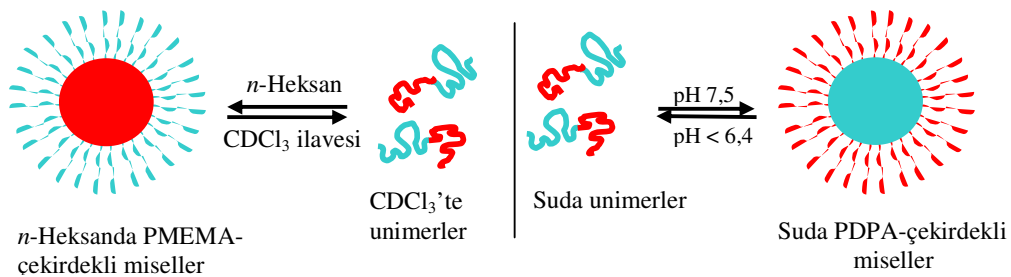


**Şekil 7.4.** PDPA homopolimerinin (MEMA monomeri ilavesinden önce) ve PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB398)  $\text{CDCl}_3$  içinde proton NMR spektrumu ( $M_n = 12.100$  g/mol,  $PD = 1,12$ )

### 7.3 Kopolimerlerin Çözelti Davranışlarının İncelenmesi

PMEMA homopolimeri, zayıf bir polibazdır ve oda sıcaklığında nötral ya da asidik pH'ta suda çözünür. Daha önce yapılan çalışmalarda bu polimerin  $pK_a$  değeri 4,9 olarak bulunmuş ve sıcaklıkla çözünürlük değişimi incelenmiştir. PMEMA zincirleri, pH 6'nın üstünde, protonlanmamış nötral halde çözünürler. Moleküler ağırlığına bağlı olarak PMEMA homopolimerinin bulanıklaşma noktası, pH 7'de 34 °C'den 54 °C'ye kadardır. Nötral formda PMEMA homopolimeri, oda sıcaklığında sulu çözeltilerden  $Na_2SO_4$  ve  $K_2CO_3$  gibi elektrolit ilavesiyle pH 6'dan yüksek pH'ta kolaylıkla çöktürülebilir. Diğer taraftan PDPA homopolimeri, tersiyer amin gruplarının asidik çözeltide ( $pH < 6$ ) protonlanması nedeniyle katyonik polielektrolitler olarak suda çözünürken, nötral ve bazik çözeltilerde çözünmemektedir. Çünkü, pH artışı ile protonlanma derecesi düşer ve zincirler hidrofobik hale gelir ve dehidratasyonla çökme gerçekleşir. Buna karşılık PMEMA homopolimeri oda sıcaklığında, ortamda elektrolit bulunmadığında zayıf bazik formda suda çözünür. Ayrıca, PDPA homopolimeri *n*-alkanlarda çözünürken, PMEMA homopolimeri çözünmez.

Yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında, *n*-alkanlarda ve sulu çözeltilerde aynı diblok kopolimerin (PDPA-PMEMA) iki farklı misel yapısını (hidrofilik/hidrofobik değişimi) oluşturması beklenebilir (Şekil 7.5). Bunlardan ilki, sulu çözeltide (nötral pH'ta) PDPA çekirdekli ve hidrate olmuş PMEMA kabuklu miseller ve diğeri ise *n*-alkanlarda PMEMA çekirdekli ve PDPA koronalı misellerdir.



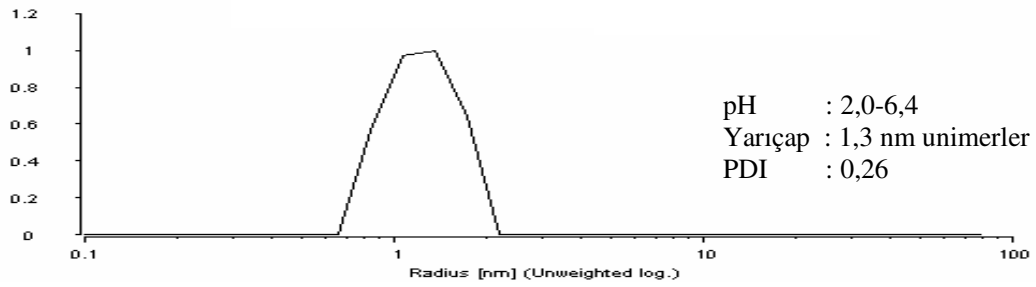
**Şekil 7.5.** Sulu ortamda "misel" ve *n*-alkanlarda "ters misel" oluşumunun şematik görüntüsü



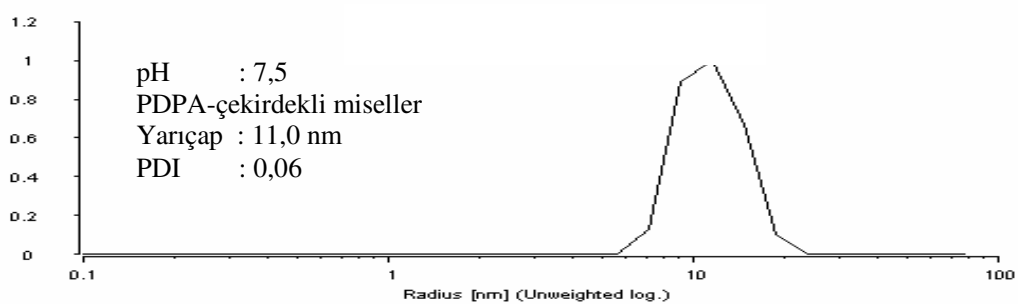
### 7.3.1 Diblok kopolimerlerin sulu çözelti davranışları

#### 7.3.1.1 pH'ın miselleşme etkisi

Hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin sulu ortamda tipik miselleşme davranışı bu blok kopolimerlerin bazik sulu çözeltilerinde gözlenmektedir. Yapılan bu çalışmada PDPA-PMEMA diblok kopolimeri, ortama seyreltik HCl ilavesiyle pH 2'de moleküler olarak çözünmüştür. Dikkatlice KOH çözeltisi ilavesiyle pH 7,5'e çıkarıldığında ( $t = 20$  °C, yüksek sıcaklıkta çökme gerçekleşiyor) miselleşme gerçekleşmiştir. Dinamik ışık saçılması (DLS) çalışmaları sonucu oldukça dar dağılımlı miseller oluştuğu görülmüştür.

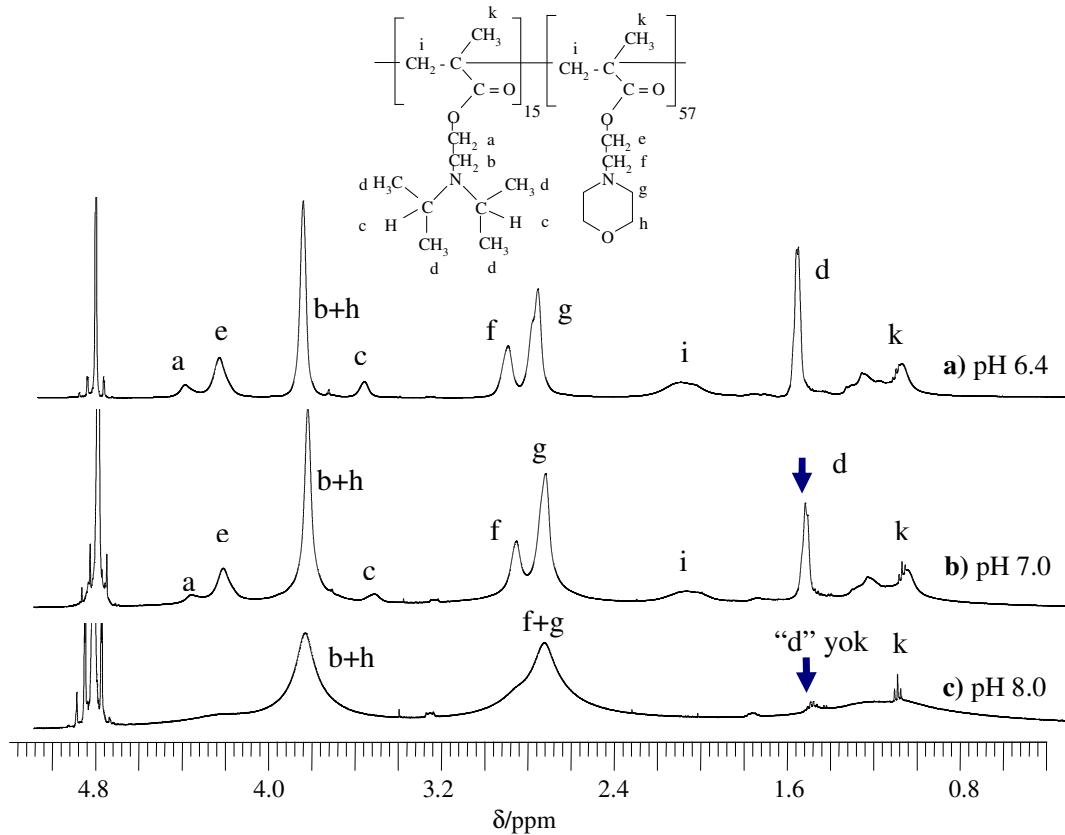


**Şekil 7.6.** PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub> diblok kopolimerinin pH 2,5'de (% 0,5) 20 °C'de sulu ortamdaki DLS sonuçları (unimerler).



**Şekil 7.7.** PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub> diblok kopolimerinin pH 7,5'de (% 0,5) 20 °C'de sulu ortamdaki DLS sonuçları (PDPA-çekirdekli miseller).

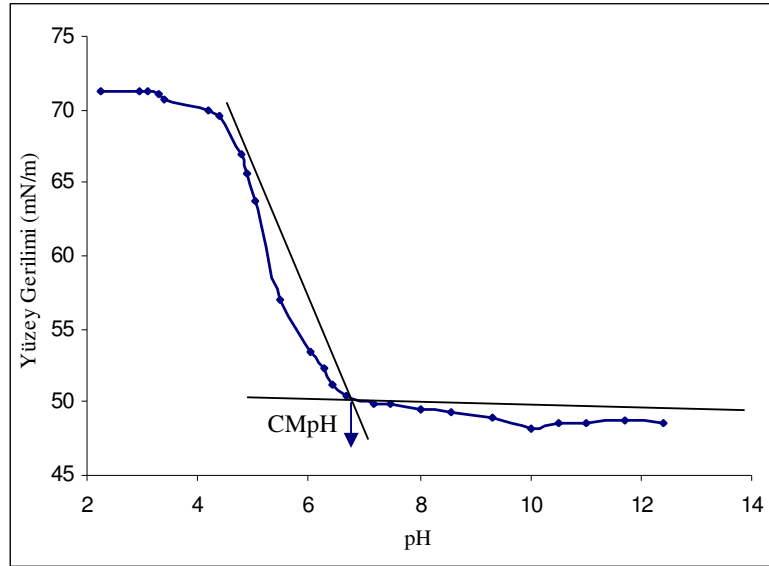
pH etkisiyle miselleşmede, çekirdekte PDPA bloğunun, kabukta ise hidrate olan PMEMA bloğunun yer aldığı  $^1\text{H}$  NMR çalışmasıyla ortaya konulmuştur. Polimer çözelti pH'nın ayarlanmasında DCl ve NaOD çözeltileri kullanılmıştır. Asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış gösteren diblok kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Şekil 7.8'de verilmiştir. Asidik ortamda PDPA bloğu, tersiyer amin gruplarının protonlanması sonucu kolayca çözülmüştür (Şekil 7.8a). Nötral pH'ta dehidratasyon başlamıştır (Şekil7.8b). Ortam bazikleşince (bazik pH'ta PDPA çözülmeyen) PDPA'ya ait bütün protonlar dehidrate olmuştur (misel çekirdeğinde) (Şekil 7.8c). PMEMA su ile yaptığı hidrojen bağıyla çözünür durumdadır (misel koronasında). pH etkisiyle miselleşmelerin hepsi tersinirdir.



**Şekil 7.8.** PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub> diblok kopolimerinin D<sub>2</sub>O içinde  $^1\text{H}$  NMR spektrumları: (a) pH 6,4'de unimer; (b) pH 7,0'da unimer-misel; (c) pH 8,0'de PDPA-çekirdekli miseller.

### 7.3.1.2 pH - yüzey gerilimi ve % konsantrasyon - yüzey gerilimi ilişkisi

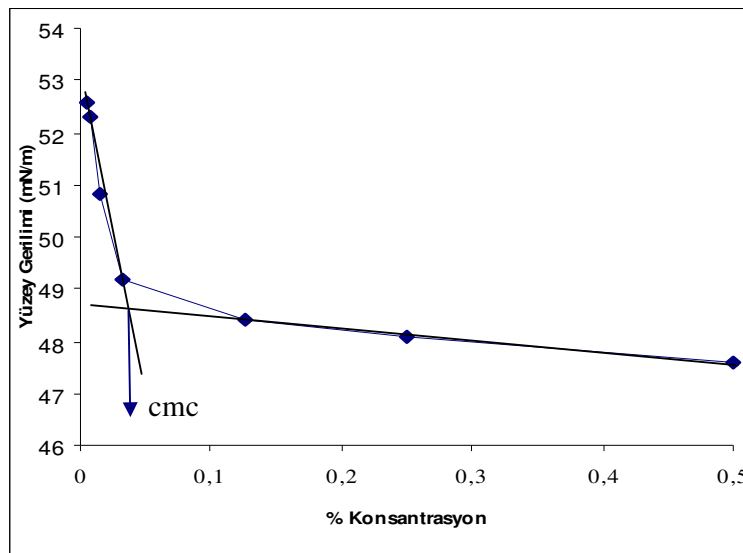
Sentezlenen PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub> (VB398) blok kopolimerlerinin %0,5'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Ortam önce asidik yapılmıştır (pH = 2,0). Daha sonra baz ilavesiyle bazikleştirilmiştir. Ortam bazikleştikçe (pH arttıkça) yüzey gerilimi değerlerinde düşme gözlenmiştir (Şekil 7.9). pH= 8-9 aralığından sonra yüzey gerilimi değerleri sabit çıkmıştır (50 mN/m). Bu bölge ideal misel bölgesi olarak belirlenmiştir. Farklı pH' larda yapılan yüzey gerilim ölçümleri ile kritik misel oluşum pH değerleri belirlenmiştir (CMpH= 6,5) (Şekil 7.9). Ortam sıcaklığı önemlidir. Bütün ölçümler 24°C oda sıcaklığında yapılmıştır.



**Şekil 7.9.** PDPA-PMEMA diblok kopolimer çözeltisinin farklı pH'larda yüzey gerilim değerleri

Daha sonra konsantrasyonun miselleşme üzerine etkisini incelemek için pH= 8 çözeltisi alınmıştır (% 0,5'lik). Yarı yarıya seyreltilerek farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler için yüzey gerilimi değerleri ölçülmüştür. Farklı polimer

konsantrasyonlarında yüzey gerilim ölçümleri ile kritik misel konsantrasyonları belirlenmiştir. Miselleşme belli bir konsantrasyonun üzerinde, sabit bir sıcaklıkta, seçici bir çözeltilde, blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinde meydana gelir. Bu konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu (cmc) denir. Cmc, logaritmik konsantrasyona karşı çizilen yüzey gerilimi grafiğinden de belirlenebilir. Cmc konsantrasyonundan yüksek olan (düzleşmenin üzerindeki) artan konsantrasyonlarda, yüzey gerilimi artmaktadır (Chu and Zhou, 1996). Buna göre yapılan deney için % C-yüzey gerilimi grafiği çizildiğinde iki düz çizginin kesişme noktası kritik misel konsantrasyonunu vermektedir (yüzey gerilimi= 48,5 mN/m, %C= 0,031).



**Şekil 7.10.** Sentezlenen PDPA-PMEMA diblok kopolimerin farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin yüzey gerilim değerleri

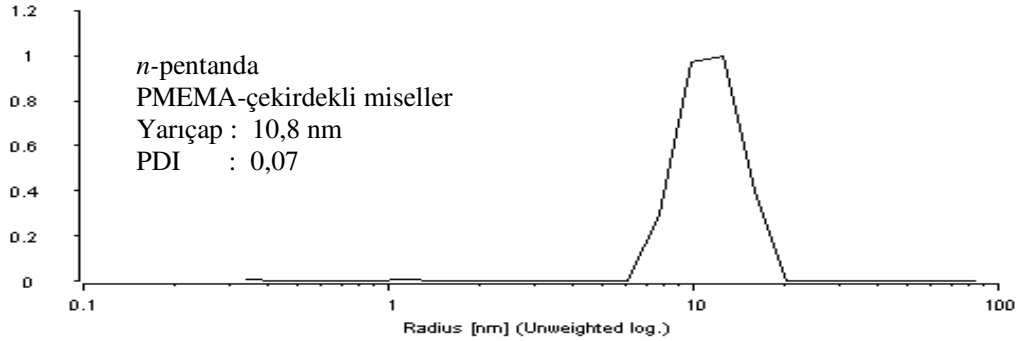
Yukarıda belirtilen pH etkisi, sıcaklık etkisi ve konsantrasyon etkisi ile gerçekleşen miselleşmelerin tamamı tersinirdir.

### 7.3.2 Diblok kopolimerlerin sulu olmayan çözelti davranışları

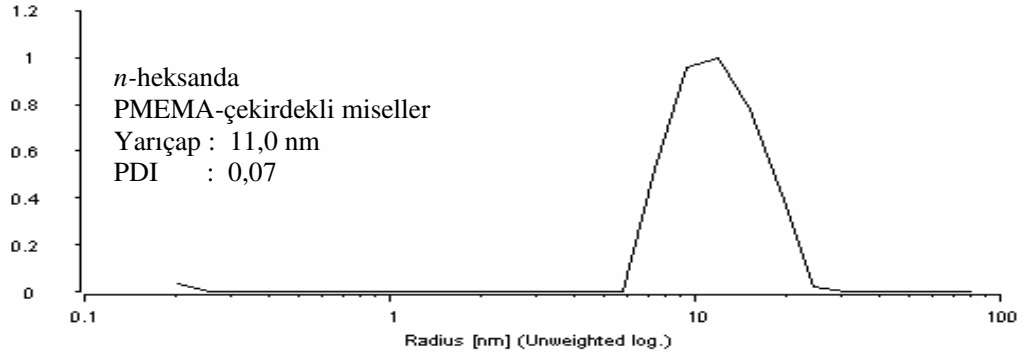
PDPA homopolimeri birçok organik çözücüde (THF, kloroform, *n*-alkan gibi) moleküler olarak çözünür. Fakat PMEMA homopolimeri THF, kloroformda çözünürken *n*-alkanlarda çözünmez. Buna dayanarak PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (PDPA kısmı *n*-alkanlarda çözünürken, PMEMA kısmı çözünmez) *n*-alkanlarda PMEMA çekirdekli misel vermesi beklenebilir. Yapılan DLS ve <sup>1</sup>H NMR çalışmaları bunu doğrulamaktadır. İlginç olan bu tür miselleşmelerde genelde dar dağılımlı misel eldesi için ko-çözücü gerekirken bizim polimerlerimizde ko-çözücü kullanılmaksızın dar dağılımlı miselleşmenin gerçekleşmesidir. Diblok kopolimerlerin (VB397, PDPA<sub>87</sub>-PMEMA<sub>17</sub>) farklı *n*-alkanlar kullanılarak hazırlanan çözeltilerinde alınan DLS ölçümleri sonucu (Şekil 7.11-13) alınan değerler birbirine yakın çıkmış olup ortalama misel çapı 22 nm'dir (Çizelge 7.2).

**Çizelge 7.2.** Sentezlenen diblok kopolimerin farklı çözücülerdeki misellerinin çap değerleri

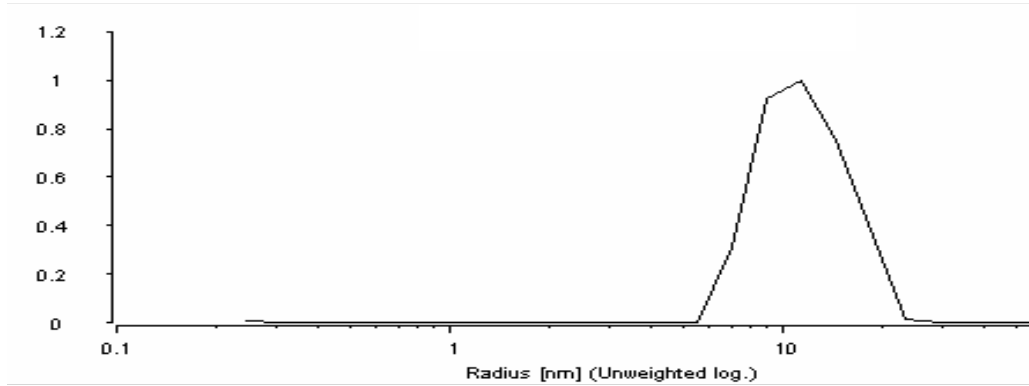
Çözücü	Viskosite	Çap (nm)	Polidispersite İndeksi (PDI)
<i>n</i> -pentan	0,250	21,62	0,07
<i>n</i> -heksan	0,326	22,34	0,09
<i>n</i> -heptan	0,420	22,26	0,09



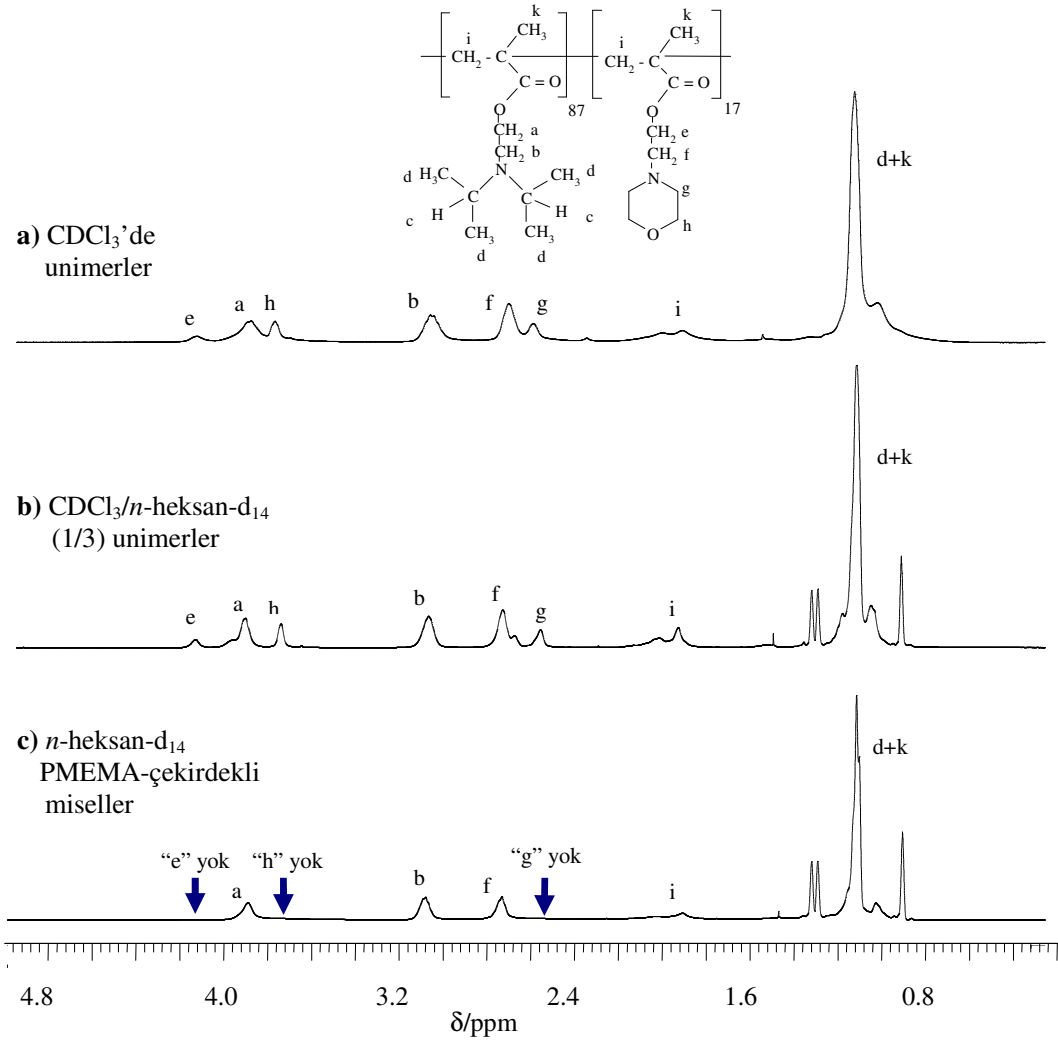
**Şekil 7.11.** PDPA<sub>87</sub>-PMEMA<sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) *n*-pentanda 20 °C'de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları



**Şekil 7.12.** PDPA<sub>87</sub>-PMEMA<sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) *n*-heksanda 20 °C’de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları



**Şekil 7.13.** PDPA<sub>87</sub>-PMEMA<sub>17</sub> diblok kopolimerinin (% 0,5) *n*-heptanda 20 °C’de ko-çözücü kullanılmaksızın DLS sonuçları



**Şekil 7.14.** PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin (VB397)  $^1\text{H}$  NMR spektrumları: (a)  $\text{CDCl}_3$ 'de unimerler; (b)  $n\text{-heksan-d}_{14}/\text{CDCl}_3$  karışımında (% 30  $\text{CDCl}_3$ ) unimerler; (c)  $n\text{-heksan-d}_{14}$  içinde ko-çözücü kullanılmaksızın PMEMA-çekirdekli miseller. En alt spektrumda PMEMA protonlarına ait pik yoktur.

PDPA<sub>87</sub>-PMEMA<sub>17</sub> diblok kopolimeri,  $n\text{-heksan}$ da misel oluştururken çekirdekte PMEMA bloğunun, kabukta ise hidrate olan PDPA bloğunun yer aldığı  $^1\text{H}$  NMR çalışmasıyla ortaya konulmuştur (Şekil 7.14). Misel oluşumunu incelemek için polimer bir deney şişesine alınarak ilk önce  $\text{CDCl}_3$  içinde çözülmüştür. Unimerler oluşmuştur ve spektrumda her iki bloğa ait pikler yer almaktadır (Şekil 7.14a). Daha sonra ortama  $n\text{-heksan-d}_{14}$  ilave edilmiştir. Unimer çözünme devam etmiştir (Şekil

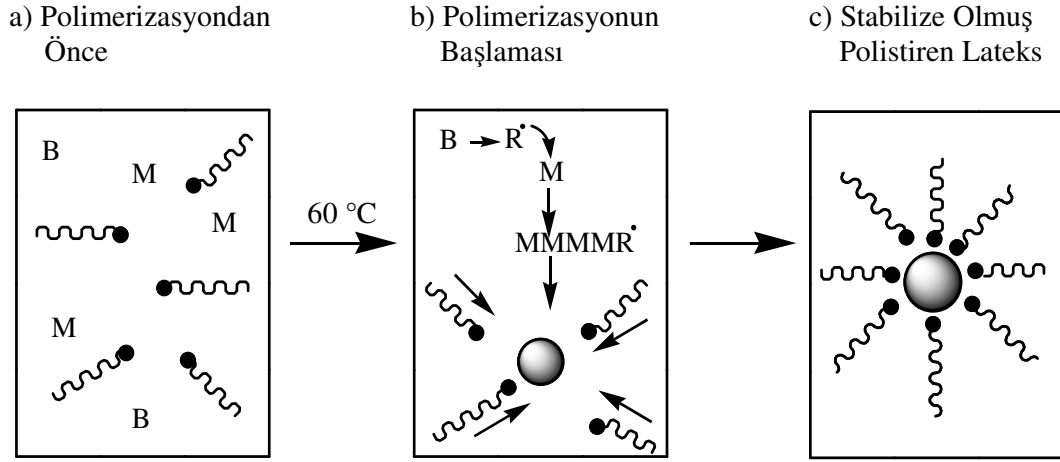
7.14b). Koçözücü ( $\text{CDCl}_3$ ) kullanılmaksızın *n*-heksan- $\text{d}_{14}$  içinde çözüldüğünde PMEMA bloğunun desolvasyonu ile PMEMA çekirdekli misel oluşmuştur. Şekil 7.14c'den de anlaşılacağı gibi PMEMA'ya ait pikler yok olmuştur. Bu çalışmada ilginç olan nokta iyi miselleşmenin gerçekleşmesi için ko-çözücüye gerek olmamasıdır.

#### **7.4 Diblok Kopolimerlerin Dispersiyon Polimerizasyonunda Dispersant Olarak Kullanılması**

Hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler (VB398, PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub>), alkolik ortamda, dispersiyon polimerizasyonunda dispersant olarak görev yaparlar. Bu polimerizasyon tekniği ile 1–10 mikrometre arasında tekdüze küresel polimer partiküller elde edilir. Dispersiyon polimerizasyonunun özelliği monomer fazı, dağıtma fazında çözünmektedir, ama polimerizasyon işlemi sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir.

Polimerizasyon işlemi, metanol/su (85/15) ortamında, başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) ve stabilizör olarak VB398, PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub>, kopolimeri kullanılarak 60 °C'da 24 saat süreyle 700 rpm karıştırma hızında yapılmıştır (Şekil 7.15). Polimerizasyon başlamadan önce ortamdaki polimerik stabilizörler ve monomer (stiren) çözücü içerisinde homojen olarak çözünmektedir (Şekil 7.15a). Belirli bir sıcaklıkta (60 °C) polimerizasyon başlamıştır. Bu sırada bulanık bir çözelti oluşmuştur. Oluşan polimerler (polistiren) çökme eğilimi göstermektedir (Şekil 7.15b). Ortamda bulunan stabilizörler ile polimerlerin arasında fiziksel bir çekim olur. Bu şekilde sterik olarak stabilize olmuş polimer parçacıkları (lateksler) elde edilir. Stabilizörün alkolü az seven kısmı, PDPA, oluşan polimer çekirdeğine adsorbe olurken alkolü çok seven kısmı, PMEMA, çözünür durumdadır (Şekil 7.15c).





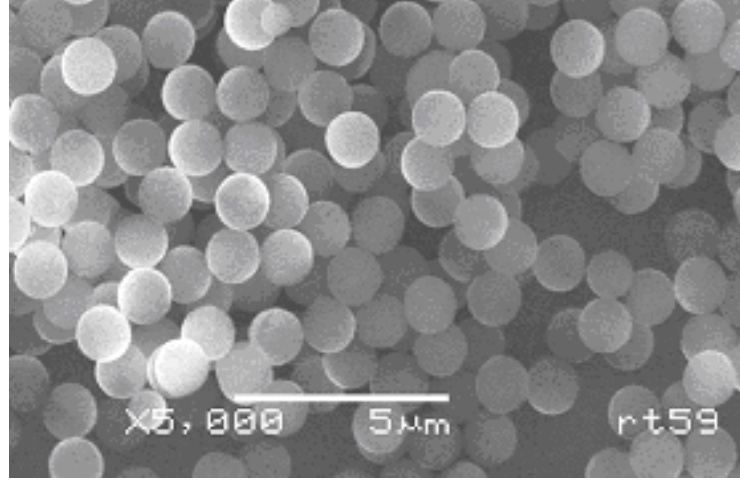
Şekil 7.15. Stirenin dispersiyon polimerizasyonu

Elde edilen polistiren latekslerin lateks çapı 334 nm (DLS ölçümü), zeta potansiyeli 19,4 mV (zeta potansiyometre ölçümü) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.3. Hazırlanan polistiren partiküllerin çapları, polidispersite değerleri ve zeta potansiyelleri

Çap (nm)	Polidispersite İndeksi (PDI)	Zeta Potansiyeli (mV)
334	0,03	19,4

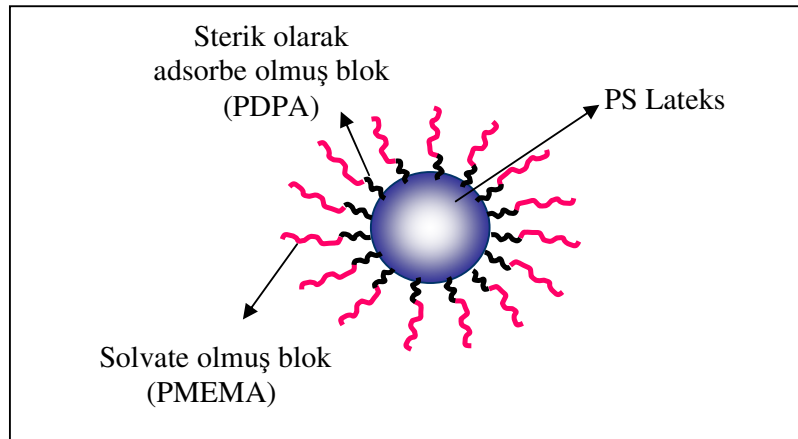
PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerinin dispersant olarak kullanılarak sentezlenen PS partiküllerinin taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri alınmıştır (Şekil 7.16). Numunenin üzerindeki yüzey iletkenliğini arttırmak amacıyla SEM tabletleri altın kaplama işleminden geçirilmiştir.



**Şekil 7.16.** Hazırlanan polistiren partiküllerin SEM görüntüsü

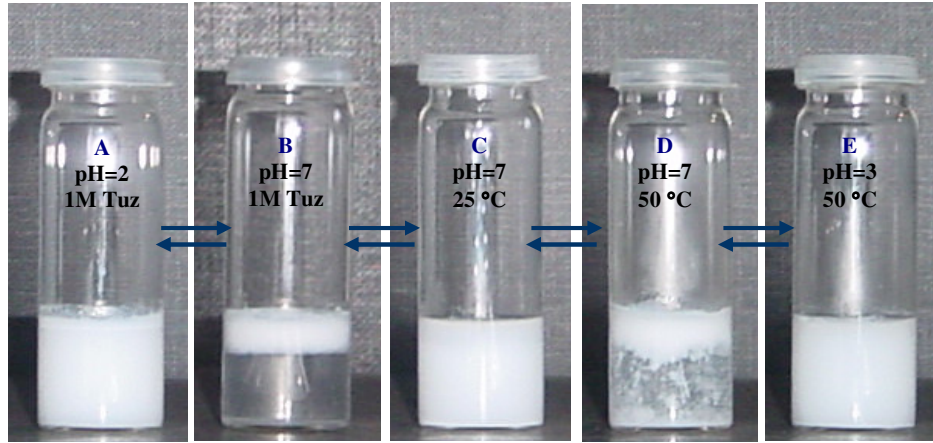
#### 7.4.1 Sıcaklık, tuz ve pH'a duyarlı lateksler

Stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda PDPA-PMEMA diblok kopolimeri dispersant olarak kullanılmış ve ilk kez üç etkiye (pH, sıcaklık, tuz) birden duyarlılık gösteren PS lateksleri başarıyla elde edilmiştir (Şekil 7.17).



**Şekil 7.17.** Dispersiyon polimerizasyonunda PS lateksinin PDPA-PMEMA diblok kopolimeri ile stabilizasyonunun şematik olarak gösterimi.

PDPA-PMEMA dispersantı kullanılarak hazırlanan PS latekslerin %1'lik sulu çözeltisi hazırlanmıştır. PS lateksler su içerisinde kolloidal olarak dağılmaktadır (Şekil 7.18c). Oda sıcaklığındaki bu çözeltiye baz ilave edilerek pH 7'ye ayarlanmıştır. Şekil 7.18c'de görüldüğü gibi yüzeylerinde PDPA-PMEMA bulunan PS lateksler nötr pH değerinde oda sıcaklığında su içerisinde kolloidal bir dağılım sergilemektedir. Fakat bu pH'da ortamın sıcaklığı artırıldığında (50 °C) lateks yüzeyinde bulunan PMEMA dehidrate olmakta ve bu nedenle PS lateksler de sulu çözeltide agregat oluşturarak topaklanmaktadır (Şekil 7.18d). Aynı sıcaklıkta (50 °C) bu sefer ortamın pH'ı düşürüldüğünde (pH 3'ye çekildiğinde) PMEMA'nın yapısında bulunan azot protonlandığından tekrar çözünür konuma geçmektedir. Böylece PS lateksler su içerisinde tekrar kolloidal olarak dağılmaktadır (Şekil 7.18e).



**Şekil 7.18.** PDPA-PMEMA diblok kopolimerinin, stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda pH, tuz ve sıcaklığa duyarlılık gösteren PS lateksleri.

pH 7'de oda sıcaklığındaki ilk çözeltiye elektrolit (1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eklendiğinde ise yine lateks yüzeyindeki PMEMA sulu ortamda hızla dehidrate olmakta ve buna bağlı olarak yine PS lateks su içerisinde topaklanarak faz ayrımı meydana gelmektedir (Şekil 7.18b). Tuz varlığında ortama asit ilave edildiğinde ise (pH 2'ye çekildiğinde) PMEMA

tekrar protonlanarak çözüner konuma geçmiş ve PS lateksler tekrar koloidal olarak dağılmışlardır (Şekil 7.18a).

Yapılan bu çalışma ile ilk kez hem pH, hem sıcaklık, hem de elektrolit ilavesine duyarlı davranış gösteren lateks sentezi tarafımızca ortaya konulmuştur. Literatürde, henüz bu üç etkiye birden duyarlı PS lateks henüz yer almamaktadır. Bu alanda çalışmalar devam etmektedir.

## 8. YORUM

GTP kimyası kullanılarak oldukça dar moleküler ağırlık dağılımlı ve mol ağırlığı ve komonomer oranının çok iyi kontrol edildiği yeni tip hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerler başarıyla sentezlenmiştir. Asidik ortamda hidrofilik-hidrofilik davranış sergileyen zayıf dibazik karakterde olan poli[2-(diizopropilamino)etil metakrilat]-poli[2-(N-morfolino)etil metakrilat] (PDPA-PMEMA) diblok kopolimerler, çözelti pH'ının, tuz konsantrasyonunun ve sıcaklığın değiştirilmesi ile ko-çözücü kullanılmaksızın tersinir miselleşme oluşturmaktadır. GTP ile sentezlenen PDPA-PMEMA diblok kopolimerin komonomer oranları, polimerizasyon dereceleri <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi ile, mol ağırlıkları ve polidispersiteleri jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir.

Hidrofilik-hidrofobik diblok kopolimerler ile ko-çözücü kullanarak sulu ortamda A-çekirdekli miseller, organik ortamlarda ise B-çekirdekli miseller üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Fakat misel-ters misel oluşumu olarak adlandırılan bu oluşumlar henüz hidrofilik-hidrofilik diblok kopolimerler ile literatürde yer almamaktadır. Yapılan bu tez çalışması ile, double-hidrofilik davranışlı PDPA-PMEMA diblok kopolimerlerin ko-çözücü gerektirmeksizin sulu ortamda PDPA-çekirdekli miseller ve *n*-alkanlarda PMEMA-çekirdekli ters miseller oluşturduğu ortaya konmaktadır. PDPA-PMEMA diblok kopolimerler bazik sulu ortamda PDPA-çekirdekli ve organik çözücülerde ise PMEMA-çekirdekli ters misel oluşumları dinamik ışın saçılımı (DLS) ölçümleri ile ve <sup>1</sup>H NMR çalışmaları ile incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, yüzey geriliminin polimer çözeltisinin pH'ına, polimer konsantrasyonuna ve komonomer oranına bağımlılığı araştırılmıştır. Buna ilaveten, bu blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinde kritik misel konsantrasyonu, kritik miselleşme pH'ının polimerin hem komonomer oranına hem de polimerin molekül ağırlığına olan bağıllığı ortaya konulmuştur. PDPA<sub>15</sub>-PMEMA<sub>57</sub> diblok kopolimerinin sulu çözeltilerinde kritik misel konsantrasyonu 0,031 olup, kritik misel pH'ı 6,5 olarak bulunmuştur. Bu tür polimerlerin hem hidrofilik hem de hidrofobik ilaçların taşınmasında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasıyla yine ilk kez, PDPA-PMEMA diblok kopolimeri stirenin alkolik ortam dispersiyon polimerizasyonunda yeni tip dispersant olarak başarıyla kullanılmış ve oldukça dar dağılımlı PS lateksler elde edilmiştir. Sentezlenen bu PS lateksler, yüzeyleri pH-, tuz- ve sıcaklık duyarlı davranış sergilemeleri açısından önem taşımaktadır. Bu çalışmayla ilk kez üç etkiye (pH, tuz, sıcaklık) birden duyarlılık gösteren PS lateks sentezi başarıyla gerçekleştirilmiş. Elde edilen PS lateksin yarıçap ve ebat dağılımı dinamik ışın saçılması (DLS) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) ile ölçülmüş, zeta potansiyel değeri ise zeta sizer ile belirlenmiştir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Ainsworth, C., Chen, F. and Kuo, Y., 1972, *J. Organomet. Chem.*, 46, 59.
- Alemdar, A. and Bütün, V., 2005, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 95, 300.
- Alemdar, A., Bütün, V. and Güngör, N., 2004, *Key Engineering Materials*, 264, 1447.
- Almog, Y., Reich, S. and Levy, M., 1992, *Brit. Polym. J.*, 14, 131.
- Altınok, H., Yu, G.E., Nixon, S.K., Gorry, P.A., Attwood, D. and Booth, C., 1997, *Langmuir*, 13, 5837.
- Astafieva, I., Zhong, X.F. and Eisenberg, A., 1993, *Macromolecules*, 26, 7339.
- Astafieva, I., Khougaz, K. and Eisenberg, A., 1995, *Macromolecules*, 28, 7127.
- Bae, Y.H., Okana, T., Sakurai, Y. and Kim, S.W., 1991, *Phar. Res.*, 8, 624.
- Baines, F.L., 1995, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.
- a-Baines, F.L., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1996; *Macromolecules*, 29, 3416.
- b-Baines, F.L., Armes, S.P., Billingham, N.C. and Tuzar, Z., 1996; *Macromolecules*, 29, 8151.
- c-Baines, F.L., Dionisio, S., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1996; *Macromolecules*, 29, 3096.
- Banett, G.R., 1959, U.S. Patent, 2, 904, 541.
- Barrett, K.E.J., 1973, *Brit. Polym. J.*, 5, 259.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Barrett, K.E.J., 1975, Dispersion Polymerisation in Organic Media, Wiley, New York.
- Beadle, P.M., Rowan, L., Mykytiuk, J., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1993, Polymer, 34(7), 1561.
- Biggs, S. and Vincent, B., 1992, Colloid Polym. Sci., 270(5), 563.
- Billmeyer, F.W., 1984, Textbook of Polym. Sci., John Wiley, Chichester.
- Bogoeva-Gaceva, G. and Andonova, A., 1993, Polymer, 34(18), 3934.
- Breitenbach, J.W. and Kaufmann, H.F., 1974, Macromol. Chem., 175, 2597.
- Briggs, G., Budd, P.M., Price, C. and Robb, I.D., 1992, Eur. Polym. J., 28(7), 739.
- Bronich, T.K., Kabanov, A.V., Kabanov, V.A., Yu, K. and Eisenberg, A., 1997, Macromolecules, 30, 3519.
- Brittain, W.J., 1988, J. Am. Chem. Soc., 110, 7440.
- a-Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1997, Chem Commun., 671.
- b-Bütün, V., Bennett, C.E., Vamvakaki, M., Lowe, A.B., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1997, J. Mater. Chem., 7(9), 1693.
- a-Bütün, V., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1998, J. Am. Chem. Soc., 120, 11818.
- b-Bütün, V., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1998, J. Am. Chem. Soc., 120, 12135.
- Bütün, V., Lowe, A.B., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1998, J. Am. Chem. Soc., 121, 4288.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Bütün, V., 1999, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.
- a-Bütün, V., Vamvakaki, M., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 2000, *Polymer*, 41, 3173.
- b-Bütün, V., Wang, X.S., De Paz-Báñez, M.V., Robinson, K.L., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 2000, *Macromolecules*, 33, 1.
- a-Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 2001, *Polymer*, 42, 5993.
- b-Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 2001, *Macromolecules*, 34, 1148.
- c-Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., Tuzar, Z., Rankin, A., Eastoe, J. and Heenan, R.K., 2001, *Macromolecules*, 34, 1503.
- Bütün, V. and Armes, S.P., 2001, Stimuli-Responsive Water Soluble and Amphiphilic Polymers, ACS Symposium Series 780, Edited By McCormick, American Chemical Society, Washington DC, USA, Chapter 7, 115.
- a-Bütün, V., 2003, *Polymer*, 44(24), 7321.
- b-Bütün, V., 2003, *Polymer*, 5993.
- a-Bütün, V., Liu, S., Weaver, J.V.M., Bories-Azeau, X., Cai, Y. and Armes, S.P., 2005, *React. Funct. Polym.*, 66, 157.
- b-Bütün, V., Bannister, I., Billingham, N.C., Sherrington, D.C. and Armes, S.P., 2005, *Macromolecules*, 38, 4977.
- a-Bütün, V., Top R.B. and Ufuklar S., 2006, *Macromolecules*, 39, 1216.
- Capon, B., Watson, D.S. and Zucco, C., 1987, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1761.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Chilkis, C.K. and Grasshoff, J.M., 1970, *J. Polym. Sci.*, A2, 1617.
- Chu, B. and Zhou, Z., 1996, Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants, In *Nonionic surfactants. Polyoxyalkylene block copolymers*, Vol. 60, ed. V.N. Nace, Marcel Dekker, New York.
- Creutz, S., Teyssie, P. and Jerome, R., 1997, *Macromolecules*, 30, 6.
- Deng, Y., Yu, G.E., Price, C. and Booth, C., 1992, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, 1441.
- De Paz-Báñez, M.V., Robinson, K.L., Bütün, V. and Armes, S.P., 2001, *Polymer*, 42, 29.
- Dewhurst, P.F., Lovell, M.R., Jones, J.L., Richards, R.W. and Webster, J.R.P., 1998, *Macromolecules*, 31, 7851.
- Dicker, I.B., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D., Sogah, D.Y., Del Pesco, T.W. and Fitzgerald, P.H., 1986, *U.S. Patent*, 4, 588, 795.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., 1987, *ACS Polym. Prepr*, 28(1), 106.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., 1990, *Macromolecules*, 23, 4034.
- Fitch, R.M., 1971, *Polymer Colloids*, Plenum Press, New York.
- Forder, C., 1996, D. Phil. Thesis, University of Sussex, Brighton, UK.
- a-Forder, C., Patrickios, S., Armes, S.P. and Billingham, N.C, 1996, *Macromolecules*, 29, 8160.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- b-Forder, C., Patrickios, S., Billingham N.C. and Armes, S.P, 1996, Chem. Commun., 883.
- Gabaston, L.I., Furlong, S.A., Jackson, R.A. and Armes, S.P., 1999, Polymer, 40, 4505.
- Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K., 1993, Macromolecules, 26, 2987.
- Gingreau, C., Galin, J.C., 1994, Polymer, 35(21), 4669.
- Goldmints, I., Holzwarth, J.F., Smith, K.A. and Hatton, T.A., 1997, Langmuir, 13, 6130.
- Grant, D.H. and Grassie, N., 1960, Polymer, 1, 125.
- Grubisic-Gallot, Z. and Gallot, Y., 1994, Macromol. Chem. Phys., 195, 781.
- Hay, J.M. and Lyon, D., 1967, Nature, 216, 790.
- Hertler, W.R., RajanBabu, T.V., Ovenall, D.W., Reedy, G.S. and Sogah, D.Y., 1988, J. Am. Chem. Soc., 110, 5841.
- Hertler, W.R., 1994, Macromol. Synmp., 88, 55.
- Heskins, M. and Guillet, J.E., 1968, J. Macromol. Sci. Chem., A2, 1442.
- Hoogeveen, N.G., Cohen, S.M.A. and Fleer, G.J., 1994, Faraday Discuss., 98, 161.
- Hruska, Z., Piton, M., Yekta, A., Duhamel, J., Winnik, M.A., Riess, G. and Croucher, M.D., 1993, Macromolecules, 26, 1825.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Hughes, A.R. and St. Pierre, T., 1977, *Macromol. Synth.*, 6, 31.

Isaure, F., Cormarc, P.A.G., Graham, S., Sherrington, D.C., Armes, S.P. and Büttin, V., 2004, *Chem. Com.*, 1138.

Ishizu, K., Kashi, Y., Fukutomi, T. and Kakurai, T., 1982, *Macromol. Chem.* 183, 3099.

Jenkins, A.D., Maxfield, D., Dos Santos, C.G., Walton, D.R.M., Stejskal, J. and Kratochvil, P., 1992, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 13, 61.

Khogaz, K., Astafieva, I. and Eisenberg, A., 1995, *Macromolecules*, 28, 7135.

Khogaz, K., Zhong, X.F. and Eisenberg, A., 1996, *Macromolecules*, 29, 3937.

Kjellander, R., 1982, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 78, 2025.

Laat, A.W.M. and Derks, W.P.T., 1993, *Colloids Surf. A: Physiochem. Eng. Aspects*, 71, 147.

Landolt, H. and Allen, L., 1979, *U.S. Patent*, 4, 138, 539.

Lee, C.L., Smid, J. and Szwarc, M., 1963, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1192.

Lee, A.S., Gast, A.P., Büttin, V. and Armes, S.P., 1999, *Macromolecules*, 32, 4302.

Lee, A.S., Büttin, V. Vamvakaki, M., Armes, S.P., Pople, J.A. and Gast, A.P., 2002, *Macromolecules*, 35, 8540.

Linse, P., 1993, *Macromolecules*, 26, 4437.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Liu, Y., Guinn, J., Rafailovich, M.H., Sokolov, J., Zhong, X. and Eisenberg, A., 1995, *Macromolecules*, 28, 6347.
- Lo, F., Petchonka, J. and Hanly, J., 1993, *Chem. Eng. Prog.*, 55.
- Lochead, R.Y., 1992, *Cosmetics and Toiletries*, 107, 131.
- Lok, K.P. and Ober, C.K., 1985, *Can. J. Chem.*, 63, 209.
- Lowe, A.B., 1997, D. Phil. Thesis, University of Sussex, Brighton, UK.
- Lowe, A.B., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1998, *Macromolecules*, 31, 5991.
- Lowe, A.B., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1999, *Macromolecules*, 32, 2141.
- Mark, H.F., Gaylord, N.G. and Bikales, N.M., 1964, *Encyclopedia of Polym. Sci and Technology*, Eds., Interscience, New York, Vol. 14.
- Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, L.G. and Menges, G., 1989, *Encyclopedia of Polym. Sci and Engineering (2nd Edn.)*, Wiley-Interscience, 380.
- Martin, T.J., Prochazka, K., Munk, P. and Webster, S.E., 1996, *Macromolecules*, 29, 6071.
- Mays, J.W. and Hadjichristidis, N., 1988, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Physics.*, C28(384), 371.
- Miyamoto, M., Sawamoto, M. and Higashimura, T., 1984, *Macromolecules*, 17, 265.
- Moller, M.A., Augenstein, M., Dumont, E. and Pennewiss, H., 1991, *New Polymeric Mater*, 2(4), 315.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Molyneux, P., 1983, Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behaviour, CRC Press, Florida, Volume 2.

Morton, M., 1983, Anionic Polymerisation: Principles and Practice, Academic Press.

Munk, P., 1989, Introduction to Macromolecular Science, John Wiley and Sons.

Munk, P., Qin, A., Tian, M., Remireddy, C., Webber, S.E., Tuzar, Z. and Prochazka, K., 1993, Polymer Preprints, 34(1), 1020.

Mykytiuk, J., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1992, Polym. Bull., 29, 139.

Nagarajan. S. and Srinivasan, K.S.V., 1995, J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., 33, 2925.

a-Nguyen, D., Williams, C.E. and Eisenberg, A., 1994, Macromolecules, 27, 5090.

b-Nguyen, D., Varshney, S.K., Williams, C.E. and Eisenberg, A., 1994, Macromolecules, 27, 5086.

Ober, C.K., Lok, K.P. and Hair, M.L., 1985, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 23, 103.

Ober, C.K. and Lok, K.P., 1987, Macromolecules, 20, 268.

Ober, C.K., 1990, Macromol. Chem. Makromol. Symp., 35/36, 87.

Otsu, T. and Yoshida, M., 1982, Macromol. Chem., Rapid Commun., 3, 127.

Pacovska, M., Prochazka, K., Tuzar, Z. and Munk, P., 1993, Polymer, 34(21), 4585.

Paine, A.J., Luymes, W. and McNulty, 1990, J., Macromolecules, 23, 3104.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Patrickios, C., Hertler, W.R., Albott, N.L. and Hatton, T.A., 1994, *Macromolecules*, 27, 930.

Prochazka, K., Kiserow, D., Ramireddy, C., Webber, S.E., Munk, P. and Tuzar, Z., 1997, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 58, 201.

Pujol-Laure, M.L. and Galin, J.C., 1994, *Polymer*, 35(7), 1462.

Rahman, A. and Brown, C.W., 1983, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1331.

Rungsardthong, U., Stolnik-Trenkic, S., Vamvakaki, M., Bailey, L. and Armes, S.P. 1999, Unpublished Results.

Sassi, A.P., Lee, S.H., Park, Y.H., Blanch, H.W. and Prausnitz, J.M., 1996, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 225.

Schild, H.G., 1992, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163.

Schmalbrock, U. and Bandermann, F., 1993, *Macromol. Chem.*, 194, 2543.

a-Selb, J. and Gallot, Y., 1980, *Macromol. Chem.*, 181, 809.

b-Selb, J. and Gallot, Y., 1980, *Macromol. Chem.*, 181, 2605.

a-Selb, J. and Gallot, Y., 1981, *Macromol. Chem.*, 182, 1491.

b-Selb, J. and Gallot, Y., 1981, *Macromol. Chem.*, 182, 1513.

Shan, J.S. and Matyjaszewski, K., 1995, *J. Am Chem. Soc.*, 117, 5614.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Shen, S., Sudol, E.D. and El-Aasser, 1993, M.S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 31, 1393.
- Shibayama, M., Mitzutani, S. and Nomura, S., 1996, Macromolecules, 29, 2019.
- Sitz, H.D., Speikamp, H.D. and Bandermann, F., 1988, Macromol. Chem., 189, 429.
- Snowden, M.J. and Chowdry, B.Z., 1995, Chem. Brit., 943.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R. and Webster, O.W., 1984, ACS Polym. Prepr., 25(2), 3.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W. and Cohen, G.H., 1987, Macromolecules, 20, 1473.
- Stejskal, J., Hlavata, D., Sikora, A., Konak, C., Plestil, J. and Kratochvil, P., 1992, Polymer, 33(17), 3675.
- Styrkas, D.A., Bütün, V., Lu, J.R., Keddie, J.L. and Armes, S.P., 2000, Langmuir, 16, 5980.
- Szwarc, M., Levy, M. and Milkovich, R., 1956, J. Am. Chem. Soc., 78, 2656.
- Szwarc, M., 1983, Adv. Polym. Sci., 49, 133.
- Talinting, M.R., Munk, P., Webber, S.E. and Tuzar, Z., 1999, Macromolecules, 32, 1593.
- Taylor, L.D. and Cerankowski, L.D., 1975, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn., 13, 2551.
- Topp, M.D.C., Dijkstra, P.J., Talsma, H. and Feijen, J., 1997, Macromolecules, 30, 8518.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Tubbs, R.K., 1992, In Poly(vinyl alcohol) Developments, Ed. C.A. Finch, John Wiley, Chichester.

Tunner, G.P.A., 1992, Introduction to Paint Chemistry, 3rd Edn., 13.

Vamvakaki, M., 1998, D. Phil. Thesis, University of Sussex, Brighton, UK.

Vamvakaki, M., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 1999, *Macromolecules*, 32, 2088.

Vamvakaki, M., Unali, G.F., Bütün, V., Boucher, S., Robinson, K.L., Billingham, N.C. and Armes, S.P., 2001, *Macromolecules*, 34, 1639.

Weaver, J.V.M., Armes, S.P. and Bütün, V., 2002, *Chem. Commun.*, 18, 2122.

Webber, G.B., Wanless, E.J., Bütün, V., Armes, S.P. and Biggs, S., 2002, *Nano Letters*, 2(11), 1307.

Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and RajanBabu, T.V., 1983, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5706.

Webster, O.W., 1984, U.S. Patent, 4, 417, 34.

Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B. and RajanBabu, T.V., 1984, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A21 (8-9), 943.

Webster, O.W. and Sogah, D.Y., 1987, NATO ASI, Ser. C., 215 (Recent Adv. Mech. Synth. Aspects Polym.), 3.

Webster, O.W., 1991, *Science*, 251, 887.

Webster, O.W., 1993, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 70/71, 75.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

Wilhelm, M., Zhao, C.L., Wang, Y., Xu, R., Winnik, M.A., Mura, J.L., Riess, G. and Croucher, M.D., 1991, *Macromolecules*, 24, 1033.

Winnik, F.M., 1990, *Macromolecules*, 23, 233.

a-Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G. and Croucher, M.D., 1991, *J. Chromatography*, 547, 434.

b-Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G. and Croucher, M.D., 1991, *Macromolecules*, 24, 87.

Xu, R., Hu, Y., Winnik, M.A., Riess, G., Chu, B. and Croucher, M.D., 1992, *Macromolecules*, 25, 644.

Yazıcı, D.T., Aşkın, A. and Bütün, V., 2006, *Surface and Interface Analysis*, 38(4), 561.

Yoo, M.K., Sung, Y.K., Lee, Y.M. and Cho, C.S., 1998, *Polymer*, 39(16), 3703.

Zhang, L., Barlow, R.J. and Eisenberg, A., 1995, *Macromolecules*, 28, 6055.

Zhu, P.W. and Napper, D.H., 1999, *Macromolecules*, 32, 2068.