

Yeni Tip Stabilizatörler ile CdS Yarı İletken Nanoyapıların Hazırlanması

Yasemin BAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ağustos 2011

Preparation of CdS Semiconducting Nanostructures by Using Novel Stabilizer

Yasemin BAŞ

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

August 2011

Yeni Tip Stabilizatörler ile CdS Yarı İletken Nanoyapıların Hazırlanması

Yasemin BAŞ

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

Danışman: Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Ağustos 2011

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yasemin Baş'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Yeni Tip Stabilizatörler ile Yarı İletken Nanoyapıların Hazırlanması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

Üye : Prof. Dr. M. Celalettin BAYKUL

Üye : Doç. Dr. Aysel YURT

Üye : Doç. Dr. Taner ARSLAN

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

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yeni tip suda çözünebilir poli[oligo(metilenoksit)metakrilat]-*b*-poli[(dimetilamino)etil metakrilat]-*st*-(tetrahidropiraniil metakrilat)] POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) blok kopolimeri grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile sentezlenmiştir. POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) polimerindeki THPMA kısımları poli[oligo(metilenoksit)metakrilat]-*b*-poli[(dimetilamino)etil metakrilat]-*st*-(metakrilik asit)] POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) blok kopolimeri oluşması için, uygun koşullar altında asidik hidrolizi gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca, poli(etilenglikol)-*b*-poli(metakrilik asit) PEG-*b*-PMAA diblok kopolimeri atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiştir. Poli(etilenglikol)-*b*-poli[(tersiyerbütill) metakrilat] PEG-*b*-P*t*BMA öncü diblok kopolimeri olarak sentezlenmiştir. *t*BMA kısımları uygun koşullar altında asidik hidroliz ile MAA dönüştürülerek PEG-*b*-PMAA diblok kopolimeri elde edilmiştir.

POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) kopolimeri ve PEG-*b*-PMAA diblok kopolimeri bazik sulu çözeltilerine (pH 11.0) CdCl₂ eklenmesiyle, çekirdekte MAA⁻ anyonları ve Cd⁺² kasyonu kompleksleşmesi sonucunda, monodispers misel yapıları oluşturmuştur. Misel çözeltisine tiyoasetamid ilavesiyle CdS nanokristalleri elde edilmiştir. Son olarak CdS nanokristallerinin optik, elektriksel ve yapısal özellikleri UV-VİS spektrofotometre, AFM, XRD ve TEM kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Misel, CdS nanokristali, Suda çözünebilir kopolimerler

SUMMARY

A novel water soluble triblock copolymer, namely poly[oligo(ethylene glycol)monomethyl ether methacrylate]-*b*-poly[(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-*st*-(tetrahydropiranyl methacrylate) copolymer [POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA)], was synthesized *via* group transfer polymerization (GTP). THPMA residues of the POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) copolymer were deprotected by acidic hydrolysis under mild conditions to get well-defined poly[oligo(ethylene glycol)monomethyl ether methacrylate]-*b*-poly[(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-*st*-(methacrylic acid)], POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA), copolymers.

Another, poly(ethyleneglycol)-*b*-poly(methacrylic acid) (PEG-*b*-PMAA) was also synthesized by using atom transfer radical polymerization (ATRP). Poly(ethyleneglycol)-*b*-poly(tertiarybutyl methacrylate) (PEG-*b*-*t*BMA) block copolymer was first synthesized as precursor diblock copolymer. *t*BMA residues were then converted to methacrylic acid (MAA) by acidic hydrolysis under mild conditions to give well-defined a novel water soluble PEG-*b*-PMAA diblock copolymers.

Both POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) copolymer and PEG-*b*-PMAA diblock copolymer formed near-monodisperse micelles by the addition of CdCl₂ in basic aqueous solution (pH 11.0) *via* formation of the micellar core with the complexation of MAA⁻ anions and Cd⁺² cations. After addition of thioacetamide into the micellar solution, CdS nanocrystals were obtained in the micellar structure. Finally, optical, electrical and structural properties of CdS nanocrystals were studied by using UV-VIS spectrophotometer, AFM, XRD and TEM.

Keywords: Micelles, CdS nanocrystals, Water-soluble copolymers

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, bilgi birikimiyle her zaman yol gösterici olan, destekleyen Hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamdaki katkılarından dolayı öncelikle Prof. Dr. M. Celalettin BAYKUL hocama ve Hilal RÜZGAR'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın çoğunu beraber yürüttüğüm sevgili arkadaşım Araş. Gör. Emine ARMAN'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışma ortamını güzelleştiren, neşelendiren ve beraber çalışmaktan mutluluk duyduğum Araş. Gör. Cansel TUNCER, Sultan BÜTÜN, Uzman Esmâ YORULMAZ, Ahmet ATAY, Dilek SEVİM ve Melek GAZELOĞLU'na teşekkür ederim.

Her şeyden önce hayatımı borçlu olduğum anne ve babama, her zaman yanımda olan ve beni destekleyen tüm aileme, ayrıca benden destek ve ilgisini esirgemeyen Uğur SAMAV'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
TEŞEKKÜR	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU	5
2.1 Giriş	5
2.2 ATRP’de Kullanılan Monomerler	9
2.3 ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	11
2.4 ATRP’de Kullanılan Katalizör (Metal/Ligant) Sistemleri.....	13
2.4.1 Bakır-Bipiridin (Cu/bpy) kompleks sistemleri	16
2.4.2 Cu/HMTETA kompleks sistemleri	17
2.5 ATRP’de Çözücü Etkisi.....	18
2.6 ATRP’de Reaksiyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi.....	19
2.7 Molekül Ağırlık Dağılımı	19
2.8 ATRP’nin Avantajları ve Dezavantajları.....	21
3. GRUP TRANSFER POLİMERİZASYONU.....	22
3.1 Giriş	22
3.2 GTP Monomerleri.....	23
3.3 GTP Başlatıcıları	24
3.4 GTP Katalizörleri	25
3.5 GTP Çözücüleri.....	26
3.6 GTP Mekanizması	27
3.7 GTP’de Sonlanma.....	29
4. BLOK KOPOLİMER MİSELLERİ.....	30
5. YARIİLETKENLER.....	34
6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	36
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
7.1 Deneysel Kısım	38
7.1.1 GTP (Grup Transfer Polimerizasyonu).....	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7.1.1.1 Kimyasal maddeler.....	38
7.1.2 ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu)	39
7.1.2.1. Maddeler	39
7.2 Karakterizasyon Yöntemi	40
7.2.1 Gel Permeation kromatografisi (THF eluent).....	40
7.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	40
7.2.3 Dinamik ışık saçılması (DLS)	41
7.2.4 TEM çalışması.....	41
7.3 Polimer Sentezi.....	42
7.3.1 POEGMA - <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) Triblok kopolimer sentezi	42
7.3.2 PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimer sentezi	43
7.4 Kopolimer Çözeltilerinden CdS Nanokristallerin Elde Edilmesi.....	44
7.4.1 Triblok kopolimer çözeltisinin CdCl ₂ ile miselleşmesi	44
7.4.1.1 CdS nanokristallerinin oluşumu.....	44
7.4.2 Diblok kopolimer çözeltisinin CdCl ₂ ile miselleşmesi	44
7.4.2.1 CdS nanokristallerinin oluşumu.....	45
8. SONUÇ VE TARTIŞMA	46
8.1 Kopolimer Çözeltilerinin CdCl ₂ İle Miselleşmesi ve CdS Nanokristallerin.....	50
Oluşması.....	50
8.1.1 CdS nanokristallerin oluşması ve yapısal özellikleri.....	50
8.1.2 CdS nanokristallerinin optik özellikleri	55
8.2 Diblok Kopolimer Çözeltisinin CdCl ₂ ile Miselleşmesi ve CdS Nanokristallerinin	
Oluşması	58
8.2.1 CdS nanokristallerin oluşması ve yapısal özellikleri.....	58
8.2.2 CdS nanokristallerinin optik özellikleri	62
9. GENEL SONUÇ	65
10. KAYNAKLAR DİZİNİ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $M_t^{n+1} - X$ bağının heterolitik bölünmesi.....	7
2.2 ATRP genel reaksiyon mekanizması.....	8
2.3 ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler.....	10
2.4 ATRP'de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar.....	12
2.5 ATRP'de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar.....	13
2.6 Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar.....	15
2.7 (a) $[Cu^I(Me_6TREN)]^+$ kasyonu, (b) $[Cu^{II}(PMDETA)Br_2]$ kompleksi ve (c) $[Cu^{II}(Me_4CYCLAM)Br]^+[Br]^-$ kompleksi.....	16
2.8 A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi.....	17
2.9 $[Cu^{II}(HMTETA)Br]^+[Br]^-$ kompleksi.....	18
3.1 MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.....	23
3.2 GTP yöntemiyle PMAA'nın sentezi için kullanılan koruma grupları.....	24
3.3 GTP için yaygın baslatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS)..	25
3.4 Tetra- <i>n</i> -butilamonyum bibenzoat'ın moleküler yapısı.....	26
3.5 A- <i>b</i> -B diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması.....	28
4.1 AB tipi diblok kopolimer ile misel oluşumu.....	30
8.1 Asidik hidroliz ile POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -THPMA) tribloğun POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) tribloğa dönüşüm tepkimesi.....	46
8.2 Asidik hidroliz ile PEG- <i>b</i> -P(<i>t</i> BMA) dibloğun PEG- <i>b</i> -PMAA dibloğa dönüşüm tepkimesi	47
8.3 PEG- <i>b</i> -P(<i>t</i> BMA) diblok kopolimerin NMR spektrumu(CDCl ₃).....	48
8.4 PEG- <i>b</i> -P(<i>t</i> BMA) diblok kopolimeri GPC kromatogramı(Mn:13000, PD:1,10)..	49
8.5 PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin proton nmr spektrumu.....	49
8.6 a) pH 11.0'de POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimerin moleküler halde çözülmüştür; b) CdCl ₂ çözeltisiyle elde edilen PDMA- <i>st</i> -MAA	

	çekirdekli misel; c) CdS nanokristalleri POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimeri ile stabilize edilmiştir.....	50
8.7	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimerin Cd ⁺² ile oluşturduğu Cd ⁺² -MAA ⁻ kompleks çekirdekli miselin DLS sonucu.....	51
8.8	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimer içinde CdS nonoyapının DLS sonucu.....	52
8.9	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimer stabilizasyonu ile elde edilmiş CdS nano yapının oluşturduğu TEM görüntüsü.....	52
8.10	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü.....	53
8.11	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin AFM görüntüsü.....	54
8.12	pH 11’de stabilizörsüz CdS kristallerinin oluşum diyagramı.....	55
8.13	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin 400 ile 600 nm arasında değişen dalga boyundaki optik absorpsiyon spektrumu.....	56
8.14	POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin enerji band aralığının belirlenmesi.....	58
8.15	a) pH 11.0’de PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin moleküler halde çözülmüştür; b) CdCl ₂ çözeltisiyle elde edilen MAA çekirdekli misel; c) CdS nanokristalleri PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimeri ile stabilize edilmiştir.....	59
8.16	PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin CdCl ₂ ile oluşturduğu miselin DLS sonucu	60
8.17	PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin CdS ile oluşturduğu miselin DLS sonucu.....	60
8.18	PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin CdS oluşturduğu TEM görüntüsü.....	61
8.19	PEG- <i>b</i> -PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü.....	62
8.20	PEG- <i>b</i> -PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin 375 ile 500 nm arasında değişen dalga boyundaki optik absorpsiyon spektrumu....	63

8.21 PEG- <i>b</i> -PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin enerji band aralığının belirlenmesi.....	64
---	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Misel karakterizasyonunda kullanılan teknikler	33

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
8.1 GTP ve ATRP ile sentezlenen POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA) triblok kopolimerin ve PEG- <i>b</i> -PMAA diblok kopolimerin bileşimleri, moleköl ağırlığı, sayı ortalamaları, moleküler ağırlık dağılımları, polimerizasyon derceleri ve yüzde bileşimleri.....	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
PD	Polimerizasyon derecesi
M_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M_w/M_n	Moleküler ağırlık dağılımı
k_p	Çoğalma hız sabiti
k_{deact}	Deaktivasyon hız sabiti
k_a	aktivasyon hız sabiti
k_{da}	deaktivasyon hız sabiti
PDI	Polidispersite indeks değeri
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
Bpy	Bipiridin
CuBr	Bakır bromür
DEDBA	dietil- <i>mezo</i> -2,5-dibromoadipat
EBİB	etilenbromürizobütirat
Me_6TREN	tris 2-(dimetilamino)etil amin
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietiltetraamin
OEGMA	Oligo(etilen glikol) mono-metil eter metakrilat
NMR	Nükleer magnetik rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
MTS	1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen
PEO	Poli(etilen oksit)
PEG	Poli(etilen glikol)
PtBMA	Poli(ter-butyl metakrilat)
THF	Tetrahidrofur
CdCl ₂	Kadmiyum klorür
CdS	Kadmiyum sülfür

1. GİRİŞ

Malzeme biliminde son yıllarda, metal nanopartiküllerinin dentrimerler, latex partikülleri, mikrojel veya diğer polimerler gibi polimerik matrislerde hareketsiz hale getirilmeleri elde edilmeleri nanoteknolojik sistemlerin gelişmesi bakımından oldukça önemlidir. Bu bakımdan yapılan çalışmalar da yoğun ilgi görmektedir. Metal nanopartiküllerinin mümkün olan diğer uygulamaları sensörler, elektronik ve katalitik sistemler ayrıca nanoreaktör olarak kullanılmaları sayılabilir (Lu, et al., 2006). Polimerik malzemelerin bu tür özelliklerinden dolayı yeni fonksiyonel yapıların oluşturulmasına fırsat sağlamaktadır.

Nanopartiküller çok farklı boyutlarda üretilebilirler, ancak inanılmaz küçüklükteki nesnelere kullanmak ve kontrol altına almak oldukça zordur. Üstelik nanopartiküller, kendilerini kolayca toplanabilir hale yetiren yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Ayrıca yüzeylerinde kolay oksitlenmesine ve kirlenmesine yol açan çok reaktif merkezlere sahiptirler. Bu nedenlerle özelliklerini bozmadan nanopartiküllerin stabilize edilmesi için bir destek ortamı gereklidir. Nanopartikülleri stabilize etmek için destek ortamı olarak (matris metaryali) polimerlerin kullanılması birçok yöntemden bir tanesidir. Polimerler kolay işlenebilir, elektriksel veya termal, yalıtkan ya da iletken olabilmelerinin yanında mekanik olarak sert, plastik veya elastik olabilirler. Üstelik zincirleri, nanopartikülleri miseller veya mikrofazlar içinde toplanabilmelerini mümkün kılan kimyasal olarak farklı bloklara sahiptir olabilir (Spatz, et al., 2000).

Polimerler ile nanopartiküllerin hazırlanması için birçok metot geliştirilmiştir. Genellikle bu metotlar *in situ* ve *ex situ* metotlar olarak sınıflandırılırlar (Lin, et al., 2005). *Ex situ* proseslerde, metal nanopartiküller önce kimyasal olarak sentezlenir ve yüzeyleri organik olarak pasif hale getirilir. Sonra pasiflenmiş nanopartiküller bir polimer çözeltisi veya sıvı monomerlerin içerisine dağıtılarak polimerleştirilebilirler. *In situ* metotlarda ise monomerler polimerleşmeden önce veya sonra ilave edilen metal

iyonları ile polimerleştirilir ve sonra polimer matrisinde bulunan metal iyonları kimyasal termal ve mor ötesi ışını ile metal nanopartiküllerine dönüştürülür. *In situ* metotlardan bir tanesi de nanopartikül sentezi için blok kopolimer misellerini ‘nanoreaktör’ olarak kullanılmasıdır (Vriezema, et al., 2005). Metal nanopartiküllerinin blok kopolimer misellerin sentezi için blok kopolimerin bir bloğunun çözgen içerisinde çözünmeyerek çekirdeği (core), diğer bir bloğunun ise çözünerek saçağı (corona) oluşturması gereklidir. Bu hidrofilik-hidrofobik yapıya sahip olan blok kopolimerlerin misel oluşumunu örnekler. Hidrofilik-hidrofilik grupların misel oluşumu ise suda tamamen çözülmüş blok kopolimerin çevresel etkilerle (pH, tuz, sıcaklık) bir bloğun hidrofobikleşmesi ile çekirdeğe yönelir, hidrofilik kısmın suya doğru yönelmesi ile misel oluşumu gerçekleşir. Aynı zamanda nanopartikülü oluşturulacak olan metalin tuzunun ya da bileşiğinin çekirdeği oluşturan blok ile etkileşmesi çözünen yani saçağı oluşturan blok ile etkileşmemesi gereklidir. Birçok metal nanopartikülü, metal sülfürler ve metal oksitler blok kopolimer miselleri kullanılarak sentezlenmiştir. **Bu tezin özgün olması, diğer yapılan çalışmalarda hidrofilik-hidrofobik yapılar kullanılırken, bu çalışmada kadmiyum sülfür (CdS) nanopartikülleri suda çözünebilen yani double hidrofilik diblok kopolimerin oluşturduğu misellerin içinde sentezlenecek olmasıdır.**

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 piroolidon) gibi] içerir (Munk, 1989). Sentetik ve suda çözünebilen polimerlerin sanayide yaygın uygulama alanları vardır (Lochhead, 1992). Kozmetik sanayisinde, saç sekilendiricilerde 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⁺, -NH₂, -NR₂, -NHR, -NR₃⁺X⁻, -PO₃⁻², -SO₃⁻², -(CH₂CH₂O)_n gibi polar ve/veya yüklü gruplara bağlıdır. Çözelti sıcaklığı arttırıldığında suda çözünebilir bir çok nötral polimer, sulu çözeltiden çöker. Sıcaklıkla değişkenlik gösteren çözünürlük, ısıtma sonucu polar grupların dehidratasyonundan kaynaklanır. Çökmenin meydana geldiği sıcaklığa “bulanıklaşma noktası” denir. Yine ortama ilave edilen elektrolitlerin etkisi ile de çözünürlükte değişimler gözlenebilmektedir. Bir diğer önemli faktör ise çözelti pH’ıdır. Kimi polimerler tüm pH değerlerinde çözünür nitelik gösterirken kimileri ise pH ile değişen çözünürlüğe sahiptir.

Suda çözünür polimerler, iyonik olmayan ya da sulu çözelti içerisinde anyonik ya da katyonik karakter gösteren iyonlaşabilen gruplara sahip polielektrolit özelliklere sahiptirler.

Son yıllarda, hidrofilik-hidrofilik ya da hidrofilik-hidrofobik suda çözünür diblok kopolimerlere akademik açıdan yoğun bir ilgi söz konusudur. Genellikle hidrofobik bileşen önemli ölçüde bir yüzey aktiflik gösterdiğinden, çoğu suda çözünür diblok kopolimer, etkili birer stabilizör, emülsiyon ve/ya dispersiyon yapıcı ajan olarak kullanılmaktadır (Baines, 1995).

Suda çözünebilir blok kopolimerlerin eldesi için çeşitli polimerizasyon teknikleri kullanılır. Fakat en çok tercih edilen polimerizasyon teknikleri bizim de çalışmamızda

kullandığımız Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)'dur.

2. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU

2.1 Giriş

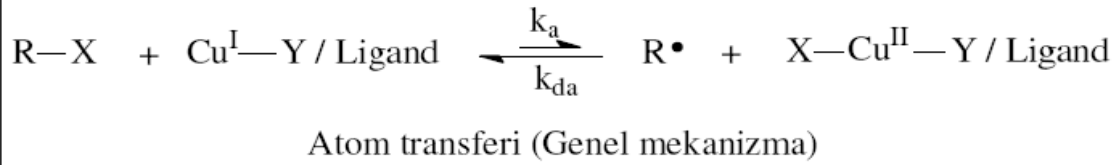
Bileşimi, yapısı ve fonksiyonel grupları belirlenmiş polimer sentezi polimer kimyasının en çok ilgilenilen alanıdır. Living polimerizasyonu ile ilgili akademik ve endüstriyel araştırmalar anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonuna odaklanmıştır ancak kontrollü radikal polimerizasyonundaki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

Son yıllarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) iyi tanımlanmış bir yapıya sahip makromoleküllerin sentezinin gerçekleştirilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik haline almıştır (Matyjaszewski and Davis, 2002).

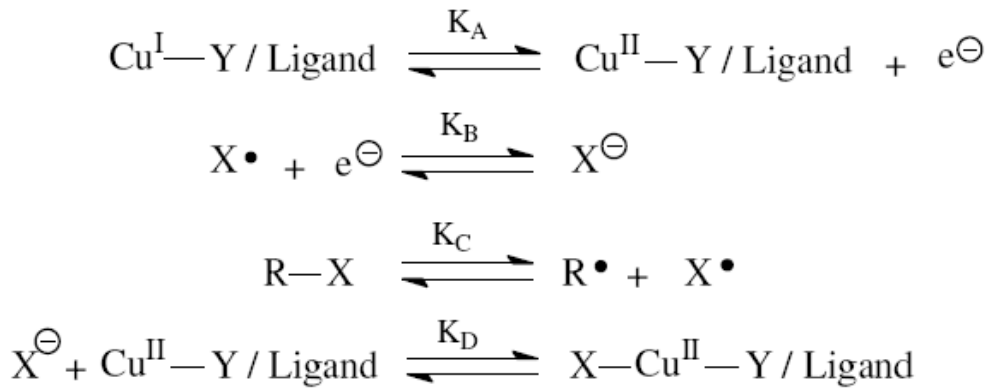
Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal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

Koordinasyon bileşimi denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrolü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller bakır (Cu) (Wang, J. -S. and Matyjaszewski, K., 1995), rutenyum (Ru) (Sawamoto, M. et. al., 1995), demir (Fe) (Matyjaszewski, K. et. al., 2000), nikel (Ni) (Teyssie, P. et. al., 1996), paladyum (Pd) (Dubois, P., 1997) ve rodyum (Rh) (Jerome, R. et. al., 1998)'dur. Bu metaller değişik ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP'de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal bakır (Cu)'dır. ATRP için kullanılabilecek metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır; kolaylıkla erişilebilen bir-elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede ilgisi olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin, hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır (Matyjaszewski, K., 1998). Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.

ATRP'deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör, aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenür için, ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçici metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 2.1'de ATRP'deki redoks reaksiyonu ayrıntılı olarak verilmektedir (Matyjaszewski, 1998).



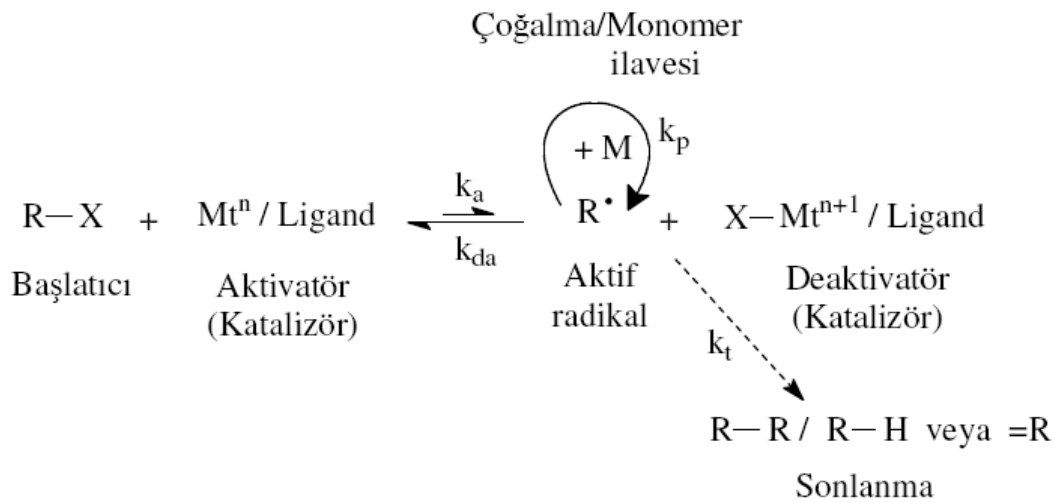
İlgili reaksiyonlar



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

Şekil 2.1 ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $\text{M}_t^{n+1}-\text{X}$ bağının heterolitik bölünmesi

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



Şekil 2.2 ATRP genel reaksiyon mekanizması

Şekil 2.2’de gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde, k_p çoğalma hız sabiti ile monomerlere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları (k_t) ATRP’de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar Cu^{II} halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski, 1998). Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. ATRP’de serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 5 kadarında sonlanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Buna göre elde edilen polimer zincirleri aktif halojen taşıdığı için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine

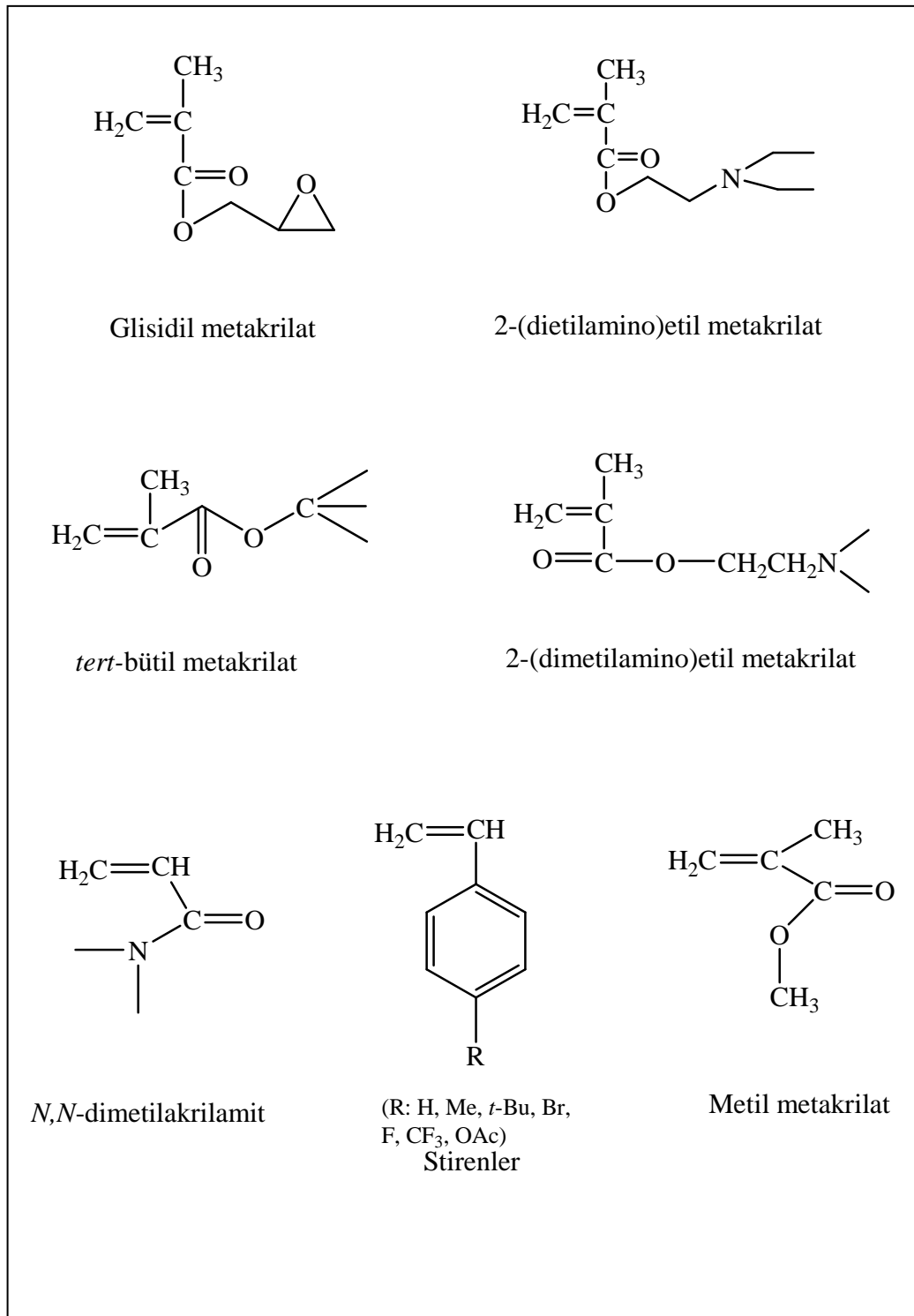
sahiptir. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan (living) polimerler denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlığı artar ve başlatıcı polimerizasyonun başında tükenip monomer katılması başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar olmaktadır (Matyjaszewski and Xia, 2001).

2.2 ATRP Monomerleri

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

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

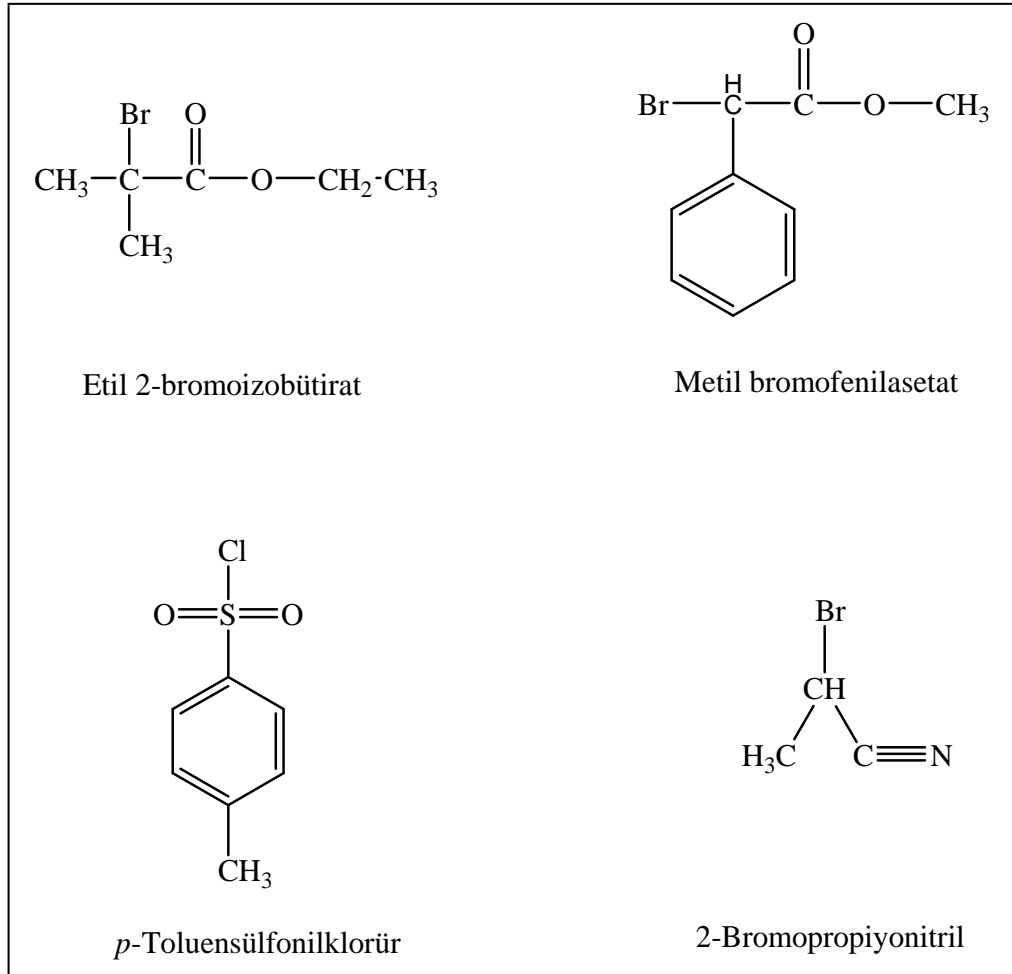
ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilen monomerlerden bazıları Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



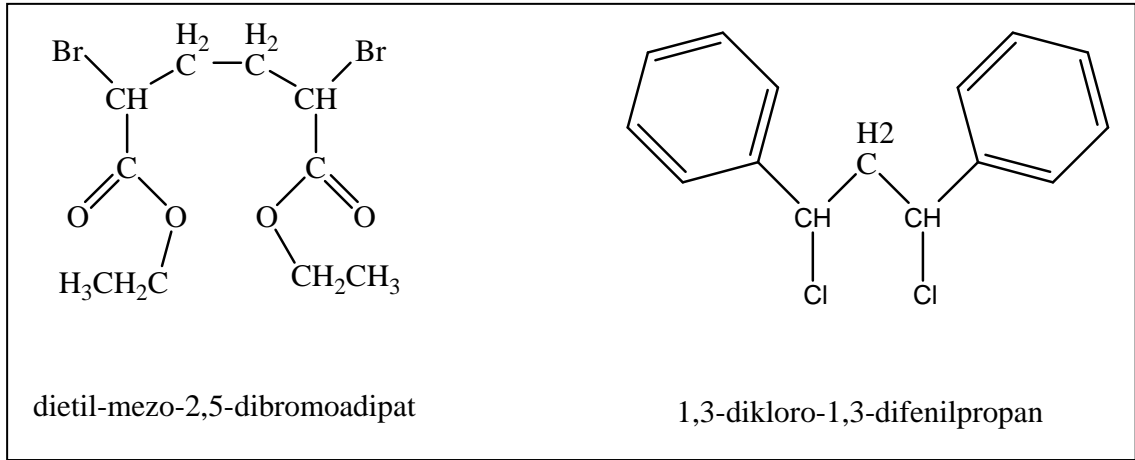
Şekil 2.3 ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

2.3 ATRP Başlatıcıları

ATRP’de başlatıcı, tipik olarak bir alkil halojenürdür (R-X). Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. Eğer başlama adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı ve heterojenlik değerleri elde edilir. Bir diğer önemli faktör ise, başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir (Wang, et al., 1998). Basit olan kural, alkil halojenürdeki –R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır (Wang, et al., 1995). Etil-2-bromo izobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar (Matyjaszewski, et al., 1998) için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril (Matyjaszewski, et al., 1999) için kullanılır. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar şekil 2.4’de verilmektedir. Alkil gruplarına bağlı halojenler ise genellikle brom ya da klordur. Ayrıca iyotlu başlatıcılarla akrilatlar (Kotani, et al., 1999) ve stirenin (Percec, et al., 1995) ATRP’si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu için homolitik ayrışmaya uğramaz ve bu nedenle ATRP’de kullanılmaz.



Şekil 2.4 ATRP’de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar



Şekil 2.5 ATRP’de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar

2.4 ATRP’de Kullanılan Katalizör (Metal/Ligant) Sistemleri

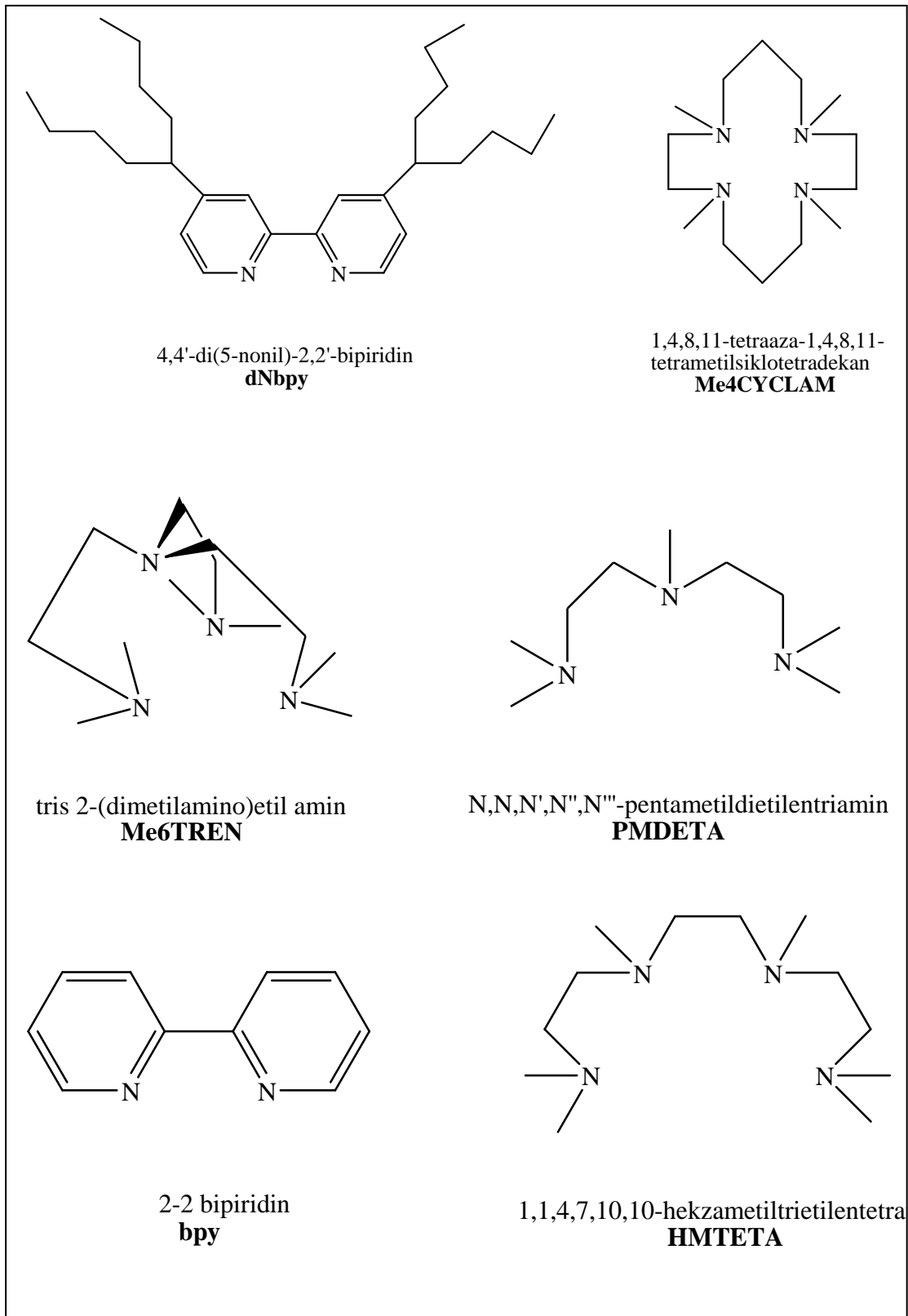
ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için, kilit noktayı katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için sahip olması gereken özellikler:

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

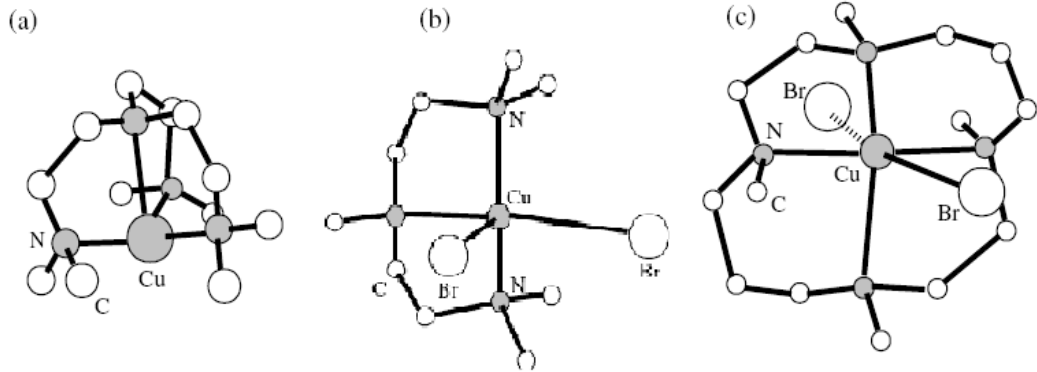
Organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağladığı, sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol ettiği ve elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkilediği için ligand kullanımı ve seçimi ATRP için çok önemlidir (Matyjaszewski and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

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bir ligand olan bipiridin (bpy) kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipiridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipiridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir (Şekil 2.6).

Günümüzde Cu esaslı ATRP halen en önemli kataliz sistemi olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Rh gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır. Cu merkezli kataliz sisteminde azot içeren ligantlar kullanılmaktadır (Şekil 2.7).



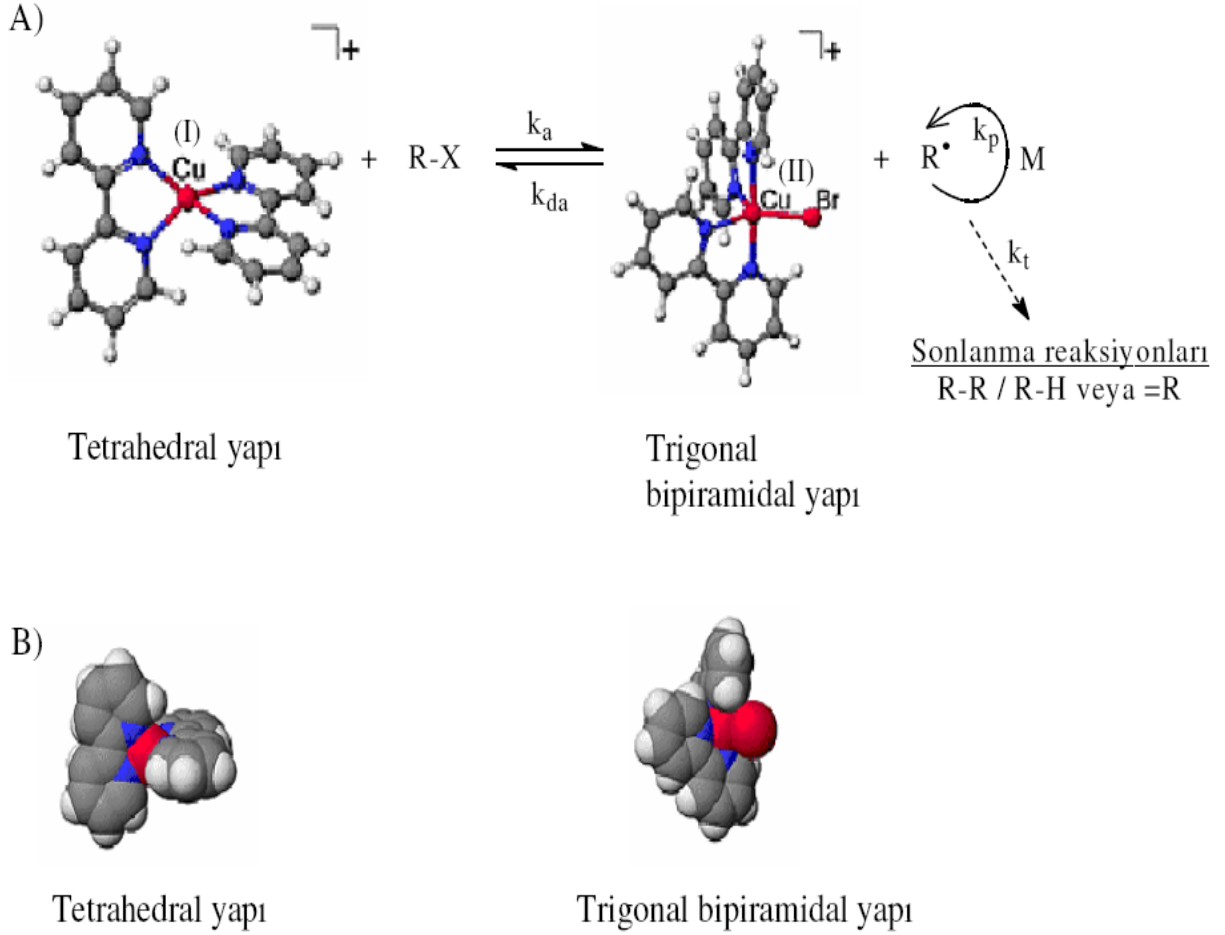
Şekil 2.6 Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar



Şekil 2.7 (a) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me}_6\text{TREN})]^+$ katyonu, (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PMDETA})\text{Br}_2]$ kompleksi ve (c) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Me}_4\text{CYCLAM})\text{Br}]^+[\text{Br}^-]$ kompleksi

2.4.1 Bakır-Bipiridin (Cu/bpy) kompleks sistemleri

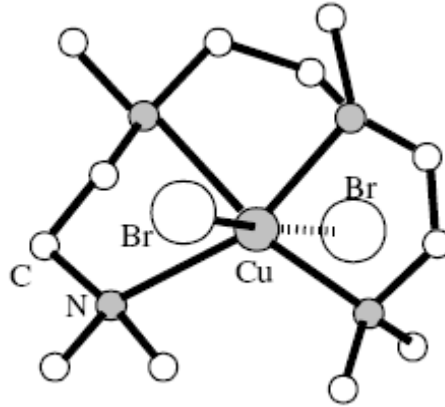
Cu^{I} ve Cu^{II} kompleksleri için Cu/bpy merkezli ATRP mekanizmasındaki muhtemel yapılar Matyjaszewski tarafından X-ışını absorpsiyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Bipiridin gibi iki azotlu bir ligand tarafından etrafı sarılan Cu^{I} , bakır halojenür:bpy oranının 1:2 olduğu bir karışımda tetrahedral yapıya sahip $[(\text{bpy})_2\text{Cu}]^+$ katyonunu oluşturur. Bu yapı $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{Cl}_2\text{Cu}]^-$, veya $[\text{BF}_4]^-$ gibi değişik karşı iyonlarla beraber bulunur (Pintauer, et. al.,2003). Aynı zamanda halojen atomlarının köprü rolü oynadığı ve her bir bakır merkezine bir bipiridin bağlanarak nötral bir dimerin olduğu halojen köprülü Cu^{I} yapıları da mevcuttur. ATRP denge reaksiyonunun bir parçası olan Cu^{II} yapısında ise bakır merkezdir ve iki bipiridin ligandı ile bir halojen atomu tarafından sarılarak bir trigonal bipiramidal katyon oluşturur. Bu yapı, karşı iyon olarak klor, brom ve iyot gibi çeşitli halojenler içermektedir. Şekil 2.8'de yukarıda bahsedilen yapılara bir örnek olarak, Cu/bpy sisteminin kullanıldığı ATRP reaksiyonu için genel mekanizma görülmektedir (Matyjaszewski, 2000).



Şekil 2.8 A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi

2.4.2 Cu/HMTETA kompleks sistemleri

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



Şekil 2.9 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HMTETA})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ kompleksi

2.5 ATRP'de Çözücü Etkisi

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

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

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

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

2.6 ATRP'de Reaksiyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi

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

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

2.7 Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite (M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1.20'dan daha düşüktür. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

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

[RX]₀ = Başlatıcının derişimi

[D] = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

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

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

2.8 ATRP'nin Avantajları ve Dezavantajları

Endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok kapsamlı monomer türlerini polimerize edebilen bu yöntem; ortamdaki eser miktardaki su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerizasyon yönteminde; sadece küçük molekülü monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki yada daha fazla monomerin tamamen kopolimerize olamaması gibi sınırlamalar varken ATRP'de yüzlerce farklı monomer polimerize edilebilir. ATRP'nin bir diğer avantajı ise; elde edilen polimerlerin hemen hemen özdeş boylara sahip olabilmeleridir.

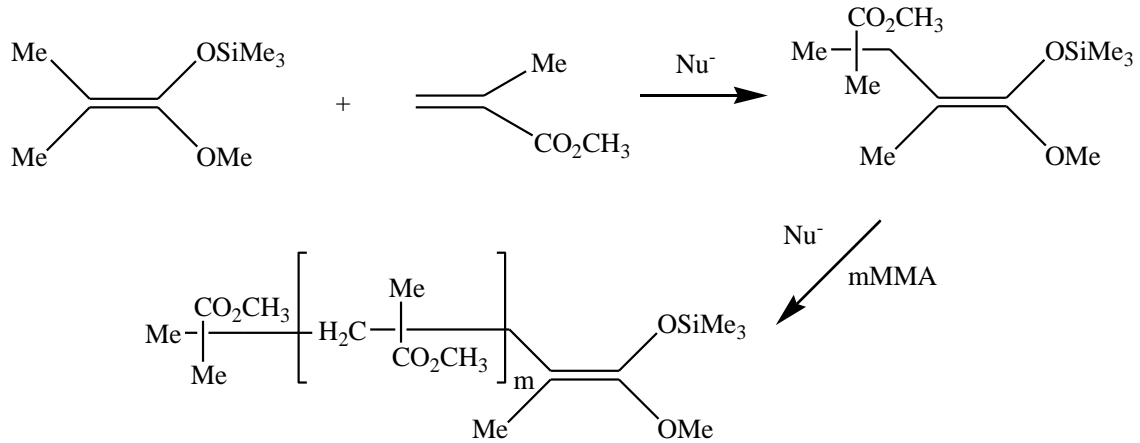
Atom transfer radikal polimerizasyonun dezavantajlarından biri, akrilamit ve asidik monomerlerle iyi sonuçlar verememesidir. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşirler ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılması gerekmektedir. Bir diğer dezavantaj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

3. GRUP TRANSFER POLİMERİZASYONU

3.1 Giriş

Grup transfer polimerizasyonu (GTP) normal ya da yüksek sıcaklıklarda akrilik monomerin (özellikle metakrilatların) living polimerizasyonuna olanak sağlayan bir polimerizasyon tekniğidir. 1980'lerin başında geliştirilmiş olan bu teknikte başlama basamağı, başlatıcı olarak kullanılan silil keten asetale, monomerin Michael katılmasıyla gerçekleşmektedir (Hertler, 1984). Polimer zinciri monomere eklenen başlatıcıya, tekrar Michael katılması yoluyla hızlı olarak daha çok monomerin eklenmesiyle oluşturulmaktadır (Şekil 3.1). GTP'nin sonlanması, living zincirin proton kaynağıyla veya nükleofilik katalizörün yer değiştirmesiyle sonlanma göstererek gerçekleşmektedir.

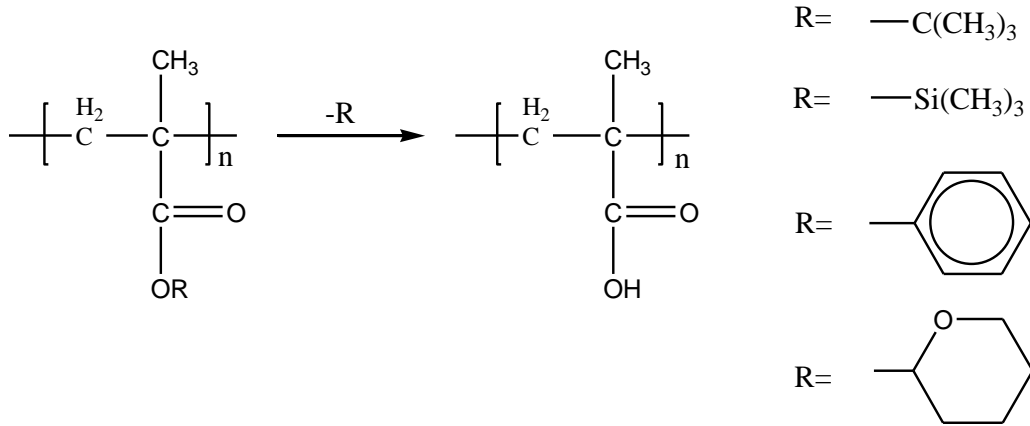
GTP ile oldukça yüksek mol ağırlıklı ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler (kontrollü olarak 100,000'e kadar) elde edilebilmektedir. Ayrıca GTP'nin living karakter göstermesinden yararlanarak, ardışık monomer katılmasıyla dar moleküler ağırlık dağılımlı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Yani monomer dönüşümü birkez tamamlandıktan sonra zincir sonundaki silil keten asetal grup aktif kaldığı için, ortamdaki diğer monomerin eklenmesi blok kopolimer oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya bağlı olarak da AB, ABC ve ABA blok kopolimerler elde edilebilmektedir. GTP'nin özellikle sıcaklığa karşı duyarsız olmasına karşın, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla istenmeyen yan reaksiyonlarda az da olsa artış gözlenmektedir. Bu tür polimerizasyonlar ekzotermik olduğunda reaksiyon başladığı anda sıcaklık da yükselmeye başlamaktadır.



Şekil 3.1 MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.

3.2 GTP Monomerleri

GTP özellikle akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonuna uygunluk göstermekle beraber ketonlar, laktonlar, akrilonitriller ve metakrilonitriller, N, N-dimetilakrilamitler ve doymamış poliesterlere de (örneğin: etilsorbat) uygulanabilmektedir (Webster, et al., 1983; Sogah, et al., 1987; Hertler, et al., 1988). Genelde kullanılan akrilat monomerleri: metil metakrilat, *n*-bütil metakrilat, 2-tetrahidropiranil metakrilat, glisidil metakrilat; dialkil(amino etil) metakrilatlar ise : 2-(dimetilamino)etil metakrilat, 2-(dietilamino)etil metakrilat, 2-(diizopropilamino)etil metakrilat monomerleridir (Mykytiuk, et al., 1992; Baines, 1995; Patrickios, et al., 1994; Webster, et al., 1983; Moller, et al., 1991). GTP ile asidik monomerler (örneğin metakrilik asit, MAA) direkt olarak polimerleştirilemez. Bu tür polimerler ancak koruyucu grup kullanılarak polimerleştirilirler ve elde edilen polimelerden bu koruyucu gruplar geri alınarak ilgili asidik polimer elde edilir. MAA için uygun koruma grupları: (a) tersiyer butil, (b) benzil ya da (c) 2-tetrahidropiranil'dir (şekil 3.2).

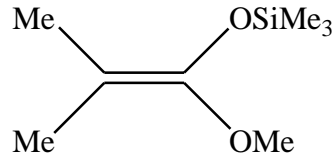


Şekil 3.2 GTP yöntemiyle PMAA'nın sentezi için kullanılan koruma grupları

Akrilatların polimerizasyonu, metakrilatların polimerizasyonundan çok hızlı olmasına karşın, sonuçta elde edilen polimerler daha geniş molekül ağırlık dağılımına sahip olmaktadır (Webster and Anderson, 1992). Bu problem, asidik karakterde olan ve çoğalma süreci boyunca polimerleşmeye son verilen α -protondan kaynaklanmaktadır. Bu tür olumsuzluk lewis asit katalizörü kullanımıyla giderilebilmektedir.

3.3 GTP Başlatıcıları

GTP için en yaygın olarak kullanılan başlatıcılar silil keten asetallerdir. Bu başlatıcılar Ainsworth ve arkadaşları tarafından önerilen prosedürün kullanımıyla kolayca sentezlenebilmektedir (Ainsworth, et al., 1972). En çok kullanılan ve piyasada mevcut olan başlatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi-1-propen (MTS) (Şekil 3.3) yapısal olarak GTP'nin çoğalma basamağındaki MMA'ya benzemektedir.

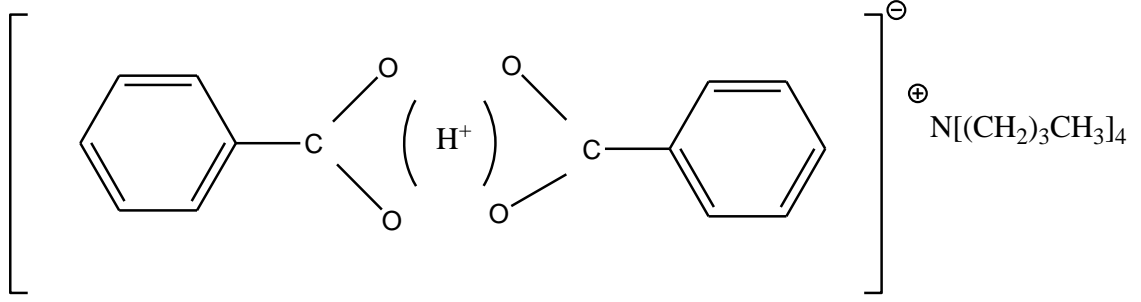


MTS

Şekil 3.3 GTP için yaygın baslatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS)

3.4 GTP Katalizörleri

Tipik GTP katalizörleri siyanidler, asitler, oksianyonlar, ve bioksiyanonlar içerenler olduğu için Du Pont çalışanları tarafından belirtilmiştir (Webster, et al., 1983; Sogah, et al., 1987; Bannerjee and Hogan-Esch, 1993; Dicker, et al., 1987, 1990). GTP de en iyi sonuçlar ilk kez tris(dimetilamino)sülfonyum biflorid (TASHF₂) ile elde edilmiştir. Bifloridler THF’de çözünmediğinden çözücü olarak asetonitril kullanımı metakrilatların GTP’inde karışıklığa yol açmaktadır. Buna alternatif olarak, içeriğinde tetrabutilamonyum bulunan ve potasyum gibi karşıt iyonlar olan katalizörler kullanılmaktadır. Diğer taraftan, Dicker tarafından geliştirilen oksianyonlar ve bioksiyanonlara bağlı olan GTP katalizörlerin yeni türleri, GTP de en yaygın çözücü olarak kullanılan THF içerisinde çözünmeleri nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Bioksiyanonlar, benzer monooksiyanonlardan daha az aktif olup daha monodispers polimerler vermektendirler. Tetra-*n*-butilamonyum bibenzoatın (TBABB) en iyi katalizör davranışına sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 3.4) (Webster and Sogah, 1987; Brittain, 1988).



TBABB

Şekil 3.4 Tetra-*n*-butilamonyum bibenzoat'ın moleküler yapısı

HgI₂, çinkoklorür, bromür, iyodür, dialkil aliminyum klorürler ve oksitler gibi Lewis asitleri, alternatif katalizör çeşitlerine örnek olarak verilmektedir. Bu katalizörler, dar moleküler ağırlıklı poliakrilatların sentezinde tercih edilmektedir. En iyi moleküler ağırlık kontrolü 20 °C sıcaklıkta ZnI₂ ile sağlanmakla beraber Al bazlı katalizörler de oldukça iyi çalışmaktadır (Hertler, et al., 1984; Dicker, 1988).

3.5 GTP Çözücüleri

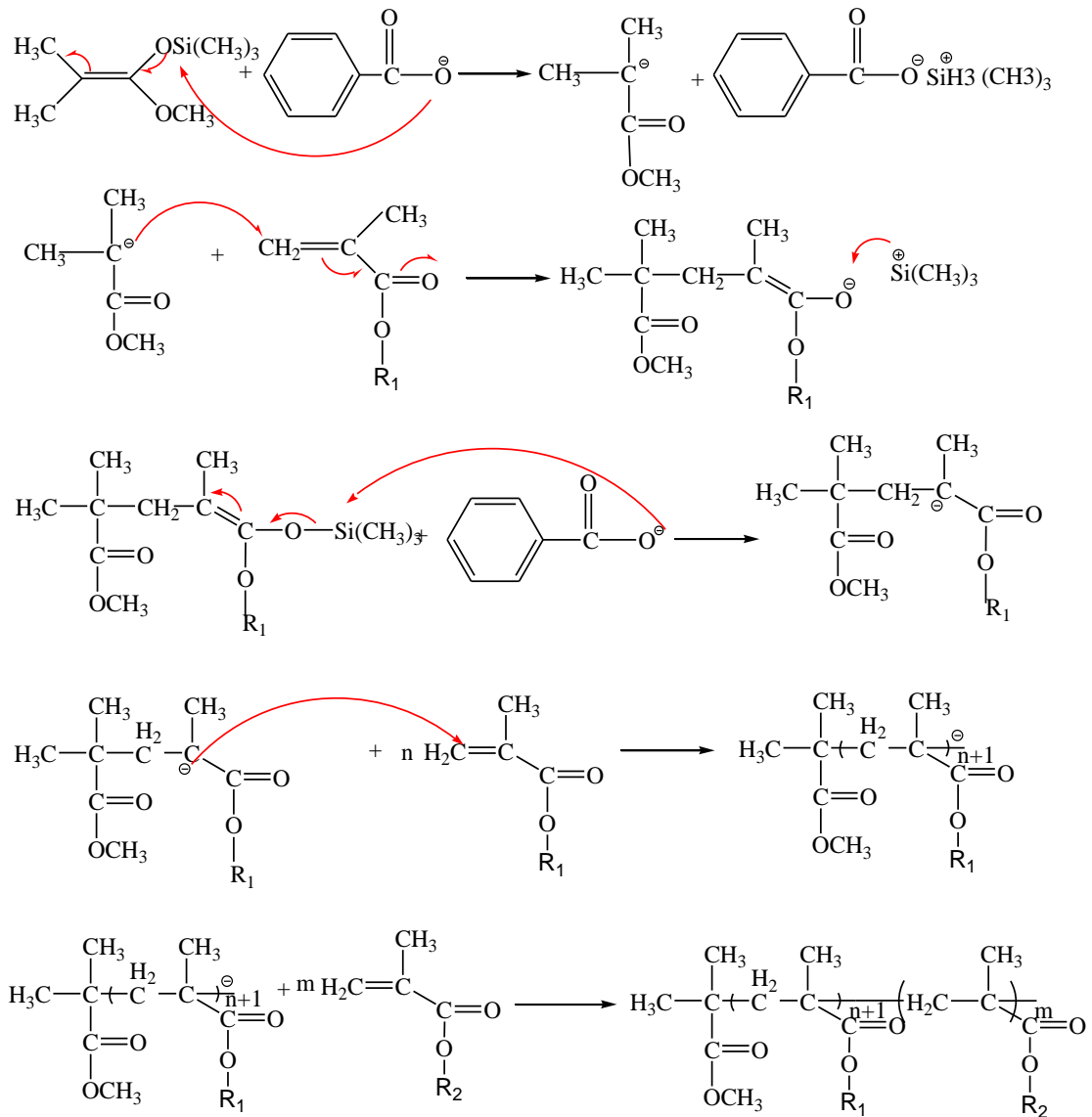
GTP'de kullanılan çözücüler, monomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüklerine bağlı olarak değişmektedir. Bunun yanında diğer pek çok çözücünün uygun olmasına karşın, THF en yaygın olarak kullanılan GTP çözücüsüdür. Nükleofilik katalizör olarak kullanılan tipik çözücülerse; toluen, THF, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, *n*-heptan ve propilen gibi çeşitli esterlerdir (Hertler, et al., 1988; Sogah, et al., 1984; Jenkins, et al., 1992).

GTP'de aktif zincir sonları reaktivlik göstermektedir ve dışarıdan gelen kirliliklere karşı oldukça duyarlı davranmaktadır. Bundan dolayı silil keten asetal başlatıcılar hidrolitik olarak güvenli olmakla beraber protik kaynağa da duyarlılık

göstermektedirler. pirotik ve elektron verici çözücüler GTP için uygunluk göstermediğinden, alkoller ve çoğunlukla da ketonlar, ester ve nitriller kullanılmamaktadır (Sitz, et al., 1988). Genel olarak GTP; nemsiz, kuru, protik kaynaklardan ve diğer elektrofilik ajanlardan uzak, inert şartlar altında uygulanmaktadır.

3.6 GTP Mekanizması

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.



Şekil 3.5 A-b-B tipi diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması

Triblok kopolimer eldesi için ise iki türlü polimerleşmeden söz edebiliriz; monofonksiyonel ve bifonksiyonel polimerizasyon. Monofonksiyonel polimerizasyonda başlatıcı ve monomer polimerleşmeye başladıktan sonra polimerizasyon tek koldan ilerler. Monomerin tek kolundan bağ oluşumu söz konusu değildir. Bifonksiyonel polimerizasyonda ise başlatıcı ve monomer polimerleşmeye başladıktan sonra polimerleşme iki taraflı uzar ve her taraftan bağ oluşumu söz konusudur. Genelde ABA triblok polimerleri bifonksiyonel yolla, ABC triblok polimerler monofonksiyonel metotla oluşur.

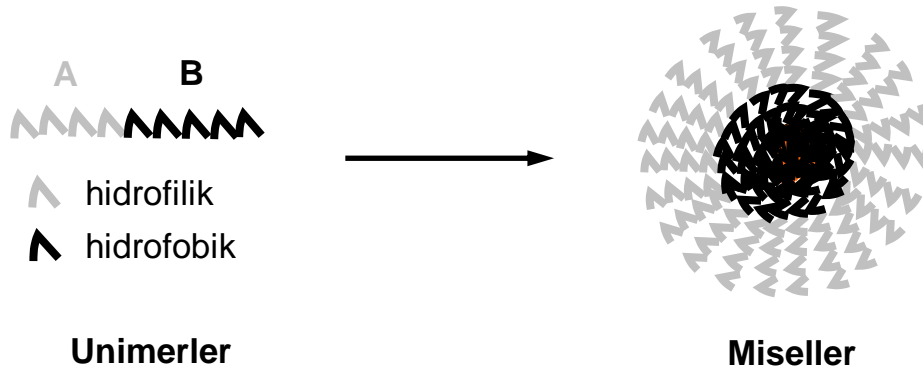
3.7 GTP’de Sonlanma

GTP, living polimerizasyonun temel karakteristiklerini (nispeten düşük molekül ağırlık dağılımı, monomer/başlatıcı stokiyometrisinden molekül ağırlık kontrolü ve blok kopolimer sentezine olanak sağlaması gibi) sergilemektedir. Diğer taraftan GTP, polimerin molekül ağırlığının yaklaşık olarak 100000 g/mol’e kadar sınırlayan “backbiting” ve izomerleşme gibi doğal sonlanma reaksiyonları içerir (Sogah, et al., 1987).

4. BLOK KOPOLİMER MİSELLERİ

Hidrofobik ve hidrofilik kısımlardan oluşan blok kopolimerin sulu ortamda bir araya gelerek polimerik miseller halinde toplandığı bilinmektedir (Merrett, 1954; Molau, 1970). Mezoskopik boyut aralığına sahip bu miseller, oldukça dar ebat dağılımına sahiptir ve benzersiz dar ebat dağılımlı *core-shell* yapıları da karakterizedir (Hoes, et al., 1985; Tsukada, 1984).

Blok kopolimer miselleri, düşük molekül ağırlıklı surfaktantlar ile oluşan misellerin çoğu özellikleri ile benzer olan topluluklardır. Bunlar seçici çözüde çözüldüğünde blok kopolimerlerin kendi kendine düzenlenme (*self-assembly*) eğiliminin bir sonucu olarak ortaya çıkan küresel yapılardır (Şekil 4.1). Seçici çözücü, bloklardan biri için iyi bir çözücü iken diğeri için az çözücü olup, çözünür blok koronayı (dış kabuk); çözünmez blok ise misel çekirdeğini oluşturur (Loh, 2002). Hidrofilik-hidrofobik grupların misel oluşumu ise suda tamamen çözülmüş blok kopolimerin çözelti şartlarına bağlı olarak bir bloğun hidrofobikleşmesi ile çekirdeğe yönelir, hidrofilik kısmın suya doğru yönelmesi ile misel oluşumu gerçekleşir.



Şekil 4.1 AB tipi diblok kopolimer ile misel oluşumu

Miseller genellikle dar ebat dağılımlı küresel olmakla birlikte, bazı koşullar altında şeklinde ve ebat dağılımında değişiklikler olabilir. Miseller, çözünür blokla çevrili çözünmez blok çekirdeğinden oluşmasına rağmen, çözünür bloğun zincir konformasyonu önemlidir ve A-B ve A-B-A kopolimerler arasında B-A-B (B çözünmez blok) yapıları arasında belirgin farklılıklar vardır. Gerçekte B-A-B kopolimerleri çiçek misel oluşturma eğilimindedir ya da miseller köprülenmeye yol açar (micellar bridging) (Preuschen, et al., 1999; Berret, et al., 2003).

Blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinde miselleşme, verilen bir sıcaklıkta kritik misel konsantrasyonundan (CMC) (çözeltide misel oluşumunun başladığı konsantrasyon) daha yüksek konsantrasyonlarda ya da verilen bir konsantrasyonda, kritik misel sıcaklığın daha yüksek sıcaklıklarda (CMT) (misel oluşumunun başladığı kopolimer çözeltisi sıcaklığı) başlayabilir. CMC ve CMT nin her ikisinde blok kopolimer çözelti davranışlarını karakterize eden temel parametrelerdir. Miselleşme, zaten düşük molar kütleli surfaktantlarla iyi açıklanmış bir olaydır, fakat amfilik kopolimerler, oldukça düşük kritik misel konsantrasyonu, daha geniş ve sağlam topluluklar ve istenilen herhangi bir organik ya da sulu çözeltide miselleşme gibi potansiyel avantajları yönünden tercih edilmektedir. Bununla birlikte amfilik blok kopolimerler gerçekte düşük molar ağırlıklı surfaktantlara göre çok daha kompleksdir (Hussain, 2004).

İlk miselleşme çalışmaları, susuz ortamda hidrofobik blok kopolimerler üzerindedir. Living polimerizasyon tekniklerinin gelişmesi ile iyi tanımlanmış hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerlerin hazırlanması mümkün hale gelmiş ve ilgi sulu ortamda misel oluşumuna kaymıştır. Bu şekilde, suda misel oluşturabilen blok kopolimerler iki gruba ayrılabilir: hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler ve hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler.

Hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerler, sulu çözeltide moleküler olarak çözünebilirler ve daha sonra, bloklarının birinin çözünürlüğünün seçici olarak

azalmasıyla miselleşme başlayabilir. Örneğin; PDMA-*b*-PMEMA (PMEMA: poli(2-(N-morfolino etilmetakrilat)) diblok kopolimerleri oda sıcaklığında moleküler olarak suda çözünürler, daha sonra bu moleküler halden, çözelti sıcaklığının artırılması (pH 7-8 arasında) veya tuz ilavesi ile PMEMA bloğunun dehidrate olması sağlanarak miselleşme gerçekleştirilir (Bütün, et al., 1997 a, 2001 a). Yine hem PDPA-*b*-PDEA blok kopolimerleri hem de PDMA-*b*-PDPA blok kopolimerleri, düşük pH'larda tersiyer amin gruplarının protonlaması ile moleküler olarak çözünürken çözelti pH'nın artırılması ile PDEA veya PDPA bloğunun deprotonlanması sonucu dehidrate olurlar miselleşme gerçekleşir (Bütün, et al., 2001 a). Ayrıca çalışmamızın amacında olduğu gibi hidrofilik-hidrofilik blok kopolimerlerin miselleşmesi metal yardımıyla da gerçekleşir. Örneğin PHEGMA-*b*-PDEA diblok kopolimeri düşük pH da tersiyer amin gruplarının protonlanması sonucu polimer moleküler olarak çözünmektedir. Ortama negatif yüklü bir metal tuzu anyonu ilave edildiğinde negatif yüklü metal ile polimerin pozitif yüklü grupları ile etkileşmesi ile misel oluşumu gerçekleşir (Vamvakaki, et al., 2009).

PEO-*b*-PBO ve PDMA-*b*-PMMA gibi hidrofilik-hidrofobik blok kopolimerler, bloklardan birinin (PBO ve PMMA) kalıcı hidrofobik doğasından dolayı sulu ortamda misel oluştururlar (Baines, et al., 1996 b; 1996 c; Luo, et al., 1993; Sun, et al., 1991). Ancak bu gibi blok kopolimerler ile monodispers misel eldesi için genellikle su katılmadan önce blok kopolimerler seçici olmayan bir koçözücüde moleküler olarak çözünürler (Tuzar, et al., 1991).

Blok kopolimerlerin misellar sistemlerinin karakterizasyonu için fiziksel metodlar, Tuzar (Tuzar, 1996), Munk (Munk, 1996), Chu and Zhou (Chu and Zhou, 1996), ve Webber (Webber, 1996), tarafında geniş ölçüde yayınlanmıştır. Bu yayınlar son zamanlarda small-angle scattering (Mortensen, 2000) ve floresans (Zana, 2000) çalışmaları üzerine yoğunluk kazanmıştır. Chu ve Zhou tarafından listelenen karakterizasyon teknikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir (Riess, 2003).

Çizelge 4.1 Misel karakterizasyonunda kullanılan teknikler

Teknikler	Misel Karakterizasyonu
TEM	Şekil, büyüklük
SANS, SAXS	Moleküler ağırlık, miselin jirasyon yarıçapı (R_g)
DLS	Miselin hidrodinamik yarıçapı (R_h)
Ultrasantrifüj	Miselin yoğunluğu, Z ort. moleküler ağırlık, misel/unimer ağırlık ortalaması
Fluoresans teknikleri	Zincir dinamikleri, CMC, miselin hibridizasyonu
NMR	Zincir dinamikleri
Viskozimetri	R_h , intrinsik viskosite
Durdurulan akış teknikleri	Misel oluşumunun ve dağılmasının kinetiği

5. YARI İLETKENLER

Yarı iletkenler bugünkü teknolojik devrimde büyük rolü olan malzemelerdir. Elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki büyük ilerlemeler, yarıiletkenlerin daha iyi anlaşılmasıyla mümkün olmuştur. Yarı iletkenler üzerinde 1920'li yıllardan beri çalışılmakta olunmasına rağmen, aslında Shockley, Bardeen ve Brattain tarafından 1940'larda transistorlerin icadıyla tam anlamıyla hayata girmişlerdir (Omar, 1975). Transistorlerden sonra diyot, fotovoltaik güneş pili, dedektör ve güneş pillerinin temelini yarı iletkenler oluşturduğu için katıhal fiziğinde en çok çalışılan malzemeler olmuşlardır. Bu cihazlar elektronik devre elemanı olarak tek başlarına veya entegre devrelerin bir parçası olarak kullanılabilir (Kittel, 1996). Yarı iletkenlerde serbest elektronların bulunduğu iletim bandı ile bağlı elektronların bulunduğu valans bandı arasındaki enerji farkı bize o yarıiletkenin bant aralığını verir. Yarı iletkenlerde, yük taşınması elektronlarla ve hollerle gerçekleşir (Streatman, 1980).

Yarı iletkenler iletkenlik bakımından iletkenlerle yalıtkanlar arasında yer alırlar. Sıcaklık yarıiletkenler için önemli bir faktördür. Yarı iletkenler, 0 K mutlak sıcaklıkta yalıtkan gibi davranırlar. Bu durumda iletim bandı tamamen boş olup, dolu valans bandından yasak enerji aralığı kadar ayrılmıştır. 0 K mutlak sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda elektriği iletir duruma gelirler ve yarıiletken özelliği kazanırlar (Singh, 2003). Sıcaklığa ek olarak, ışık ve manyetik etki altında bırakıldıklarında veya üzerlerine gerilim uygulandığında da bir miktar valans elektronu serbest hale geçer ve yine yarıiletkenlik özelliği kazanırlar.

Yarı iletken materyallerin içine bazı katkı maddeleri yerleştirilerek iletkenlikleri kontrol edilebilir. Yarı iletkenlerde bu katkılama prosesi, negatif taşıyıcı iletkenlik (n-tipi) ve pozitif taşıyıcı iletkenlik (p-tipi) olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Katkı maddeleriyle iletkenlikleri arttırılan yarı iletkenler, elektronik endüstrisinde büyük önem taşımaktadır.

Yarı iletkenler, kristal yapıya sahiplerdir. Yani atomları periyodik bir düzende sıralanmış yapılardan oluşur. Yarı iletkenler tabiiatta basit eleman halinde buldukları gibi laboratuarda bileşik eleman halinde de elde edilebilir. Doğada en iyi bilinen yarı iletken malzemeler IV. Grup elementleri olan Ge ve Si'dur. Bunlar elementer yarı iletken olup elektronik cihazlarda sıklıkla uygulama alanı bulmaktadırlar. Yarı iletkenlerin diğer önemli bir sınıfını III-V ve II-VI bileşikleri oluşturur. III-V grubu bileşiklerine örnek olarak GaP, InAs, GaAs ve InSb verilebilir. III-V grubu yarı iletkenleri genellikle direk bant aralığına sahiplerdir. II-VI grubu bileşiklerine örnek olarak da CdS, CdZnS, ZnS ve CdSSe örnek olarak verilebilir. Bu bileşikler hem kübik, hem de hekzagonal yapıda kristallenirler (Omar, 1975).

II-VI grubu bileşiklerinden olan CdS yarıiletken malzemesi üretmek için birçok yöntem vardır. Bunlardan biri polimerik yapının içinde CdS malzemesini hazırlamaktır. Yapılan çalışmalarda uzun süreli stabilizasyon sorunları ortaya çıkmıştır. Bu nedenle bu çalışmamızda stabilizasyon problemini gidermek için yeni tip stabilizör kullanarak CdS yarı iletken malzemesinin üretimi hedeflenmiştir.

6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polimerler tarafından stabilize edilen yarı iletken kadmiyum sülfür üretimi giderek artmaktadır. Kadmiyum sülfürün çekirdekte olduğu ve üretimde ortama eklenmesiyle oluşturulan, in-situ olarak adlandırılan yöntem kullanılan yöntemlerin en yaygınıdır. Stabilizör olarak kullanılan polimerler çeşitlilik göstermekle beraber genelde pH'a duyarlı davranış sergilemektedir.

Youshi ve çalışma arkadaşları (2008), kadmiyum sülfür nanokristallerinin polietilen glikol tarafından sıcaklığa bağlı olarak stabilize edilme çalışmalarını incelemişlerdir. Kadmiyum sülfür kristallerini çeşitli yöntemlerle karakterize etmişler ve sonuçları polivinil alkol stabilizasyonu ile karşılaştırmışlardır.

Weijun (2008), kadmiyum sülfür stabilizasyonunda polistiren kullanımı üzerine bir çalışmayı 2008 yılında yayınlamıştır. Bu çalışmada mikro emülsiyon yöntemiyle elde edilen polistiren hareketli kadmiyum sülfür yarı iletken kristallerini çekirdeğinde hapsederek stabilize etmiştir. Bu işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirmiş ve 50 nm büyüklüğünde nano partikül katkılı polimerler elde etmiştir.

Yakın bir zamanda, Mondal ve arkadaşları (2008), poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]/CdS sentezini ve karakterizasyonunu başarıyla gerçekleştirmişlerdir. Bu kompleksin oluşması için basit enerji diagramlarına ulaşılmıştır. Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene]/CdS kompleksini üretmek için de polivinil alkolün matriksini indium ile kaplamışlardır.

Hanying ve çalışma arkadaşları, ATRP metoduyla sentezlediği poli(etilen glikol)-*b*-polistiren-*b*-poli[2-(dimetilamino) etil metakrilat]] triblok kopolimeri kullanarak in-situ yöntemiyle kadmiyum sülfür miselleşmesini gözlemlemişlerdir. DMA'nın kadmiyum ile etkileştiğini ortaya sürmüşlerdir.

Kuznetsova ve çalışma arkadaşları (2011), poliretilen, polipropilen ve politetrafloroetilen polimer çözeltilerine 210 °C'de kadmiyum asetat ve tiyoüre ekleyerek CdS nanopartikülleri elde etmişlerdir. TEM, DLS ve XRD analizleri yapmışlardır. Oluşturdukları CdS nanopartikülleri 1,5-10 nm arasındadır.

Eliot ve çalışma arkadaşları (2001), çalışmalarının ilk aşamasında CdS nanopartiküllerini stabilize etmek amacıyla polistiren-*b*-poli[2-vinil piridin] polimeri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri polimere kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum asetat koyarak miselleşme sağlamışlardır. Sülfür ajanı olarak H₂S gazı kullanılmış ve sonuç olarak 4,2-4,5 nm çapında CdS nano kristalleri elde edilmiştir.

Eliot ve çalışma arkadaşları (2002), çalışmalarının ikinci aşamasında CdS nanopartiküllerini coronada hazırlamak için iki yöntem kullanmışlardır. Birinci yöntemde ilk aşamada polistiren-*b*-poli[2-vinilpiridin] polimeri sentezlemişlerdir. Sentezledikleri polimere kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum asetat koyarak miselleşme sağlamışlardır. Sülfür ajanı olarak H₂S gazı kullanmışlardır. Yaptıkları işlemlerle miselin çekirdeğine gömdükleri CdS nanopartiküllerini coronaya çekmek için çözelti düşük pH değerine sahip suya aktarılmıştır ve böylece çekirdekdeki CdS nanokristalleri coronaya geçmiştir. İkinci yöntemde ise polistiren-*b*-poli[2-vinilpiridin] polimerine kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum asetat koymuşlardır ve düşük pH değerindeki suya aktarmışlardır. Sülfür kaynağı olarakta Na₂S kullanmışlardır. Sonuç olarak birinci yöntemle elde edilen nanopartiküllerin boyutları 3,7 nm ve ikinci yöntemle elde edilen nanopartiküllerin boyutları ise 4,4 nm olarak elde etmişlerdir.

Mariusz ve çalışma arkadaşları (2011), poli(isopiren)-*b*-poli(etilen oksit) diblok kopolimeri anyonik polimerizasyon ile elde etmişlerdir. Polimerik ortama kadmiyum kaynağı olarak kadmiyum asetat ilave ederek miselleşme gerçekleştirmişlerdir. Sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid kullanmışlardır. Oluşturdukları miselik yapının yarıçapı 26 nm dir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Deneysel Kısım

7.1.1 GTP (Grup Transfer Polimerizasyonu)

Mol ağırlığı ve komonomer konsantrasyonu çok iyi kontrol edilmiş dar moleküler ağırlık dağılımlı farklı bileşimlerdeki poli[oligo(metilenoksit)metakrilat]-*b*-poli[(dimetilamino)etil metakrilat]-*st*-(tetrahidropiraniil metakrilat)] (POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA)) triblok kopolimerinin sentezi GTP metodu kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm reaksiyonlar inert atmosferde (kuru azot gazı altında) gerçekleştirilmiştir. Tüm cam eşyalar ve transfer iğneleri 140 °C sıcaklıklı fırında gece boyu fırınlanarak kurutulmuştur. Tüm cam eşyalar bu sıcak fırından alınarak direkt olarak 1×10^{-4} - 1×10^{-5} Torr'luk yüksek vakum altında bek alevi tutularak nemden arındırılmış ve oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Azot gazı kullanımdan önce iki adet P₂O₅ kolonlarından geçirilerek kurutulmuştur. Tüm monomerler, bazik alumina kolonundan geçirilerek içerdikleri hidrokinon metil eter inhibitörü ortamdaki uzaklaştırılmıştır.

7.1.1.1 Kimyasal maddeler

Çözücü: Tetrahidrofuran (THF, RdH) içine önce sodyum teli çekilerek 3 gün süre ile bekletilmiştir. Takip eden diğer 3 günlük bir sürede ise potasyum varlığında reflux edilmiştir. Yedinci gün destilat kuru azot altında toplanarak, içinde molecular sieves (nem tutucu, 4 Å) bulunan bir saklama kabına (kuru azot altında) transferi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında saklanan bu stok THF, reaksiyon kabına kanula yardımı ile kuru azot atmosferi altında aktarılarak polimer sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

Monomerler: Oligo(metilenoksit)metakrilat (OEGMA), tetrahidropiraniil metakrilat (THPMA), dimetilaminoetil metakrilat (DMA). Tüm monomerler kullanımdan hemen önce taze olarak kuru azot ortamında yüksek vakum altında damıtılarak, ölçekli schlenklerde toplanmış ve gereken miktar reaksiyon ortamına kanula ile aktarılmıştır.

Başlatıcı: 1-metoksi-1-trimetilksiloksi-2-metil-1-propen (MTS, Aldrich) kuru azot atmosferi ortamında yüksek vakum altında damıtılarak ölçekli schlenklerde, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.

Katalizör: Tetra-*n*-butil amonyum bibenzoat (TBABB), Dicker ve arkadaşlarınca önerilen sentez metodu kullanılarak tarafımızdan sentezlenmiştir (Dicker, et al., 1990). Kuru azot altında ve oda sıcaklığında tutulmuştur.

7.1.2 ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu)

Mol ağırlığı ve komonomer konsantrasyonu GTP'den daha az kontrol edilebilen dar moleküler ağırlık dağılımlı farklı bileşimlerdeki PEG-*b*-PtBMA diblok kopolimerinin sentezi ATRP metodu kullanılarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Tüm reaksiyonlar inert atmosferde (azot gazı altında) gerçekleştirilmiştir. tBMA monomeri alümina kolonundan ve PEG ise THF çözücüsü ile silikajel kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır. Kullanılan tüm cam malzemelerin temizliğine dikkat edilmiştir.

7.1.2.1. Maddeler

Çözücü: Toluen (Sigma-Aldrich, 99,9%) reaksiyon kabına kanula yardımı ile azot atmosferi altında aktararak polimer sentezinde çözücü olarak kullanılmıştır.

Monomerler: *t*-bütil metakrilat (*t*BMA, Aldrich, 98%) kullanımdan hemen önce alümina kolonundan geçirilmiş, taze olarak hazırlanmış ve azot altında kanula yardımıyla reaksiyon ortamına eklenmiştir.

Başlatıcı: Daha önce tarafımızdan sentezlenen ve aynı anda monomer olarak kullanılan polietilen glikol bromür (PEGBr) başlatıcı olarak kullanılmıştır.

Katalizör ve ligant: Bakır bromür (CuBr, Aldrich, 99,9%) ve ethyl 2-bromoiso bütirat (EBIB, Aldrich, 98%), 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietiltetraamin (HMTETA, Aldrich) bunlar reaksiyon kabına ilk aşamada eklenmiş ve tam çözünme sağlanana kadar karıştırılmıştır.

7.2 Karakterizasyon Yöntemi

7.2.1 Gel Permeation kromatografisi (THF eluent)

Tüm polimerlerin molekül ağırlıkları (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n), 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 kütlesine 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 edilmistir. THF akış hızı, 1 mL/dak olarak seçilmiştir.

7.2.2 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Tüm blok kopolimerlerin bileşimleri (mol oranları) ve gerçek polimerizasyon dereceleri Bruker AC-P 300 MHz cihazı ile $CDCl_3$ çözücüsü kullanılarak incelendi. Komonomer oranları her komonomerin spesifik piklerinin integralleri karşılaştırılarak

yapılmıştır. GTP bazlı sentezlerde 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.

7.2.3 Dinamik ışık saçılması (DLS)

Su ortamında blok kopolimerlerin unimer ve misel hidrodinamik çapları ve polidispersite indeks değerleri (PDI), $\lambda_0=632.8$ nm'de çalışan 22 mV Helyum-Neon lazeri ve ALV/LSE-5003 Multiple Tau Digital korrelatör donanımlı bir Malvern ALV-CGS-3 spektrometre cihazı ile ölçülmüştür. Bütün ölçümler, 90° sabit açıda alınmıştır. Tüm ölçümler, 20 °C'de, %0,1-1,0 arası diblok kopolimer çözelti konsantrasyonlarında sulu fazda yapılmıştır. Aynı şartlarda misellerin ebatlarının ve ebat dağılımlarının belirlenmesinde DLS ölçümlerinden yararlanılmıştır.

7.2.4 TEM çalışması

Blok polimerler misellerinin ve bunların kadmiyum sülfür taşımalarının gözlenmesi için mikrografiklerinin alınmasında JEM 1220 TEM cihazı kullanılmıştır.

7.3 Polimer Sentezi

7.3.1 POEGMA -*b*-P(DMA-*st*-MAA) kopolimer sentezi

Grup transfer polimerizasyonu kullanılarak, POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) triblok kopolimerleri sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir. Önce sıcak fırından alınan 250 ml'lik üç boyunlu bir balon vakum hattına yerleştirilmiş ve bek alevi ile ısıtılarak yüksek vakumda vakumlanmıştır. Ortama kuru azot verilerek azot çıkışı eşliğinde spatula ile katı TBABB katalizörü (100 mg) balona alınarak tekrar vakumlanarak ortama kuru N₂ verilmiştir. Kanula yardımı ile sırasıyla 150 ml THF ve MTS (amaçlanan mol ağırlığına ve kullanılan monomer miktarına bağlı olarak değişen miktarda) üç-boyunlu balona aktarılmıştır. Yaklaşık 15 dakika süre ile çözelti karıştırılarak başlatıcının aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonra ilk blok eldesi için birinci monomer, OEGMA ortama ilave edilmiştir. Bu esnada balonun yüzeyine tutturulan bir kontak thermocouple ile reaksiyon ortamının sıcaklık değişimi izlenmiştir. Ekzotermik olan polimerleşme ile ortam sıcaklığının yükseldiği tespit edilmiştir. Daha sonra reaksiyon karışımının sıcaklığının oda sıcaklığına kadar düşmesi beklenmiştir (40-50 dakika kadar). Ardından ortamdaki GPC ve proton NMR analizleri için 1,0 ml numune alınarak ikinci ve üçüncü monomerler aynı anda eklenmiştir. Bunlar (DMA ve THPMA), aynen birinci monomer ilavesinde olduğu gibi azot atmosferi altında reaksiyon ortamına bir kanula vasıtası ile ilave edilmiştir. İkinci bir ekzoterm gözlenmiştir. Yaklaşık 1 saat sonra ortama 1-2 ml MeOH ilave edilerek polimerleşme sonlandırılmıştır. İkinci bir 1,0 ml örnek alınarak GPC ve NMR analizleri yapılmıştır. Son aşama olarak polimer çözeltisinden rotary evaporatör yardımı ile THF uzaklaştırılmıştır. Elde edilen blok kopolimer 24 saat süre ile oda sıcaklığında vakum hattında kurutulmuştur. Ortamda bulunan homopolimer kalıntıları ise POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) kopolimerin çöktürülmesi ile uzaklaştırılmıştır. Polimerizasyonlarda % 98 verim elde edilmiştir.

THPMA monomerleri GTP ile doğrudan polimerleştirilemeyen metakrilik asit (MAA) için birer koruyucu monomer görevi görmektedir. THPMA blokunun MAA

grubuna dönüştürmek için elde ettiğimiz polimer üzerine dikloro metan (110 mL) ve trifloro asetik asit (10.8mL) eklenerek 72 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Buradan elde edilen çözeltinin 40 °C çözücüsü uçurulmuştur. Metanolde çözülen polimerik kısım hegzanda tekrar çöktürülerek homopolimer ve istenmeyen maddelerden arındırılmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında düşük basınçta 1 gece bekletilerek kurutulmuştur. Sonuç olarak POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) kopolimeri elde edilmiştir.

7.3.2 PEG-*b*-PMAA diblok kopolimer sentezi

Atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılarak poli(etilenglikol)-*b*-poli[(tersiyerbütül) metakrilat] (PEG-*b*-P*t*BMA) diblok kopolimeri şu şekilde sentezlenmiştir. Öncelikle ana reaksiyon balonunda toluen (10 mL)'de CuBr (0.133 g) ve HMTETA (0.25 mL) çözülmüştür. Bu çözelti azotlanarak inert ortam haline getirilmiştir. Ayrı bir balonun içerisinde toluen (10 mL) de PEGBr (2 g) çözülmüştür ve aynı şekilde ortam N₂ ile inertleştirilmiştir. Diğer bir tarafta ise *t*BMA (9.14 mL) inert ortama çekilmiştir. Bu üç balondaki çözeltiler kanula yardımıyla ana reaksiyon bolanuna toplanmış bu sırada sıcaklık 60 °C ye getirilmiştir. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırılmıştır. Buradan elde edilen ürün önce silikajel kolonunda bakır kalıntılarında ayrılmış ve daha sonrada evaporatör yardımıyla çözücüsünden uzaklaştırılmıştır. Yaklaşık %80 verim sağlanmıştır.

Poli(etilenglikol)-*b*-poli(metakrilik asit) (PEG-*b*-PMAA) diblok kopolimer sentezi için elde ettiğimiz polimer üzerine dikloro metan (110 mL) ve trifloro asetik asit (10.8mL) eklenerek 72 saat boyunca karışmaya bırakılmıştır. Buradan elde edilen çözeltinin 40 °C çözücüsü uçurulmuştur. Metanolde çözülen polimerik kısım hegzan'da tekrar çöktürülerek homopolimer ve istenmeyen maddelerden arındırılmıştır. Elde edilen ürün oda sıcaklığında düşük basınçta 1 gece bekletilerek kurutulmuştur. Sonuç olarak PEG-*b*-PMAA dibloğu sentezlenmiştir.

7.4 Kopolimer Çözeltilerinden CdS Nanokristallerin Elde Edilmesi

7.4.1 Triblok kopolimer çözeltisinin CdCl₂ ile miselleşmesi

POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) polimerinden 0,1 g alınarak 10 ml su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözülerek %1'lik polimer çözeltisi hazırlanmıştır. CdCl₂'den 0,1 g alınarak 10 ml. su içinde çözülerek %1'lik CdCl₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi 0,2 M'lık NaOH ile pH'ı 11'e ayarlanmıştır. Polimer çözeltisi pH=11'de oda sıcaklığında karıştırırken, hazırladığımız CdCl₂ çözeltisinden damla damla ilave edilmiş ve böylelikle polimerin uygun uçlarına Cd⁺² bağlanması ile miselleşme gerçekleşmiştir. Bu aşamada her damla ilavesiyle DLS cihazından çap ve polidispersite değerleriyle miselleşme izlenmiştir.

7.4.1.1 CdS nanokristallerinin oluşumu

CdCl₂ ile miselleşmenin doyum noktasındaki kadmiyum miktarı kadar (1,4 mg) sülfür kaynağı olan tiyoasetamid (1,4 mg) katılmıştır. Böylelikle polimerin uygun uçlarında bulunan Cd⁺² sülfür kaynağındaki S⁻² etkileşmesi sonucunda CdS nanokristalleri oluşmuştur. Çözeltinin rengi misel renginden (blue shine) turuncu renge dönmüştür. Çökme gözlemlenmemiştir. Çökme gözlemlenmemesi CdS nanokristallerinin stabilizasyonun tamamen sağlandığını göstermiştir. Bu yapı XRD ve TEM ile aydınlatılmıştır.

7.4.2 Diblok kopolimer çözeltisinin CdCl₂ ile miselleşmesi

PEG-*b*-PMAA polimerinden 0,1 g alınarak 10 ml su içinde çözülerek %1'lik polimer çözeltisi hazırlanmıştır. CdCl₂'den 0,1 g alınarak 10 ml su içinde çözülerek %1'lik CdCl₂ çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi 0,2 M'lık NaOH ile pH'ı 11 ayarlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi pH=11 de oda sıcaklığında

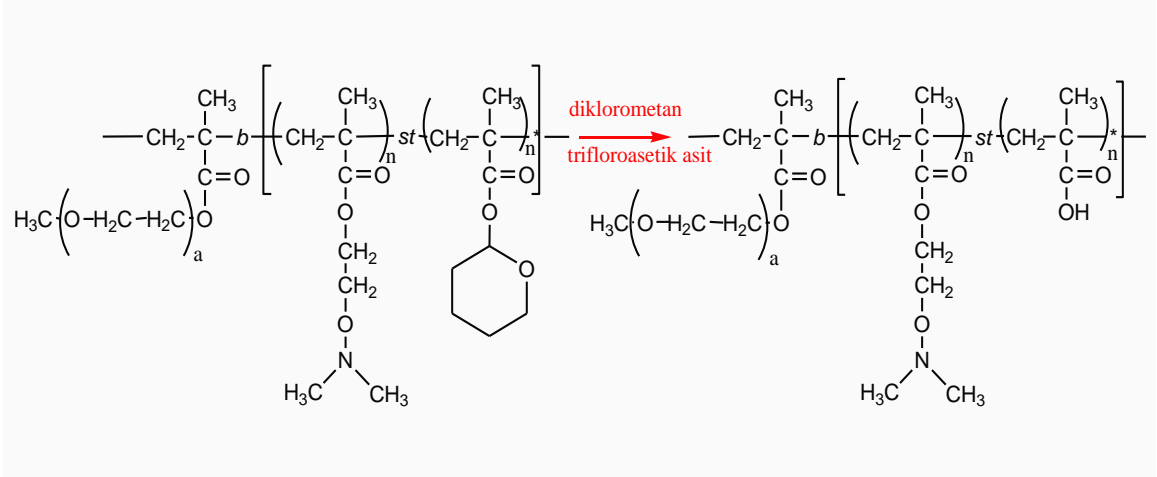
karıştırken, hazırladığımız %1'lik CdCl_2 çözeltisinden damla damla ilave edilerek polimerin uygun ucuna Cd^{+2} bağlanması ile miselleşme gerçekleşmiştir. Çözeltinin rengi misel rengine (blue shine) dönmüştür.

7.4.2.1 CdS nanokristallerinin oluşumu

Miselleşmenin doyum noktasındaki kadmiyum miktarı kadar sülfür kaynağı olan tiyoasetamid katılmıştır. Çözeltinin rengi misel renginden (blue shine) sarı renge dönmüştür. Çökme gözlemlenmemiştir. Bu ise stabilizasyonun tamamen sağlandığını göstermiştir. Bu yapı XRD ve TEM görüntüleri ile aydınlatılmıştır.

8. SONUÇ VE TARTIŞMA

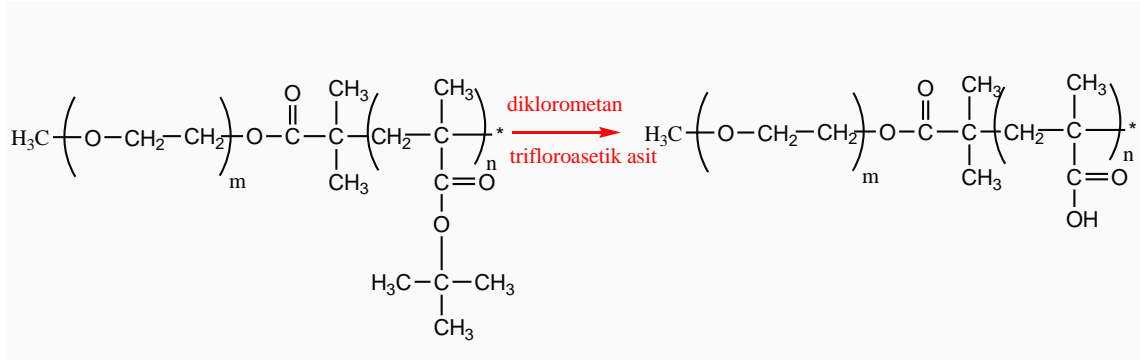
Bu çalışmamızda yarı iletken CdS nanokristallerin eldesi için ilk aşamada ATRP ve GTP yöntemiyle suda çözünebilen asidik polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Miselleşme için kullanacağımız POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) ve PEG-*b*-PMAA asidik polimerler direkt olarak ATRP ve GTP polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenemediği için ilk aşamada POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) ve PEG-*b*-P*t*BMA polimerleri uygun polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenmiştir. Burada THPMA ve *t*BMA monomerleri GTP ve ATRP ile doğrudan polimerleştirilemeyen metakrilik asit (MAA) için birer koruyucu monomer görevi görmektedir. Triblok kopolimerdeki THPMA bloğu ve diblok kopolimerdeki *t*BMA bloğu asit hidrolizi ile çok iyi deprotection işlemiyle MAA bloğuna dönüştürülmüştür.



Şekil 8.1 Asidik hidroliz ile POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-THPMA) tribloğun POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) tribloğa dönüşüm tepkimesi

POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok ve PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerleri GTP ve ATRP ile yüksek verimle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kopolimerlerin

molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) ve molekül ağırlık dağılımları (M_w/M_n) GPC ile belirlenmiş ve Tablo 8.1’de özetlenmiştir. PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin GPC kromotogramı Şekil 8.2’de verilmiştir. Diblok ve triblok kopolimerler tipik molekül ağırlık dağılımı olan 1,20 değerinden daha düşük değerlere sahiptir ($M_w/M_n < 1,15$).

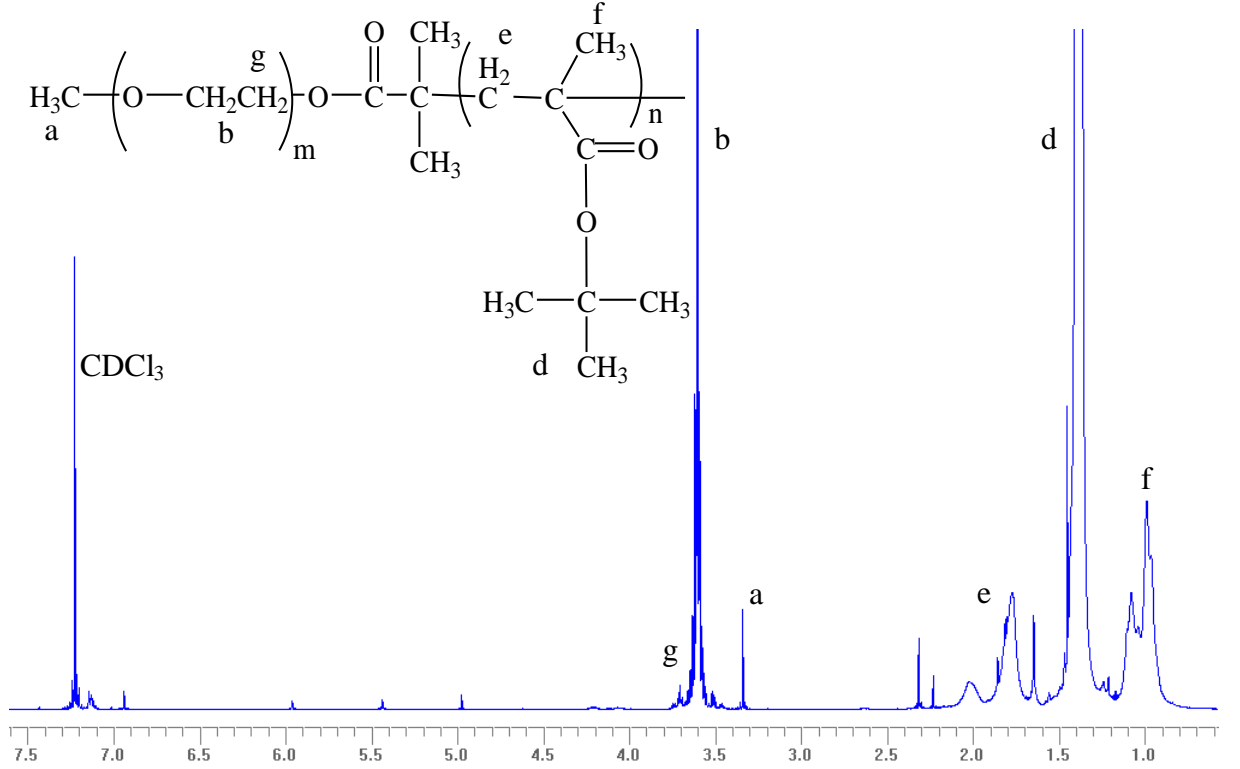


Şekil 8.2 Asidik hidroliz ile PEG-*b*-P*t*BMA dibloğun PEG-*b*-PMAA dibloğa dönüşüm tepkimesi

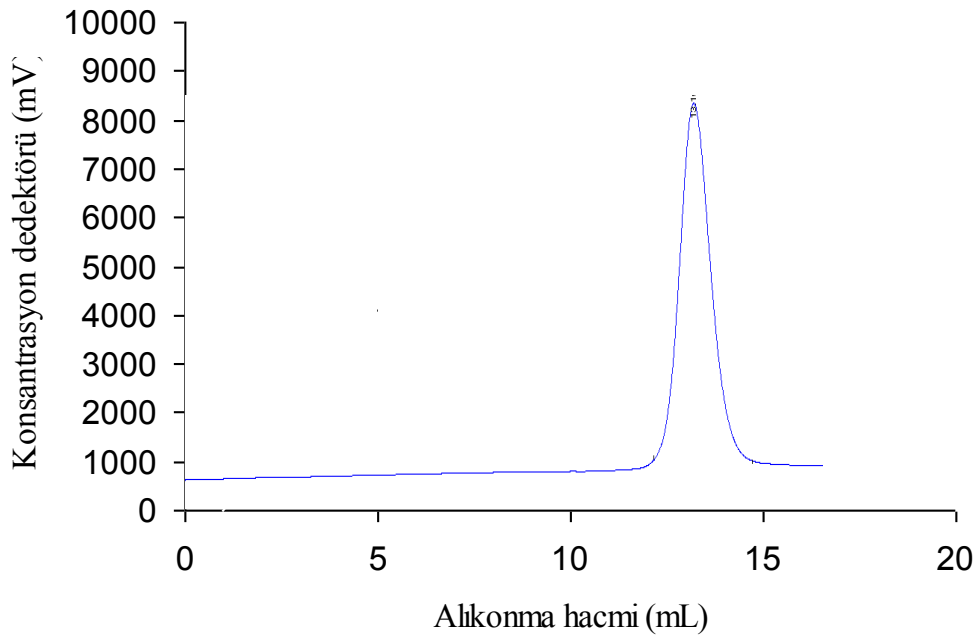
Tablo 8.1 GTP ve ATRP ile sentezlenen POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimerin ve PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin bileşimleri, molekül ağırlığı, sayı ortalamaları, moleküler ağırlık dağılımları, polimerizasyon derceleri ve yüzde bileşimleri

Polimer	M_n (g/mol, teorik)	M_n (g/mol)	M_w/M_n	Komonomer bileşimi (mol%)
POEGMA- <i>b</i> -P(DMA- <i>st</i> -MAA)	14000	16100	1,13	50-25-25
PEG- <i>b</i> -PMAA	13376	13000	1,10	20-80

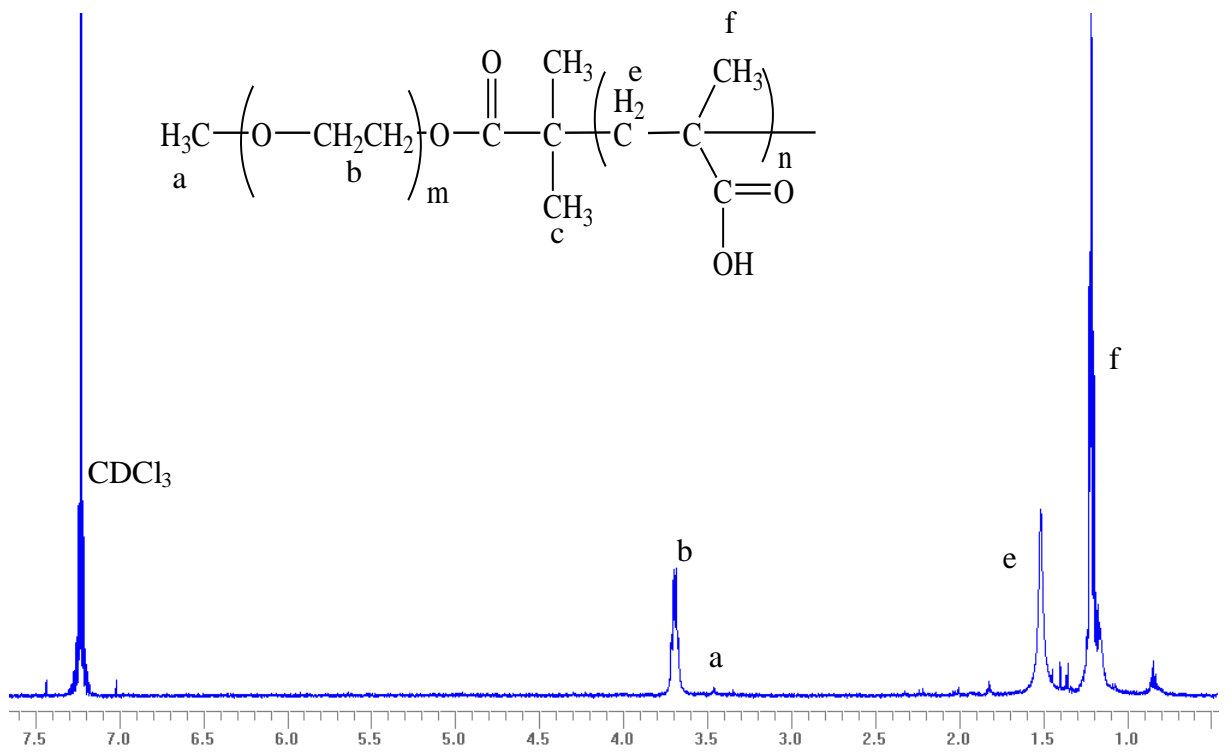
Genellikle proton NMR spektroskopisi ile belirlenen deneysel DP ve teorik DP arasında iyi uyum gözlenmiştir. Komonomer oranlarının belirlenmesi, proton NMR spektrumlarında yer alan her bir monomerin kendine özgü piklerinin integrallerinin karşılaştırılmasıyla yapılmıştır. Proton NMR analizi ile deprotection işleminin gerçekleştiği ispatlanmıştır. PEG-*b*-PtBMA ve PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerlerin proton NMR spektroskopisi verilmiştir (Şekil 8.3 ve Şekil 8.5).



Şekil 8.3 PEG-*b*-PtBMA diblok kopolimerin nmr spektrumu(CDCl₃)



Şekil 8.4 PEG-*b*-PtBMA diblok kopolimeri GPC kromatogramı (M_n :13000, PD:1,10)

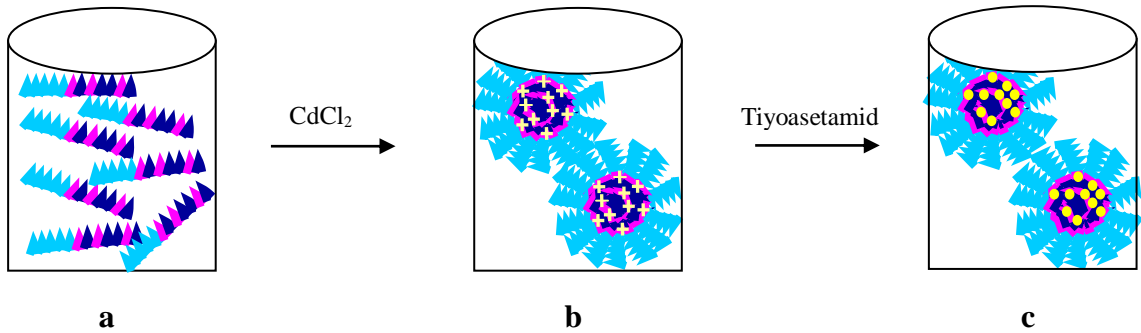


Şekil 8.5 PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin proton nmr spektrumu

8.1 Kopolimer Çözeltilerinin CdCl₂ ile Miselleşmesi ve CdS Nanokristallerin Oluşması

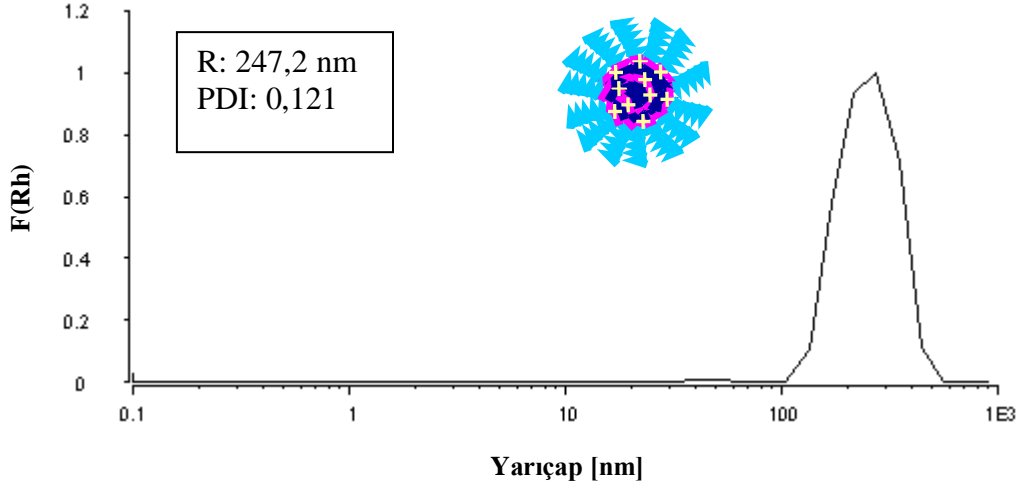
8.1.1 CdS nanokristallerin oluşması ve yapısal özellikleri

POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) polimeri suda moleküler halinde çözülmüştür. Çözelti pH'ı 11 getirilerek bazik ortamda MAA bloklarında bulunan –COOH grubunun proton kaybetmesi sonucunda –COO⁻ dönüşmesi sağlanmıştır. Böylelikle blok kopolimerde bulunan MAA blokları negatif yükle yüklenmiş MAA⁻ bloklarına dönüştürülmüştür. Ortamda halen unimer halinde bulunan blok kopolimer çözeltisine CdCl₂ çözeltisinden ilave edildiğinde blok kopolimerdeki MAA⁻ blokları ile CdCl₂ çözeltisindeki Cd⁺² iyonları elektrostatik çekim kuvvetiyle etkileşmesi sonucunda kompleks MAA blokları hidrofobik nitelik kazanmaktadır. OEGMA hidrofilik niteliğini korumaktadır. Fakat DMA bloğu hidrofobik nitelik kazanmaktadır. Yani POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimeri bazik ortamda triple-hidrofilik davranış, CdCl₂ varlığında ise hidrofilik-hidrofobik davranış sergilemektedir. Hidrofilik kısımların yani OEGMA bloklarının suya doğru yönelmesi ve hidrofobik kısımlar çekirdek kısmına yönelmesi sonucunda misel yapı oluşturulmuştur (bakınız Şekil 8.6). Çözeltinin rengi misel rengine (blue shine) dönmesi ve aynı zamanda DLS cihazı ile yapılan çap ve polidispersite analiz sonuçlarında misel oluşumunu mükemmel bir şekilde desteklemektedir (Şekil 8.7).

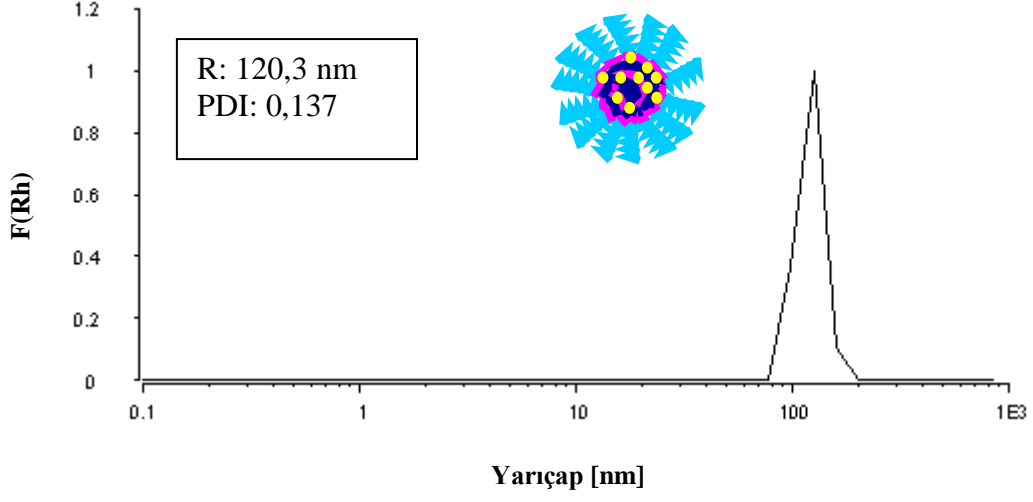


Şekil 8.6 a) pH 11.0'de POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimerin moleküler halde çözülmüştür; b) CdCl₂ çözeltisiyle elde edilen PDMA-*st*-MAA çekirdekli misel; c) CdS nanokristalleri POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimeri ile stabilize edilmiştir (OEGMA: ▲▲▲▲ DMA: ▲▲ MAA: ▲▲)

Bazık ortamda CdS nanokristalleri oluşturmak amacıyla misel çözeltisine çözeltideki Cd^{+2} ile aynı miktarda sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid ilave edilmiştir. Tiyoasetamid ilave edilmesi ile Cd^{+2} ve S^{-2} iyonlarının etkileşmesi sonucunda miselik yapının içersinde CdS nanokristalleri oluşturulmuştur (bakınız Şekil 8.6). Çözeltinin rengi misel renginden (blue shine) sarı renge dönmesi ve aynı zamanda DLS cihazı ile yapılan analize göre mükemmel miselik yapının bozulmadığını çap ve polidispersite değerleri desteklemektedir (Şekil 8.7, Şekil 8.8).

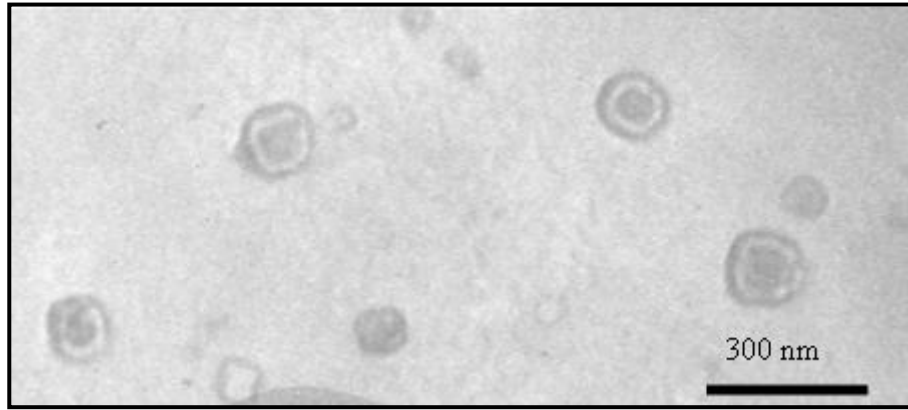


Şekil 8.7 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimerin Cd^{+2} ile oluşturduğu Cd^{+2} -MAA⁻ kompleks çekirdekli miselin DLS sonucu



Şekil 8.8 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimer içinde CdS nonoyapının DLS sonucu

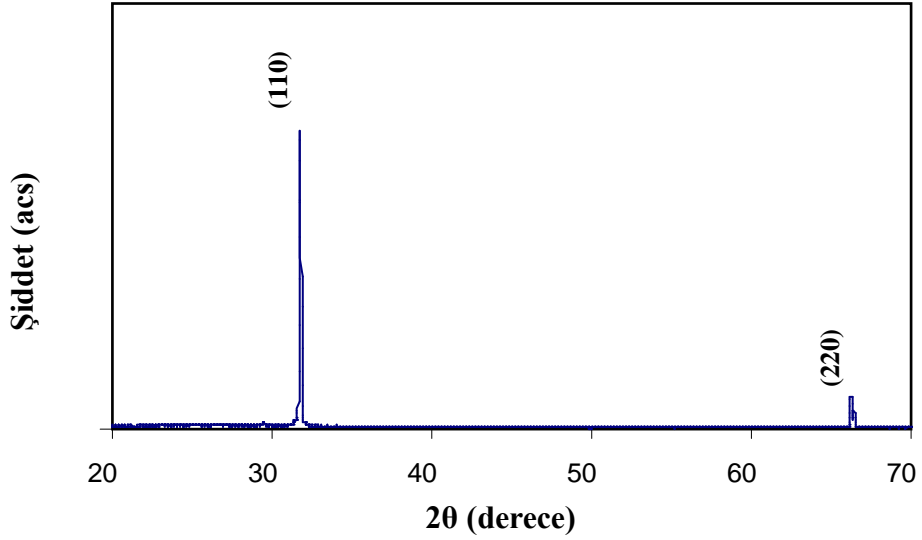
Oluşturulan CdS nanokristal çözeltisinin %10 oranında seyreltilerek TEM analizi yapılmıştır (Şekil 8.9). TEM analizi ile elde ettiğimiz çap değerleri DLS analizi elde ettiğimiz verileri desteklemektedir.



Şekil 8.9 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) triblok kopolimer stabilizasyonu ile elde edilmiş CdS nano yapının oluşturduğu TEM görüntüsü

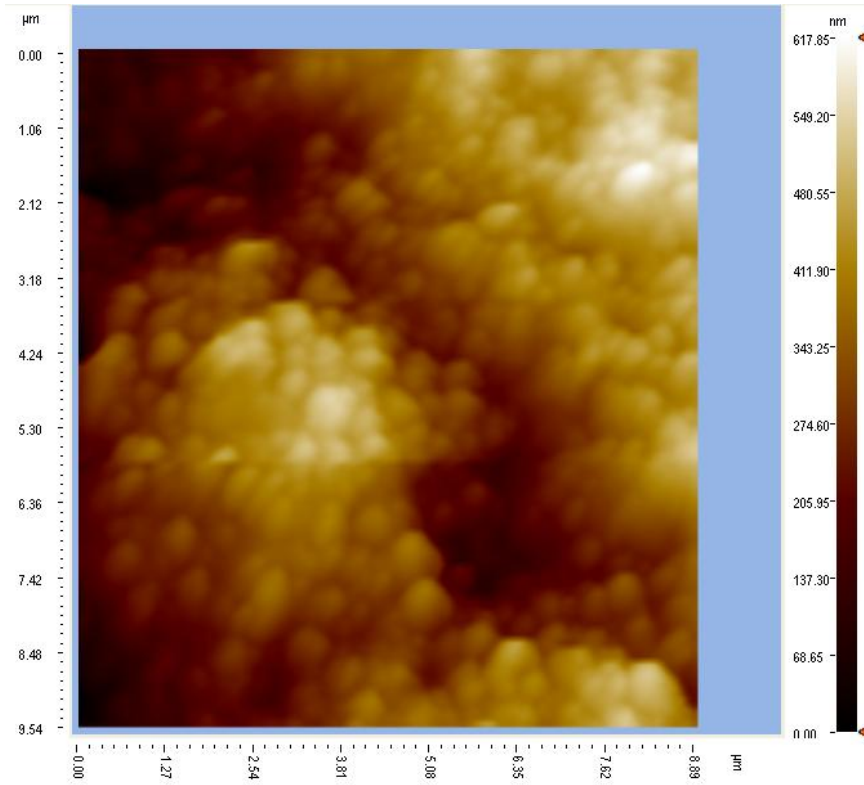
Ayrıca yapılan çalışmamızda elde edilen yapıyı aydınlatmak için AFM ve XRD cihazlarından da yararlanılmıştır.

XRD analizine göre CdS nonokristallerinin kristolografik yönelmesi [110] yönündedir. CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü (110) ve (220) yönlenim göstermektedir (Şekil 8.10). Bu yönelimler oluşturduğumuz CdS nanokristallerinin kübik olduğunu ispatlamıştır.



Şekil 8.10 POEGMA-*b*-P(PDMA-*st*-PMAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü

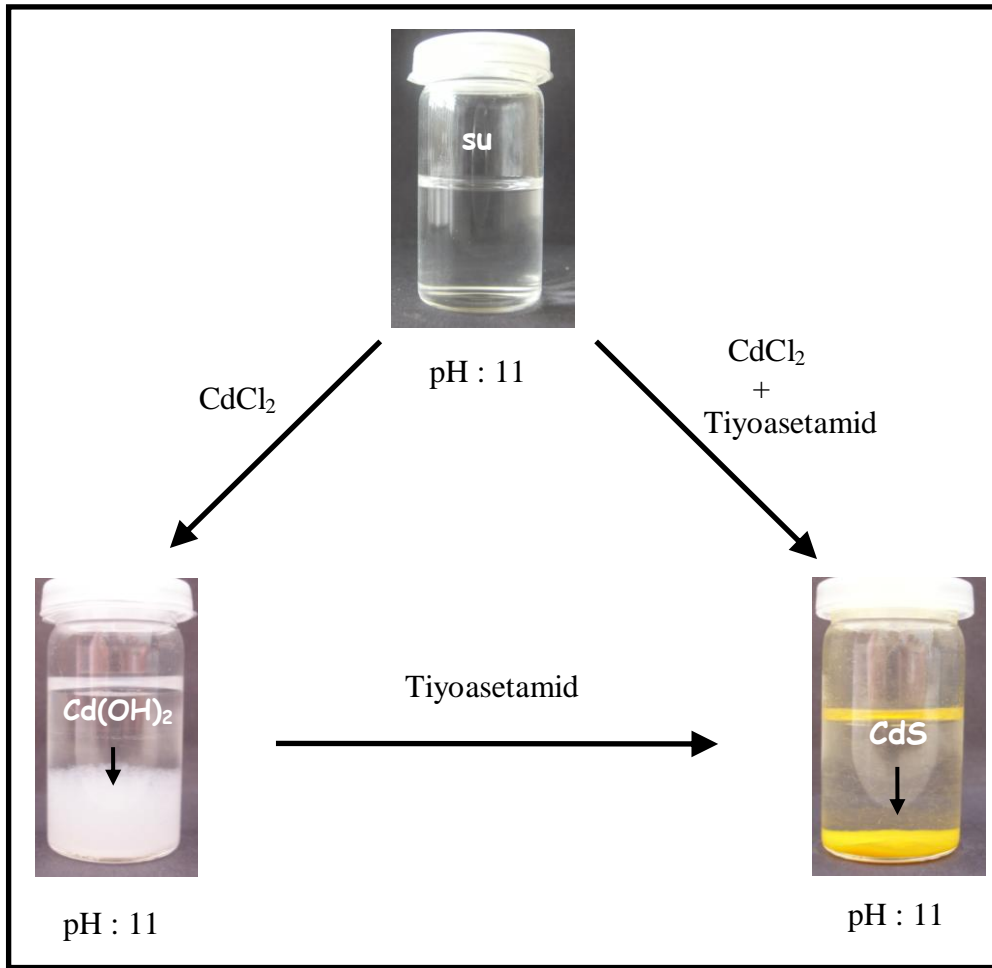
AFM cihazı ile yapılan analizde CdS nanokristal çözeltisinin camın yüzeyinde kurularak oluşturduğumuz CdS filminin yüzey kalınlığı 100 nm'dir (Şekil 8.11). AFM görüntüsüne göre oluşturduğumuz CdS nanokristallerin boyutlarının 180 ile 560 nm arasında bulunduğunu ispatlamıştır. AFM cihazından aldığımız veriler diğer yaptığımız yapısal analizlerimizi desteklemektedir.



Şekil 8.11 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin AFM görüntüsü

Sonuç olarak tüm yapılan yapısal analizler değerlendirildiğinde AFM, TEM, XRD, DLS sonuçları CdS nanokristallerinin polimerik miselin içinde oluştuğunu göstermiştir.

Yapılan yapısal analizlerin yanı sıra CdS nanokristallerinin, tarafımızca elde edilen POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) polimeri ile stabil halde bulunduğunu ispat etmek amacıyla pH 11’de suyun içersine 1,4 mg CdCl₂ ilave edilmiştir. CdCl₂ su içersine Cd(OH)₂ olarak çöktüğü daha sonra içersine aynı miktarda sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid ilave edilmiştir ve CdS nanokristallerin çöktüğü gözlenmiştir. Aynı pH’da su içersine eş zamanlı olarak CdCl₂ ve tiyoasetamid ilave edildiğinde de CdS kristalleri çökmüştür. Sonuç olarak polimer varlığında elde edilen stabil yapı sadece çözücü olan su varlığında elde edilememiştir (Şekil 8.12). Bazik ortamda CdS nanokristallerinin stabilizasyonu tarafımızca elde edilen asidik polimerler yardımıyla gerçekleşmektedir.

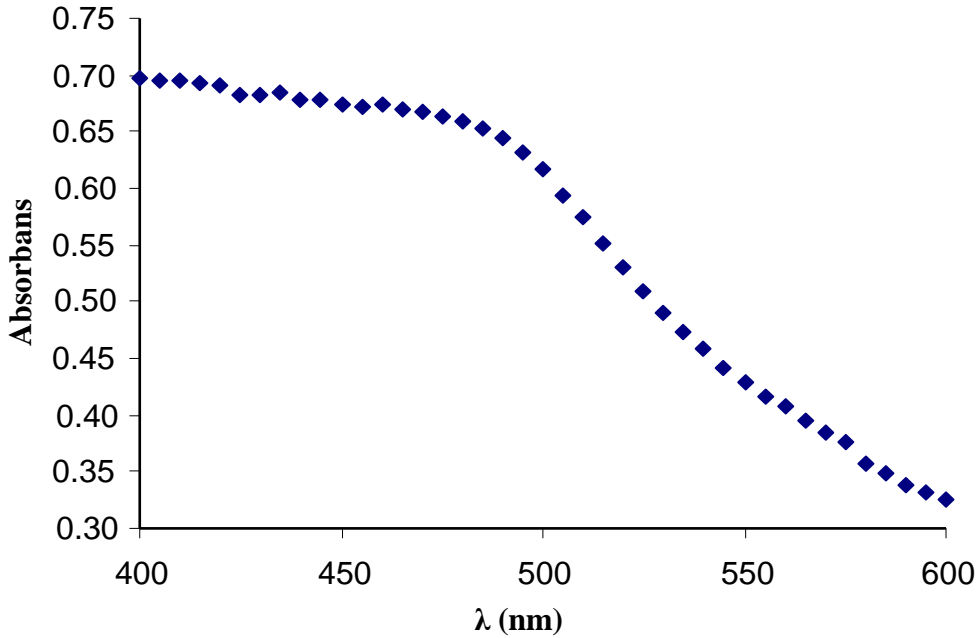


Şekil 8.12 pH 11’de stabilizörsüz CdS kristallerinin oluşum diyagramı

8.1.2 CdS nanokristallerinin optik özellikleri

Bu çalışmamızda CdS nanokristallerini elde etmemizdeki amaç iletkenliğinden yararlanarak güneş pili yapımında kullanabilmektir. Bu amacımız doğrultusunda elde ettiğimiz nanokristallerin iletkenliklerine bakılmıştır. Bu çözeltinin 25 damlası iletken camın her yerinde eşit miktarda olacak şekilde damlatılmıştır ve oda sıcaklığında 1 gün süreyle kurutulmuştur ve diğer fiziksel ölçümleri alınmıştır.

CdS nano yapıların optik özelliklerini belirlemek için UV/VIS spektrometre ile ışığı yutma (absorbsion) ölçümleri yapılmıştır. UV-Visible spektrofotometresi ile yapılan optik absorpsiyon çalışması CdS filminin bant aralğını belirlemek için yapılmıştır. CdS nanokristallerinin optik absorpsiyon spektrumu 400 ile 600 nm arasında değişen dalga boyunda incelenmiştir (Şekil 8.13) (Gadave and Lokhande, 2002). Absorpsiyon spektrumun dik olması oluşan partiküllerin homojen olduğunun bir kanıtı olarakta gösterilebilir.



Şekil 8.13 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin 400 ile 600 nm arasında değişen dalga boyundaki optik absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerin band aralğını belirlemek için optik absorpsiyon ölçümlerinin yapılması çok yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Ancak yapılan ölçüm sonucundan yarıiletkenin band aralğı doğrudan görülmemektedir. Absorpsiyon denkleminde yapılacak bir matematiksel işlem sonucunda band aralğını doğrudan grafikten görebileceğimiz bir sonuç elde ederiz.

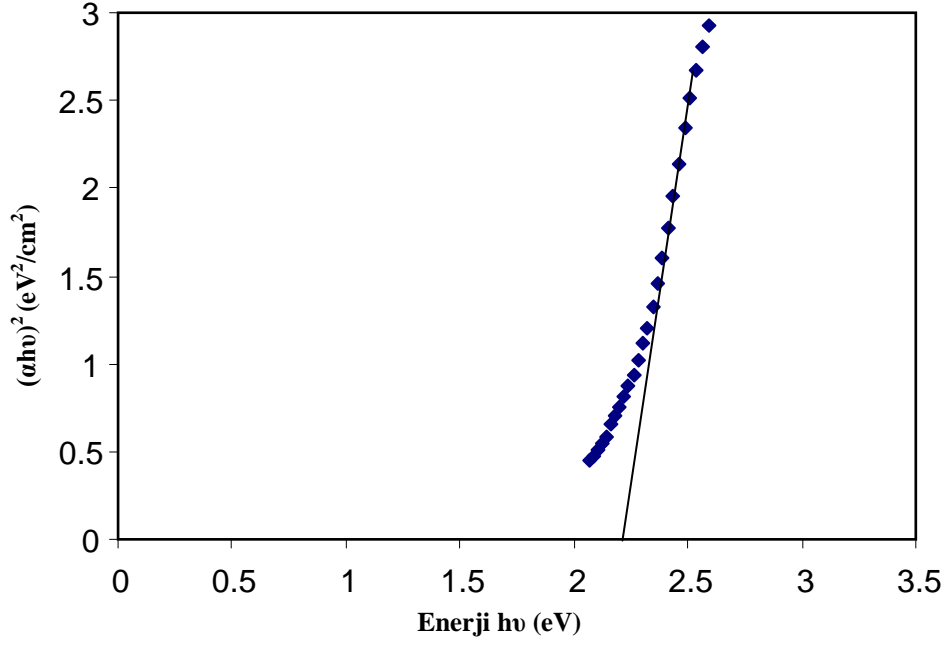
Yarıiletkenlerdeki optik absorpsiyon için, α absorpsiyon katsayısı ile $h\nu$ foton enerji arasında

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^m \quad (8.1)$$

bağıntısı vardır. Buradaki E_g materyalin yasak enerji aralığı, k ise sabit bir katsayıdır. Direkt enerji aralıklı materyaller için $m=1/2$ ve indirekt aralıklı materyaller için $m=3/2$ dir (Baykul ve Balcıoğlu, 2000). Çalışmamızda kullandığımız materyal direkt bant aralıklı olduğu için $m=1/2$ için bağıntıyı yeniden düzenlersek;

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad (8.2)$$

bağıntısını elde ederiz. Temel absorpsiyon spektrumundan absorpsiyon katsayısı olan α 'nın, materyal üzerine gönderilen fotonların dalga boyu olan λ 'ya karşı grafiğinden faydalanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye karşı grafiği elde edilir. $(\alpha h\nu)^2$ $h\nu$ değişim grafiğinde eğrinin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri Şekil 8.14'de görüldüğü gibi bize incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir (Nag, 1980).



Şekil 8.14 POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA) blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin enerji band aralığının belirlenmesi

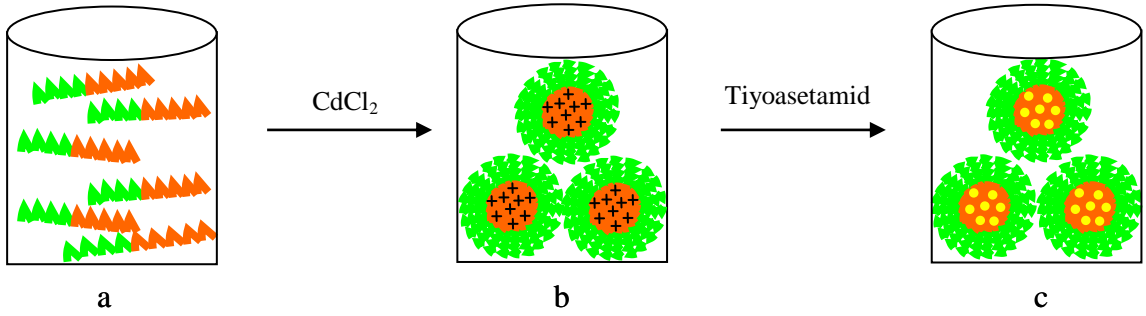
Görünür bölgedeki absorptans ölçümleri ile elde edilen CdS nanokristallerinin band aralığı 2,35 eV bulunmuştur (Şekil 8.14). Bu elde ettiğimiz değer CdS nanokristalleri band aralığı için uygun bir sonuçtur. Yani elde edilen sonuçlar literatürde verilen sonuçlarla uyum içindedir. Sonuç olarak tarafımızca elde edilen CdS nanokristalleri yarıiletken bir özellik göstermektedir.

8.2 Diblok Kopolimer Çözeltilisinin CdCl₂ ile Miselleşmesi ve CdS Nanokristallerinin Oluşması

8.2.1 CdS nanokristallerin oluşması ve yapısal özellikleri

Triblok kopolimerde olduğu gibi diblok kopolimerdede stabilizasyon için asidik bir

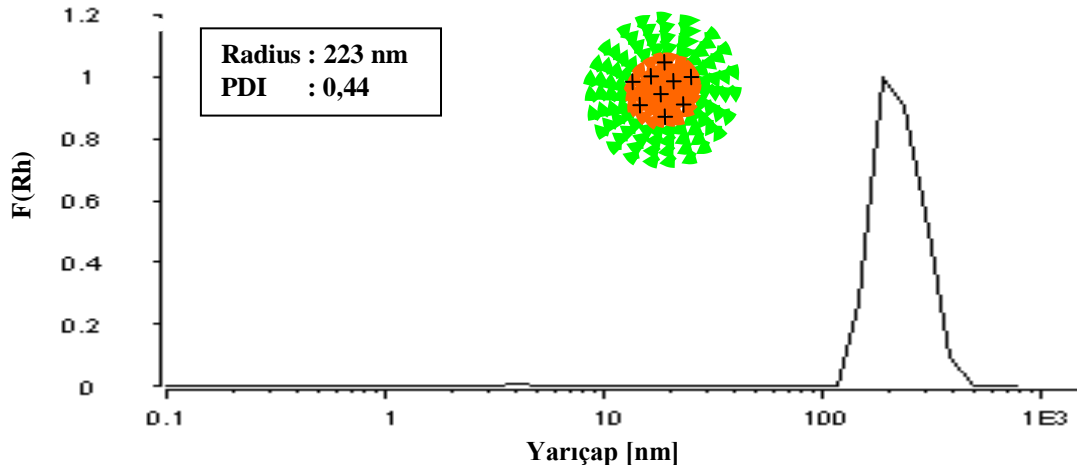
polimer seçilmiş ve aynı işlemleri diblok kopolimerde uygulanmıştır. PEG-*b*-PMAA polimeri suda moleküler halde çözülmüştür. Çözelti pH'ı 11 getirilerek bazik ortamda MAA bloklarının deprotonasyon olarak polimerde bulunan MAA birimleri MAA⁻ birimlerine dönüştürülmüştür. Ortamda halen moleküler halde bulunan blok kopolimer çözeltisine CdCl₂ çözeltisinden ilave edildiğinde blok kopolimerdeki MAA⁻ blokları ile CdCl₂ çözeltisindeki Cd⁺² iyonları elektrostatik çekim kuvvetiyle etkileşmesi sonucunda kompleksleşmiş MAA blokları hidrofobik nitelik kazanmaktadır. PEG bloğu hidrofilik niteliğini korumaktadır. Yani PEG-*b*-PMAA diblok kopolimeri bazik ortamda double-hidrofilik davranış, CdCl₂ varlığında ise hidrofilik-hidrofobik davranış sergilemektedir. Hidrofilik kısımların yani PEG bloklarının suya doğru yönelmesi ve hidrofobik kısımlar çekirdek kısmına yönelmesi sonucunda miselik yapı oluşturulmuştur (bakınız Şekil 8.15). Çözeltinin rengi misel rengine (blue shine) dönmesi ve aynı zamanda DLS cihazı ile yapılan çap ve polidispersite analiz sonuçları da misel oluşumunu mükemmel bir şekilde desteklemektedir (bakınız Şekil 8.16)



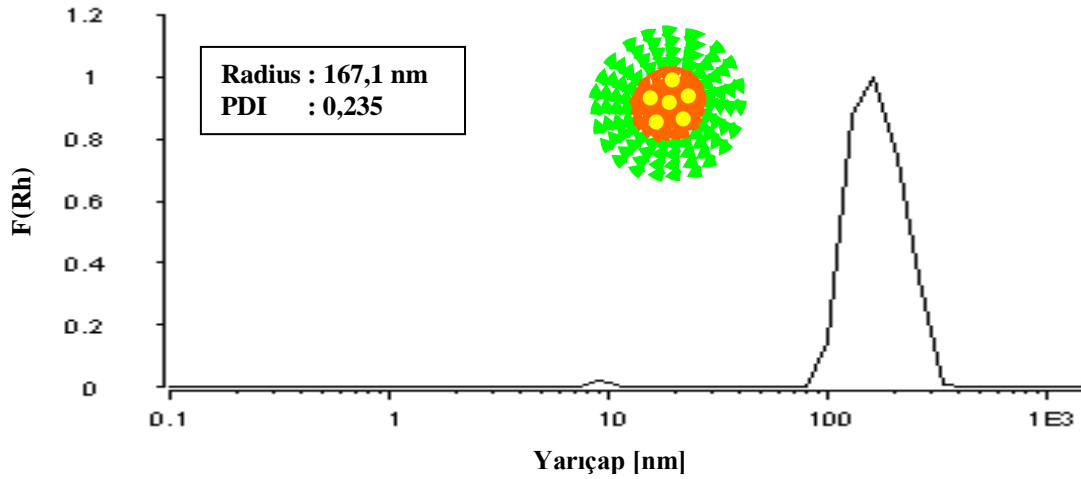
Şekil 8.15 a) pH 11.0'de PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin moleküler halde çözülmüştür; b) CdCl₂ çözeltisiyle elde edilen MAA çekirdekli misel; c) CdS nanokristalleri PEG-*b*-PMAA diblok kopolimeri ile stabilize edilmiştir (PEG: ▲▲▲ MAA: ▲▲).

Bazik ortamda CdS nanokristalleri oluşturmak amacıyla misel çözeltisine çözeltideki Cd⁺² ile aynı miktarda sülfür kaynağı olarak tiyoasetamid ilave edilmiştir. Tiyoasetamid ilave edilmesi ile Cd⁺² ve S⁻² iyonlarının etkileşmesi sonucunda miselik yapının içerisinde CdS nanokristalleri oluşturulmuştur (bakınız Şekil 8.15). Çözeltinin

renge misel renginden (blue shine) sarı renge dönmesi ve aynı zamanda DLS cihazı ile yapılan analize göre mükemmel miselik yapının bozulmadığını çap ve polidispersite değerleri desteklemektedir (bakınız Şekil 8.17).

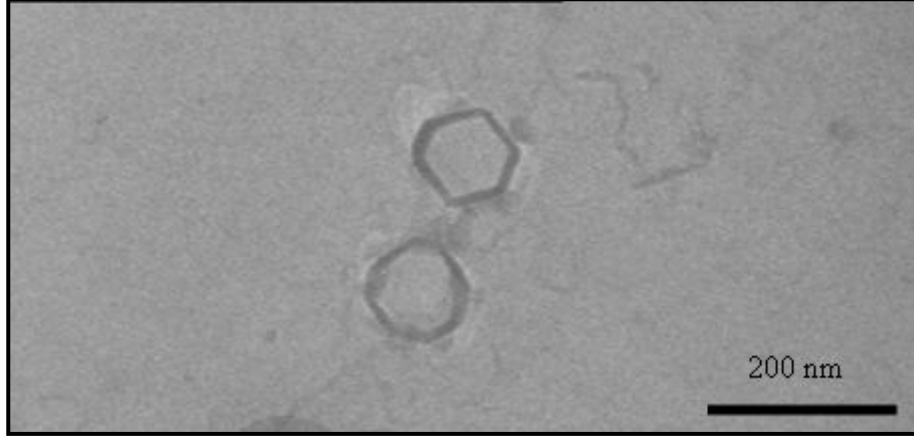


Şekil 8.16 PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin CdCl₂ ile oluşturduğu miselin DLS sonucu



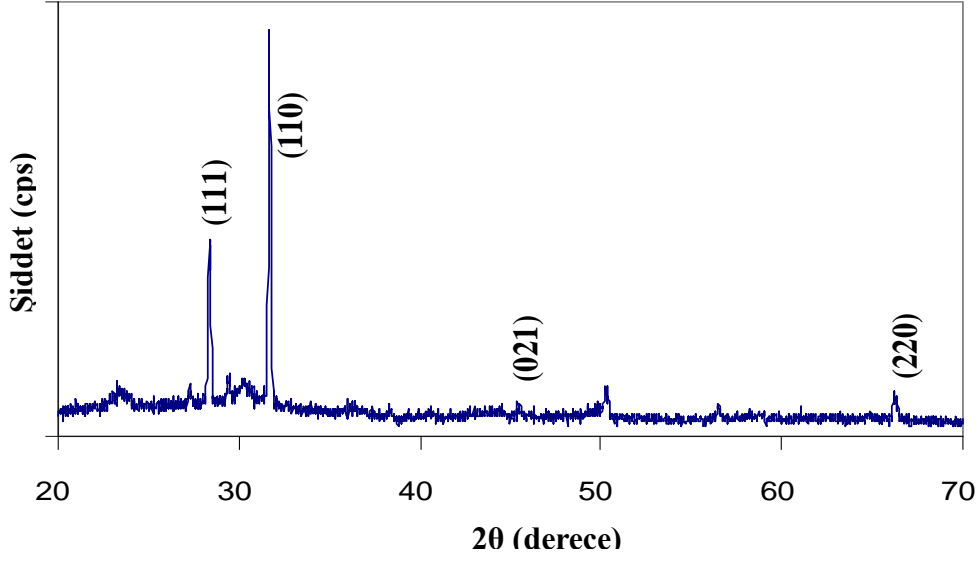
Şekil 8.17 PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin CdS ile oluşturduğu miselin DLS sonucu

Oluşturulan CdS nanokristal çözeltisinin %10 oranında seyreltilerek TEM analizi yapılmıştır (Şekil 8.18). TEM analizi ile elde ettiğimiz çap değerleri DLS analizi elde ettiğimiz verileri desteklemektedir.



Şekil 8.18 PEG-*b*-PMAA diblok kopolimerin CdS oluşturduğu TEM görüntüsü

Bu çalışmamızda da yapıyı daha iyi aydınlatabilmek için TEM ve DLS yanında XRD cihazı da kullanılmıştır. XRD analizine göre CdS nanokristallerinin kristalografik yönelmesi [110] yönündedir. CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü (111), (110), (021) ve (220) yönelim göstermektedir. Bu yönelimler oluşturduğumuz CdS nanokristallerinin kübik olduğunu ispatlamıştır (Şekil 8.19).



Şekil 8.19 PEG-*b*-PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin XRD görüntüsü

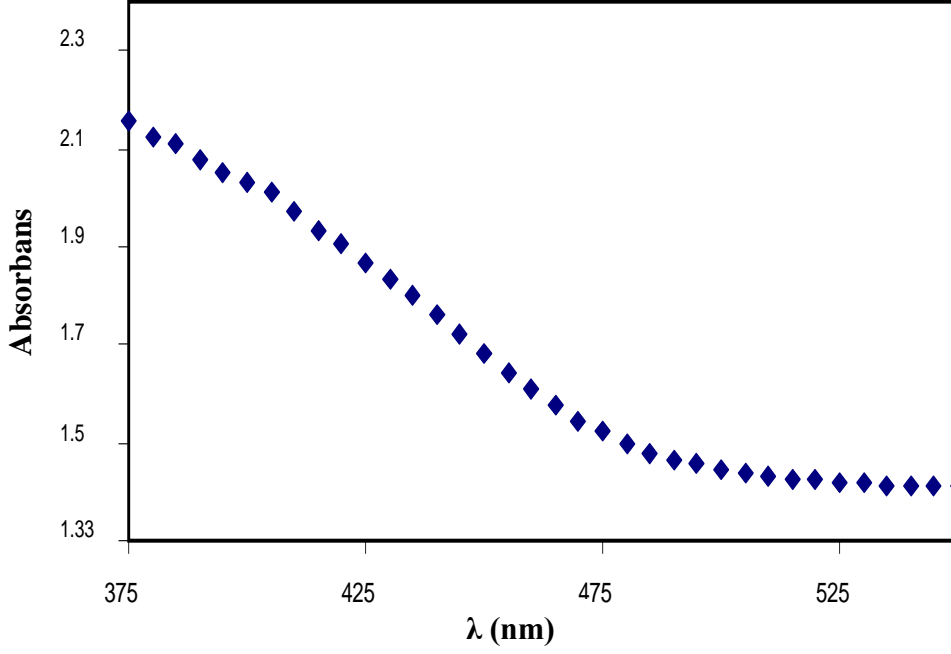
TEM, XRD ve DLS sonuçları CdS nanokristallerinin PEG-*b*-PMAA diblok miseline oluştuğunu desteklemektedir.

8.2.2 CdS nanokristallerinin optik özellikleri

Triblok polimerlerimizle yapılan çalışmamızdaki gibi diblok çalışmamızda da CdS nanokristallerini elde etmemizdeki amaç iletkenliğinden yararlanarak güneş pili yapımında kullanabilmektir. Bu amacımız doğrultusunda elde ettiğimiz nanokristallerin iletkenliklerine bakılmıştır. Bu çözeltinin 25 damlası iletken camın her yerinde eşit miktarda olacak şekilde damlatılmış ve oda sıcaklığında 1 gün süreyle kurutulmuştur. Oluşturduğumuz CdS filminin optiksel ve elektriksel ölçümlerine bakılmıştır.

UV-Visible spektrofotometresi ile yapılan optik absorpsiyon çalışması CdS filminin bant aralığını belirlemek için yapılmıştır. CdS nanokristallerinin optik

absorpsiyon spektrumu 375 ile 550 nm arasında değişen dalga boyunda incelenmiştir (Şekil 8.20). CdS nanokristallerinin optik spektrumunu göstermektedir.

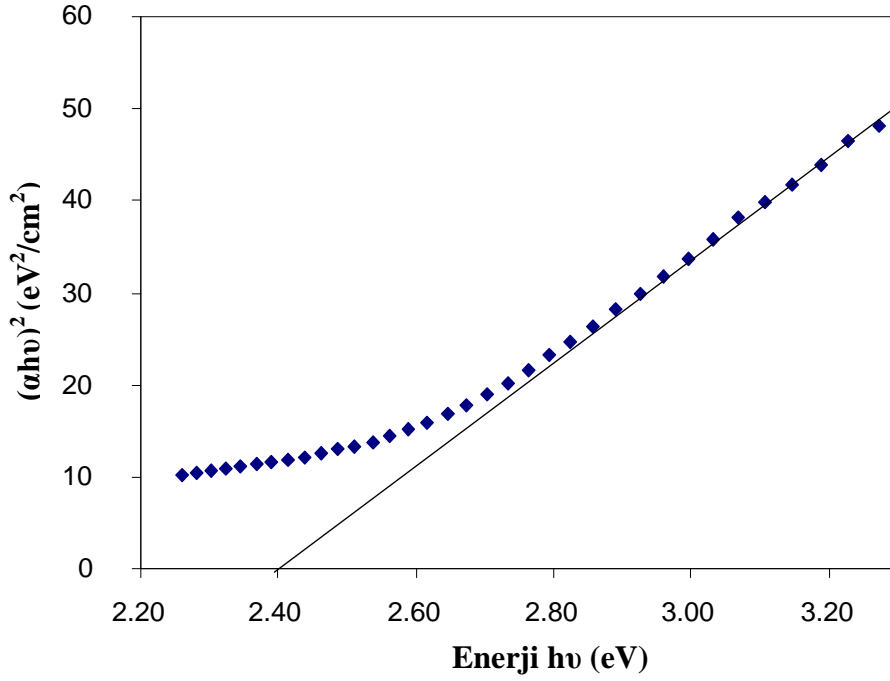


Şekil 8.20 PEG-*b*-PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin 375 ile 500 nm arasında değişen dalga boyundaki optik absorpsiyon spektrumu

Yarıiletkenlerin band aralığını belirlemek için optik absorpsiyon ölçümleri alınmıştır. Absorbasyon denkleminde yapılacak bir matematiksel işlem sonucunda band aralığını doğrudan grafikten görebileceğimiz bir sonuç elde ettik.

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^m \quad (8.3)$$

Temel absorpsiyon spektrumundan absorpsiyon katsayısı olan α 'nın, materyal üzerine gönderilen fotonların dalga boyu olan λ 'ya karşı grafiğinden faydalanılarak, $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye karşı grafiği elde edilir. $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ ye karşı değişim grafiğinde eğrinin lineer kısmının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri Şekil 8.21'de görüldüğü gibi bize incelenen materyalin yasak enerji aralığını verir (Nag, 1980).



Şekil 8.21 PEG-*b*-PMAA blok kopolimeri ile stabilize edilmiş CdS nanokristallerinin enerji band aralığının belirlenmesi.

Görünür bölgedeki absorbans ölçümleri ile elde edilen CdS nanokristallerinin band aralığı 2,4 eV bulunmuştur (Şekil 8.21). Bu elde ettiğimiz değer CdS nanokristalleri band aralığı için uygun bir sonuçtur. Sonuç olarak tarafımızca elde edilen satabilizatörler ile yarıiletken CdS nanokristallerinin stabilizasyonu sağlanmıştır.

9. GENEL SONUÇ

Bu tez kapsamında, sulu ortamda yüksek pH'larda moleküler olarak çözünmekte olan **POEGMA-*b*-P(DMA-*st*-MAA)** triblok ve **PEG-*b*-PMAA** diblok kopolimerler sentezlenmiş polimere eklenen CdCl_2 oluşturduğu nanokompozit katkılı miselin tiyoasetamid ile etkileşimiyle bazik ortamda CdS çökmesi engellenmiştir. Böylece polimerde miselizasyon ile CdS nanopartiküllerin stabilizasyonu sağlanmıştır.

Bu çalışmada yüksek pH'ta ve oda sıcaklığında CdCl_2 ün polimer çözeltilerine damla damla ilave edilmesiyle miselizasyonun doyum noktasına ulaşılmıştır. Doyum noktasından sonra ise çökme gözlemlenmiştir. Doyum noktasındaki çözeltiye kadmiyum miktarının eşleniği kadar sülfür kaynağı olan tiyoasetamid ilave edilmiştir. Triblok- CdCl_2 nano kompozit çözeltisinin rengi tiyoasetamid eklenmesiyle misel renginden (blue shine) turuncu renge dönmüştür. Diblok- CdCl_2 nano kompozit çözeltisinin rengi misel renginden (blue shine) sarı renge dönmüştür. Çözeltilerde çökme gözlemlenmemiştir. Bu ise stabilizasyonun tamamen sağlandığını göstermiştir. Ayrıca bu yapıların aydınlatılması için DLS, XRD, AFM ve TEM çalışmaları yapılmıştır. Tüm yapılan analizler birbirini desteklemektedir. Oluşturduğumuz yarı iletken CdS nanokristallerin optik özelliklerini aydınlatmak amacıyla UV absorpsiyon spektrumuna bakılmıştır. Tauc yöntemi ile band aralıkları bulunmuştur. Triblok kopolimerde CdS nanopartiküllerin stabilizasyonu ile elde edilen yarı iletken nanokristallerin görünür bölgedeki absorpsiyon ölçümlerinden Tauc yöntemi ile elde edilen band aralığı 2,35 eV bulunmuştur. Diblok kopolimerde CdS nanopartiküllerin stabilizasyonu ile elde edilen yarı iletken nanokristallerin görünür bölgedeki absorpsiyon ölçümlerinden Tauc yöntemi ile elde edilen band aralığı 2,4 eV bulunmuştur. Bu elde edilen band aralıkları literatürdeki değerlerle örtüşmektedir. Böylelikle tezimiz kapsamında stabilizasyonu yüksek yarı iletken CdS nanopartikülleri elde edilmiştir. İleriki çalışmalarda güneş pili yapımı için CdTe yarı iletken nano yapıların eldesi çalışılabilir.

10. KAYNAKLAR DİZİNİ

Ainsworth, C., Chen, F., and Kuo. Y., 1972, *J. Organomet. Chem.*, 46, 59.

Baines, F.L., 1995, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.

Bannerjee K. G. and Hogan-Esch T.E., 1993, Stereochemistry of Polymerization of Triphenylmethyl and Diphenylmethyl Methacrylate under Group-Transfer Conditions *Macromolecules*, 26, 926.

Baykul, M.C., Balcioglu, A., 2000, AFM and SEM studies of CdS thin films produced by an ultrasonic spray pyrolysis method, *Microelectronic Engineering*, 51-52, 703-713.

Berret, J.F., Calvet, D., Collet A. and Viguier, M., 2003, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 8, 926.

Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 1997, Synthesis and aqueous solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem Commun.*, 7, 671-672.

Bütün, V., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 2001, Synthesis and Aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers, *Polymer*, 42, 5993.

Cameron, N., 2004, Controlled radical polymerization methods, University of Durham, Semhsybio Meeting, Durham Castle.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Chen, A.L., Chen, I.H. and Wang, C.C., 2006, Preparation of High Photoluminescent Hybrid Polymer-CdS Nanoparticle with Chelating Functional Polymer, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 16,1,31-41.
- Chu, B. and Zhou, Z., 1996, Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants. In: Nace V.M., editor. *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers*. Surfactant science series 60, New York: Marcel Dekker, p. 67-143.
- Coessens, V., Pintauer, T. and Matyjaszewski, K., 2001, Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 337-377.
- Dicker, I.B., 1988, Group Transfer Polymerization (GTP) of Acrylates Catalyzed By Mercuric Iodide, *ACS Polym. Prepr.*, 29, 114.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D. and Sogah, D.Y., 1990, Oxyanions Catalyze Group-Transfer Polymerization to Give Living Polymers, *Macromolecules*, 23, 4034.
- Douglas, E. P., Zhao, H., Harrison, B. S. and Schanze, K. S., 2001, Preparation of Cds nanoparticles in salt-induced block copolymer micelles, *Langmuir*, 17, 8428-8433,
- Douglas, E. P. and Zhao, H., 2002, Preparation of corono-embedded Cds nanoparticles, *Chem. Mater.*, 14, 1418-1423.
- Gadave, K. M. and Lokhande, C. D., 1993, Formation of Cu_xS films through a chemical bath deposition process, *Thin Solid Films* 229,1,1-4.
- Gai, H.D., Wu, Y.S., Wang, Z.G., Wu, L.L., 2008, Polymer-assisted solvothermal growth of CdS nanowires, *Polymer Bulletin*, 61,4,435-441.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996, Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, *Macromolecules*, 8576-8582.
- Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Webster, O.W. and Trost, B.M., 1984, Group-Transfer Polymerization 3. Lewis Acid Catalysis, *Macromolecules*, 17(7), 1415.
- Hertler, W.R., Rajanbabu, T.V., Sogah, D.Y., Ovenall D.W. and Reddy G.S., 1988, Group Transfer Polymerization with Polyunsaturated Esters and Silyl Polyenolates, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 5841.
- Hertler, W.R., 1994, Group-Transfer Polymerization-Recent Advances and Applications, *Macromol. Synmp.*, 88, 55.
- Hoes, C.J.T., Potman, W., Van Hoeswijk, W.A.R., Mud, de Grooth, B.G., Grave, J. and Feijen, J., 1985, Macromolecular Prodrugs of Adriamycin, *J. Controlled Release*, 7, 26.
- Hussain, H., 2004, Amphiphilic block copolymers of poly(ethylene oxide) and poly(perfluorohexylethyl methacrylate): from synthesis to applications, PhD Thesis, Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische, Fakultät, Martin-Luther-Universität Halle –Wittenberg, 110p.
- Jenkins, A.D., Maxfield, D., Dos Santos, C.G., Walton, D.R.M., Stejskal, J. and Kratochvil, P., 1992, Enolate-Initiated Dispersion Polymerization, *Macromol. Chem., Rapid. Commun.*, 13, 61.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T., 1995, Polimerization of Methyl methacrylate with the Carbon-tetrachloride

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) Methylaluminum Bis(2,6-di-tert butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 1721-1723.
- Kittel, C., 1996, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc., USA .
- Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 1999, Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:1 ReO₂I(PPh₃)₂/R-I Initiating Systems, *Macromolecules*, 2420-2424.
- Kuznetsova, V. Yu, Makarova, A. V., and Kosobudsky, J. D., 2011, CdS Nanoparticles in Polymer Matrices, *Inorganic Material*, *Inorganic Material*, 47, 916-921.
- Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. and Jerome, R., 1997, Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, 7631-7633.
- Lin, Y., Boker, A., He, J. B., Sill, K., Xiang, H. Q., Abetz, C., Li, X. F., Wang, J., Emrick, T., Long, S., Wang, Q., Balazs, A. and Russell, T. P., 2005, Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures, *Nature* , 434, 55-59.
- Liu, W.J., 2008, New Synthetic Route for Preparing CdS-Nanoparticle/Polystyrene Polymer Shells Hybrid Materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 109,5,3204-3209.
- Lo, F., Petchonka, J. and Hanly, J., 1993, Water-Soluble Polymers-Trend Setters For The 21st-Century Chem. Eng. Prog., 55.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lochead, R.Y., 1992, *Cosmetics and Toiletries*, 107, 131.

Loh, W., 2002, *Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brazil Encyclopedia of Surface and Colloid Science* Copyright D, by Marcel Dekker, Inc.

Lu, Y., Mei, Y. and Ballauff, M., 2006, *Thermosensitive Core-Shell Particles as carrier Systems for metallic nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3930-3937.

Matyjaszewski, K., 1998, *Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C.

Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T. and Shipp, D. A., 1998, *Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems*, *Macromolecules*, 1527-1534.

Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T. and Shipp, D. A., 1998, *Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems*, *Macromolecules*, 1527-1534.

Matyjaszewski, K. 1999, *Transition Metal Catalysis in Controlled Radical Polymerization: Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Eur. J.*, 3095-3102.

Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.

Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Matyjaszewski, K. and Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2921-2990.
- Merrett, F.M., 1954, Interaction of polymerizing systems with rubber and its homologs. polymerization MMA and styren, *Trans Faraday Soc.*, 50, 759-67.
- Mihaela, C.I., Norah G.M., Selwyn, F.M., 2003, Evalvation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents, *Polm. Int.*, Chemistry Department, University of Western/Cape South Africa, 889-907.
- Munk, P., 1989, *Introduction to Macromolecular Science*, John Wiley and Sons.
- Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. and Teyssie, P., 1998, Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, *Macromolecules*, 542-544.
- Molau, G.E., 1970, Colloidal and morphological behavior of block and graft copolymers. In: Aggrawal SL, editor., *Block copolymers*. New York: Plenum Pres, p. 79-106.
- Moller, M.A., Augenstein M., Dumont, E. and Pennewiss, H., 1991, *New Polymeric Mater.*, 2(4), 315.
- Mondal, S.P., Reddy, V.S., 2008, Memory effect in a junction-like CdS nanocomposite/conducting polymer poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene-vinylene] heterostructure, *Nanotechnology*, 19,21.215-306.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mortensen, K., 2000, Small angle scattering studies of block copolymer micelles, micellar mesophases and Networks. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications., Amsterdam: Elsevier;. p. 191-220p.
- Munk, P., 1996, Classical methods for the study of block copolymer micelles. In: Webber, S.E., Munk, P., Tuzar, Z., editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO Ası series, serie E: applied sciences, vol. 327, Dorthrect: Kluwer Academic Publisher, p. 367-81.
- Mykytiuk J., Armes S.P., Billingham N.C., 1992, Group-transfer polymerization of benzyl methacrylate: A convenient method for synthesis of near-monodisperse poly(methacrylic acid)s, Polym. Bull., 29,139.
- Nag, B.R., 1980, Electrontransport In Compound Semiconductors, Springer Verlag Berlin Heildelberg, New York.
- Omar, M.A., 1975, Elemantary Solid State Physics: Principles and Applications, Addison-Wesley Publishing Company, USA.
- Patrickios, C.S., Hertler, W.R., Abbott, N.L. and Hatton, T.A., 1994, Diblock, **ABC** Triblock, and Random Methacrylic Polyampholytes: Synthesis by Group Transfer Polymerization and Solution Behavior, Macromolecules, 27, 930.
- Percec, V. and Barboiu, B., 1995, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl, Macromolecules, 7970-7972.
- Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. and Zhao, M., 1996 Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Arenesulfonyl Chlorides From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 3665-3668.
- Pintauer, T., Reinöhl, U., Feth, M., Bertagnolli, H. and Matyjaszewski, K., 2003 Extended X-ray Absorption Fine Structure Study of Copper(I) and Copper(II) Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2082-2094.
- Preuschen, J., Menchen S.M., Winnik, A., Heuer, A., Spiess, H.W., 1999, Aggregation Behavior of a Symmetric, Fluorinated, Telechelic Polymer System Studied by ¹⁹F NMR Relaxation, *Macromolecules*, 32, 2690
- Riess, G., 2003, Micellization of block copolymer, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1107-1170.
- Singh, J., 2003, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Cambridge University Press, USA.
- Sitz, H.D., Speikamp, H.D. and Bandermann F., 1988, Group Transfer Polymerization Of Methyl-Methacrylate In Acetonitrile .1. Initiation By [(1-Methoxy-2-Methyl)-1-Propenyloxy]-Trimethylsilane, *Macromol. Chem.*, 189, 429.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W., 1984, Polymer Architecture Control In Group Transfer Polymerization, *ACS Polym. Prepr.*, 25(2), 3-9.
- Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Webster, O.W. and Cohen, G.H., 1987, Group Transfer Polymerization-Polymerization Of Acrylic-Monomers, *Macromolecules*, 20, 1473-1488.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Spatz, J. P., Mossmer, S., Hartman, C. and Moller M., 2000, Ordered Deposition of Inorganic Clusters from Micellar Block Copolymer Films, *Langmuir*, 16,407.
- Streatman, B.G., 1980, *Solid State Electronic Devices*, Second Edition Prentice-Hall, Inc., 07632.
- Tsukada, Y., Kato, Y., Umumeto, N., Takeda, Y., Hara, T., and Hirai, H., 1984, An Anti-Alpha-Fetoprotein Antibody Daunorubicin Conjugate With A Novel Poly-L-Glutamic Acid-Derivative As Intermediate-Drug Carrier *J. Natl.Cancer. Inst.*, 73, 721.
- Tunner, G.P.A., 1992, *Introduction to Paint Chemistry*, 3rd Edn., 13.
- Tuzar, Z., Webber, S.E., Ramiredy, C., Munk, P., 1991, Association Of Polystyrene-Poly(Methacrylic Acid) Block Copolymers In Aqueous-Mediaacs, *Polym. Prepr.*, 32(1), 525.
- Tuzar, Z., 1996, Overview of polymer micelles. In: Webber, S.E., Munk, P., Tuzar, Z., editors. *Solvents and self-organization of polymer*. NATO As1 series, serie E: applied sciences, vol. 327,Dorthrect: Kluwer Academic Publisher, p.1-17.
- Uchman M., Gatsouli, K., Pispas, S., Procházka, K., and Špírková, M., 2011, CdS-Containing Nono-Assemblies of Double Hydrophilic Block Copolymers in Water, *Springer-Verlag*, 289, 1045-1053
- Wang, J. S. and Matyjaszewski, K., 1995, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 7901-7910.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Webber, S.E., 1996, Use of fluorescence methods to characterize the interior of polymer micelles. In: Webber, S.E., Munk, P., Tuzar, Z., editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, p. 457-78.
- Webster, O.W., Sogah, D.Y., Hertler, W.R., Farnham, W.B. and Rajanbabu, T.V., 1983, Group-Transfer Polymerization .1. A New Concept For Addition Polymerization With Organo-Silicon Initiators, J. Am. Chem. Soc., 105, 5706.
- Webster, O.W. and Sogah, D.Y., 1987, NATO ASI. Ser., Ser. C., Recent Adv. Mech. Synth. Aspects Polym., 215, 3.
- Webster, O.W. and Anderson, B.C., 1992, New methods for polymer synthesis, Plenum, Pres, New York.
- Vamvakaki M, Anastasiadis, S.H., Palioura, D. and Christodoulakis, K.E., 2009, Metal Nanocrystals Embedded within polymeric Nanostructures: Effect of polymer-metal Compound Interactions, Springer, 52:394-411.
- Vriezema, D. M., Aragones, M. C., Elemans, J., Cornelissen, J., Rowan, A. E., and Nolte, R. J. M., 2005, Self-Assembled Nanoreactors, Chem. Rev., 105, 1445-1489.
- Yao, H, Y., Takada, Y., Ito, A. and Kitamura, N., 1999, CdS Nanocrystal/Chelate Polymer Hybrid Systems: Controls of optical and morphological by Monochromatic Photoirradiation Polymer Journal, 31, 1133-1138.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zana, R., 2000, Fluorescence studies of amphiphilic block copolymer in solution. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications., Amsterdam: Elsevier;. p. 221-52.