

Çözünebilir Yıldız Kopolimerlerin ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Davranışları ve Bazı Potansiyel Uygulamaları

Cansel Tuncer

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs 2015

Synthesis, Characterization, Solution Behaviors and Potential Application Studies of
Soluble Star Copolymers and Their Derivatives

Cansel Tuncer

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemistry

May 2015

Çözünebilir Yıldız Kopolimerlerin ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Davranışları ve Bazı Potansiyel Uygulamaları

Cansel Tuncer

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

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Bu tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 201319033 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Mayıs 2015

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Cansel Tuncer'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Çözünebilir Yıldız Kopolimerlerin ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Davranışları ve Bazı Potansiyel Uygulamaları" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural Bütün

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural Bütün

Üye : Prof. Dr. Gözen Bereket

Üye : Prof. Dr. Hülya Arslan

Üye : Doç. Dr. Nurettin Şahiner

Üye : Doç. Dr. Berrin Duran

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Vural Bütün danışmanlığında hazırlamış olduğum “Çözünebilir Yıldız Kopolimerlerin ve Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Çözelti Davranışları ve Bazı Potansiyel Uygulamaları” başlıklı DOKTORA tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve tüm kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 30.06.2015

Cansel Tuncer

ÖZET

Dallanma ve molekül ağırlığının çok iyi kontrol edilebildiği yeni tip yıldız (star) kopolimerler grup transfer polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu star-dallı kopolimerler uygun monomer/dallandırıcı ajan kullanılarak sentezlenen makrojelleşmenin olmadığı çözünebilir nitelikte kopolimerlerdir. Tersiyer amin metakrilat bazlı bu dallanmış polimerler, 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA), 2-(*N*-dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(*N*-diizopropilamino)etil metakrilat ve 2-(*N*-morfolino)etil metakrilat ve etilen glikol dimetakrilat çapraz bağlayıcısını içermektedir. Tez kapsamında 8 adet star kopolimer, 4 adet dallı kopolimer ve 2 adet analog-lineer kopolimer sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tüm kopolimerlerin çözelti davranışları (miselleşme, yüzey aktivite) incelenerek, misel çapları ve ebat dağılımları, kritik misel konsantrasyonları (CMC) ve kritik miselleşme pH ve çözelti viskozite değerleri belirlenmiştir. Star kopolimerlerin lineer analoglarına göre CMC değerlerinin benzer olduğu, fakat daha küçük miseller verdiği gözlenmiştir.

Star-dallanmış kopolimerlerin PDMA blokları seçimli olarak kuaternizasyon ve betainizasyon kimyası ile kuaternize edilmiştir. Türevsel kopolimerler stabilizör olarak, PDEA mikrojel sentezlerinde başarıyla kullanılmış ve monodispers ebat dağılımına sahip pH duyarlı mikrojeller elde edilmiştir. Sentezlenen bu mikrojellerin asidik pH değerlerinde şişmiş durumda, bazik pH değerlerinde büzülmüş durumda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yine türevlendirilmiş polimerler kullanılarak, polimer bünyesinde Au-nanopartikül dispersiyonları hazırlanmış ve bu yapıların katalitik aktiviteye sahip oldukları bulunmuştur. Bir diğer uygulama çalışmasında ise, star-dallı kopolimerler, üzerlerindeki boşlukları ve fonksiyonel grupları sayesinde metil oranj boya moleküllerini sulu fazdan organik faza çekmiş ve boya moleküllerini kapsülleyebilmiştir. Boya ve polimer molekülleri arasındaki ev sahibi-konuk ilişkisi, boya moleküllerini sulu fazdan çekmemize imkan sağlamıştır.

Polimerlerin yapıları jel geçirgenlik kromatografisi ve ¹H NMR spektroskopisi ile çözelti davranışları ise dinamik ışık saçılım (DLS), ¹H NMR spektroskopisi, viskometre, yoğunluk ve yüzey gerilim ölçer cihazları ile belirlenmiştir. Mikrojeller için TEM ve DLS çalışmaları, katalitik etkinlik çalışmaları UV-vis ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Star polimer, dallı polimer, mikrojel, Au-nanopartikül, kapsülleme, ev sahibi-konuk ilişkisi.

SUMMARY

Novel star copolymers with well controlled molecular weights and branching have been successfully synthesized via group transfer polymerization. These star-branched copolymers were soluble type copolymers which were synthesized without any macrogelation formation by choosing suitable monomer/branching agent ratios. These copolymers were based on tertiary amine methacrylates containing 2-(*N*-dimethylamino)ethyl methacrylate (DMA), 2-(*N*-diethylamino)ethyl methacrylate (DEA), 2-(*N*-diisopropylamino)ethyl methacrylate and 2-(*N*-morpholino)ethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate cross-linker. In this study, 8 star copolymers, 4 branched copolymers and 2 analog-linear copolymers were synthesized and characterized. Solution behaviours (micellization, surface activity) of all copolymers were investigated and their micelle diameter and micelle size distributions, critical micelle concentrations (CMC), critical micelle formation pH values, solution viscosities were determined. The related star/branched copolymers had similar CMC values but smaller micelle diameter values than that of their linear analogues.

PDMA blocks of star-branched copolymers were selectively quaternized by using quaternization and betainization chemistry. Derivatized copolymers were successfully used as novel stabilizers in the synthesis of PDEA microgels. PDEA microgels had monodisperse size distributions and pH responsive nature. These microgels were in swollen state at acidic pH and shrunk at basic pH values. In a different application study, Au-nanoparticle dispersions were also prepared with these derivative polymers and these structures were found to have good catalytic activity. Finally, due to having cavities and functional groups, branched polymers pulled methyl orange dye molecules from aqueous phase to organic phase and encapsulated dye molecules. Host-guest relationship between copolymer and dye molecules allowed us to extract dye molecules from aqueous phase.

Polymer structures were determined by using gel permeation chromatography and ^1H NMR spectroscopy. Their solution behaviours were investigated with dynamic light scattering (DLS), ^1H NMR, viscometer, densitometer, and surface tensiometer. TEM and DLS were used for microgels, UV-vis was used for catalytic activity studies.

Keywords: Star polymer, branched polymer, microgel, Au-nanoparticle, encapsulation, host-guest relationship.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tüm aşamalarında yanımda olan, bana yol gösteren, kendisinden çok fazla şey öğrendiğim ve daha da öğreneceğim, bilgili, disiplinli, titiz ve sevgi dolu değerli Hocam Prof. Dr. Sayın Vural BÜTÜN'e sevgi, saygı ve minnetimi sunarım.

Tez izleme jürimde bulunan Prof. Dr. Sayın Gözen BEREKET ve Doç. Dr. Sayın Nurettin ŞAHİNER hocalarıma verdikleri katkılardan ve gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bana sağladıkları maddi ve manevi yeri doldurulamayan sevgi dolu destekleriyle bana her zaman inanıp bugünlere gelmemi sağlayan biricik annem Sema TAŞAĞIR ve babam Abdulkadir TAŞAĞIR'a bir ömür boyu minnet ve saygıyı borç bilirim.

Meslek hayatımda ve bu tez çalışmamda en büyük destekçim, beni her zaman teşvik eden biricik eşim Tuncay TUNCER'e sabrından ve yardımlarından ötürü sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım. Hayatımın en büyük mucizesi yaşama sevincim tatlı kızım Ela'm iyi ki varsın.

Bu tezin oluşmasında yardımlarını benden esirgemeyen, yanımda olmalarından mutluluk duyduğum Polimer Grup üyeleri; Öğr. Gör. Yasemin SAMAV, Damla ÜLKER, Gökhan SOLMAZ, Mehtap KILINÇ, Hüseyin ŞAHİN, Araş. Gör. Gökhan KOÇAK, Araş. Gör. Zeynep ERYILMAZ, Şeyma CEYLAN, Agung Ari WIBOWO'ya teşekkür ederim.

Her ihtiyacım olduğunda, zor zamanlarımda yanımda olan arkadaşım Araş. Gör. Dr. Hakan ERER'e ve Kimya Bölümü çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması 'Dar moleküler ağırlık dağılımlı çözünebilir dallı polimerlerin sentezi, türevlendirilmesi ve model uygulama çalışmaları' başlıklı 201319033 nolu Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Projesi desteği almıştır.

Cansel TUNCER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİ ve LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Yıldız Polimerler	4
2.1.1. Yıldız polimerlerin sentez metotları.....	5
2.1.1.1. ‘Çekirdek öncelikli’ metodu.....	5
2.1.1.2. ‘Kol öncelikli’ metodu.....	5
2.1.1.3. ‘Eşleşme’ Metodu.....	5
2.1.2. İyi tanımlanmış yıldız polimer yapıları	7
2.1.3. Uyarılara tepki veren yıldız polimerler	8
2.1.4. Düşük molekül ağırlıklı çekirdeğe sahip yıldız polimerler	8
2.1.4.1. Yıldız homopolimerler	9
2.1.4.2. Yıldız blok kopolimerler	10
2.1.4.3. Farklı kollu yıldız polimerler.....	11
2.1.5. Yıldız polimerlerin uygulama alanları.....	15
2.2. Hiperdallı Polimerler (HBP).....	16
2.2.1. Topoloji.....	16
2.2.2. HB polimerlerin tarihi ve sentez metodu.....	18
2.2.3. HB polimerlerin özellikleri.....	19
2.2.4. HB polimerler için teorik modeller	20

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.5. HB polimer uygulamaları	20
2.2.6. Radikal polimerisasyon ile hiperdallı polimerlerin sentezi	21
2.2.7. Radikalik polimerizasyonda dallanma.....	22
2.2.8. Hiperdallı polimerler ile yapılan literatür çalışmaları	22
2.3. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)	30
2.3.1. GTP monomerleri.....	31
2.3.2. GTP başlatıcıları.....	32
2.3.3. GTP katalizörleri	33
2.3.4. GTP çözücüleri.....	34
2.3.5. GTP mekanizması	34
2.3.6. GTP’de sonlanma	35
2.3.7. GTP kullanılarak sentezlenen polimerler ile ilgili yapılan çalışmalar	36
3. MATERYAL ve YÖNTEM	41
3.1. Materyal.....	41
3.1.1. Monomerler.....	41
3.1.2. Çözücü	42
3.1.3. Katalizör.....	42
3.1.4. Başlatıcı	42
3.2. Yöntem	42
3.2.1. Çekirdeği yoğun çapraz bağlı öncü star kopolimerler ve türevlerinin karakterizasyonu	43
3.2.1.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	43
3.2.1.2. Proton NMR spektroskopisi	43
3.2.1.3. Dinamik ışık saçılımı (DLS)	44
3.2.1.4. Yüzey gerilim ölçer.....	44
3.2.1.5. Yoğunluk ölçer ve viskometre.....	44
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Çekirdeği Yoğun Çapraz Bağlı Öncü Yıldız (Star), Dallı ve Analog-Lineer Kopolimerlerin Sentezi.....	45

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.1.1. PDPA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimerlerin sentezi.....	45
4.1.1.1. PDEA ve PDPA bloklarını içeren çekirdeği yoğun çapraz bağlı star ve dallı kopolimerlerin saflaştırılması.....	50
4.1.1.2. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesi	57
4.1.2. PDMA bloğu içeren çekirdeği yoğun çapraz bağlı öncü star ve dallı kopolimerlerin sentezi.....	64
4.1.2.1. PDMA bloğu içeren öncü star ve dallı kopolimerlerin saflaştırılması	68
4.1.2.2. PDMA bloğu içeren öncü star ve dallı kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesi	77
4.1.2.3. Öncü star ve dallı kopolimerlerin çapraz bağlanma derecelerinin belirlenmesi	87
4.1.3. Analog-lineer diblok kopolimerlerin sentezi	87
4.1.3.1. Analog-lineer diblok kopolimerlerin karakterizasyonu	89
4.2. Star ve Dallı Kopolimerlerin Türevlendirilmesi	94
4.2.1. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin seçimli kuaternizasyonu	95
4.2.2. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin seçimli kuaternizasyonu ve betainlenmesi..	98
4.3. Star ve Dallı Kopolimerlerin Sulu Çözelti Davranışları.....	101
4.3.1. Yüzey gerilimi ölçümleri.....	101
4.3.2. Star ve dallı polimerler viskozite-yoğunluk çalışmaları.....	114
4.3.3. Star ve dallı polimerlerde pH etkisiyle misel oluşumu.....	116
4.3.4. Potansiyometrik yöntemle kopolimerlerin pKa değerlerinin belirlenmesi.....	123
4.4. Dallı Polimerlerin Potansiyel Uygulama Alanları	124
4.4.1. Stabilizör olarak star polimerlerin kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonu ile PDEA mikrojelinin sentezi	124
4.4.2. Star ve dallı polimerlerin metal nanopartikül sentezinde kullanılması	131
4.4.2.1. Kuaternize olmuş star ve dallı kopolimer bünyesinde altın nanopartikül dispersiyonlarının hazırlanması	132
4.4.2.2. Altın nanopartikül dispersiyonlarının katalitik aktivite çalışmaları	135

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.4.2.3. Star ve dallı kopolimer bünyesinde boyar madde tutulması	139
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	145
5.1. Genel Sonuçlar	145
5.2. Öneriler	148
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	150
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yıldız polimerlerin genel sınıflandırılması (Higashihara vd., 2011).....	4
2.2. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile yıldız polimer hazırlamanın sentetik yolları: ‘çekirdek öncelikli’, ‘kol öncelikli’ ve ‘eşleşme’ yaklaşımları (Kuckling ve Wycisk, 2013).....	6
2.3. Yıldız şekilli polimerlerin şematik gösterimi (Iatridi ve Tsitsilianis, 2011).....	12
2.4. Dentritik polimerlerin şematik gösterimi (Gao ve Yan, 2004).....	17
2.5. Bazı dallı yapıların şematik olarak gösterimi (England ve Rimmer, 2010a).....	21
2.6. Sıcaklığa duyarlı POEGMA-PDEGMA-PEGDMA hiperdallı polimerlerin sentezi (Luzon vd., 2010).....	24
2.7. PEGMA ₅ /DEA ₉₅ bazlı lineer ve dallı kopolimerlerin sentezlerinin şematik gösterimi (Weaver vd., 2008).....	25
2.8. MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP’nin genel reaksiyon şeması.....	31
2.9. GTP yöntemiyle PMAA homopolimerinin sentezi için kullanılan koruma grupları.....	32
2.10. GTP için yaygın baslatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen.....	32
2.11. Tetra- <i>n</i> -bütilamonyum bibenzoat’ın moleküler yapısı.....	33
2.12. AB diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması.....	35
3.1. Tez kapsamında kullanılmış olan monomerler ve kimyasal formülleri.....	41
4.1. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerler sentezinin şematik gösterimi.....	46
4.2. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT265) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>star</i> kopolimer (kalıntı içeriyor), c) PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	47
4.3. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT266) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>star</i> kopolimer (kalıntı içeriyor), c) PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	48
4.4. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT269) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>star</i> kopolimer (kalıntı içeriyor), c) PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT278) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>star</i> kopolimer kalıntı içeriyor, c) PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	49
4.6. PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimerinin (CT288) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) kopolimer (kalıntı içeriyor).....	49
4.7. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT265) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	51
4.8. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT265) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).....	51
4.9. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT266) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	53
4.10. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT266) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).....	53
4.11. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT269) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	54
4.12. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT269) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).....	54
4.13. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT278) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	55
4.14. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT278) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).....	55
4.15. PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimerinin (CT288) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	56
4.16. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT288) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).....	56
4.17. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>star</i> kopolimer, c) PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (CT265) CDCl ₃ içinde.....	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>star</i> kopolimer, c) PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (CT266) CDCl ₃ içinde.	60
4.19. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> - PDEA) dallı kopolimer (CT288) CDCl ₃ içinde.....	61
4.20. Proton NMR spektrumları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>star</i> kopolimer, c) PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (CT269) CDCl ₃ içinde.	62
4.21. Proton NMR spektrumları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA- <i>star</i> kopolimer, c) PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (CT278) CDCl ₃ içinde.	63
4.22. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA) dallı kopolimerinin (CT268) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> - DPA) dallı kopolimer (kalıntı içeriyor).	65
4.23. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT317) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>star</i> kopolimer, c) PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	65
4.24. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT325) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>star</i> kopolimer, c) PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	66
4.25. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT319) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>star</i> kopolimer, c) PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	66
4.26. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT323) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>star</i> kopolimer, c) PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	67
4.27. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimerinin (CT328) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> - DEA) dallı kopolimer (kalıntı içeriyor).	67
4.28. PDMA- <i>star</i> -PMEMA kopolimerinin (CT320) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA- <i>star</i> kopolimer, c) PDMA- <i>star</i> -PMEMA kopolimer (kalıntı içeriyor).....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.29. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA) dallı kopolimerinin (CT268) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	70
4.30. LS dedektörü ile alınan CT268 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	70
4.31. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT317) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	71
4.32. LS dedektörü ile alınan CT317 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	71
4.33. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT325) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	72
4.34. LS dedektörü ile alınan CT325 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	72
4.35. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT319) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	73
4.36. LS dedektörü ile alınan CT319 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	73
4.37. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT323) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	74
4.38. LS dedektörü ile alınan CT323 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	74
4.39. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimerinin (CT328) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	75
4.40. LS dedektörü ile alınan CT328 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	75
4.41. PDMA- <i>star</i> -PMEMA kopolimerinin (CT320) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.....	76
4.42. LS dedektörü ile alınan CT320 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.....	76
4.43. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (CT317) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT317H, b) CT317D ve c) CT317T.....	80
4.44. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (CT325) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT325H, b) CT325D ve c) CT325T.....	81
4.45. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA) dallı kopolimer (CT268) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT268H ve b) CT268D.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.46. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (CT323) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT323H, b) CT323D ve c) CT323T.....	83
4.47. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimer (CT319) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT319H, b) CT319D ve c) CT319T.....	84
4.48. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimer (CT328) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT328H ve b) CT328D.	85
4.49. PDMA- <i>star</i> -PMEMA kopolimer (CT320) sentez aşamalarının CDCl ₃ içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT320H, b) CT320D ve c) CT320T.....	86
4.50. GPC kromatogramları (RI dedektör): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA- <i>b</i> -PMEMA lineer diblok kopolimer (CT347).....	90
4.51. Proton NMR spektrumları (CDCl ₃ içerisinde): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA- <i>b</i> -PMEMA lineer diblok kopolimer (CT347).....	91
4.52. GPC kromatogramları (RI dedektör): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA- <i>b</i> -PDEA lineer diblok kopolimer (CT348).....	92
4.53. Proton NMR spektrumları (CDCl ₃ içerisinde): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA- <i>b</i> -PDEA lineer diblok kopolimer (CT348).....	93
4.54. PDMA homopolimerinin kuaternizasyon işlemi.	94
4.55. Seçimli betainizasyon reaksiyonu genel gösterimi.	95
4.56. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT323) proton NMR spektrumu (D ₂ O/DCI içerisinde, pH:2); a) kuaternize olmayan (öncü) polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türevi (CT323Me), c) benzil korür ile elde edilen katyonik türevi (CT323Bz).....	97
4.57. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı blok kopolimerinin (CT328) proton NMR spektrumu (D ₂ O/DCI içerisinde, pH 2,00); a) kuaternize olmayan polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türev (CT328Me).	99
4.58. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT325) proton NMR spektrumu (D ₂ O/DCI içerisinde, pH 2,00): a) türevlendirilmeyen (öncü) polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türevi (CT325Me), c) benzil korür ile elde edilen katyonik türevi (CT325Bz), d) betainize olan star kopolimer (CT325Ps).	100

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.59. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT265) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,61 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	102
4.60. PDPA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT266) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,43 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	103
4.61. PDMA- <i>b</i> -(PEGDMA- <i>st</i> -PDPA) dallı kopolimerinin (CT268) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,43 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	104
4.62. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT269) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 5,18 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	105
4.63. PDEA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT278) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,38 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	106
4.64. PDPA- <i>b</i> -(PEGDMA- <i>st</i> -PDEA) dallı kopolimerinin (CT288) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,89 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	107
4.65. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT317) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH'a bağlı yüzey gerilim değişimi, b) ortam pH değeri pH 6,74 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	108
4.66. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT319) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH'a bağlı yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,82 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	109
4.67. DMA- <i>star</i> -PMEMA kopolimerinin (CT320) a) % 0,5 derişimde sulu çöztisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,77 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	110

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.68. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT323) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,90 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	111
4.69. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT325) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,67 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	112
4.70. PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA) dallı kopolimerinin (CT328) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,88 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.	113
4.71. Dinamik viskozite değerlerinin polimer çözelti konsantrasyonları ile değişimi: a) pH 2,8, b) pH 8,1.	115
4.72. % 0,5'lik sulu PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimeri (CT323) için pH etkisi ile miselleşme davranışının DLS ile incelenmesi: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözünmüş star polimer), b) pH 7,9 (PDEA çekirdekli miseller).	117
4.73. PDMA- <i>star</i> -PDEA kopolimerinin (CT323) D ₂ O içerisinde alınan proton NMR spektrumları: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözünmüş star polimer, pH DCl ile ayarlanmıştır), b) pH 7,9 (PDEA çekirdekli miseller, pH NaOD ile ayarlanmıştır).	120
4.74. % 0,5'lik sulu PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimer (CT325) için pH etkisi ile miselleşme davranışının DLS ile incelenmesi: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözünmüş star polimer), b) pH 6,7 (PDPA çekirdekli miseller).	121
4.75. PDMA- <i>star</i> -PDPA kopolimerinin (CT325) D ₂ O içerisinde alınan proton NMR spektrumları: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözünmüş star polimer, pH DCl ile ayarlanmıştır), b) pH 6,7 (PDPA çekirdekli miseller, pH NaOD ile ayarlanmıştır).122	122
4.76. PDMA- <i>star</i> -PDEA (CT319) kopolimerinin titrasyon eğrisi (% 1,0).....	123
4.77. PDMA- <i>star</i> -PMEMA (CT320) kopolimerinin titrasyon eğrisi (% 1,0).....	124
4.78. PDEA mikrojel sentezinin şematik gösterimi.	126

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.79. PDEA mikrojelinin (CT355); a) dispersiyon dijital görüntüsü ve b) TEM görüntüsü.....	127
4.80. Çözelti pH değişimi ile PDEA mikrojelinin şişme büzülme davranışının şematik gösterimi.....	127
4.81. PDEA mikrojelinin (CT355) DLS sonuçları; a) asidik, b) nötr ve c) bazik pH değerlerinde.....	128
4.82. PDEA mikrojelinin (CT359); a) şişedeki dispersiyon dijital görüntüsü ve b) TEM görüntüsü.....	129
4.83. PDEA mikrojelinin (CT359) DLS sonuçları; a) asidik, b) nötr ve c) bazik pH değerlerinde.....	130
4.84. TEM görüntüleri; a) CT356 kodlu mikrojel, b) CT358 kodlu mikrojel.....	131
4.85. Kopolimer bünyesinde altın nanopartikül dispersiyon sentezinin şematik gösterimi.....	133
4.86. TEM görüntüleri; a) CT319Me-AuNP dispersiyon, b) CT320Me-AuNP dispersiyon, c) CT320Bz-AuNP dispersiyon, d) CT328Me-AuNP dispersiyon, e) CT328Bz-AuNP dispersiyon.....	134
4.87. 4-NF'nin 4-AF'e indirgeme reaksiyonu.....	135
4.88. CT319Me-AuNP dispersiyonunun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu. 136	136
4.89. CT320Me-AuNP dispersiyonunun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu. 136	136
4.90. CT320Bz-AuNP dispersiyonunun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu. .137	137
4.91. CT328Me-AuNP dispersiyonunun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu. 137	137
4.92. CT328Bz-AuNP dispersiyonunun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu. .138	138
4.93. Metil oranjin kimyasal formülü (asidik ve bazik çözeltide) ve farklı pH değerlerindeki çözelti renkleri.....	141
4.94. Nötral metil oranjin çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	141
4.95. Farklı derişimlerde metil oranjin çözeltisinin absorbans değerleri ve kalibrasyon grafiği.....	142

- 4.96. PDMA ve PDEA blokları içeren star (CT320), dallı (CT328) ve lineer (CT348) kopolimerlerin metil oranj boyasını kapsülleme çalışması. Alt fazlar; a) 20 mg (ilk karıştırıldığı an), b) 20 mg (1 gün sonrası), c) 40 mg, d) 55 mg polimer içermektedir (1 ve 5 nolu şişeler polimer içermeyen kontrol gruplarıdır).....144

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. PDPA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimerler ve sentezlerinde kullanılan monomer miktarları.....	47
4.2. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin; temizleme işlemi sonrası LS dedektör ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n , RI dedektör ile hesaplanan M_n (temizleme işlemi sonrası) ve M_w/M_n (temizleme işlemi öncesi ve sonrası) değerleri.....	52
4.3. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin; teorik polimerizasyon derecesi (DP, %), polimer bileşimi (NMR, %mol), GPC-LS ile belirlenen M_w değerleri.....	57
4.4. PDMA ve PDPA içeren star ve dallı kopolimer sentezlerinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarları.....	64
4.5. PDMA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimer sentezlerinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarları.....	64
4.6. PDMA ve MEMA bloğu içeren star kopolimer sentezinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarı.....	64
4.7. PDMA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin; temizleme işlemi sonrası LS dedektör ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n , RI dedektör ile hesaplanan M_w (temizleme işlemi sonrası) ve M_w/M_n (temizleme işlemi öncesi ve sonrası) değerleri.....	69
4.8. PDMA bloğu içeren star ve dallı kopolimerlerin teorik polimerizasyon derecesi (DP, %), polimer bileşimi (NMR, %mol), GPC-LS ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n değerleri.....	77
4.9. Sentezlenen öncü star ve dallı polimerlerin M_w (GPC, LS dedektör), DP (1H NMR), M_n (1H NMR) ve çapraz bağlanma dereceleri.....	87
4.10. Lineer kopolimer sentezlerinde kullanılan monomerlerin tür ve miktarları ve başlatıcı miktarı.....	88
4.11. Sentezlenen star ve analog-lineer kopolimerin komonomer bileşimleri, mutlak moleküler ağırlıkları (M_w), moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n) ve polimerizasyon dereceleri (DP).....	89
4.12. Dallanmış kopolimerlerin metillenmesi ve benzillenmesi sırasında kullanılan polimer, metil iyodür, benzil klorür ve THF miktarları.....	96

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.13. Sentezlenen star ve dallı polimerlerin M_w (LS dedektör), CMC (%) ve CMpH değerleri.....	101
4.14. Sentezlenen star ve dallı polimerlerin M_w (LS dedektör), dinamik viskozite ve yoğunluk değerleri.	114
4.15. PDMA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimer çözeltilerinin (% 0,5 w/v) M_w (LS dedektör), pH, yarıçap ve polidispersite indeks değerleri (PDI: μ_2/Γ^2).	119
4.16. PDMA ve PDPA içeren star ve dallı kopolimer çözeltilerinin (% 0,5 w/v) M_w (LS dedektör), pH, yarıçap ve polidispersite indeks değerleri (PDI: μ_2/Γ^2).	119
4.17. PDEA mikrojel sentezlerinde kullanılan kuaternize olmuş star kopolimer stabilizörler (stabilizör: 0,25 g, DEA: 2,0 mL, EGDMA: 10 μ L, APS: 50 mg)	126
4.18. Metal nanopartikül sentezinde kullanılan polimer türleri ve TEM analizi sonucunda belirlenen altın nanopartikül çapları.....	133
4.19. Polimer-AuNP dispersiyon türü, metal partikül çapı ve polimer-AuNP hibrit sistemlerinin 4-nitrofenölü 4-aminofenole indirgeme süreleri.....	138
4.20. 2,3,4 nolu şişelerde alt fazda bulunan polimer miktarları, üst fazda kalan ve alt faza geçen MO boya miktarı (%).	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklamalar

CMC	Kritik misel konsantrasyonu
CMpH	Kritik misel pH değeri
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_w/M_n	Moleküler ağırlık dağılımı
nm	Nanometre
pK_a	Asitlik sabiti
RI	Refraktif indeks değeri
Star	Yıldız
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

Açıklama

$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans
4-AF	4-Aminofenol
4-NF	4-Nitrofenol
4-VP	4-Vinil pridin
ACCN	1,1-Azobissikloheksan karbonitril
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
BHB	2,2-Bis(hidroksimetil) bütirikasit
BT	Benzil tiol
Bz	Benzillenmiş
BzMA	Benzil metakrilat
CCT	Katalitik zincir transfer
CD	Siklodekstrin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
CDB	Kumil ditiobenzoat
CR	Kongo kırmızısı
DDT	Dodekantol
DEA	2-(<i>N</i> -dietilamino)etil metakrilat
DEGMA	Di(etilen glikol) metakrilat
DLS	Dinamik ışık saçılımı
DMA	2-(<i>N</i> -dimetilamino)etil metakrilat
DMM	Çift-monomer metodu
DMOEM	Di(metakriloiloksi-1-etoksi) metan
DPA	2-(<i>N</i> -diizopropilamino)etil metakrilat
DPPH	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil hidrat inhibitörü
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DSDMA	Disülfid bazlı dimetakrilat
EDDMA	1,1-Etilendiol dimetakrilat
EGDA	Etilen glikol diakrilat
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
GMA	Glisidil metakrilat
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
HBP	Hiperdallı polimerler
HEGMA	Metoksi hekza(etilen glikol) metakrilat
HEMA	2-Hidroksi etil metakrilat
HT	Hekzan tiol
KRBT	Kinetik rastgele dallanma teorisi
LbL	Katman katman dizilmiş
LCSP	Çekirdekli yıldız polimerler
LCST	En düşük kritik çözünme sıcaklığı
MB	Metilen mavisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Me	Metillenmiş
MEMA	2-(<i>N</i> -morfolino)etil metakrilat
MMA	Metilmetakrilat
MO	Metil oranj
MOEME	Bis[(metakriloiloksi) etoksimetil] eter
MTS	1-Metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi-1-propen
MTSHEMA	2-(2-metil-1-trietil(siloksi-1-propanoksi)etil metakrilat)
<i>n</i> -BMA	<i>n</i> -bütil metakrilat
OEGMA	Oligo(etilen glikol) metakrilat
PDEGMA	Poli(dietilen glikol)metil eter metakrilat
PDI	Polidispersite indeks değeri
PEG	Poli(etilen glikol)
PGA	Poli(glutamik asit)
PNIPAAm	Poli(<i>N</i> -izopropil akrilamid)
PNVC	Poli(<i>N</i> -vinil karbazol)
POEGMA	Poli[oligo(etilen glikol)metil eter metakrilat]
PS	Polistiren
Ps	Sülfolanmış
PTP	Proton-transfer polimerizasyonu
RAFT	Ters eklemeli-parçalamalı zincir transfer polimerizasyonu
ROP	Halka açılma polimerizasyonu
SET-LRP	Bakır ile sonlanmış tek elektron transfer edilen canlı polimerizasyon
SCLPN	Kabuğu çapraz bağlanmış polimer ağları
SCROP	Açılım polimerizasyonu
SCVP	Self-condensing vinil polimerizasyonu
Sn(Oct) ₂	Kalay-2-etilhekzanoat
SMM	Tek-monomer metodu
TBABB	Tetra- <i>n</i> -bütil amonyum bibenzoat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
t-BuMA	<i>Ter</i> -bütil metakrilat
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
THF	Tetrahidrofur
THPMA	2-Tetrahidropirani metakrilat
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Son yıllarda yıldız ve hiper dallanmış polimerler, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılan polimer türleri olmuştur. Yıldız polimerler dallanmış yapılı makromoleküllerin en temel halidir. Yıldız polimerler, merkez bir çekirdek (atom, küçük molekül, dallanmış makromolekül, nanojel, nanopartikül gibi) etrafına bağlanmış en az üç lineer koldan (polimer zinciri) oluşan karışık yapılı makromoleküllerdir (Lapientis, 2009; Sulistio vd., 2012; Kuckling ve Wycisk, 2013; Iatridi ve Tsitsilianis, 2011; Higashihara vd., 2011; Koda vd., 2014; Snijkers vd., 2014). Yıldız polimerler, ilgi çekici fiziksel/kimyasal özellikleri ve eşsiz topolojileri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Üç boyutlu küresel yapıları nedeniyle, farklı hidrodinamik hacimleri ve kapsülleme yetenekleri vardır. Aynı moleküler ağırlıktaki lineer analogları ile karşılaştırıldıklarında, kolların daha az dolanması nedeniyle, yıldız polimer seyreltik çözeltilerinde daha düşük çözelti viskozitesi gözlenmektedir (Roovers, 1994; Pearson ve Helfand, 1984). Ayrıca, iç ve dış aktif gruplarının oldukça fazla fonksiyonelliğe sahip olması nedeniyle, yıldız polimerler olağanüstü bir şekilde çoklu çevresel etkilere duyarlıdır. Yıldız polimerler ile dentritik polimerlerin üç boyutlu küresel yapılarının benzer olmasına rağmen, dallanmış kolları sayesinde dentritik polimerlerin kabuk yapılarının daha yoğun olduğu bulunmuştur (Yang vd., 2015; She vd., 2015; Wu vd., 2013). Lineer kollara sahip olan yıldız polimerlerde ise dal uzunluğunun artması ile birlikte kabuk yoğunluğu azalmaktadır. Bu sonuç da star ve dentritik polimerlerin viskozite ve esneklik gibi özelliklerinde farklılıklar oluşturur. Star polimerlerin, nispeten basit lineer kollara sahip olması sterik engellemeyi azaltarak ve polimerlerin kabuk yoğunluğunu azaltacaktır. (Hirao vd., 2005; Inoue, 2000; Li, 2014). Yıldız polimerler, üstün fiziksel/kimyasal özellikleri sayesinde, çok fazla araştırmacı tarafından, biyomedikal uygulamalarda, ilaç/gen taşınmasında, teşhis, antibakteriyel/çürüme önleyici kaplamalarda ve implant edilebilen tıbbi cihazlarda kullanılmaktadır (Lapientis, 2009; Kuckling ve Wycisk, 2013; Iatridi ve Tsitsilianis, 2011; Higashihara vd., 2011; Deng vd., 2013; Mei vd., 2014).

Polimerik malzemelerin bir sınıfı olan duble hidrofilik blok kopolimerlerin butil-metakrilat, stiren gibi monomerlerden lateks sentezinde emülsiyon yapıcı olarak kullanılabilirliklerinin ortaya konmasıyla pek çok alanda kullanılabilir yeni tip stabilizörler geliştirilmiş ve pek çok yeni materyallerin eldesine olanak sağlanmıştır. Özellikle, tersiyer amin metakrilat bazlı suda çözünebilen blok kopolimerler, çevresel etkilere bağlı olarak kendi kendine düzenlenme davranışı göstermeleri ile öne çıkan bir sınıftır. Bu tür monomerlerin dallı yapıları henüz yeni olup çözünen dallı kopolimerler için iyi bir temel oluşturmanın yanında özellikle çevre duyarlı oluşları onları daha cazip kılmaktadır. Yapılarındaki tersiyer amin grubunun reaktifliği çözünen dallı polimerlerden iyonik türevlerinin eldesine ve öncü yapıların çevre duyarlılığı (pH, sıcaklık gibi) onların stabilizör (veya emülsiyon yapıcı) olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca dallı kopolimerlerin bloklarındaki yük dağılım farklılıkları (seçimli-kısmi kuaternizlenmiş ya da betainlenmiş durum) polimerlere farklı özellikler katmaktadır. Bu ve buna benzer polimerlerin, ilaç sanayiinde, kozmetik sanayiinde, ambalaj sanayiinde, emülsifiye edici, dispersant, stabilizör, taşıyıcı ve kaplayıcı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bunların yanı sıra, bu türevsel dallanmış yapıların da öncü dallı analoglarından daha farklı (çözünürlük, stabilizör etkinliği, sorpsiyon yeteneği) özelliklere sahip olabileceği düşünülmektedir. Dallı polimerlerin analog lineer yapılara göre çok daha düşük viskozite değerlerine sahip olması onların viskozite düşürücü veya akışkanlığı arttırıcı ajan olarak tercih edilmelerine imkân tanımaktadır. Oldukça yoğun çapraz bağlanmış olmalarına rağmen bu dallı yapıların çözelti viskozite değerini düşürmesi onların en dikkat çeken özelliklerindedir.

Hiperdallanmış polimerler ise ilginç yapısal özelliklere sahip makromoleküllerdir. Bu polimer türleri, hem lineer hem de ağ yapılı polimerlerin sahip oldukları özelliklere yakın özelliklere sahiptir. Ağ yapılı polimere benzer olarak oldukça dallanmış yapılardır, buna rağmen çözünürlükleri lineer polimerler kadar iyidir. Hult vd. (1990) tarafından yapılan araştırmada, hiperdallı polimerler ilk kez DuPont tarafından rapor edilmiştir. Düzenli ve simetrik yapılar olan dentrimerler yerine dallı polimerler araştırılmıştır. Çünkü oldukça düzenli yapıları nedeniyle dentrimerlerin hazırlanmaları oldukça zordur ve uzun zaman alır. Ayrıca, dallı polimerlere göre endüstriyel kullanımlar için daha az uygundur. Dallanmış polimerler, yüksek dallanma dereceleri, kompakt yapıları gibi özelliklerinden dolayı eşsiz fiziksel özelliklere sahiptir. Lineer analogları ile karşılaştırıldıklarında çözeltileri düşük viskoziteye sahiptir. Oldukça fazla sayıda fonksiyonel grupları vardır

(Mori vd., 2003; Yates ve Hayes, 2004). Bu özelliklerinden dolayı, hiperdallı polimerler (Yates ve Hayes, 2004; Voit ve Lederer, 2009; Voit, 2000, 2005), yüzey modifikasyonları (Laibinis ve Whitesides, 1992; Zhou vd., 1996a, 1996b; Zhao vd., 1997; Bruening vd., 1997; Johansson vd., 1993), yüzey kaplamaları (Shi ve Ranby, 1996a, 1996b, 1996c; Claesson vd., 2002), kontrollü ilaç ve gen taşınımları (Uhrich, 1997; Roberts vd., 1996) gibi uygulama alanı bulmaktadır. Dentrimerlerle karşılaştırıldığında dallı polimerlerin asıl avantajı daha kolay sentezlenebilmeleridir.

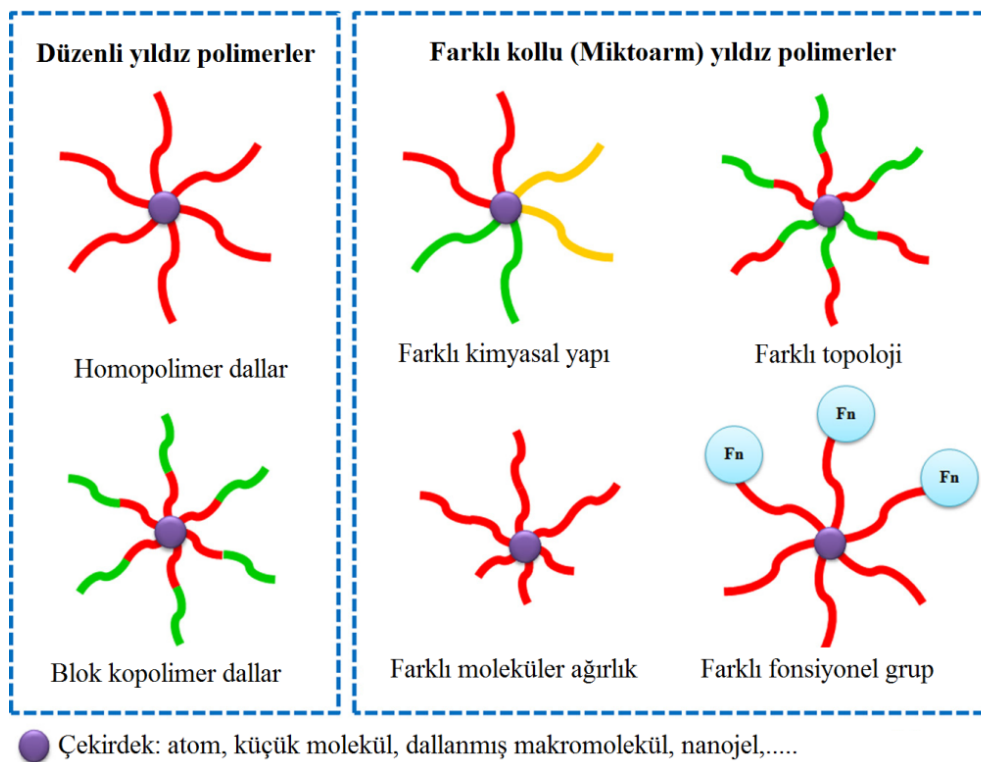
Yıldız ve hiperdallı polimerlerin dallanma sayısının, dal uzunluklarının ve/ya dallı polimer mol ağırlığının iyi kontrol edilmesinde en önemli nokta sentez metodudur. Literatürde yer alan çalışmalarda, elde edilen çözünür yıldız ve dallı polimerlerin moleküler ağırlık dağılımları oldukça yüksektir. Bu durum ister istemez sistemin özellikleri üzerine oldukça etki etmektedir. Mol ağırlığının kontrol edilebilmesi için canlı polimerleşme kimyasının kullanılması gereklilik arz etmektedir. Bu çalışmada, dar moleküler ağırlık dağılımlı ve dallanmanın kontrol edilebildiği yeni tip çözünebilir yıldız ve dallı kopolimerlerin sentezinin gerçekleştirilmesi grup transfer polimerizasyonu (GTP) ile amaçlanmıştır. Yine sentez süresince oluşacak safsızlıkların da ortamdaki uzaklaştırılması bir o kadar önem arz etmektedir. Yıldız ve hiperdallı polimerlerin sentezleri sırasında reaksiyona girmeyen homopolimer kalıntılarının ortamdaki uzaklaştırılması için polimeri çözme-çöktürme yöntemi ile temizlemek amaçlanmıştır. Bu tez kapsamında suda çözünebilir, mol ağırlığı iyi kontrol edilebilen ve dolayısıyla dallanmaların kontrol edilebildiği yeni yıldız ve dallı polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Oldukça dar moleküler ağırlık dağılımlı olarak sentezlenen polimerlerin (öncü polimerler) bir kısmı seçimli kuaternizasyon (metilleme ve benzilleme ile) ve betainizasyon kimyası kullanılarak türevlendirilmiştir. Türevlendirilen bu polimerin emülsifiye edici olarak kullanılması ile mikrojel sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bunun yanı sıra, sentezlenen polimerler ile altın nanopartikül dispersiyonları hazırlanmış ve bu dispersiyonların katalizör olarak kullanımları denenmiştir. Misafir-konuk ilişkisi kullanılarak küçük molekülleri (boya) bünyesinde toplaması gibi farklı uygulama alanları da araştırılmıştır. Çeşitli karakterizasyon yöntemleri ile sentezlenen öncü ve türevlendirilmiş yıldız ve dallı polimerlerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Yıldız Polimerler

Yıldız polimerler genel olarak “düzenli yıldız polimer” ve “farklı kollu (miktoarm) yıldız polimerler” olarak ikiye ayrılırlar (Şekil 2.1). Düzenli yıldız polimerler, aynı tip kol parçalarından oluşan, homopolimer ya da blok kopolimer dallarını içerirler. Farklı kollu polimerlerin ise asimetrik yapılarından ötürü farklı kimyasal yapıları, topolojileri, molekül ağırlıkları ve fonksiyonel grupları olmak üzere farklı tipleri vardır.



Şekil 2.1. Yıldız polimerlerin genel sınıflandırılması (Higashihara vd., 2011).

Hem yıldız topolojisinde olmaları hem de kolların blok yapılarının birbirinden farklı olması nedeniyle miktoarm yıldız polimerlerin yeni morfolojik nanoyapılar ve biyomedikal uygulamalar için uygun olduğu belirtilmiştir (Higashihara vd., 2011; Khanna vd., 2010; Soliman vd., 2010; Yin vd., 2009; Zhu ve Storey, 2012; Satoh vd., 2014; Ito vd., 2013; Burts vd., 2014).

2.1.1. Yıldız polimerlerin sentez metotları

Üç farklı yaklaşım kullanılarak yıldız polimerler sentezlenebilmektedir: ‘Çekirdek öncelikli’, ‘kol öncelikli’ ve ‘eşleşme’ (Matyjaszewski ve Tsarevsky, 2009; Liu vd., 2011; Gao ve Matyjaszewski, 2009a; Gao vd., 2007). Şekil 2.2’de bu üç yöntem için önerilen sentetik yaklaşım görülmektedir.

2.1.1.1. ‘Çekirdek öncelikli’ metodu

‘Çekirdek öncelikli’ metod çok fonksiyonlu reaktif bölge içeren çekirdekten başlayarak, polimer kolların büyümesini içeren bir yıldız polimer sentez yöntemidir (Gao ve Matyjaszewski, 2008a). Bu yöntem, çok iyi belirlenmiş sayıda kollar ve çekirdek yapısı ile birlikte yıldız polimerlerin sentezine olanak sağlar. Fakat bu metotla sentezlenen yıldız polimerlerin kol sayıları ‘kol öncelikli’ sentezine göre daha kısıtlıdır. Buna rağmen, ortogonal polimerizasyon reaksiyonları için reaktif bölgelerin kullanılması farklı kollu yıldız polimerlerin ürün yapısı üzerine yüksek derecede kontrol sağlar (Heise vd., 2001).

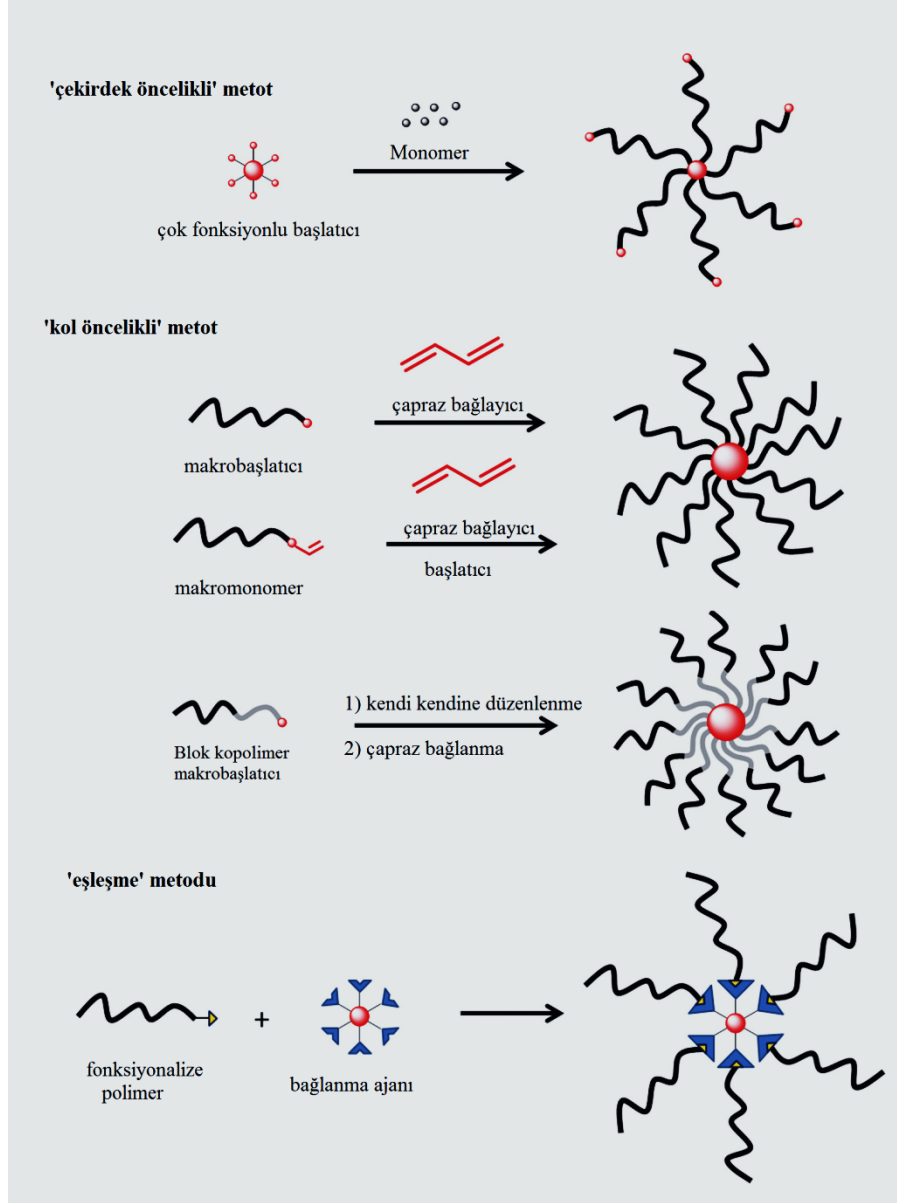
2.1.1.2. ‘Kol öncelikli’ metodu

Yıldız polimerlerin ‘kol öncelikli’ metodu ile sentezinde çekirdek oluşumu, lineer kolların büyümesi ve ardından dalların çapraz bağlanarak bir araya gelmesi ile gerçekleşir. Canlı polimerizasyon yöntemlerinin kullanıldığı bu yöntemde divinil benzen gibi iki adet vinil grubu bulunan çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılır. Bu yaklaşımda tek aşamada fazla sayıda kollu polimerler elde edilebilir (Gao ve Matyjaszewski, 2008a). Farklı kollu yıldız polimerler ‘kol öncelikli’ metodu ile kolayca sentezlenebilirler. Ancak her molekülde kol türlerinin aralarında istatistiksel bir dağılım vardır (Gao ve Matyjaszewski, 2008b).

2.1.1.3. ‘Eşleşme’ Metodu

‘Eşleşme’ metodu ile yıldız polimerlerin sentezinde polimer kolların büyümesi ile çekirdeğin hazırlanması ayrı ayrı yapılır. Daha sonra fonksiyonalize polimer ve bağlanma

ajanının reaksiyonu sonucunda sentez tamamlanır (Gao ve Matyjaszewski, 2008a). Bu metot hem çekirdeğin hem de kolların yapısının kontrolünü gerektirir. Fakat çoğu zaman kolların bağlanması rastgele olur. Bu nedenle 'çekirdek öncelikli' metodu ile karşılaştırıldığında farklı kollu yıldız polimerlerin ürün yapılarının kontrolü daha zordur (Herbison, 2010).



Şekil 2.2. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile yıldız polimer hazırlamanın sentetik yolları: 'çekirdek öncelikli', 'kol öncelikli' ve 'eşleşme' yaklaşımları (Kuckling ve Wycisk, 2013).

2.1.2. İyi tanımlanmış yıldız polimer yapıları

İyi tanımlanmış yıldız polimerler canlı kontrollü polimerizasyon teknikleri ile sentezlenebilirler. Bu teknikler; atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Gorrasi vd., 2011; Tran vd., 2012; Morell vd., 2011; Likhitsup vd., 2009; Wang vd., 2015), grup transfer polimerizasyonu (GTP) (Themistou ve Patrickios, 2009; Georgio vd., 2010; Pafiti vd., 2012), tersinir katılma-ayırışma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) (Bernard vd., 2009; Mori vd., 2001; Boyer vd., 2013; Sizovs vd., 2014; Ferreira vd., 2011; Schmidt vd., 2012), canlı anyonik polimerizasyon (Ito vd., 2013; Linardatos vd., 2011; Goseki vd., 2013), canlı katyonik polimerizasyon (Kanaoka vd., 2012; Shibata vd., 2006), halka açılma polimerizasyonudur (ROP) (Shaver ve Cameron, 2010; Izzo ve Pappalardo, 2010). Bunların arasından ATRP, dal uzunluğunun kontrol edilebildiği yıldız polimerlerin sentezinde kullanılan yaygın metotlardan biridir (Matyjaszewski vd., 2012). Matyjaszewski ve grubu sistematik bir şekilde, geleneksel ATRP, elektron transfer ATRP ve elektrokimyasal aracılı ATRP teknikleri ile çeşitli iyi tanımlanmış yıldız polimerleri sentezlemişlerdir (Matyjaszewski ve Tsarevsky, 2007, 2009; Li ve Matyjaszewski, 2009).

Uygun koşullar altında bu avantajlı teknikler ile kontrol edilebilir molekül ağırlıklı, oldukça düşük moleküler ağırlık dağılımlı ve kontrol edilebilir yapıda yıldız polimerleri sentezlemek mümkündür (Matyjaszewski vd., 2012). Bu yöntemle ‘kol öncelikli’ metodu kullanılarak bir dizi iyi tanımlanmış katyonik β -siklodekstirin yıldız polimerler sentezlenmiştir (Li ve Xiao, 2005; Guo vd., 2010). Sonrasında sentezlenen bu polimerler farklı biyolojik uygulamalarda kullanılmıştır (Wu vd., 2011; Chen vd., 2011). CuI-katalizli azid-alkin siklo katılmalı ‘klik’ reaksiyonu, kesin kol sayısı bilinen iyi tanımlanmış yıldız polimerlerin sentezinde oldukça başarılı olmuştur (Boyer vd., 2011; Li vd., 2012). Bu tekniklerin kombinasyonları kullanılarak da (örneğin; ATRP ve klik reaksiyonu bir arada) başarılı bir şekilde yıldız polimerler sentezlenmiştir. Örneğin, Liu vd. (2009), klik reaksiyonunu kullanarak bir seri iyi tanımlanmış yıldız polimerler sentezlemişlerdir. Bunun için azid-fonksiyonalize olmuş β -siklodekstirin çekirdek ve ATRP ile sentezlenmiş lineer alkin-poli(*N*-izopropil akrilamid) kullanılmıştır. Sentezlenen bu polimerler için molekül ağırlık dağılımlarının 1,04’den daha düşük olduğu görülmüştür.

Düzenli yıldız polimerler ile farklı kollu yıldız polimerler karşılaştırıldığında, farklı kollu yıldız polimerleri sentezlemek daha zordur. Çünkü reaksiyon sonunda farklı kolları elde etmek için fazla basamak ve ara basamaklarda saflaştırma gerekir (Higashihara vd., 2011). İyi tanımlanmış yıldız polimerleri sentezlemek için koruma/korumanın kaldırılması ve iki veya daha fazla polimerizasyon tekniğini birleştirmek gibi çok fazla sentez yolları denemiştir (Khanna el at., 2010; Zhu ve Storey, 2012; Satoh vd., 2014; Burts vd., 2014; Schmidt, 2012; Linardatos, 2011). Örneğin, Hirao vd. (2011, 2013) canlı anyonik polimerizasyon yöntemiyle en fazla yedi kola sahip bir seri farklı dallı yıldız polimerler hazırlamışlardır. Sonuçta oluşan ürünler mükemmel dar molekül ağırlık dağılımına sahip (1,01-1,05) farklı kollu yıldız polimerlerdir (Ito vd., 2013; Goseki vd., 2013). Son zamanlarda Kulis ve Monteiro (2012) iki farklı Cu katalizli klik kimyasını birlikte kullanarak kısa sürede ve oldukça yüksek verimle bir seri 3-kollu yıldız polimer sentezlemişlerdir. Elde edilen yıldız polimerler iyi tanımlanmış ve oldukça düşük moleküler ağırlık dağılımı değerlerine sahip AB₂ türü farklı dallı polimerlerdir.

2.1.3. Uyarılara tepki veren yıldız polimerler

Uyarılara tepki veren polimerler, çevresel şartlardaki ufak değişikliklere karşı tepki verebilirler (Kuckling ve Wycisk, 2013; Lee vd., 2010; Liu ve Urban, 2010). Polimerlerde konformasyonel değişimler, tersinir çözünürlük değişimi, farklı yapılarda tersinir kendi kendine düzenlenme görülebilir (Kuckling ve Wycisk, 2013; Su vd., 2014; Yamaguchi vd., 2007). Yıldız polimerlerin uyarılara tepki vermesi kol sayısı, zincir uzunluğu, moleküler yapı ve çekirdeğin türüne bağlıdır (Kim vd., 2009; Ghoorchian ve Holland, 2011). Farklı fonksiyonlular ve yapıya sahip, uyarılara duyarlı polimerler; biyomedikal uygulamalar, ilaç/gen taşınımı ve şekil hafızalı biyomateryal yapımı için tasarlanabilir.

2.1.4. Düşük molekül ağırlıklı çekirdeğe sahip yıldız polimerler

Yıldız polimerler eşsiz fiziksel özelliklere sahiptirler ve merkez bir nokta veya çekirdekten uzanan çoklu kol veya dallardan oluşurlar. ‘Çekirdek öncelikli’ metodu küçük moleküler çekirdeği oluşturmak için kullanılır.

2.1.4.1. Yıldız homopolimerler

‘Çekirdek öncelikli’ metodu ile farklı başlatıcılar kullanarak yıldız polimerler sentezlenebilmektedir. Bu başlatıcıların kimyasal yapısı alifatik veya halkalı yapıda olabilir ve üçten fazla grup içerirler (Li vd., 2005; Mendrek vd., 2010). RAFT tekniği kullanılarak 4-kollu poli(*N*-izopropil akrilamid) (PNIPAAm) yıldız polimerleri değişik molekül ağırlıklarında sentezlenmiştir. Bu çalışmada, PNIPAAm yıldız polimerinde son grup (R grubu) ve polimer yapısının en düşük kritik çözünme sıcaklığı (LCST) üzerine etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu çalışmada yıldız polimerlerin ilk LCST’si, piperidin tarafından tritiyokarbonat bağında yıldızların kollarının ayrılmasıyla sağlandığı ve ikinci LCST ise doğrusal zincirlerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Yıldız polimerlerde lineer polimerler ile karşılaştırıldığında LCST geçişinin oldukça düşük sıcaklıklarda olduğu görülmüştür (Plummer vd., 2006).

Polimerlerin uyarılara duyarlı davranışları üzerine molekül yapılarının güçlü etkisi, çekirdek molekülleri olarak siklodekstrin (CD) gibi halkalı bileşiklerin kullanılmasıyla incelenebildi. Uyarılara duyarlı PNIPAAm ile başlatıcı olarak β -siklodekstrinin kombinasyonu kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır (Xu ve Liu, 2009). Tamamen fonksiyonize olmuş β -siklodekstrinin sentezi ATRP ile gerçekleştirilebilir. Hazırlanan *yıldız*-PNIPAAm ve siklodekstrin uç gruplu *yıldız*-PNIPAAm sıcaklığa karşı duyarlılık gösterir. Bu polimerler LCST değerinin üzerinde kendi kendine düzenlenme ile nanoboyutlu agregat oluştururlar. Normal yıldız polimer moleküllerinin tanınması, konuk moleküller ile PNIPAAm kollarının etkileşimi ile gerçekleştirilmiştir (Liu vd., 2010).

Hiperdallanmış poliester (Boltorn H40) çekirdeğe sahip PNIPAAm yıldız polimerleri RAFT polimerizasyonu ile hazırlanmış ve bu polimerlerin iki fazlı geçiş davranışı sergilediği görülmüştür. Polimerler hidrofobik Boltorn H40 çekirdeği ve kabuğu oluşturan yoğun bir şekilde aşılınmış PNIPAAm fırçalar sayesinde tek moleküllü miseller oluşmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile birlikte, ilk olarak PNIPAAm fırçaların iç kısmı çöker (20-30 °C arası). İkinci faz geçişi, 30 °C’nin üzerinde PNIPAAm fırçalarının dış kısımdaki parçaların çökmesi ile görülür (Luo vd., 2006). Son yıllarda, eşsiz anorganik bileşenler sınıfına ait polihedral oligomerik silseskuoksanlar (POSS, $R_8Si_8O_{12}$), yıldız polimer sentezlerinde potansiyel çekirdek olarak kullanılmaları nedeniyle oldukça popüler

olmuşlardır. POSS-Br makrobaşılatıcı olarak ATRP tekniği ile POSS son gruplu 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (PDMA) hazırlanmıştır. pH, iyonik kuvvet ve sıcaklık etkisiyle kendi kendine düzenlenme analizleri tek ve karmaşık miseller arasında değişimi mümkün kılmiştir.

‘Çekirdek öncelikli’ yaklaşımı ile şeker-bazlı çok fonksiyonlu başlatıcı kullanarak, ATRP tekniği ile 3-8 kollu iyi tanımlanmış çift uyarana yanıt verebilen PDMA yıldız polimerleri de sentezlenmiştir. Bu polimerin analog 2-(*N*-dietilamino)etil metakrilat (PDEA) ile benzer şekilde pH ve sıcaklığa tepki verdiği belirlenmiştir. PDEA kritik bir değerde zincir çökmesi ve agregat oluşumu sergiler. Bu sıcaklığa duyarlı davranış, molekül ağırlığından ve polimer yapısından bağımsızdır (Schmalz vd., 2010).

2.1.4.2. Yıldız blok kopolimerler

Geleneksel AB diblok veya ABC triblok kopolimerlerin yanı sıra kompleks yapılarla birlikte çeşitli uyarılara duyarlı kopolimerler kontrollü radikal polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenmiştir (Ni vd., 2010). İç bloğu PNIPAAm ve dış bloğu DMA olan dört kollu yıldız polimerlerin hazırlanması RAFT polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu yıldız polimerler, PNIPAAm LCST değeri üzeri bir sıcaklığa ısıtıldığında pH 4 sulu tampon çözelti içerisinde monodispers dağılımda agregat oluşturduğu görülmüştür (Lambeth vd., 2006).

N-izopropil akrilamid/2-hidroksi etil metakrilat (PNIPAAm/HEMA) üç kollu yıldız diblok kopolimerler, 2 basamaklı ATRP metodu ile metanol içerisinde elde edilmiştir. İlk blok kontrollü bir şekilde düşük moleküler ağırlık dağılımlı olarak sentezlenmiştir. Yıldız diblok polimer çözeltisinin ısıya duyarlı davranışı sonucunda, kopolimerde daha yüksek HEMA oranının daha düşük sıcaklıklarda misel oluşumunu ve faz geçişini kolaylaştırdığı ortaya konulmuştur (Cao vd., 2006). Yıldız şekilli β -CD-*g*-(PNIPAAm-*b*-PDMA)₃ içeren kopolimerleri içeren sıcaklığa duyarlı hidrojel sentezi, zincir transfer ajanı olan β -CD-ksantat ile başlatılarak ardışık RAFT metodu ile gerçekleştirilmiştir. PNIPAAm segmentlerinin LCST değerinin ü, kopolimer homojen bir çözelti halindedir. LCST değerinin üstünde ise serbest duran hidrojeller uygun

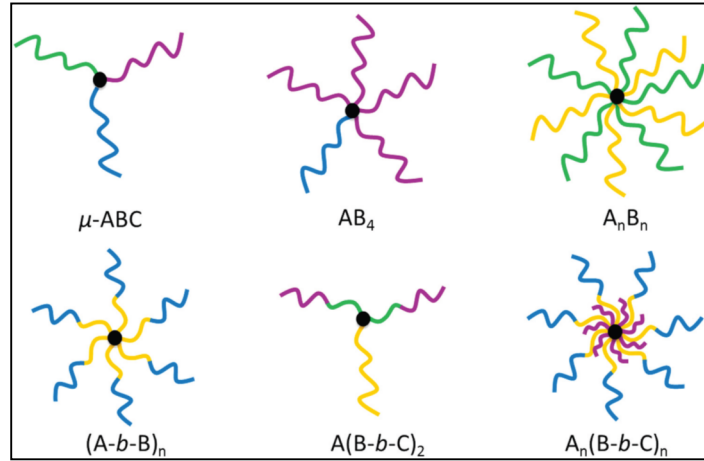
konsantrasyonda hızlı bir şekilde oluşturulabilirler. Tipik bir ilaç olan Rodamin B model molekül olarak kullanılarak, fizyolojik sıcaklıkta bu ilacın kapsüllemesi ve hidrojelden salımı incelenmiştir (Zhang vd., 2012). Merkezi bir poli(etilen glikol) (PEG) segmenti ve sıcaklığa duyarlı uç PNIPAAm segmentleri ile blok kopolimerlerin jelleşme ve reolojik özelliklerini araştırmak için, farklı yapılarda kopolimerler hazırlanmıştır. PEG ve PNIPAAm içeren bütün kopolimerler, düşük sıcaklıkta sıvı sulu çözeltiler oluşturmuştur. Fiziksel çapraz bağlanma mekanizması yoluyla güçlü elastik jeller oluşturulmuş ve bu jellerin yapısal özelliklerinin molekül yapılarına bağlı olduğu bulunmuştur (Lin ve Cheng, 2001). ‘Çekirdek öncelikli’ yöntemi kullanılarak ATRP ile pH ve sıcaklık değişimlerine yanıt veren yıldız-blok kopolimer bazlı akıllı hidrojeller hazırlanmıştır. Bu polimerler, PDMA iç bloğu ve poli(dietilen glikol)metil eter metakrilat (PDEGMA) dış bloğundan oluşmaktadır. PDEGMA dış bloğunun geçiş sıcaklığının üzerinde, yıldız polimerler yüksek konsantrasyonda serbest duran jeller ve düşük konsantrasyonda çiçek şekilli agregatlar oluştururlar. PDMA iç bloğunun geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında, yumuşak jeller için agregatlarda daralma ve zayıflama olduğu gözlenmiştir. Jel oluşumu için minimum polimer konsantrasyonu yıldızların iç bloklarının kuaternizasyonu ile düşürülebilmektedir (Schmalz vd., 2012).

PNIPAAm’dan oluşan yıldız polimerlerin yanısıra, ısıya-duyarlı başka bloklarda araştırılmıştır. ATRP yöntemi ile iyi tanımlanmış PEO₅₆-*b*-PDEA₇₄ (poli(etilen oksit)-*b*-poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]) içeren dört-kollu blok kopolimerler sentezlenmiştir. pH duyarlılığı araştırılırken yüksek pH değerlerinde 4-kollu PEO kabuğu tarafından hidrofobik PDMA çekirdeğinin sarılmasıyla küresel çekirdek-kabuk miselleri oluşmaktadır. Düşük pH değerlerinde ise, miseller dağılarak unimer hale dönüşmüşlerdir (He vd., 2007).

2.1.4.3. Farklı kollu yıldız polimerler

Farklı kollu polimerler (asimetrik kollu ya da heterokollu yıldız polimerler) farklı türde polimer kollarına sahiptir. Bu kollar farklı molekül ağırlığında, kimyasal bileşimde ve farklı son gruba sahip olabilirler. Bu kollar çekirdek denilen bir merkezde birleşir (Şekil 2.3). Bu polimerler makromolekül sınıfının yeni ve özel bir sınıfını oluştururlar. Bu şekilde

yeni nanoyapılar ve kendi kendine düzenlenen makromoleküller oluşturulabilir (Higashihara vd., 2011).



Şekil 2.3. Yıldız şekilli polimerlerin şematik gösterimi (Iatridi ve Tsitsilianis, 2011).

Literatürde çok sayıda AB_x farklı dallı yıldız polimer rapor edilmesine rağmen (Hadjichristidis, 1999), bunların çok az bir kısmı çözelti fazında uyarılara karşı cevap verme özelliği göstermektedir (Iatridi ve Tsitsilianis, 2011). Morfolojik yapının etkisini incelemek için bir bloğu hidrofobik diğer bloğu hidrofilik olan AB_x tipi yıldız polimerler sentezlenmiştir. Suda çözünen farklı kollu yıldız polistiren (PS) ve poli(glutamik asit) (PGA) bloklarından hazırlanmıştır. Bunun için ilk olarak ATRP tekniği ile PS blokları hazırlanmıştır. Çözelti pH değeri 5-12 arasında değiştirildiğinde dar boyut dağılımına sahip miseller oluşmuştur. PS kısmı çekirdeği oluştururken iki PGA bloğu kabuğu oluşturmuştur. Asidik koşullarda misel çapı 11 nm iken bazik koşullarda (pH>12) 16 nm olarak ölçülmüştür. Boyuttaki bu farkın elektrostatik olarak yüklü PGA bloklarının α heliks yapısından sarmal yapıya geçmesinden kaynaklandığı açıklanmıştır (Babin vd., 2005).

PNIPAAm veya poli[oligo(etilen glikol)metil eter metakrilat] (POEGMA) blokları kullanılarak iki adet farklı dallı ısı değişimine cevap veren yıldız polimer sentezlenmiştir. Elde edilen yıldız polimerler β -CD çekirdeği, PEG ve yaklaşık altı adet PNIPAAm veya POEGMA kollarından oluşmaktadır. Sulu çözeltilerde, PEG-CD-PNIPAAm_x polimerinin LCST değerinin üzerinde, PNIPAAm çekirdekte, PEG bloğu kabukta olacak şekilde kendi kendine düzenlenmiştir. PEG-CD-POEGMA_x polimeri için ise, hidrate olan POEGMA

kollarındaki oligo(etilen glikol) kısımları hidrofobik yüzeyler oluşturmuştur. Yapılan araştırmada iki polimerde de sıcaklığa duyarlı bloklar olmasına rağmen polimer yapılarının farklı olması nedeniyle termal olarak uyarılma davranışlarının birbirinden farklı olduğu bulunmuştur (Mu vd., 2012).

Bakır ile sonlanmış tek elektron transfer edilen canlı polimerizasyon (SET-LRP) ve CRP yöntemleri birleştirilerek farklı kollu yıldız polimerlerin dizayn edilmesi araştırılmıştır (Tang vd., 2009). Örneğin, PNIPAAm ve poli(*N*-vinil karbazol) (PNVC) ile birlikte A₃B türünde farklı dallı yıldız polimerler sentezlenmiştir. Sıcaklığın etkisi ile (PNAPAAm)₃(PNVC) polimerinin çözelti içerisinde kendi kendine düzenlenmesi nedeniyle miseller oluşmuştur. Bu yapı mikroskopik çevresel değişikliklerin hassas bir şekilde takip edilmesini sağlayan prop olarak kullanılmıştır (Zhang vd., 2010). PS, PEO, poli(metil akrilat) veya PNIPAAm bloklarından oluşan amfifilik ABC türü farklı kollu yıldız polimerlerin hazırlanması RAFT tekniği ile yapılmıştır. Bunun için homopolimerleşmeyen bağlanma ajanı maleik anhidrit kullanılmıştır. İlk olarak PS fazlaca miktarda maleik anhidrit ile reaksiyona sokulmuştur. Diğer iki monomerin polimerizasyonu da RAFT polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Böylece dar molekül ağırlık dağılımına sahip (M_w/M_n : 1,12-1,18) farklı kollu polimerler sentezlenmiştir (Feng ve Pan, 2002).

Sıcaklığa duyarlı çekirdek-kabuk nanoyapıların bir örneği de ABC farklı kollu yıldız terpolimerlerden yapılmıştır. Hidrofobik PS, PCL ve PNIPAAm içeren bu terpolimerler ATRP, ROP ve klik kimyasının kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Kimyasal bileşimleri nedeniyle sulu çözeltilerde kendi kendilerine düzenlenerek misel oluşturmuşlardır. PS/PCL birlikte çekirdeği oluştururken PNIPAAm kabuğu oluşturmaktadır. Bu miseller, LCST değerinin üzerinde PNIPAAm kabuğunun dehidrasyonu ile sıcaklığa duyarlı olarak küçülme göstermiştir. Nanoyapının boyutu kabuktaki PNIPAAm içeriği ile kontrol edilebilmiştir. PS₄₃(-*b*-PNIPAAm₈₄)-PCL₅₅ (25 °C'de 51 nm, 45 °C'de 38 nm) farklı kollu terpolimeri PS₄₃(-*b*-PNIPAAm₅₂)-PCL₅₅ (25 °C'de 75 nm, 45 °C'de 65 nm) terpolimerine göre daha küçük nanoyapılar oluşturmaktadır (Zhang vd., 2009a).

ATRP ile sentezlenen PEO, PDEA ve PNIPAAm kolları içeren çift uyarana karşı yanıt verebilen hidrofilik ABC farklı kollu yıldız terpolimerlerin miselleşme davranışı

araştırılmış ve ‘şizofrenik’ bir davranış sergilediği görülmüştür. pH ve sıcaklığa duyarlı PNIPAAm kollarından oluşan polimerler iki farklı türde miselleşme davranışı sergilemiştir. pH 4 ve 25 °C’de PEO(-*b*-PDEA)-*b*-PNIPAAm farklı kollu terpolimer çözelti içerisinde çözünmüş ve unimer formdadır. Ancak değişen sıcaklık ve pH değerlerinde kendi kendine düzenlenme ile miselleşme olmuştur. Bazik pH ve oda sıcaklığında PDEA çekirdekli miseller oluşmuştur. Asidik pH ve yüksek sıcaklıkta (50 °C civarı) PNIPAAm çekirdekli miseller oluşur. Lineer ABC türü triblok kopolimerler ile PEO(-*b*-PDEA)-*b*-PNIPAAm farklı kollu terpolimer karşılaştırıldığında topolojilerinden dolayı farklı kollu yıldız polimerler pH ve sıcaklığın etkisi ile daha karmaşık agregatlar oluşturmuştur (Zhang vd., 2009b). Benzer bir davranış da PDEA ve PNIPAAm bloklarından oluşan A₇B₁₄ yıldız polimerler sentezlenmiştir. Sentez ATRP ve klik kimyası teknikleri ile yapılmış ve PDEA₇-*co*-PNIPAAm₁₄ polimeri sentezlenmiştir. Çözeltinin pH ve sıcaklığı ayarlanarak kendi kendine düzenlenme ile iki farklı türde polimerik nanoyapı elde edilmiştir (Ge vd., 2009).

Bağlayıcı molekül olarak 1,3-bis(1-fenil vinil) benzen kullanılarak anyonik polimerizasyon tekniği ile stiren, α -metil stiren, *ter*-bütil metakrilat (*t*-BuMA) ve 4-vinil pridinden (4VP) oluşan ABCD türü 4-farklı kollu yıldız kopolimerler sentezlenmiştir. Son ürün hidroliz edilerek polimer yapısında hem artı hem de eksi yükleri barındıran zwitteriyonik yapıda farklı kollu yıldız kopolimer elde edilmiştir. Bu polimer düşük pH değerinde çözünürken, nötral ve bazik pH değerlerinde çözünmemektedir (Wang vd., 2007).

Akıllı yıldız polimerler bir yüzeye tutturularak ilginç morfolojide yapılar üretilmiştir. Bunun için ATRP tekniği ile asimetric amfifilik PS-P2VP heterokollu yıldız polimerler hazırlanmıştır. Hidrofilik sarmal uzunlukları ve çözücü içeriğinin değiştirilmesi ile farklı agregat morfolojileri (küresel, kese, çubuk, büyük miseller 2 ve 3 boyutlu delik yapılar) oluşturulmuştur (Yu vd., 2008).

A_n(B-C)_n yıldız terpolimerlerin yüzey misel çalışmaları yapılmıştır. pH duyarlı amfifilik yıldız blok terpolimerler; PS_n(P2VP-*b*-PtBA), ‘iç-dış metot’ kullanılarak arka arkaya anyonik polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Kol/blok uzunlukları ve kol sayıları değiştirilerek (n: 9, 22 ve 28) farklı yapıdaki yıldız şekilli bu polimerler üzerine pH etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar farklı kimyasal bileşimde ve sınırlı molekül alanlarına sahip

polimerlerde yüzey agregasyonu pH değerlerine bağlılığın aşırı derecede olduğunu göstermiştir (Choi vd., 2010).

2.1.5. Yıldız polimerlerin uygulama alanları

Küresel mimaride ve çoklu kollara sahip yıldız polimerler, dallanmış yapıdaki polimerlerin en basit formudur. Yıldız polimerler aktif fonksiyonel gruplarının oldukça fazla olması ve eşsiz yapılarından ötürü ilaç salınımı (Navath vd., 2010) ve ileri düzey kaplama çalışmalarını da içine alan oldukça geniş uygulama alanlarına sahip eşsiz yapılardır. Eşsiz çözelti özellikleri ve yüksek fonksiyonalitedeki, ince film nanoyapıların hazırlanması için yapısal blokları onları daha da çekici yapmıştır. İnce filmler hazırlamak için zıt yüklü kol yapılı, fazla yük yoğunluğuna sahip iki tip yıldız polimer hazırlanmıştır. Bunlar çapraz bağlanmış çekirdekli PDMA-*star* ve poliakrilik asit-*star* (PAAc-*star*) polimerleridir. Hassas bir şekilde kontrol edilen yıldız polimerler, tek reaksiyon kabı içerisinde ‘kol öncelikli’ metodu kullanılarak ATRP yöntemi ile sentezlenmiştir. Polielektrolit kollar arasındaki elektrostatik etkileşimlerden yararlanarak, PDMA-*star* ve PAAc-*star* polimerler katman katman dizilerek (LbL), polielektrolit LbL filmler oluşturulmuştur. Hazırlanan yıldız/yıldız çok tabakalı filmler yıldız polimerlerin karakteristik mimarisi sonucu, düzgün olmayan ve nanogözenekli yapılar oluşturmuştur (Kim vd., 2009). Çözelti içerisinde PAAc-*star* polielektrolitin pH değişikliklerine karşı cevap verdiği DLS çalışmaları ile gösterilmiştir. pH 8-10 arasında, akrilik asit segmentlerinin tamamen yüklü durumda, uzamış konformasyonda ve büyük çapta (30 nm) olduğu gözlenmiştir. Çözeltinin pH değeri düşürüldüğünde, asit segmentleri protonlanmış, PAA zincirleri daha sarmal bir hale gelmiş ve çap pH 2 değerinde 23 nm değerine kadar düşmüştür. pH 11 ortamında, yıldız polimer gerilmiş halde ve pürüzsüz filmler oluşturmasına rağmen pH 2 olduğunda daha sert filmler oluşturmuştur (Connal vd., 2008). Sıkı bir şekilde sarılmış tek tabakalı uyarılara yanıt verebilen kopolimer molekülleri sentezlemek için katı bir substrat yüzeyine yedi adet PS ve 7 adet P2VP tutturulmuş ve farklı kollu yıldız blok kopolimerler elde edilmiştir. Tek bir polimer ile dış etkilere cevap verebilen 2 farklı morfolojide tek tabakalı yapılar ortaya konmuştur. Çözücü seçiminin veya çözeltinin pH değerinin değişimi ile yüzey özelliklerinin değişimi ortaya konmuştur (Lupitsky vd., 2005).

Amfifilik yıldız polimerler, konuk molekülleri kapsülleme yeteneği ile ilaç taşınım uygulamalarında (Poree vd., 2011) ve boya moleküllerini kapsüllemekte umut vadetmektedir. PEG-tabanlı kolları olan katyonik yapıda mikrojel-yıldız polimerler, kapsülleme yapmak üzere tek molekül polikationik nanokapsüller olarak dizayn edilmiştir. Bu yapılar su içerisinde hidrofilik ve anyonik boyaların (misafir) salımına olanak sağlamıştır. Verimli bir şekilde boya kapsülleme yeteneği, çekirdekteki kuaterner amonyum katyonlarının konsantrasyonlarının fazla olmasına bağlıdır (Fukae vd., 2012).

Poli(etilen glikol)metil eter metakrilat ise RAFT yöntemi ile başarıyla polimerleştirilmiş ve monodispers yapıda yıldız polimerler, hem çapraz bağlayıcı hem de vinil benzaldehit (VBA) varlığında uzun kollar oluşturulmuştur. Boyutları 20 nm civarında olan yıldız polimerler, gelişmiş geçirgenlik tutma etkisi yoluyla tümör alanı birikimi için idealdir. Çekirdekte bulunan aldehit gruplarının sayesinde, doksorubisin (kanser kemoterapisinde kullanılan bir ilaçtır) bağlamak için kullanılmıştır. İlaç yüklemesi, dahil edilen VBA miktarı ile kontrol edilmiştir. Doksorubisin ilacının salım çalışmaları pH 5,5-7,4 arasında yapılmıştır. In vitro çalışmalar, doksorubisin konjuge olmuş yıldız polimerler, serbest halde bulunan doksorubisin ile karşılaştırıldığında sitotoksitesinin belli bir değerde olduğunu ortaya koymuştur (Liu vd., 2012). Hsu vd. (2011), GTP yöntemi ile sentezledikleri lineer ve yıldız şekilli poli[4-(difenilamino)benzil metakrilat] polimerleri elektriksel hafıza aygıtlarında kullanmışlardır.

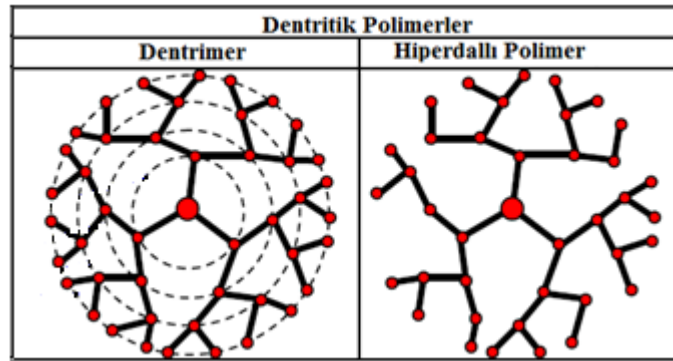
DMA monomerinin katyonik yıldız polimeri, 'kol öncelikli' metod ile GTP şartları altında polimerleştirilmiştir. Yeni, hidrofilik, pozitif olarak iyonlaşabilen dimetakrilat çapraz bağlayıcısı ile birbirine bağlanmış yıldız polimer tabanlı, verimli siRNA transfeksiyon sistemi geliştirilmiştir. Baskılama veriminin polimer yüklendikçe azaldığı ve sitotoksitesinin kabul edilebilir derecede düşük olduğu görülmüştür (Pafiti vd., 2012).

2.2. Hiperdallı Polimerler (HBP)

2.2.1. Topoloji

Hiperdallı polimerler, dentritik polimerler denilen sentetik ağaç benzeri makromolekül sınıfına aittir. Bu polimerler yoğun dallanmış yapıdır ve fazla miktarda

son grupları vardır. Dentritik polimerler tamamen dallanmış yıldız benzeri topolojide olan dentrimerler ve dallı veya düzensiz yapılar olan hiperdallı polimerleri içerir. Hem dentrimer hem de hiperdallı polimer molekülleri bir merkez çekirdekten uzanan tekrarlanan birimlerden oluşur. Çekirdeğin fonksiyonelliği (molekülün dış kısmına bağlanabilen çift bağların sayısı) karakterize edilebilir. Çekirdeğin fonksiyonelliği normalde üç (örneğin amin) veya dördür (etilendiamin). Çekirdekteki bağların yanı sıra, çekirdeğe bağlanan lineer birim tabakaları (monomerler veya lineer zincirler) ve çok fonksiyonlu dallanmış birimlere birlikte sonlanan kolların her biri etkiler. Büyük moleküller, son gruplara lineer birimlerin (kabuk) eklenmesi ile oluşur. Eğer bu birimlerin hepsi moleküle mükemmel bir şekilde bağlanırsa dentrimer oluşur. Dentrimer ve hiperdallı polimerlerin şematik gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir. Sadece tek bir dentrimer yapısı vardır, fakat fazla miktarda hiperdallı yapılar oluşabilir, çünkü dallanmış ve dallanmamış monomerlerin dağılım yolları farklıdır.



Şekil 2.4. Dentritik polimerlerin şematik gösterimi (Gao ve Yan, 2004).

Dentrimerler mükemmel dallı yapılardır. Tek moleküler türden ve yüksek simetri derecesinde üretilebilirler. Yüzeylerinde çok miktarda fonksiyonel grup bulunur. Mükemmel çözünürlükleri ve çok düşük çözelti viskoziteleri sayesinde katalizör desteklerinden ilaç taşıyıcılarına kadar çok geniş kullanım alanları vardır. Ancak dentrimerlerin çok basamaklı sentezleri gerekir ve saflaştırma süreçleri uzun sürer. Maliyet yüksekliği fazla çalışılmamasına neden olmaktadır. HBP'lerin üretimleri daha kolay fakat dentrimerlerin sağladıkları özelliklere yetişememektedir.

Tek kap içerisinde, sentez yöntemine bağlı olarak, hiperdallı polimerler genellikle rastgele dallanır. Polidispers sistemler farklı topolojiye ve moleküler büyüklüğe sahiptir. Bilgisayara dayalı simülasyonlar ile rastgele dallı hiperdallı polimerler oluşturulur.

2.2.2. HB polimerlerin tarihi ve sentez metodu

Hiperdallı polimerlerin tarihi, 19. yy'da tartarik asit (A_2B_2 monomer) ve gliserolden (B_3 monomer) reçine oluşturulmasıyla başlamıştır. Onu 1901 yılında fitalik anhidrit (A_2 monomer) veya fitalik asit (A_2 monomer) ile gliserol (B_3 monomer) arasındaki reaksiyonlara dayalı çalışmalar izlemiştir. 1909 yılında, ilk ticari sentetik polimerler, fenolik reçineler olarak tanımlanmıştır. Jelleşmeden önce, bu polimerler rastgele hiperdallanmış maddeler olarak adlandırılmaktadır.

1947 yılında Flory, AB_n monomerlerinin polikondenzasyonla jelleşme olmadan, oldukça dallanmış polimerlerin sentezlenebileceğini rapor edilmiştir (Flory, 1947). Burada $n \geq 2$ ve A ve B monomerleri birbirleri ile reaksiyona girebilecek fonksiyonel gruplardır. 1978 yılına gelindiğinde Vögtle vd. tarafından dallı sistemlerin ilk sentezi rapor edilmiştir. 1988 yılında, Kim ve Webster tarafından çözünebilir formda polifenilen sentezlenmiştir. Buda, sentezlenen ilk hiperdallı polimer olarak tarihe geçmiştir. O günden beri hiperdallı polimerler, gerek eşsiz özellikleri gerekse kolay hazırlanabilmeleri bakımından ilgi çeken bir konu olmuştur.

Hiperdallı polimerler için sentetik teknikler 2 temel kategoriye ayrılabilir. İlk kategori, tek-monomer metodu (SMM) tekniğini içerir. Bu teknikte AB_x ve AB^* monomerlerinin polimerizasyonu ile hiperdallı makromoleküller sentezlenir. İkinci kategori çift-monomer metodu (DMM) tekniğini içerir. Bu teknikte iki tip monomerin veya monomer çiftlerinin direk polimerizasyonu ile hiperdallı polimerler elde edilir.

Reaksiyon mekanizmalarına göre, SMM en az dört spesifik yaklaşım içerir:

1. AB_n monomerlerinin basamaklı-büyüme polikondenzasyonu, polifeniller, poliesterler, poliamidler ve polikarbonatlar gibi hiperdallı polimerlerin hazırlanmasında kullanılır.

2. Self-condensing vinil polimerizasyonu (SCVP), polistiren, polimetakrilat ve poliakrilatların sentezinde kullanılan tekniktir.
3. Çok dallı halka açılım polimerizasyonu (SCROP), AB_n tipi monomerlerde poliaminler polieter ve poliesterlerin eldesinde kullanılır.
4. Proton-transfer polimerizasyonu (PTP), hiperdallı polisiklooksanlar veya poliesterlerin epoksi veya hidroksil son grupları ile oluşturulur.

DMM seçilen monomer çiftlerine ve farklı reaksiyon yollarına göre iki temel alt sınıfta incelenir:

1. “ A_2B_3 ” metodu, poliamitler, polikarbonatlar ve poliüretanlar içeren üç temel polimer yapısı içeren sentezlere uygulanabilirler.
2. Çift-monomer metodu (CMM), SMM ve “ A_2B_3 ” ün kombinasyonundan oluşur. Poli(sülfonamin)ler, poli(esteramin)ler, poli(üretanlar) gibi birçok tipte hiperdallı polimerlerin sentezinde kullanılır.

2.2.3. HB polimerlerin özellikleri

Endüstriyel uygulamalarındaki anahtar rolleri nedeniyle hiperdallı polimerlerin kendine has özellikleri vardır. Hiperdallı polimerlerin en ilginç fiziksel özelliklerinden biri, onları lineer analogları ile karşılaştırdığımızda oldukça farklı viskoziteye sahip olmalarıdır. Çözeltide hiperdallı makromoleküller, moleküler ağırlık ve şekillerine bağlı olarak maksimum intrinsik viskoziteye ulaşır. Ek olarak, lineer polimerler için erime viskozitesi kritik molar kütle ile lineer olarak artış gösterir. Ancak bu yaklaşım dentrimer veya hiperdallı polimerler için gözlenememiştir.

Hiperdallı polimerlerin diğer ilginç karakteristikleri, konformasyonları ve dallanma dereceleridir. X-ray ve küçük-açı nötron saçılma deneyleri, dentrimerlerin küresel konformasyona, hiperdallı polimerlerin ise küresel yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Yüksek dallanma derecesine sahip olan polimerler düşük viskoziteye sahiptir. Buda polimerin çeşitli ortamlardaki çözünürlüğünü etkiler. Lineer analogları ile karşılaştırıldıklarında hiperdallı polimerler, yüksek kimyasal reaktiviteye ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Hiperdallı maddeler; başlangıç modülü, gerilme direnci ve sıkışma

modülü gibi önemli mekanik özelliklere sahiptir. Bu özellikler yüksek dallanmış yapıları yansıtır. Massa vd. (1995) araştırmalarında lineer Bisfenol A polikarbonatın aromatik hiperdallı poliester ile karşılaştırılması durumunda gerilme ve çekme direncinin arttığı, gerilme-kırılma ve dayanıksızlığının azaldığı görülmüştür.

2.2.4. HB polimerler için teorik modeller

Hiperdallı polimerlerin konfigürasyonları Lescanec ve Muthukumar (1990) tarafından boncuk modeli kullanılarak modellenmiştir ve intirinsik viskoziteleri hesaplanmıştır. Moleküler ağırlığın bir fonksiyonu olarak maksimum intirinsik viskozite olduğunu göstermiştir.

2.2.5. HB polimer uygulamaları

Hiperdallı polimerler, eşsiz özellikleri ve kolay sentezi nedeniyle potansiyel uygulamaları oldukça fazladır. Hiperdallı polimerler ve onların substitüeleri, nanomateryal ve organik-inorganik hibritlerin üretiminde ve nanoreaktör olarak pek çok alanda kullanılır. Çok fonksiyonlu terminal grupları ve düşük moleküler ağırlık dağılımı ile birlikte düşük fiyatı ve iyi tanımlanmış yapıları sayesinde, hiperdallı polimerler biomateriyal uygulamalarında, biyotaşıyıcı ve biyobozunabilir madde olarak da kullanılmaktadır.

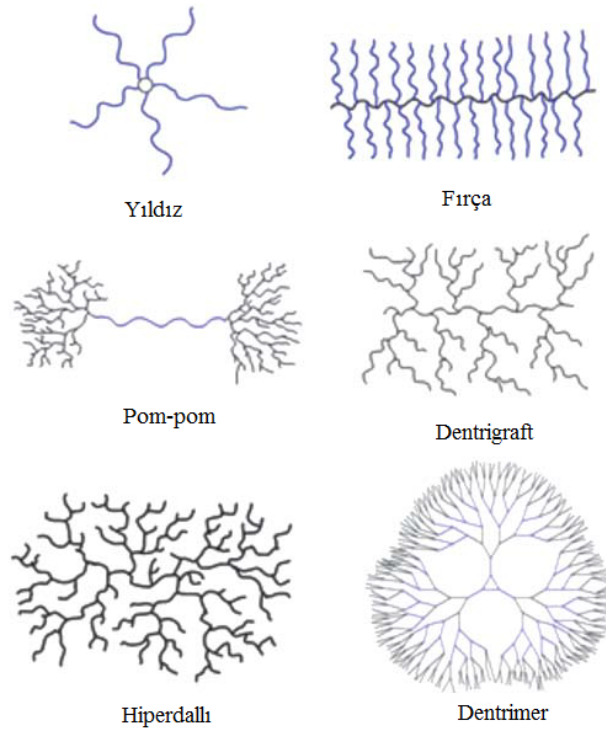
Hiperdallı polimerler, ayrıca modifiye edici, termosetlerin dayanıklılığını arttırıcı, çapraz bağlayıcı ve yapıştırıcı ajanlar ve poliolefinler için boya katkıları olarak kullanılabilir. Fonksiyonel grupların sayısı ve hiperdallı moleküllerin ilginç optik, elektrokimyasal, biyolojik ve mekanik özelliklerine bağlı olarak hiperdallı polimer filmleri elde edilmiştir (Ghosh ve Crooks, 1999).

Yüksek çözünürlük, düşük viskozite ve bol fonksiyonel gruplar sayesinde hiperdallı polimerler, çeşitli kaplama reçineleri, toz kaplamalar, alev durdurucu kaplamalar ve esnek paketlemeler için bariyer kaplamalarda kullanılmıştır (Gao ve Yan, 2004).

Poli(fenilenvinilen) ve politiofenler gibi hiperdallı polimerler, konjuge olmuş fonksiyonel maddeler (optik, elektronik ve manyetik) olarak da kullanılmıştır. Çünkü, iyi çözünürlük ve mükemmel işlenebilirlikleri vardır (Dai vd., 2001). Etilen glikol zincirleri içeren hiperdallı makromoleküller de dizayn edilmiştir ve uygun iyonlar için çözünme gücü, iyi iyon taşınması ve elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle polimerik elektrolitler veya iyon-iletken elastomerler olarak kullanılmıştır (Nishimoto vd., 1999).

2.2.6. Radikal polimerisasyon ile hiperdallı polimerlerin sentezi

HB (hiper/çok dallanmış) polimerler çeşitli radikal polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilir. Doğal makromoleküler sistemler birçok dallı yapılar içerir. Prosedür değiştirilerek geniş uygulama alanına sahip farklı fiziksel ve biyolojik özelliklerde üretilebilir. Bazı dallı yapılar Şekil 2.5’de mevcuttur.



Şekil 2.5. Bazı dallı yapıların şematik olarak gösterimi (England ve Rimmer, 2010a).

HB makromoleküller, lineer analoglarıyla karşılaştırıldıklarında eşsiz özelliklerinden dolayı fark yaratmaktadır. Bu özellikler, düşük viskoziteleri, geliştirilmiş çözünürlükler, kritik faz davranışları ve çok sayıda fonksiyonel son grupların olmasıdır. Bu fonksiyonel son gruplar çeşitli yüksek performanslı yeni uygulamalar için olanak sağlar. Ancak bazı yetersiz tarafları da vardır. Geniş molekül ağırlık dağılımı düzensiz dallanma ve fonksiyonel grupların düzensiz dağılımı yetersiz yönleridir. Polidispers dallı sistemlerin karakterizasyonu oldukça zor olabilmektedir. Tamamen karakterize etmek çoklu teknik uygulamaları gerektirerek zaman kaybına neden olmaktadır. HB polimerler üç ana özellikte tanımlanır: i) Dallanma derecesi, ii) Zincir sonu fonksiyonelliği ve iii) Tekrarlanan birim yapısı.

2.2.7. Radikalik polimerizasyonda dallanma

Radikal polimerizasyonda, dallanmış yapıların üretiminde radikalın polimere veya monomere transfer edildiği yer önemlidir. HB polietilen üretiminde, polimere transfer çok önemlidir (Cutler vd., 1997; Chan vd., 1992). Monomere transfer akrilat polimerizasyonlarında anlamlıdır (Lovell vd., 1991). Fakat kontrollü radikal polimerizasyonlarında dallanma sıklığı azalmaktadır (Ahmad vd., 2009). Vinil asetat veya N-vinil prolidonun polimerizasyonu boyunca komonomerlere transferle dallanma derecesini arttırmak mümkündür. Çünkü üreyen radikaller kararlı fonksiyonel grupların geniş çeşidi ile birlikte önemli transfer oranına sahiptir. Örneğin HB polivinil asetat (Rimmer vd., 2005), HB polivinil N-prolidon (Smith vd., 2007) ve HB poli[(1,1-bis(etoksikarbonil)vinilsiklopropan)] (Sarker vd., 2006) üretimi başarılıdır. Monomer veya polimere transfer ile HB polimerlerin üretimi oldukça ekonomik ve verimlidir.

2.2.8. Hiperdallı polimerler ile yapılan literatür çalışmaları

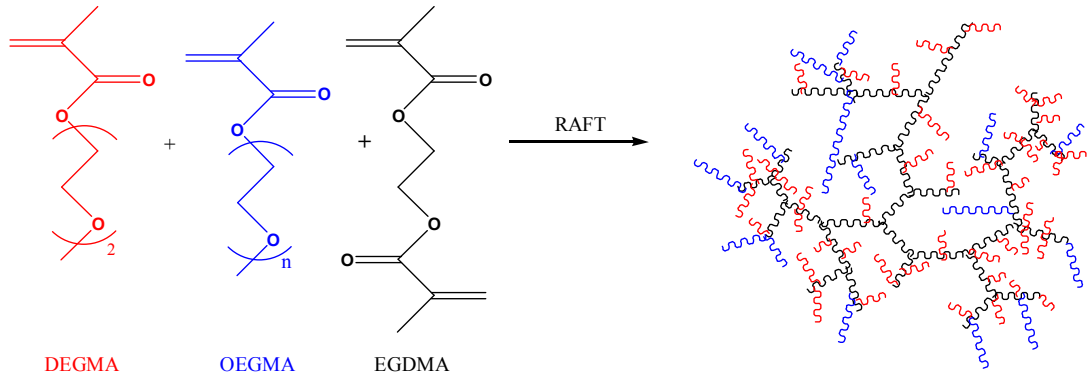
Armes vd. (2005), DMA ve DEA monomerlerin, EGDMA bifonksiyonel dallandırıcı ile 20 °C'de THF içerisinde dallı istatistiksel kopolimerlerinin GTP yöntemi ile makrojelleşme olmaksızın polimer sentezlenebileceğini ortaya koymuşlardır. GTP canlı özelliğinden dolayı hem ilk zincir uzunluğunun kontrolünü hem de dar moleküler ağırlık

dağılımını sağlar. Bu da geleneksel radikal yöntemlerle sentezlenen dallı vinil polimerlere göre üstünlük sağlar. Dallı diblok kopolimerler DMA ve DEA monomerlerinin ard arda eklenmesi ve EGDMA çapraz bağlayıcısının kullanılmasıyla ya DMA ya da DEA veya her iki bloğunda dallandığı yapılar elde edilmiştir. Monomerlerin eklenme sırası polimerizasyona göre değişebilir. En iyi blok verimi için ilk blok olarak dallı kopolimerler yerine lineer homopolimer kullanmayı tercih etmişlerdir.

ATRP'de düşük ana zincir uzunluğu ve makrojelleşmeyi bastırmak için zincir transfer ajanı (tipik tiol) kullanılmıştır. Canlı polimerizasyonlar olan ATRP ve GTP ile dallı poli metil metakrilatın (PMMA), EGDMA'nın dallandırıcı olarak kullanılması ile hazırlanmıştır. Her iki durumda da birincil zincir uzunluğu çeşitli monomer/başlatıcı oranlarıyla kontrol edilmiştir. Canlı polimerizasyonlarda zincir transfer ajanı eklenmesi gerekmemektedir. Elde edilen pH'a duyarlı dallı diblok kopolimerler, onların lineer analogları olan PDMA-*b*-PDEA diblok kopolimerleri ile karşılaştırılmıştır, yüzey aktivitelerine ve kendi kendilerine miselleşme davranışları incelenmiştir. Dallı P(DMA-*st*-EGDMA) ve P(DEA-*st*-EGDMA) kinetik çalışmalarda zamanla moleküler ağırlığın ve moleküler ağırlık dağılımının arttığı görülmüş ve bir saat sonunda, molekül ağırlığı maksimuma ulaşmış, monomer dönüşümü tamamlanmıştır.

Bir seri sıcaklığa duyarlı suda çözünebilir hiperdallı kopoli(etilen glikol)ler sentezlenmiştir (Luzon vd., 2010). Komonomerler olarak di(etilen glikol) metakrilat (DEGMA) ve oligo(etilen glikol) metakrilat (OEGMA), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) kullanılarak RAFT polimerizasyonu ile kopolimerleştirilmiştir. Monomer bileşimine bağlı olarak OEGMA/DEGMA/EGDMA oranının değişmesiyle LCST'nin 25 °C'den 90 °C'ye değiştiği görülmüştür. Bu hiperdallı kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı özellikleri dikkatli bir şekilde ve lineer analogları ile karşılaştırılarak, moleküler yapının sıcaklık duyarlılık davranışına etkisi olduğu bulunmuştur. Lineer zincirler ile LCST'leri karşılaştırıldığında 5-10 °C civarı daha düşük olduğu bulunmuştur. Monomer oranları 40/2'den 40/4 şeklinde [DEGMA+OEGMA]/[EGDMA] kullanılmıştır. Çözünmeyen çapraz bağlı polimer (makrojeller) oluşumunu engellemek için en uygun oran belirlenmiştir. Monomer/çapraz bağlayıcı oranı 40/3-40/4 iken çözünmeyen polimerler oluşmuştur. Lineer polimerlerin üretimi için bu oran 40/2 olarak belirlenmiş, RAFT polimerizasyonu %90 dönüşümde

durdurulmuş ve makrojelleşme gözlenmemiştir. Komonomer oranını değiştirerek hiperdallı polimer yapılarının LCST'leri incelenmiş ve çapraz bağlayıcı kullanmadan lineer analogları ile karşılaştırılmıştır. LCST değeri 17 °C'den 55 °C'ye kadar değiştiği görülmüştür. Şekil 2.6'da görüldüğü gibi RAFT polimerizasyonu kullanılarak çözünebilir hiperdallı kopolimer sentezlenmiştir.



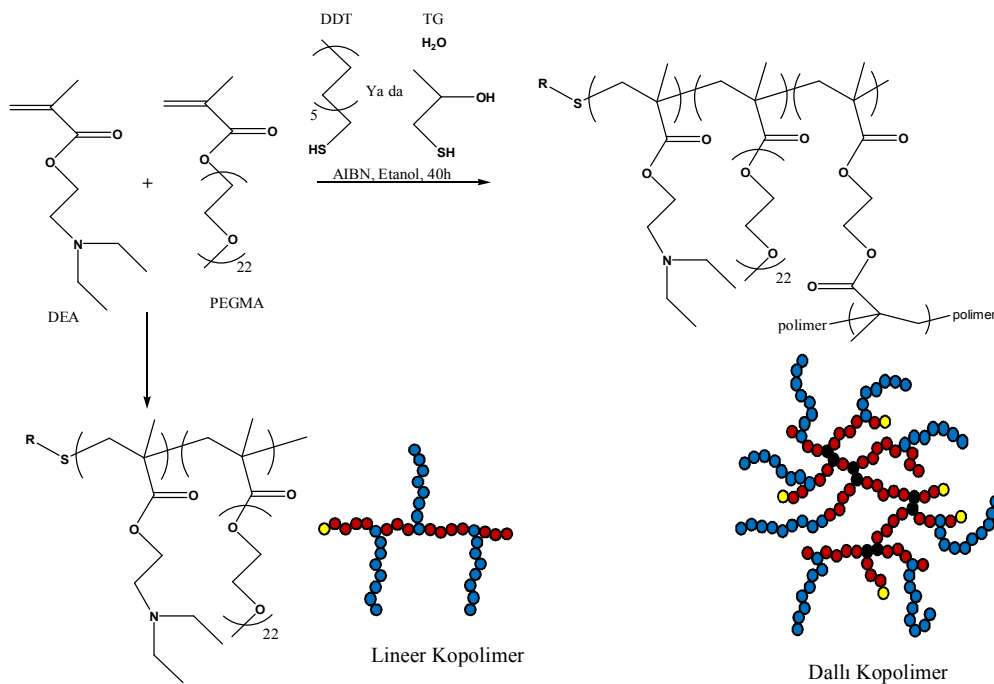
Şekil 2.6. Sıcaklığa duyarlı POEGMA-PDEGMA-PEGDMA hiperdallı polimerlerin sentezi (Luzon vd., 2010).

Etilen glikol dimetakrilat 70 °C ve 80 °C sıcaklıklarda benzen içerisinde yüksek konsantrasyonda başlatıcı dimetil 2,2-azobisisobütirat kullanarak polimerleştirilmiştir (Hirano vd., 2005). Monomer konsantrasyonu 0,1 ve başlatıcı konsantrasyonu 0,5 mol/L olduğunda polimerizasyon sonucunda oluşan ürün jelleşme olmadan çözünebilir polimer yapıda olmuştur. Polimer aseton/su karışımı içerisinde (4/1 v/v) üst kritik çözelti sıcaklığı (soğutulduğunda 31 °C, ısıtıldığında 32 °C) göstermiştir. TEM analizi polimer moleküllerin 5-15 nm çapında nanopartiküller olduğunu saptanmıştır. Divinil monomerler içeren radikal polimerizasyon ile jel şeklinde çözünmeyen çapraz bağlı polimerler oluşmuştur ve bu polimerlerin, molekül ağırlıkları oldukça fazla ya da sonsuzdur. Diğer taraftan geleneksel radikal polimerizasyonu ile oluşan polimerin molekül ağırlığı başlatıcı konsantrasyonunun arttırılmasıyla azalır. Sonuçta polimer çözünür duruma gelir ve yapı hiperdallıdır. Molekül ağırlığında azalma ve polimerin çözünürlüğündeki artış yavaşlatıcının varlığında veya zincir transfer ajanlarının varlığında artar.

Frey ve Fischer (2010), bir seri hiperdallı poli(glikolid) komonomerler sentezlemişlerdir. Kopolimerizasyon kombine edilmiş ROP/AB₂ polikondenzasyonu ile

glikolidin (GA), 2,2-bis(hidroksimetil) bütirikasitle (BHB) birlikte sağlanmıştır. Polimerizasyon yığın şeklindedir ve kalay-2-etilhekzanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörlüğünde yürütülmüştür. SEC ölçümleri, moleküler ağırlık dağılımının 1,88-3,40 arasında değiştiğini göstermiştir. MALDI-TOF çalışması, makromolekül başına birkaç tane BHB birimlerinin etkileştiğini kanıtlanmış ve bu da kondenzasyon reaksiyonunun başarılı olduğunu, dallı polimerlerin oluştuğunu göstermiştir. Lineer PBA ile dallı PGA kopolimerleri karşılaştırıldığında erime davranışı ve camsı geçiş sıcaklıklarının değiştiği gözlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise, pH duyarlı dallı polimer nanopartiküllerinin hazırlanmasını tek basamakta serbest radikal polimerizasyon ile Weaver vd. (2008) tarafından yapılmıştır. Bu polimerler, pH duyarlı monomer DEA ve hidrofilik makromonomer poli(etilen glikol) metakrilat (PEGMA) bazlıdır. Lineer ve çapraz bağlı PEGMA-PDEA polimerleri sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Bazık pH'da sulu çözeltide kopolimerler hidrodinamik çapları 16-46 nm arasında değişen misel yapılar oluşmuştur. Çözelti pH'ının azaltılmasıyla dallı polimerler hidrate olmuş ve üçüncül amin metakrilat bazlı pH-duyarlı kabuk-çapraz bağlı miseller benzer şişme davranışını göstermiştir. Dallı polimer zincirleri üzerindeki sterik engellemelerden dolayı dallanma derecelerinin artmasıyla poliamin kalıntılarının pK_a değerleri sistematik olarak azalmıştır.



Şekil 2.7. PEGMA₅/DEA₉₅ bazlı lineer ve dallı kopolimerlerin sentezlerinin şematik gösterimi (Weaver vd., 2008).

Kompleks yapıda olan rastgele dallanmış polimerlerin tanımlanması için, yeni çok yönlü model olan kinetik rastgele dallanma teorisini (KRBT) geliştirmeyi amaçlanmıştır (Konkolewicz vd., 2010). Çok kompleks yapıları polimerlerin üretimi olarak bilinen “strathclyde yaklaşımı” kullanılarak RAFT polimerizasyonu sayesinde üç tip dallı polimer sentezlenmiştir.

Müller ve Simon (2001) ise, GTP ile başlatıcı-monomer (inimer) kopolimerizasyonu çalışmışlardır. İnimer olarak 2-(2-metil-1-trietil(siloksi-1-propanoksi)etil metakrilat) ile metil metakrilat (sırasıyla MTSHEMA ve MMA) kullanmışlar ve kinetik ölçümler sonucunda halkalaşma olduğunu görmüşlerdir. Polimerin vinil gruplarında aktif merkezlerin moleküler arası reaksiyonu, sınırlı moleküler ağırlık ve düşük PDI değerleri halkalaşma olduğunu ortaya koymuştur. Halkalaşma sınırları molekül ağırlıkları komonomerin başlatıcıya yavaş yavaş ilave edilmesi ile kontrol edilebilmiştir. MTSHEMA ve *t*-BuMA kopolimerizasyonunda, dallı PtBMA'nın hidrolizi ile dallı poli(metakrilik asit sodyum tuzu) hazırlanmıştır. MTSHEMA'nın *t*-BuMA ile kopolimerizasyon ürünleri oldukça dallı *Pt*-BuMA polimeridir ve hidrolizden sonra hiperdallı polielektrolit elde edilmiştir.

MTSHEMA'nın (0,5 M çözelti, THF içerisinde) polimerizasyonu tetrabutylamonyum bibenzoat eklenmesiyle başlatılmıştır. GC ölçümleri 2 dakika içerisinde monomerin tamamen dönüştüğünü göstermiştir. Polimerizasyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve oldukça düşük molekül ağırlıklı yağimsı ürün elde edilmiştir. MMA eklenmesiyle çözeltinin viskozitesi önemli derecede arttığı ve kopolimerlerin moleküler ağırlığının da birden arttığı görülmüştür. 20 dakika sonra GC de MMA monomerinin tamamen polimere dönüştüğü tespit edilmiştir. PMTSHEMA'nın uzama merkezleri uygun monomerlerin polimerizasyonunu başlatarak “hiperstar” polimerler oluşturulmuştur (Hawker vd., 1995). Reaksiyon -50 °C gibi düşük sıcaklıklarda yürütüldüğünde, hiperdallı polimerlerin molekül ağırlıklarında önemli derecede artış olmuştur. Kinetik ölçümleri, kısa reaksiyon zamanında (4 dak.) maksimum polimerizasyon derecesine ulaştığını ve daha sonra hızla düştüğünü göstermiştir.

Bouhier vd. (2007) ATRP tekniği ile yoğun dallı PMMA ve EGDMA'nın kopolimerizasyonu ile polimerler sentezlemişlerdir. 2,2-Bipridil ve Cu(I)Cl ile birlikte

başlatıcı olarak 2-bromo-2-metilpropiyonik asidin fenil ve benzil esterleri kullanılmış ve farklı mol oranlarında MMA/EGDMA/başlatıcı kullanarak kopolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. MMA/EGDMA molar oranı 5/1 kullanılarak çapraz bağlayıcı kullanmadan yüksek verimde PMMA'lar elde edilebilmiştir. EGDMA/başlatıcı molar oranı 1/1 olduğunda ürünün tamamen çözünür nitelikte olduğu belirlenmiştir.

Yine MMA'nın monomer olarak kullanıldığı geleneksel çözelti fazı serbest radikal polimerizasyonu ile dallı poli(metilmetakrilat)lar hazırlanmıştır (Isaure vd., 2004a). Jelleşmeyi önlemek için uygun miktarda dodekantiol (DDT) zincir transfer ajanı ve dallandırıcı divinil komonomeri birlikte kullanılmıştır. Dallandırıcı komonomer beş etilen glikol metakrilatla birlikte değişen uzunluktaki PEG zincirleri, divinil benzen (DVB) ve etilen glikol diakrilat (EGDA) kullanılarak, MMA/dallandırıcı mol oranı 100/15'e kadar olduğunda iyi verimle çözünebilir dallı polimerler elde edildiği tespit edilmiştir. PEG zincir uzunluğu arttıkça etilen glikol bazlı metakrilatların jelleşme eğilimi de artmaktadır. Çalışmada EGDMA, EGDA ve DVB gibi farklı dallandırıcı ajanların davranışları tartışılmıştır. Sonuçlara göre polimerizasyonda en az verimli dallandırıcı ajanın EGDA ve en verimli ajanın DVB olduğu belirlenmiştir. Yine aynı grup tarafından yapılan diğer bir çalışmada, metil metakrilat ve etilen glikol metakrilatın kopolimerleşmesini Cu-bazlı ATRP ve GTP metotları kullanarak da çözünebilir dallı polimerler elde edildiği gösterilmiştir (Isaure vd., 2004b). Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile dallı vinil polimerlerini sentezlemişlerdir. Dallandırıcı tür olarak, çok fonksiyonel vinil komonomerleri kullanılmış, jelleşmenin önlenmesi için tiol zincir transfer ajanı veya katalitik zincir transfer türleri kullanılmıştır.

Çözünebilir dallı (met)akrilik kopolimerler kolay, tek-basamaklı çözelti polimerizasyonu ile yüksek dönüşümle sentezlenmiştir (Costello vd., 2002). Metil metakrilat jelleşmeyi önleyici zincir transfer ajanı kullanılarak bifonksiyonel monomerle birlikte kopolimerleştirilmiştir. Merkaptan kullanılan geleneksel zincir transfer, kobalt porpirin kullanılan katalitik zincir transfer (CCT) karşılaştırılarak, çapraz bağlanmayı önlemek için merkaptan zincir transfer ajanı, diakrilat monomeriyle birlikte kullanılmıştır. Dallanma derecesinin artmasıyla kopolimer kimyasal bileşimi de sabit kalmış, fakat dönüşümle birlikte Mark-Houwink sabiti α düşmüştür. Kopolimerin T_g değerinin artma

eğiliminde olduğu ancak her zaman benzer molekül ağırlığına sahip lineer homopolimerlerinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

MMA ve DVB çapraz bağlayıcısının kullanıldığı bir diğer çalışmada yüksek dönüşümlü kopolimerizasyonu sulu emülsiyon içerisinde yapmışlardır (Baudry ve Sherrington, 2006). Emülsifiye edici olarak sodyum dodesil sülfat ve serbest radikal başlatıcısı olarak potasyum persülfat kullanılmış ve çeşitli tioller çapraz bağlanmayı engelleyici olarak ve dallanmış ürün oluşumunu sağlamak için araştırılmıştır. Özellikle hekzan tiol (HT) ve benzil tiolün (BT) etkin olduğu bulunmuştur. MMA/DVB oranı 100/20 nin üzerinde olduğunda uygun miktarda BT kullanılmasıyla birlikte çapraz bağlanma olmadan hiperdallı polimerler sentezlenmiş ve DVB/BT mol oranı ≤ 1 kullanarak çapraz bağlanmanın önüne geçilmiştir.

Hiperdallı PMMA polimerler basit tek basamaklı çözelti polimerizasyonunu kullanılarak da sentezlenmiştir (Gretton-Watson vd., 2005). Reaksiyon uygun miktarda çok fonksiyonlu monomer (MFM) ve zincir transfer ajanlarının (CTA) kullanıldığı lineer polimerizasyondur. Bu temelde, MFM için teorik model geliştirilmiş ve sayıca ortalama molekül ağırlık ile dallanma derecesi deneysel olarak ortaya konulmuştur. İlk olarak hiperdallı polimerler ile lineer analoglarının erime viskoziteleri karşılaştırılmıştır. Erime viskozite çalışmalarında hiperdallı PMMA polimerler kararlı hal sıcaklıklarına 180, 190, 200 °C'de ulaşırken, onun lineer analogları 230, 240, 250 °C'de ulaştığı görülmüştür. Makrojelleşme riskini minimuma indirmek için uygun monomer konsantrasyonu kullanılmış ve uygun stokiometrinin CTA: MFM: MMA, 1,6: 2,7: 164 olduğu belirlenmiştir.

Tek basamaklı serbest radikal polimerizasyonu kullanarak Chambon vd. (2011) NIPAAm ve poli(etilen glikol) metakrilat (PEGMA) bazlı bir seri ısıya duyarlı dallı polimerler sentezlemişlerdir. Bu kopolimerin sulu çözelti davranışları ve nanopartikül oluşumu çalışılmıştır. Düşük sıcaklıklarda bütün polimerler suda çözünür niteliktedir. Çözelti sıcaklığının arttırılmasıyla polimerler arası etkileşimler, polimerin çökmesi, yüksek PEGMA molar oranlarında ve uzun PEGMA zincir boylarında olması önlenmiştir. PNIPAAm çözünürlük ve LCST davranışlarının son grup olmakla birlikte PNIPAAm bloğunun moleküler ağırlığına bağlı olduğu bilinmektedir. Hidrofobik son grupların

konsantrasyonları oldukça yüksek olmasına rağmen oda sıcaklığında sentezlenen bütün dallı polimerlerin en az 150 mg/mL konsantrasyonda suda oldukça çözünür olduğu bulunmuştur. Normalde PNIPAAm bazlı polimerlerin 32 °C civarında LCST sergiledikleri görülmüştür. PNIPAAm segmentinin çözelti sıcaklığının artmasıyla büyük agregatların oluşmasına bağlı olarak sıcaklık çevresinde bulanıklılıkta artış olduğu bulunmuştur. Oda sıcaklığında, sulu çözeltilerinde 5-10 nm olarak belirlenen partikül çapı sıcaklığın 70 °C'ye çıkartılması ile 50 nm'ye kadar çıkmıştır. Metilmetakrilat, stiren ve NIPAAm monomerinin polimerizasyonunu, 1-fenil(trimetilsiloksi)etilen varlığında gerçekleştirmiştir (England ve Rimmer, 2010b). Difonksiyonel monomer ile jelleşme olmadan oldukça dallı polimerler üretilmiştir. 1-fenil(trimetilsiloksi)etilenin eklenmesi sonlanma hızını arttırmış, molekül ağırlığı düşürmüştür. Son monomer dönüşümleri, benzer polimerizasyonlarda 1-fenil(trimetilsiloksi)etileni yokluğunda karşılaştırılmıştır. Sentezlenen oldukça dallı polimerler protein saflaştırma araçları olarak kullanılmıştır.

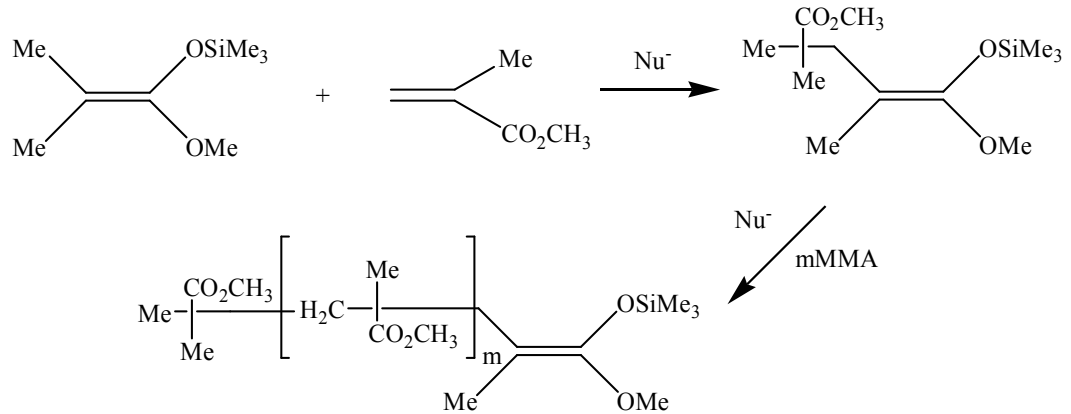
Literatürde dallı polimerlerin sentezlerinde sıkça kullanılan MMA monomerinin istatistiksel kopolimerizasyonunu toluen içerisinde 90 °C sıcaklıkta disülfid bazlı dimetakrilat (DSDMA) dallandırıcı komonomeri ile gerçekleştirmektedir (Rosselgong ve Armes, 2010). Uygun şartlar altında oldukça dallı çözünebilir metakrilik kopolimeri sentezlenebilmiştir. Bu sistem bazı noktaları incelemek için değerlendirilmiştir: i) RAFT ve ATRP yöntemleri, ii) birinci zincir başına düşen DSDMA birimlerinin sayısının etkisi, iii) başlatıcı ve monomer konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. DSDMA divinil komonomeri disülfid bağlarından dolayı dallandırıcı ajan olarak oldukça kullanışlıdır. Gelişme basamağının hızlı olması nedeniyle RAFT şartları için 90 °C gibi yüksek polimerleşme sıcaklığı seçilmiştir. Bu sıcaklığın ATRP için toluen içerisinde MMA'nın polimerleşmesi içinde uygun olduğu gösterilmiştir. RAFT için MMA'nın polimerleşme kontrolünün iyi olduğu bilinen zincir transfer ajanı kumil ditiobenzoat (CDB) kullanılmıştır. Her ikisinde de yüksek zincir transfer verimi ve son polimerde dar moleküler ağırlık dağılımına rastlanmıştır. RAFT için 1,1-azobissiklohekzan karbonitril (ACCN) oldukça uzun yarı ömründen dolayı radikal başlatıcı olarak seçilirken, ATRP için fenolik bazlı başlatıcı 3-metilfenil bromoizo bütirat (MP-Br) seçilmiştir. Katalizör olarak bakır I klorür ve ligand olarak N-(*n*-propil)-2-pridil metanamin seçilerek reaksiyon toluen içerisinde 90°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

80 °C sıcaklıkta bütanol içerisinde RAFT polimerizasyonu ile 2-hidroksipropil akrilat bazlı dallı akrilik komonomerleri Vo vd. (2007) tarafından sentezlenmiştir. Çalışmalarında üç farklı dallandırıcı komonomer denemişlerdir: Etilen glikol diakrilat, bisfenol A etoksilenmiş diakrilat ve disülfid bazlı diakrilat. Son komonomer dallı akrilik komonomerlerin kimyasal degradasyonundan tiol fonksiyonize olmuş birincil zincirler üretimine olanak sağlamıştır. GPC sonuçları bu degrade olmuş komonomer zincirlerinin düşük moleküler ağırlık dağılımlı ($M_w/M_n < 1,22$) olduğunu göstermiştir. RAFT, birincil zincir başına birden fazla dallandırıcı ajan kullanarak jelleşme olmaksızın kopolimerizasyonda kullanılmasını sağlamıştır.

2.3. Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)

GTP metakrilatlar gibi akrilik monomerlerin farklı sıcaklıklarda canlı polimerizasyon kullanarak polimerleşmesini sağlayan bir metottür. Bu teknik 1980'lerin başında geliştirilmiştir ve monomerin başlatıcı olarak kullanılan silil keten asetale Michael katılmasıyla gerçekleşen bir başlama bulunmaktadır (Hertler, 1984). Polimerleşme monomere eklenen başlatıcıya diğer monomerlerinde hızlı bir şekilde Michael katılması yoluyla gerçekleşir (Şekil 2.8). GTP'de sonlanma, canlı zincirin proton kaynağı veya nükleofilik katalizör ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir.

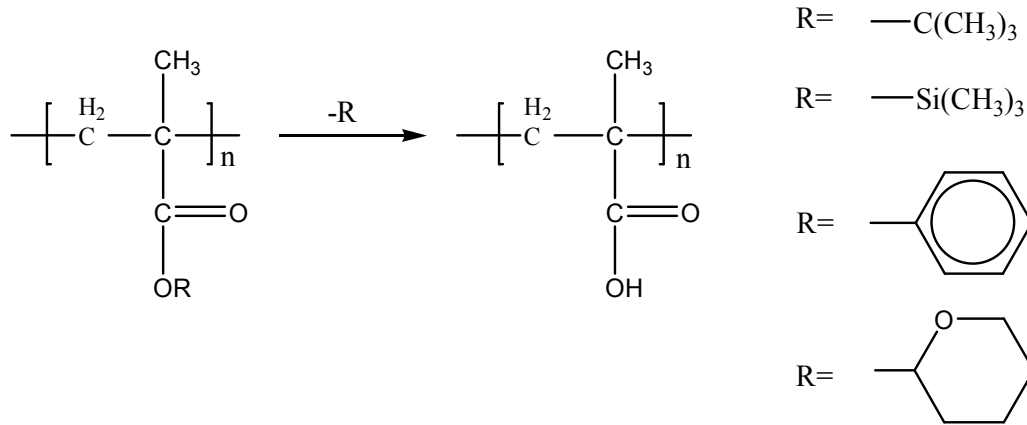
GTP kontrollü bir polimerleşme tekniğidir. Bu yöntem ile dar moleküler ağırlık dağılımına sahip ve molekül ağırlığı 100,000'leri geçen (yüksek mol ağırlıklı) polimerler sentezlenebilmektedir. GTP'nin canlı doğası gereği ortama monomerlerin art arda eklenmesiyle dar moleküler ağırlık dağılımlı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Bunun nedeni, dönüşüm tamamlandıktan sonra zincir sonundaki silil keten asetal grubunun aktif olmasıdır ve ortama eklenen monomerler blok kopolimer oluşturmaktadır. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan başlatıcının monofonksiyonel ya da bifonksiyonel olmasına göre AB, ABC ve ABA tipi blok kopolimerleri sentezlenebilir. GTP reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır. Monomerlerin eklenmesiyle birlikte sıcaklık artışı net bir şekilde gözlenebilmektedir.



Şekil 2.8. MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP'nin genel reaksiyon şeması.

2.3.1. GTP monomerleri

GTP; ketonlar, laktonlar, akrilonitriller ve metakrilonitriller, N,N-dimetilakrilamitler ve doymamış poliesterler için uygun bir polimerizasyon yöntemi olmakla birlikte özellikle akrilatların ve metakrilatların polimerizasyonuna olanak sağlamaktadır (Webster vd., 1983; Sogah vd., 1987; Hertler vd., 1988). Genelde kullanılan akrilat monomerleri: MMA, *n*-bütil metakrilat (*n*-BMA), 2-tetrahidropiranil metakrilat (THPMA), glisidil metakrilat (GMA); dialkil(amino etil) metakrilatlar ise: 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA), 2-(*N*-dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(*N*-diizopropilamino)etil metakrilat (DPA) monomerleridir (Mykytiuk vd., 1992; Baines, 1995; Patrickios vd.,1994; Webster vd.,1983; Moller vd.,1991). GTP ile asidik monomerler (örneğin metakrilik asit, MAA) sonlanmaya neden olacağı için direkt olarak polimerleştirilemezler. Asidik polimerler elde etmek için ilk olarak tersiyer butil, benzil ya da 2-tetrahidropiranil gibi uygun koruma grupları kullanılarak koruma kimyası uygulanır (Şekil 2.9). Ardından elde edilen polimelerden bu koruyucu gruplar geri alınarak asidik polimer elde edilir.

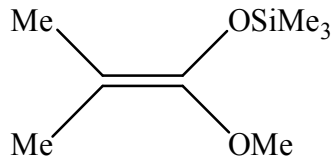


Şekil 2.9. GTP yöntemiyle PMAA homopolimerinin sentezi için kullanılan koruma grupları.

Akrilatların polimerizasyonu, metakrilatların polimerizasyonundan çok hızlı olmasına karşın, sonuçta elde edilen polimerler daha geniş molekül ağırlık dağılımına sahip olmaktadır (Webster ve 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.

2.3.2. GTP başlatıcıları

GTP için yaygın olarak kullanılan başlatıcı, 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propendir (MTS) (Şekil 2.10). Silil keten asetal olan bu başlatıcılar Ainsworth ve arkadaşları tarafından literatürde olduğu gibi sentezlenebilmektedir (Ainsworth vd., 1972).

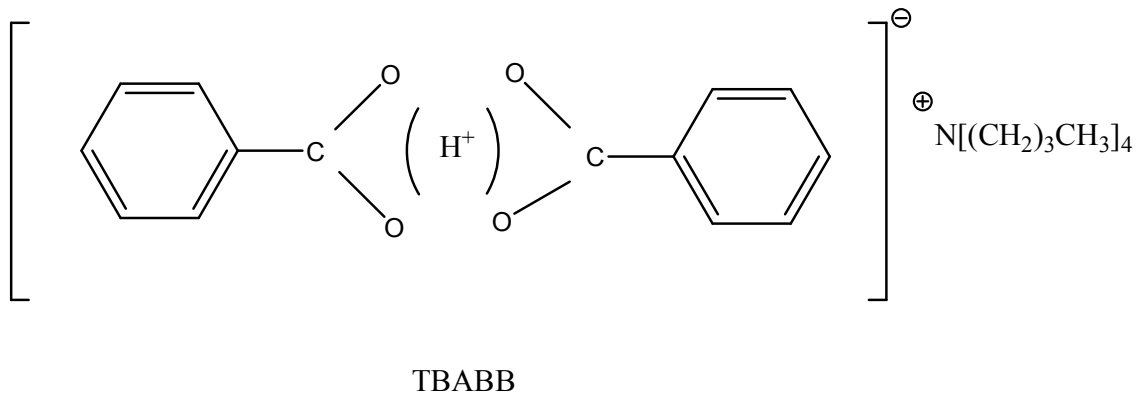


MTS

Şekil 2.10. GTP için yaygın başlatıcı 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen.

2.3.3. GTP katalizörleri

GTP’de en çok kullanılan katalizörler, siyanidler, asitler, oksianyonlar ve bioksiyanonlardır (Webster vd.,1983; Sogah vd., 1987; Bannerjee ve Hogan-Esch, 1993; Dicker vd., 1987, 1990). Bifloridler THF çözücüsünde çözünmediğinden çözücü olarak asetonitril kullanımı gerektirmiştir ancak bu kullanım metakrilatların GTP’inde karışıklığa neden olduğu için pekde uygun bulunmamıştır. Buna alternatif olarak, içeriğinde tetrabütülamonyum bulunan ve potasyum gibi karşıt iyonlar olan katalizörler kullanılmaktadır. THF çözücüsü GTP için oldukça uygundur. Dicker tarafından geliştirilen oksianyonlar ve bioksiyanonlara bağlı olan GTP katalizörlerin yeni türleri THF içerisinde çözünmeleri nedeniyle avantaj sağlamaktadır. Bioksiyanonlar, benzer monooksianyonlardan daha az aktif olup daha monodispers polimerler vermekteler. En iyi katalizör davranışını, tetra-*n*-bütülamonyum bibenzoatın (TBABB) sergilediği görülmüştür (Şekil 2.11) (Webster ve Sogah, 1987).



Şekil 2.11. Tetra-*n*-bütülamonyum bibenzoat’ın moleküler yapısı.

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

2.3.4. GTP çözücileri

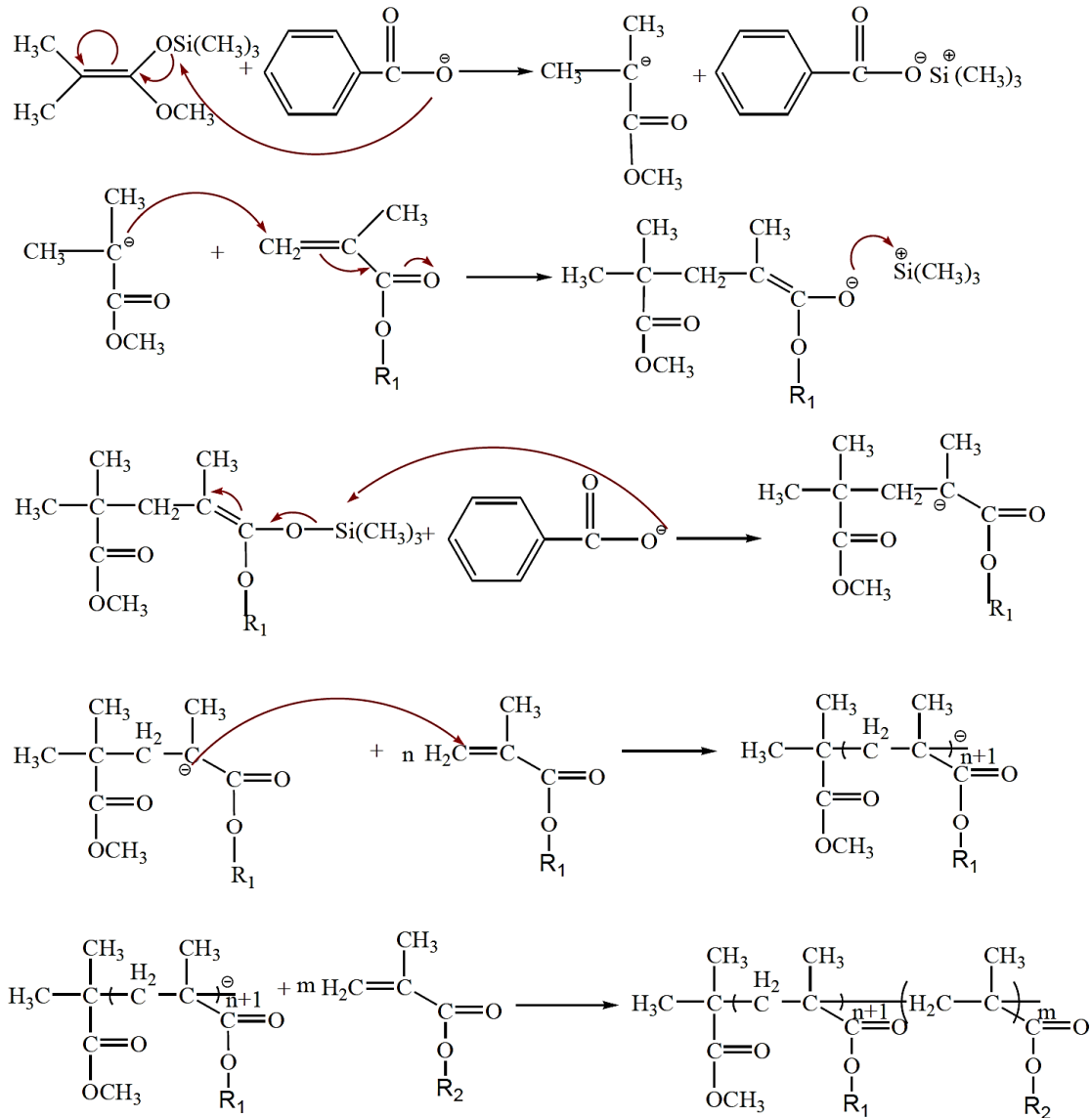
GTP'de kullanılan çözücüler; monomer, başlatıcı ve katalizörün çözünürlüklerine bağlı olarak değişmektedir. THF en yaygın olarak kullanılan GTP çözücüsüdür. Nükleofilik katalizör olarak kullanılan tipik çözücüler ise; toluen, THF, 1,2-dikloroetan, klorobenzen, *n*-heptan ve propilen gibi çeşitli esterlerdir (Hertler vd., 1988; Sogah vd., 1984; Jenkins vd., 1992).

GTP; nemsiz, kuru, protik kaynaklardan ve diğer elektrofilik ajanlardan uzak, inert şartlar altında uygulanmaktadır. Alkoller ve ketonlar, ester ve nitriller protik veya elektron verici çözücüler olduğu için GTP için uygun değildir (Sitz vd., 1988). GTP dışarıdan gelen kirliliklere oldukça duyarlıdır. Bundan dolayı silil keten asetal başlatıcılar hidrolitik olarak güvenli olmakla beraber protik kaynağa da duyarlılık göstermektedirler.

2.3.5. GTP mekanizması

Bu yöntemde ilk olarak başlama basamağı, monomerin bir silil keten asetal başlatıcıya Micheal katılması ile başlar (Hertler, 1994). Monomer-başlatıcı ara ürünü, polimer zincirlerini vermek üzere, monomere tekrarlanan Micheal katılma ile eklenir (Şekil 2.12).

Triblok kopolimer eldesi için ise monofonksiyonel ve bifonksiyonel polimerizasyon gibi iki türlü polimerleşmeden söz edebiliriz. Monofonksiyonel polimerizasyonda başlatıcı ve monomer polimerleşmeye başladıktan sonra polimerizasyon tek koldan ilerlerken, monomerin diğer kolunda bağ oluşumu yoktur. Bifonksiyonel polimerizasyonda ise başlatıcı ve monomer polimeleşmeye başladıktan sonra polimerleşme iki taraflı uzar ve her taraftan bağ oluşumu söz konusudur. Genelde ABA triblok polimerleri bifonksiyonel yolla, ABC triblok polimerler monofonksiyonel metotla sentezlenebilir.



Şekil 2.12. AB diblok kopolimeri için genel GTP mekanizması.

2.3.6. GTP'de sonlanma

GTP, canlı polimerizasyonun nispeten düşük molekül ağırlık dağılımı, monomer/başlatıcı stokiometrisinden molekül ağırlık kontrolü ve blok kopolimer sentezine olanak sağlaması gibi temel karakteristiklerini ortaya koyduğu için oldukça önemlidir. Diğer taraftan GTP, polimerin molekül ağırlığının yaklaşık olarak 100000 g/mol'e kadar sınırlayan "backbiting" ve izomerleşme gibi doğal sonlanma reaksiyonları içerir (Sogah vd., 1987).

2.3.7. GTP kullanılarak sentezlenen polimerler ile ilgili yapılan çalışmalar

Suda tamamen moleküler olarak çözünebilir, tersiyer amin metakrilata dayalı blok kopolimerler GTP kimyası kullanılarak sentezlenebilmektedir (Bütün vd., 1997a, Bütün vd., 1998, Bütün vd., 2001a, Lee vd., 1999, Strykas vd. 2000). Bu yöntemle elde edilen blok kopolimerlerin komonomer oranları, mol ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları çok iyi kontrol edilebilmektedir.

Tersiyer amin metakrilatlara dayalı dar molekül ağırlık dağılımlı ve komonomer oranının çok iyi kontrol edilebildiği bir seri yeni tip diblok kopolimer GTP ile sentezlenmiştir. Bu yüzey aktif blok kopolimerler sulu ortamda ortamın pH'ına tuz konsantrasyonuna ve(ya) sıcaklığa bağlı olarak ikinci blokların dehidratasyonu ile koçözücü gerektirmeden oldukça dar dağılımlı miseller oluşturmaktadır. Belli pH aralığında 20-40 nm çaplı misel oluşumunun gözleendiği bu tür diblok kopolimerlerde yüksek pH (>9) ve yüksek sıcaklık değerlerinde (>40 °C) çökmektedir. Bu kopolimerin hidrofilik bloğunun çözünlüğünü arttırmak ve yüksek sıcaklıklarda kararlı miselleşme sağlayabilmek için dibloklar seçimli olarak benzillenerek (kuaternizasyonla) bir seri kationik blok içerikli tersiyer amin metakrilat kopolimerleri elde edilmiştir (Bütün vd., 2001b). Lowe vd. 1998 yılında metakrilat bazlı, zwitteriyonik poli(2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat-*b*-metakrilik asit) PDMA-*b*-PMAA kopolimerlerini GTP ile sentezlemişlerdir. Asit bloğu için koruyucu monomer olarak 2-tetrahidropiranil metakrilat (THPMA) kullanılmış ve asidik hidroliz işlemi ile THPMA bloğu MAA bloğuna dönüştürülmüştür. Bu yöntemle bir seri molekül ağırlığı ve kopolimer bileşimi iyi şekilde kontrol edilebilen polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin sulu ortamda ters miselleşme çalışmaları yapılmıştır (Lowe vd., 1998).

GTP tekniği ile şizofrenik ABC triblok PDEA-*b*-PDMA-*b*-PMEMA blok kopolimerleri de sentezlemek mümkündür. Sentezlenen bu polimerler, düşük pH'da (<6,6) sulu çözeltilerde bütün üçüncül amin gruplarının protonlanması nedeniyle moleküler olarak çözünebilmektedir. Bazik pH değerlerinde ise PDEA bloğu dehidratasyona uğrayarak hidrofobik davranırken diğer iki blok çözünlük niteliklerini korumaktadır. Böylece pH 7,6'da PDEA bloğunun çekirdekte yer aldığı, PDMA bloğunun hidrate halde iç kabuğu ve PMEMA bloğun ise hidrate halde dış kabuğu oluşturduğu üç tabakalı "soğan

tipi” miseller oluşur. Diğer yandan, polimer pH 6,5 değerinde moleküler olarak çözünür olup ortama tuz ilavesi bu kez PMEMA bloğu dehidrate olarak hidrofobik karakter gösterirken diğer bloklar protonlanmış ve hidrofilik niteliktedir (Bütün vd., 2006). Aynı grup, GTP kimyası kullanarak PDMA, PDEA, PDPA, PMEMA homopolimerlerini sentezlemişlerdir. Bunların yanı sıra yine aynı yöntemle PDMA-*b*-PDEA, PDMA-*b*-PDPA, PDMA-*b*-PMEMA diblok kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Bu diblok kopolimerinin DMA blokları uygun şartlarda seçimli olarak 1,3-propen sulton ile betainlenerek bir seri yeni betainlenmiş diblok kopolimer sentezlemişlerdir. Bu seçimli olarak betainlenmiş kopolimerler oda sıcaklığında sulu ortamda koçözücüsüz moleküler olarak çözünebilirler. Çözeltinin pH, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu değiştirilerek miselleşmesi sağlanabilir. Oluşan betainlenmiş DMA kabuklu misellerin hidrodinamik çapları 10-46 nm arasında değişmektedir. Seçimli kuaternize olmuş DMA blokları yüzey aktivitesini düşürür, üçüncül amin metakrilat blok kopolimerlerin çözünürlüklerini artırır (Bütün, 2003). Yine aynı homo ve diblok kopolimerler kullanılarak DMA blokları metil iyodür ve benzil klorür ile seçimli olarak kuaternize edilmiştir. Bu polimerlerin sulu ortamda pH, sıcaklık ve tuz etkisi ile miselleşme davranışlarına bakılmıştır (Bütün vd., 2001).

Diğer bir çalışmada ise GTP ile sentezlenen bir seri yeni tip PDPA-*b*-PMEMA diblok kopolimerinin misel oluşturma çalışmaları yapılmıştır. Bu diblok kopolimerler düşük pH’da üçüncül aminlerinin protonlanması sonucunda moleküler olarak çözünebilirler. pH 7,5 de PDPA-çekirdekli, PMEMA kabuklu miseller oluşur. Diğer yandan *n*-alkanlarda bu polimerler PMEMA-çekirdekli ‘ters misel’ oluşturabilirler ve bu miseller oldukça monodispers yapıdadır. Dinamik ışık saçılım çalışmaları, her iki durumda da oluşan misellerin monodispers yapıda olduğunu göstermektedir (Bütün vd., 2008). Başka bir grup tarafından, bir dizi suda çözünebilir oligo(etilen glikol) içeren istatikselsel kopolimerleri ve terpolimerleri GTP yöntemi ile sentezlemişlerdir. 6, 21 veya 44 etilen glikol birimleri içeren oligo(etilen glikol) monometil eter monometakrilatı (OEGMA) (Vamvakaki vd., 1999) benzil metakrilat (BzMA), DMA veya tetrahidropiraniil metakrilat (THPMA) ile istatikselsel olarak polimerleştirmişlerdir. OEGMA’nın *n*-bütil metakrilat (nBuMA) ile BzMA ve DMA’nın birlikte polimerleşmesi ile analog terpolimerler elde edilmiştir. Bütün durumlarda sentezlenen polimerler neredeyse monodispers ($M_w/M_n < 1,2$) ve molekül ağırlık kontrolü iyi bir şekilde sağlanmıştır.

GTP, düşük M_w/M_n değerlerine sahip metakrilat bazlı polimerlerin sentezinde silil keten asetal başlatıcıları ve lewis asit veya baz yapısında olan katalizörlerin kullanıldığı çekici bir yöntemdir (Webster vd., 1983; Dicker vd., 1990; Hertler vd., 1984). Bu yöntem sadece metakrilat bazlı lineer polimerlerin değil aynı zamanda ilginç mimariye sahip yıldız polimerlerin sentezinde de kullanılmıştır (Simms, 1991; Sogah vd., 1987; Simms ve Spinelli, 1987).

Yıldız polimerler aynı molekül ağırlıktaki lineer analogları ile karşılaştırıldıklarında, küçük hidrodinamik hacimleri nedeniyle düşük viskozite değerlerine sahip oluşlarıyla ilgi çekici yapılar olmuşlardır. Genel olarak yıldız şekilli polimerlerin sentezi kol öncelikli, çekirdek öncelikli ve eşleşme gibi çeşitli yaklaşımlar ile yapılabilirken (Tsitsilianis vd., 1991), eski bir yöntem olan GTP tekniği ile de PMMA yıldız polimerlerin sentezinde başarılı olunmuştur. Canlı PMMA zincirleri çekirdeği oluşturan EGDMA'ya bağlanmış ve kol öncelikli yaklaşım ile GTP tekniği kullanılarak sentezlenmişlerdir (Simms, 1991). Başka bir çalışmada ise 4-kollu PMMA-*star* polimerlerin çekirdek öncelikli yaklaşımla sentezlenebileceği gösterilmiştir (Zhu vd., 1992).

Canlı polimer konsantrasyonu ve difonksiyonel monomer ile canlı polimer arasındaki oranın araştırıldığı çalışmada PMMA-*star* polimerleri kullanılmıştır. Kol sayısı ve moleküler ağırlığın, yıldız polimerlerin moleküler dizayn ve kontrolünü belirlediği ortaya konmuştur (Haddleton ve Crossman, 1997). Kol öncelikli çok fonksiyonel monomer yaklaşımı GTP kullanılarak daha önce Burchard vd. (1991) tarafından yapılmıştır. Her iki çalışmada da çekirdeğe bağlı zincir sayılarının fazlalaşmasının kalabalık bir çevre oluşturduğu gösterilmiştir.

THF içerisinde GTP ile MMA-*star* polimerleri hazırlanmıştır. Bu polimerleri hazırlamak için iki adet parçalanabilir dimetakrilat çapraz bağlayıcı karışım, hidrolize olabilen di(metakriloiloksi-1-etoksi) metan (DMOEM) ve termal olarak parçalanabilen 1,1-etilendiol dimetakrilat (EDDMA) kullanılarak MMA'nın rastgele çapraz bağlanmış ağları oluşturulmuştur. Son ürün termoliz ve hidroliz edildiğinde THF içerisinde çözünebilen bir polimer elde edilebilir. Eğer bu yapının sentezinde çapraz bağlayıcılardan biri olan EDDMA kullanılır ise termoliz ve hidroliz edildiğinde sentezlenen yıldız

polimerler ancak %50 oranında THF içerisinde çözünebilmektedir (Themistou ve Patrickios, 2009). Yine aynı ekip tarafından hidroliz olabilen ağlarla birbirine bağlanmış, MMA-*star* polimerleri metakrilat bazlı bis[(metakriloiloksi) etoksimetil] eter (MOEME) sentezlenmiştir (Themistou ve Patrickios, 2008). Themistou ve Patrickios bu çalışmada sentezlenen polimeri asidik koşullarda hidroliz ederek, lineer polimerler elde etmiştir. Bu şekilde polimerler ağlarının hidrolizi sayesinde sentezlenen yıldız polimerler, biyomedikal uygulamalar için önemli adaylar olmuştur.

İlk olarak GTP ile canlı lineer MMA blokları sentezlenmiştir. Reaksiyon ortamına ikinci sırada MMA ve EGDMA aynı anda eklenmiştir. Yapılan sentezlerde çapraz bağlanmanın karışımın hacim etkisini incelemek için MMA/EGDMA oranları 1/1 ve 3/1 olacak şekilde sentezler yapılmıştır. İlk oranda büyük çekirdekli yıldız polimerler (LCSP), ikinci oranda ise kabuğu çapraz bağlanmış polimer ağları (SCLPN) oluşmuştur. LCSP'lerin boyutları çekirdek boyutları arttığında artmıştır. THF içerisindeki şişme dereceleri ölçülmüştür. Sol fraksiyonundaki dallanmış polimerlerin ağ sol fonksiyonları ve dereceleri, çapraz bağlanan karışımın hacminin artmasıyla azalmıştır (Kafouris ve Patrickios, 2009).

GTP yöntemi ile sentezlenen diğer bir yıldız polimerde, kol öncelikli yaklaşım ile sentezlenen DMA'nın katyonik yıldız polimerleridir. Sentezlenen bu yıldız polimer, siRNA taşıyıcısı olarak kullanılmıştır (Pafiti vd., 2012). Yine metakrilat bazlı pozitif olarak iyonlaşabilen hidrofilik DMA ve hidrofobik fakat hidroliz olabilen tetrahidropiraniil metakrilat (THPMA) monomerleri EGDMA bağlanma ajanı ile GTP yöntemi kullanılarak yıldız polimerler sentezlenmiştir. Sonrasında THPMA bloğu hidroliz edilerek MAA bloğuna dönüştürülmüş ve PDMA ve PMAA içeren poliampolitik yıldız polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerler, ticari olarak satılan plazmik DNA tranfeksiyon ajanı olan bir reaktif ile karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmada tranfeksiyon veriminin yıldız polimer mimarisi ile yakından ilgili olduğu ortaya konmuştur. Sentezlenen DMA-*star*, (DMA-*b*-MAA)-*star*, (MAA-*b*-DMA)-*star*, (DMA-*co*-MAA)-*star*, DMA-*star*-MAA kopolimerler arasında en iyi DNA tranfeksiyon veriminin DMA-*star*-MAA polimerine ait olduğu bulunmuştur ancak bu değer bile ticari olarak satılan reaktife göre daha düşük olduğu belirlenmiştir (Gergio vd., 2006). Aynı grup tarafından, iyon oluşturabilen hidrofilik DMA ile hidrofobik monomer benzil metakrilat ile bir seri çapraz bağlanmış

yıldız polimerler GTP ile sentezlenmiştir. Bu polimerlerin yanında yine pozitif olarak iyonlaşabilen DMA ve negatif olarak iyonlaşabilen MAA ile de yıldız polimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Yıldız polimerler kol öncelikli yaklaşım ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün polimerler için çeşitli çözücülerde şişme dereceleri belirlenmiştir. Şişme derecelerinin ağ yük yoğunluklarına, çözücü uyumluluğuna ve ağ yapıların mimarisine bağlı olduğu görülmüştür (Gergio vd., 2010). Yine yapısında hidrofilik DMA bloğu bulunan yıldız polimerler Vamvakaki ve Patrickios (2002) tarafından sentezlenmiştir. Yapılarında hidrofobik MMA bloğu da bulunan bu yıldız polimerler, heterokollu ve rastgele olmak üzere farklı morfolojilerde 4 veya 6 basamakta üretilmiştir. Bu polimerlerde, ağ örgüsünün, çözücünün ve çözelti pH'ın ağ yapıları üzerine şişme davranışı üzerine etkileri incelenmiştir. DMA kısımlarının protonlanabilirliği nedeniyle, düşük pH değerlerinde şişme derecesi artmıştır.

Benzil metakrilat (BzMA) ve metoksi hekza(etilen glikol) metakrilat (HEGMA) monomerlerinden oluşan amfifilik yıldız polimerlerin sentezi sıralı monomer ve hidrofobik çapraz bağlayıcı (EGDMA) ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. AB yıldız-blok, BA yıldız-blok, heterokollu ve rastgele yıldız polimer mimarisine sahip on iki adet polimer sentezlenmiştir. Polimerler çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra ksion-su ve diazinon-su emülsiyonları sentezlenen yıldız polimerler stabilizör olarak hazırlanmıştır. Emülsiyon türleri yıldız polimerlerde bulunan hidrofobik birimlerin bileşimlerine göre belirlenmiştir (Hadjiyannakou vd., 2005).

Tiglik asit, itakonik asit, fumarik asit, maleik asit ve metilen malanoik asitin biyobazlı esterleri GTP ile polimerleştirilmiş ve fazlaca fonksiyonel uç gruba sahip polimerler elde edilmiştir (Kassi vd., 2013). Yine GTP tekniği kullanılarak MMA-*b*-MPDMA (Kafouris vd., 2006), MMA-*b*-MOEME-*star* (Themistou ve Patrickios, 2007a), (BuMA-*b*-MMA)-*star*-(MMA-*b*-BuMA) (Georgiou ve Patrickios, 2006) yıldız polimerlerinin sentezleri de literatürde verilmiştir.

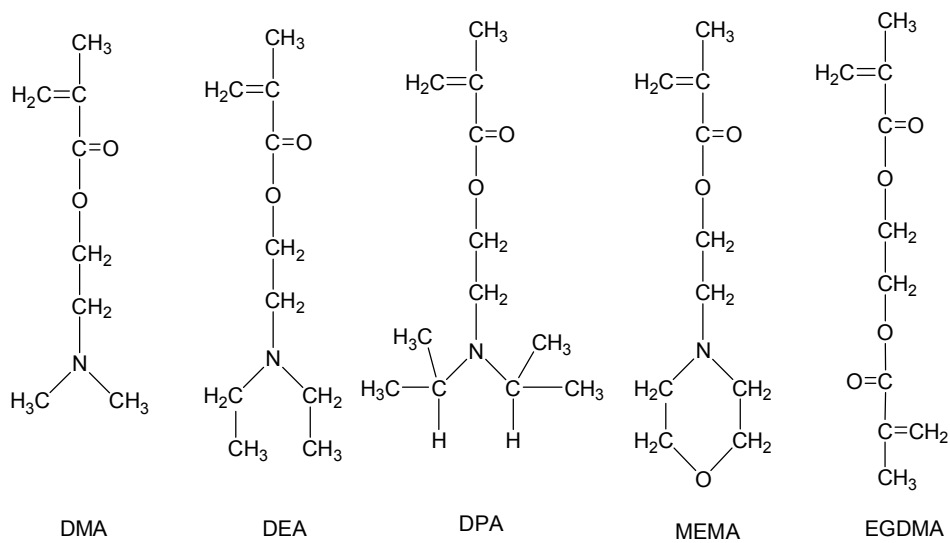
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Aksi belirtilmedikçe tüm kimyasallar Aldirich'den satın alınmıştır.

3.1.1. Monomerler

Sentezler sırasında 2-(*N*-dimetilamino)etil metakrilat (DMA), 2-(*N*-dietilamino)etil metakrilat (DEA), 2-(*N*-diizopropilamino)etil metakrilat (DPA) ve 2-(*N*-morfolino)etil metakrilat (MEMA) monomerleri ve etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dallandırıcı ajanı kullanılmıştır. Monomerler kullanılmadan önce içlerindeki inhibitörleri uzaklaştırmak için bazik alümina kolondan geçirilmiştir. Kolondan geçirilen monomere bir spatül kalsiyum hidrür eklenerek kurutma işlemi yapılmıştır. Ardından az miktarda 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil hidrat inhibitörü (DPPH) eklenerek oynak protonların uzaklaştırılma işlemi gerçekleştirilmiştir. Monomerler kullanılmadan önce vakum altında damıtılarak ölçeklendirilmiş kaplara (schlenk) alınarak ve -20 °C buzdolabında muhafaza edilmiştir. Tez kapsamında kullanılmış olan monomerler ve kimyasal formülleri Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında kullanılmış olan monomerler ve kimyasal formülleri.

3.1.2. Çözücü

Grup transfer polimerizasyonunda (GTP) çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Kullanılmadan önce bir şişe THF (2.5 L) içerisine katı sodyum (2 g, Merck) ufak parçalara ayrılmış olarak ilave edilmiş ve çözücü üç gün boyunca karıştırılmıştır. Ardından, içerisindeki sodyum uzaklaştırılarak, katı potasyum (Merck) varlığında en az üç gün süre ile geri soğutucu altında kapalı azot sisteminde refluks edilmiş ve devamında damıtma yapılmıştır. Kuru azot eşliğinde özel çözücü kabına alınan THF reaksiyon sırasında yine azot eşliğinde reaksiyon kabına transfer edilmiştir.

3.1.3. Katalizör

GTP deneylerinde katalizör olarak tetra-*n*-bütil amonyum bibenzoat (TBABB) kullanılmıştır. Sentez, Dicker vd. (1990) referans alınarak tarafımızdan gerçekleştirilmiştir.

3.1.4. Başlatıcı

Deneylede kullanmadan önce 1-metoksi-2-metil-1-trimetilsiloksi propen (MTS) başlatıcısı vakum altında ve oda sıcaklığında damıtılmıştır. Sonrasında -15 °C buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.2. Yöntem

Mol ağırlığı ve dallanmanın çok iyi kontrol edildiği yeni tip çözünebilir yıldız (star) ve dallı polimerler ve analog-lineer diblok kopolimerler GTP ile sentezlenmiştir. Tüm monomerler, hidrokinon metil eter inhibitöründen bazik alümina kolondan geçirilerek arındırılmıştır. Cam malzemeler ve kanulalar (transfer iğnesi) yüksek sıcaklıktaki etüvlerde (135 °C) uzun süre muhafaza edilmiştir. Cam malzemeler etüvden alınır alınmaz vakum hattına yerleştirilerek yüksek vakum altında (10^{-4} - 10^{-5} Torr) alev tabancası ile üç kez flame işlemi (650 °C) uygulanmıştır. Tüm reaksiyonlar, iki adet P₂O₅ kolondan geçirilen azot gazı ile inert atmosferde gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Çekirdeği yoğun çapraz bağlı öncü star kopolimerler ve türevlerinin karakterizasyonu

3.2.1.1. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Bütün öncü star, dallı ve analog-lineer kopolimerlerin moleküler ağırlıkları (M_n) ve moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n), GPC cihazı ile belirlenmiştir. GPC cihazı Agilent 1200 serisi olup pompa, refraktif indeks (RI) ve UV dedektöre sahiptir. Sentezlenen polimerin molekül kütlesine bağlı olarak, star ve dallı polimerlerin analizi için Mixed 'B' ve 'D' kolonları veya lineer diblok kopolimerler için Mixed 'D' ve 'E' kolonlarından oluşmaktadır. GPC cihazı, molekül ağırlıkları 1390 g/mol ile 259000 g/mol arasında değişen, polimetil metakrilat (PMMA) homopolimer standartları kullanılarak kalibre edilmiştir. GPC'de sürükleyici fazı olarak, HPLC türü THF (Sigma) kullanılmış olup, BHT (2,6-di-*t*-bütil-4-metil fenol, Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı, 1 mL/dak olarak seçilmiştir.

Star ve dallı kopolimerlerin gerçek molekül ağırlıklarının (M_w) GPC ile belirlenmesinde çift açılı lazer ışık saçılımlı dedektör (LS, Viscotek, $\lambda=670$ nm, 90° ve 7°) kullanılmıştır. Akıcı faz THF olup 25°C sıcaklığında 1 mL/dak akış hızı ile akış sağlanmıştır. Bu dedektörün ayarı, başlangıçta dar molekül ağırlık dağılımlı PS (polistiren) standart ($M_n=115000$ g/mol, $M_w/M_n=1,02$, $[\eta]=0,519$ dL/g, $dn/dc=0,185$ mL/g) kullanılarak yapılmıştır. Veriler Viscotek firmasından sağlanan 4.7 Omni-Sec yazılımı ile değerlendirilmiştir.

3.2.1.2. Proton NMR spektroskopisi

Tüm öncü star, dallı ve analog-lineer kopolimerlerin bileşimleri (mol oranları) ve gerçek polimerizasyon dereceleri Bruker Avance-II 500 MHz NMR spektroskopi cihazı ile CDCl_3 çözücüsü kullanılarak incelenmiştir. 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) ortamdan numune alınarak proton NMR

spektrumları alınmış ve başlatıcıya ait metoksi protonlarının integrali ile ilk monomere ait spesifik protonların integralleri karşılaştırılmıştır. Türevlendirilmiş star ve dallı kopolimerler ise D₂O çözücüsü kullanılarak, pH değerleri DCI ve NaOD ile ayarlanarak incelenmiştir.

3.2.1.3. Dinamik ışık saçılımı (DLS)

Çözeltideki star, dallı ve analog-linear kopolimerlerin hidrodinamik çapları ve polidispersite indeks değerleri (PDI) Malvern ALV/CGS-3 kompakt ganimetre sistemi ile ölçülmüştür. Sistem, λ_0 632,8 nm dalga boyunda çalışan 22 mW Helyum-Neon lazeri ve yüksek kuantum etkinliğine sahip bir dedektör ve bir ALV/LSE-5003 Multiple Tau dijital korelatör elektronik sistemden oluşmaktadır. Düşük konsantrasyona sahip numuneler 90° sabit açı ile analiz edilmiştir.

3.2.1.4. Yüzey gerilim ölçer

Star ve dallı kopolimerlerin yüzey gerilim ölçümleri, Kruss K11 yüzey gerilim cihazı ile platin halka metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kullanılan halka platin-iridyumdan yapılmıştır. Halka her ölçümden önce temizlenerek iyice kurutulmuştur. Suyun yüzey gerilimi belirlenmiş ve bu metot ile belirlenen literatürdeki değeri ile karşılaştırılmıştır (Vazquez vd., 1998). Yüzey gerilim ölçümleri 20 °C sıcaklıkta yapılmış olup, bir polimer numunesi için üç ölçüm alınarak bu üç ölçümün ortalaması alınmış şekilde not edilmiştir.

3.2.1.5. Yoğunluk ölçer ve viskometre

Bütün polimerler çözeltilerinin yoğunluk ve viskozite ölçümleri 20 °C sıcaklıkta Anton Paar DMA-4500 yoğunluk ölçer ve Anton Paar AMVn Viskometre (AMVn-HT Versiyon) kullanılarak yapılmıştır. Viskozite ölçümleri düşen bilye prensibi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde iç çapı 1,6 mm olan cam kapiler ve çapı 1,5 mm olan çelik bilyeler kullanılmıştır. Ölçümler 70 derecelik açıyla yapılarak dörder kez tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çekirdeği Yoğun Çapraz Bağlı Öncü Yıldız (Star), Dallı ve Analog-Linear Kopolimerlerin Sentezi

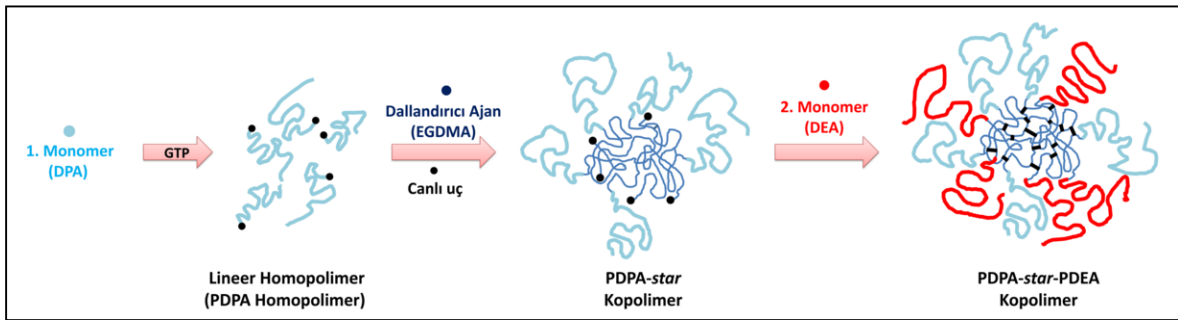
Dar moleküler ağırlık dağılımlı ve dallanmanın kontrol edilebildiği yeni tip çözünebilir star, dallı ve analog-linear kopolimerlerin sentezleri GTP yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Star ve dallı kopolimerlerde sentez süresince oluşacak safsızlıkların (homopolimer kalıntıları gibi) ortamdaki uzaklaştırılması için polimerler çözme/çöktürme yöntemi saflaştırılmış ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip star ve dallı kopolimerler sentezlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenen star ve dallı kopolimerlerin sayıca ortalama moleküler ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama moleküler ağırlıkları (M_w) ve moleküler ağırlık dağılımları ($M_w/M_n = PDI$) GPC ile belirlenmiştir. GPC cihazına entegre olan refraktif indeks (RI) ve ışık saçılımlı (LS) olmak üzere 2 adet dedektör bulunmaktadır.

Ayrıca iki adet yeni linear diblok kopolimer (PDMA-*b*-PMEMA ve PDMA-*b*-PDEA) sentezlenerek bu polimerler karakterize edilmiştir. Bu sentezlerdeki amaç; star polimerler ile benzer komonomer oranlarına sahip analog-linear kopolimerleri karşılaştırma yapabilmektir.

4.1.1. PDPA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimerlerin sentezi

Grup transfer polimerizasyonu kullanılarak, PDPA-*star*-PDEA kopolimer (CT265) sentezi şu şekilde gerçekleştirilmiştir: Önce sıcak fırından alınan 250 mL'lik üç boyunlu, yuvarlak dipli balon vakum hattına yerleştirilmiş ve 650 °C ısı tabancası ile ısıtılarak yüksek vakumda üç kez vakumlanmıştır. Ortama kuru azot verilerek azot çıkışı eşliğinde bir spatula ile katı TBABB katalizörü (yaklaşık 100 mg), balonun yan boynundan konulmuş ve tekrar vakumlanarak ortama kuru azot verilmiştir. Kanula aracılığı ile azot gazı altında sırası ile 150 mL THF ve MTS (0,35 mL) ilave edilmiştir. Oluşan çözelti, yaklaşık 15 dakika karıştırılarak başlatıcının aktifleşmesi sağlanmıştır. Sonra ilk blok eldesi için yine kanula aracılığı ile ilk monomer, DPA (5,0 mL), ortama ilave edilmiştir. Monomer katılması süresinde sıcaklık değişimini gözlemlemek için, reaksiyon balonunun

dış kısmına önceden bir ısı-ölçer yerleştirilmiştir. Ekzotermik olan polimerleşme ile ortam sıcaklığının 3,5 °C yükseldiği gözlenmiştir. Polimer çözeltisi 30 dakika karıştırılmış ve ardından GPC ve proton NMR spektroskopisi analizleri için enjektör yardımı ile reaksiyon karışımından 1,0 mL numune alınmıştır ve 1 damla metanol ile bu numunedeki reaksiyon sonlandırılmıştır. Bu işlemde sonra ortama dallandırıcı ajan olan EGDMA (1,5 mL) eklenmiş ve çözelti 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. 15 dakika sonunda GPC analizi için 1,0 mL numune alınmış ve 1 damla metanol ile numunedeki reaksiyon sonlandırılmıştır. PDPA-*star*-PDEA kopolimerini sentezlemek için, ikinci monomer, DEA, azot atmosferi altında reaksiyon ortamına bir kanula yardımıyla (2,0 mL) ilave edilmiştir. Bir gün sonra 1 mL metanol ilave edilerek polimerleşme sonlandırılmıştır. Reaksiyona ait reaksiyon şeması Şekil 4.1’de verilmiştir. Son çözeltilerden GPC ve proton NMR spektroskopisi analizleri için 1,0 mL örnek alınmıştır. Elde edilen polimerin çözücüsü rotevaporotör (döner buharlaştırıcı) yardımı ile uzaklaştırılmış, vakum hattında, oda sıcaklığında, 24 saat süre ile kurutulmuştur. Sentezlenen star kopolimer için monomer ilavesinden sonra her adım RI dedektör varlığında GPC ile analiz edilmiştir. Star kopolimerin RI dedektör ile alınan kromatogramları Şekil 4.2’de verilmiştir.



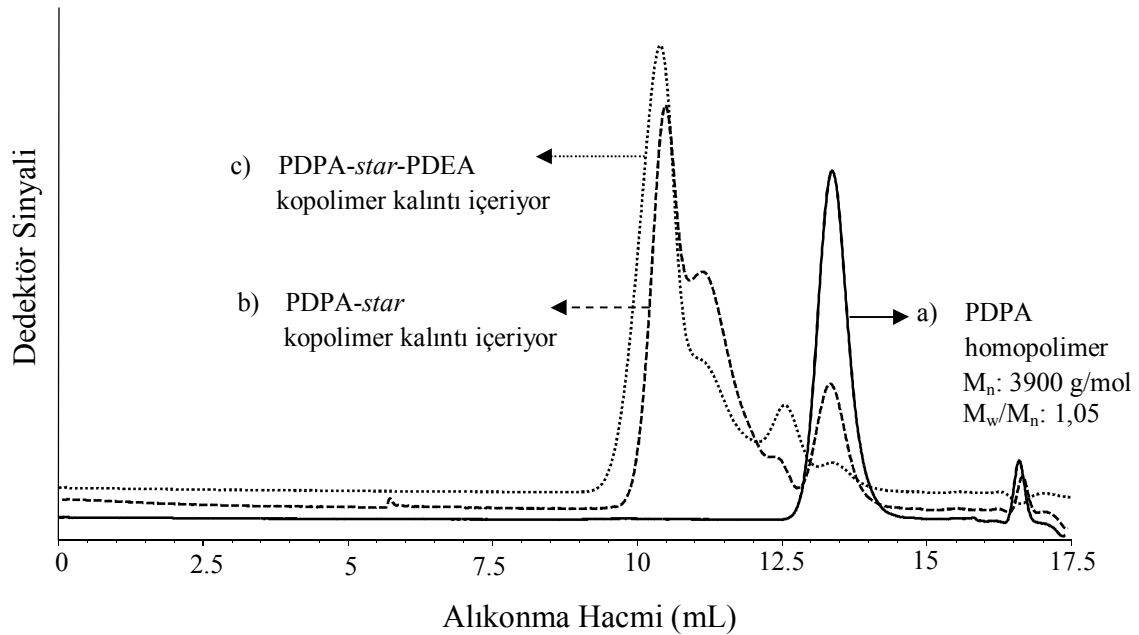
Şekil 4.1. PDPA-*star*-PDEA kopolimerler sentezinin şematik gösterimi.

Aynı yöntem ile DPA ve DEA içeren dallanmış morfolojiye sahip CT 266, CT269, CT278 ve CT288 kodlu polimerler de sentezlenmiştir. Çizelge 4.1’de kullanılan monomer miktarları verilmiştir. CT266 kodlu PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin sentezinde de CT265 kopolimeri ile aynı oran kullanılmıştır. Diğer polimerlerde ise ilk bloğu oluşturmak için DEA monomerleri reaksiyon ortamına eklenmiş, ardından EGDMA ve DPA monomerleri sıra ile eklenmiştir. Sonuçta, farklı komonomer oranlarına sahip PDEA-*star*-PDPA kopolimerleri sentezlenmiştir (CT269 ve CT278). CT288 kodlu dallı kopolimerinde ise

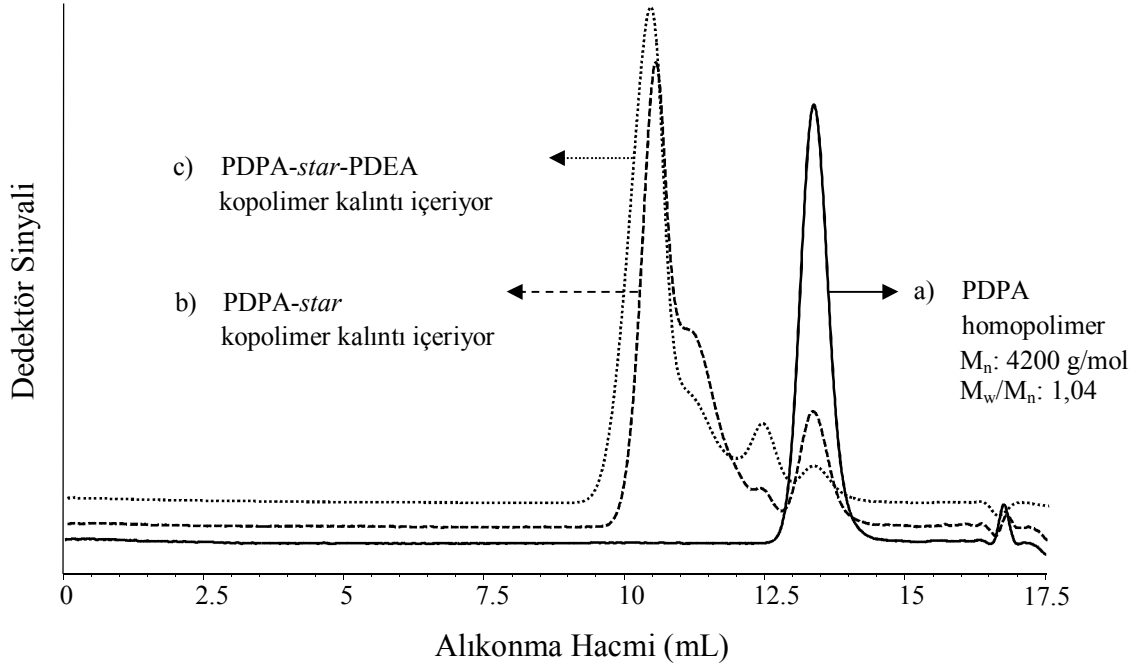
farklı olarak ilk eklenen DPA monomerinin ardından DEA monomeri ve dallandırıcı ajan aynı anda eklenmiş ve PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimeri sentezlenmiştir. Dallı kopolimer sentezi Bütün vd. (2005) tarafından yapılan çalışmaya benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada PDEA ve PDMA bloklarını içeren bir dizi dallı polimer sentezlenmiştir. Tez kapsamında sentezlenen kopolimerlerden PDEA ve PDPA içeren star ve dallı kopolimerlerin RI dedektör ile alınan kromatogramları Şekil 4.2-4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.1. PDPA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimerler ve sentezlerinde kullanılan monomer miktarları.

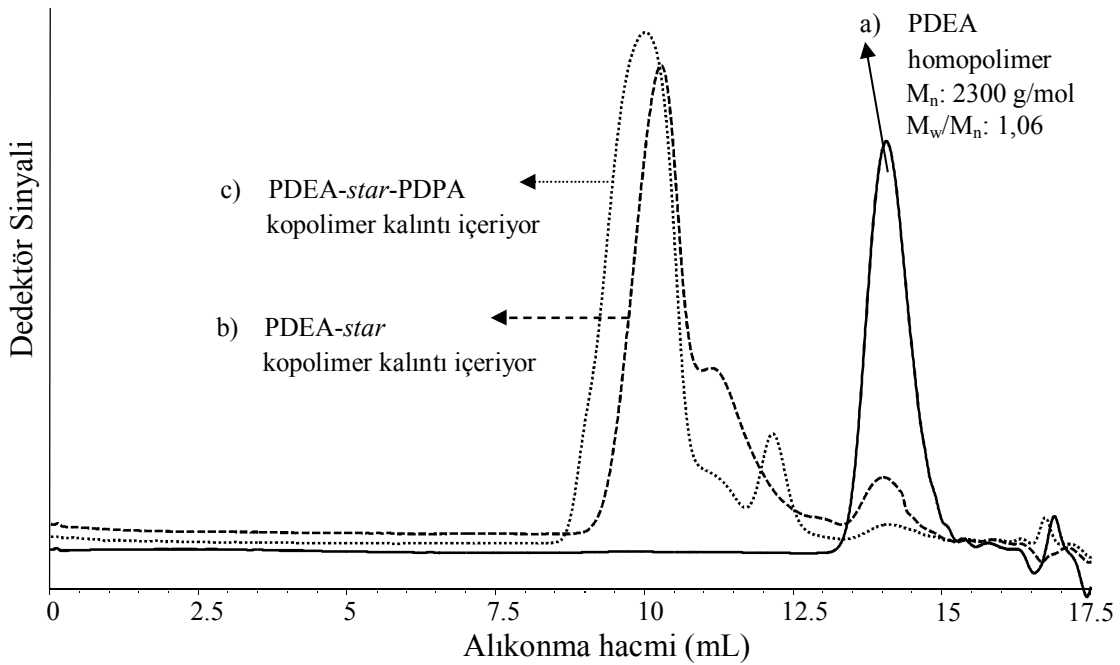
Polimer Kodu	Polimer Yapısı	DPA monomeri (mL)	DEA monomeri (mL)	EGDMA dallandırıcısı (mL)
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	5,0	2,0	1,5
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	5,0	2,0	1,5
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	5,0	2,0	1,5
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	4,0	2,0	1,0
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -PDEA)	5,0	2,0	1,5



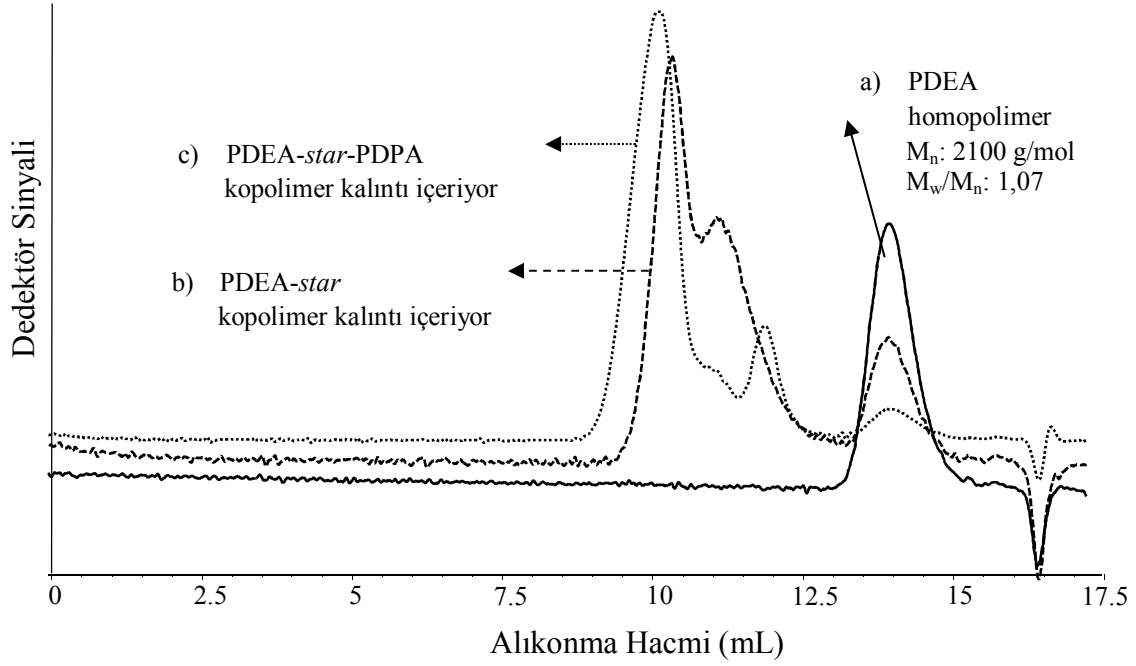
Şekil 4.2. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT265) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*star* kopolimer (kalıntı içeriyor), c) PDPA-*star*-PDEA kopolimer (kalıntı içeriyor).



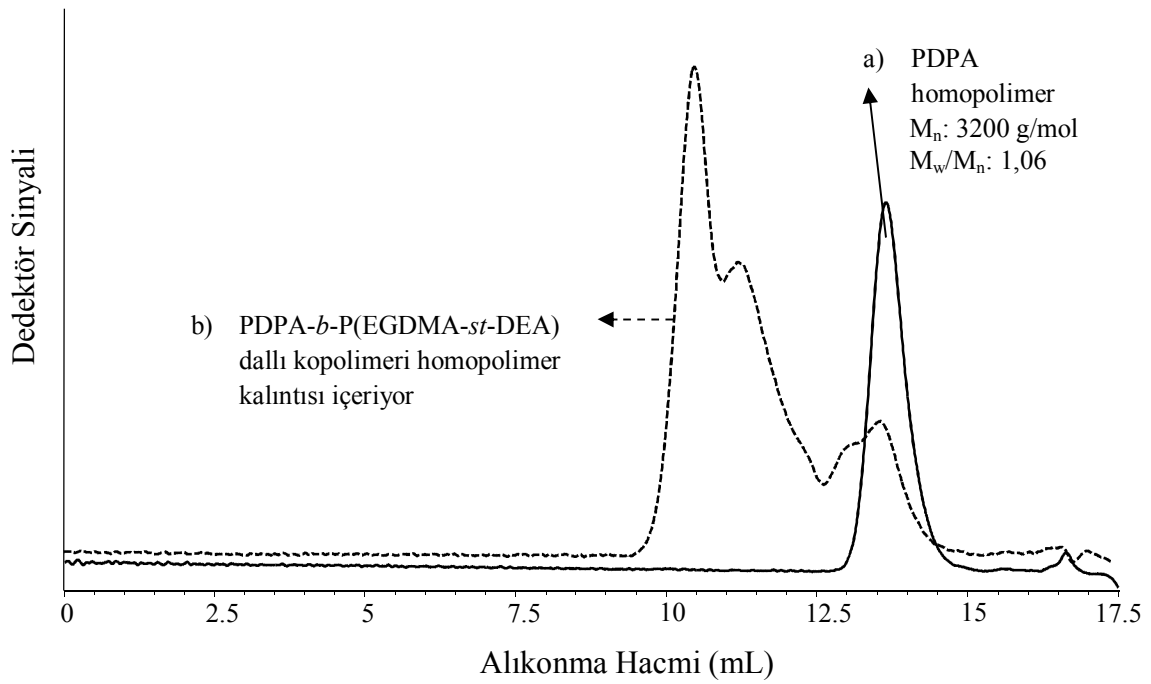
Şekil 4.3. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT266) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*star* kopolimer (kalıntı içeriyo), c) PDPA-*star*-PDEA kopolimer (kalıntı içeriyo).



Şekil 4.4. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT269) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*star* kopolimer (kalıntı içeriyo), c) PDEA-*star*-PDPA kopolimer (kalıntı içeriyo).



Şekil 4.5. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT278) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*star* kopolimer kalıntı içeriyor, c) PDEA-*star*-PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).

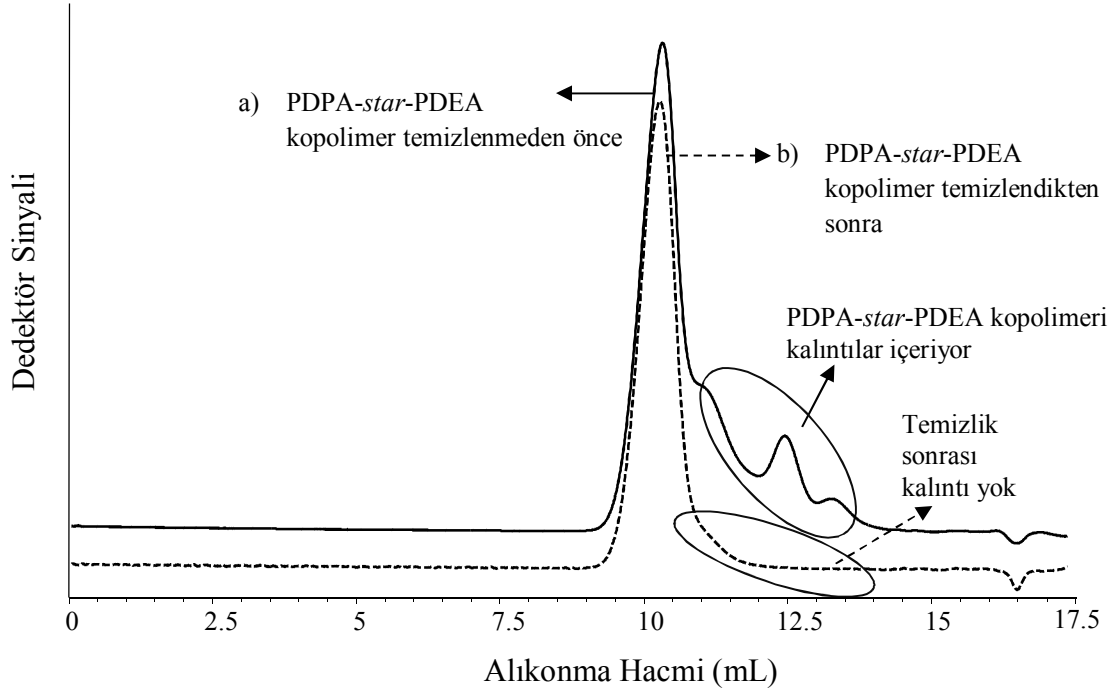


Şekil 4.6. PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT288) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) kopolimer (kalıntı içeriyor).

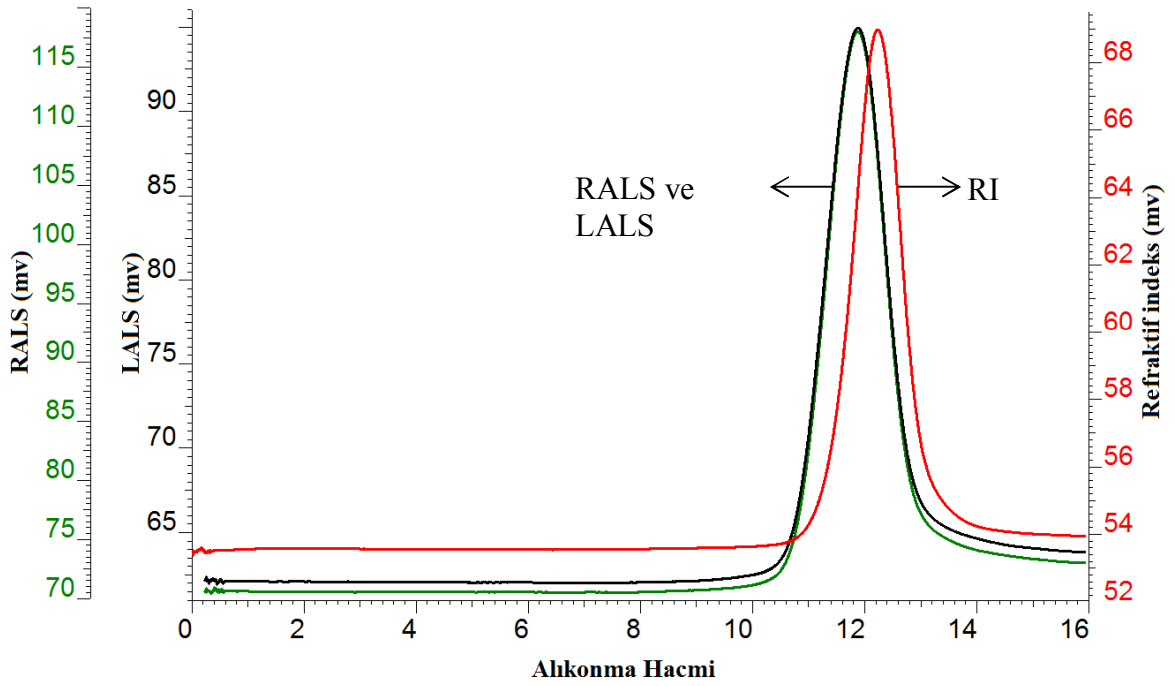
4.1.1.1. PDEA ve PDPA bloklarını içeren çekirdeği yoğun çapraz bağlı star ve dallı kopolimerlerin saflaştırılması

Sentezlenen öncü star ve dallı kopolimerler, sentezlerin ardından GPC ile analiz edildiğinde monodispers bir dağılımda olmadığı görülmüştür (Şekil 4.2-4.6). Yani reaksiyon sırasında başlatıcının bir kısmının işlevini yitirmesi, herhangi bir safsızlık, nem ya da reaktiflerin eklenmesi sırasında hava girişi polidispers polimer dağılımlarına neden olmuş olabilir. Bu da reaksiyon tamamlandığında, star ve dallı kopolimerin yanı sıra reaksiyon ortamına ilk sırada eklenen monomerden kaynaklı olarak homo-, diblok polimerlerin ya da bu monomerden oluşan star kopolimerin ortamda kaldığını göstermektedir. Saf olarak star polimeri elde etmek için ek bir temizleme yoluna gitmek gerekmiştir. Bunun için ise bileşenlere uygun çözücüler seçilerek polimeri çözüp, ardından çöktürme işlemi yapılmıştır. Polidispers yapıda olan polimer uygun çözücü ile çözüldükten sonra homopolimer kalıntılarının ve dallanmış yapının çözüldüğü, istenilen monodispers dallı yapının çözünmeden çöktüğü uygun bir çözücü seçilmiştir. Sonuç olarak mol ağırlığının ve dallanmanın çok iyi kontrol edilebildiği yeni tip çözünebilir star ve dallı kopolimerlerin elde edilmeye çalışılmıştır.

CT265 kodlu polimer PDPA homopolimer ve PDPA-*star* polimer kalıntılarını içermekteydi. Bu polimer ilk olarak dietil eter çözücüsü içerisinde tamamen çözülmüştür. Ardından metanol içerisinde çöktürülerek hedeflenen saf star kopolimer elde edilmiştir. Polimerin, 2,26 olan M_w/M_n değeri temizleme işlemi sonrasında 1,15'e düşmüştür. Şekil 4.7 ve 4.8'de görüldüğü gibi her iki dedektörle de alınan (RI ve LS) GPC kromatogramlarında homopolimer ve diblok kalıntılarının tamamen uzaklaştığı ve monodispers dallı yapının sentezlendiği görülmektedir. DEA ve DPA monomerlerini kullanarak sentezlenen polimerlerde, ilk blokları DPA olan polimerlerde bu temizleme yöntemi kullanılmıştır (CT265, CT266 ve CT288 kodlu polimerler). İlk bloğun DEA olduğu star kopolimerlerde ise polimer THF içerisinde çözülüp soğuk metanolde çöktürülmüştür. Bu işlem 2-3 kez tekrarlanarak hedeflenen monodispers dağılıma sahip kopolimerler (kütlece verim: % 85) elde edilmiştir (CT269 ve CT278 kodlu polimerler).



Şekil 4.7. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT265) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.

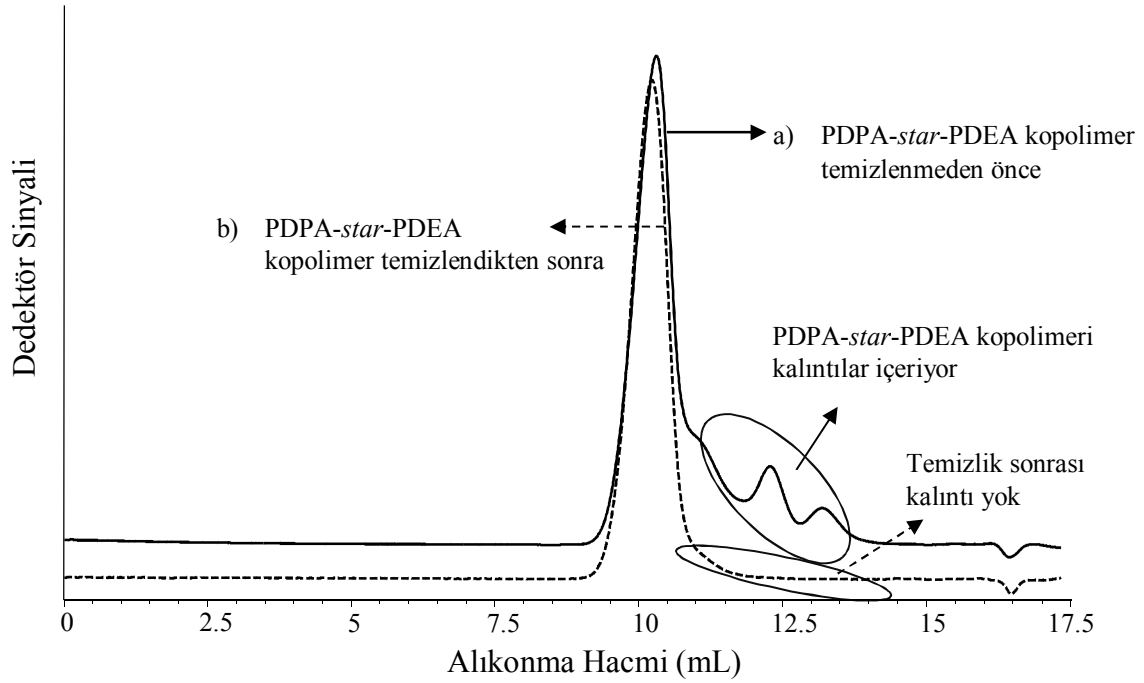


Şekil 4.8. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT265) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).

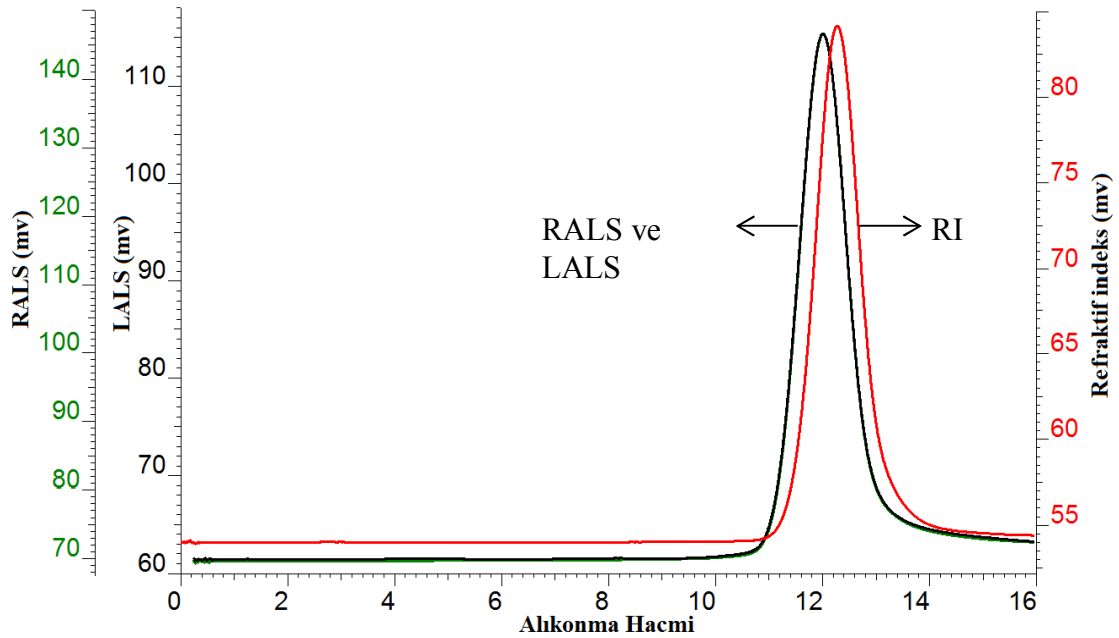
Temizleme işlemi sonunda bu polimerlerin çoğunda monodispers dallanmış yapıya ulaşılırken (CT265, CT266, CT269 ve CT278 kodlu polimerler), bir tanesinde ise tüm çalışmalara rağmen az da olsa dallı diblok kalıntılarının kaldığı (CT288 kodlu polimeri) görülmüştür. Bu kalıntıların uzaklaştırılamaması da yoğun olarak çapraz bağlanmış kopolimerlerin M_n değerlerinde azalmaya, PDI değerlerinde artışa neden olmuştur. O yüzden Çizelge 4.2’de sentezlenen star ve dallı kopolimerlerin PDI değerleri temizleme işleminden önce ve sonra olmak üzere iki şekilde verilmiştir. Ayrıca LS dedektör ile temizlenen polimerlerin M_w ve M_w/M_n değerleri aynı Çizelge’de yer almaktadır. Şekil 4.7, 4.9, 4.11, 4.13 ve 4.15’de polimerlerin temizleme işleminden önce ve sonraki GPC kromatogramları (RI dedektör) birlikte verilmiştir. Temizleme işleminden sonraki LS dedektör ile alınan kromatogramlar ise Şekil 4.8, 4.10, 4.12, 4.14 ve 4.16’de yer almaktadır. Görüldüğü gibi bu sentez yöntemi ile molekül ağırlığı oldukça büyük olan ve oldukça dar molekül ağırlık dağılımına sahip star ve dallı kopolimerler sentezlenebilmektedir.

Çizelge 4.2. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin; temizleme işlemi sonrası LS dedektör ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n , RI dedektör ile hesaplanan M_n (temizleme işlemi sonrası) ve M_w/M_n (temizleme işlemi öncesi ve sonrası) değerleri.

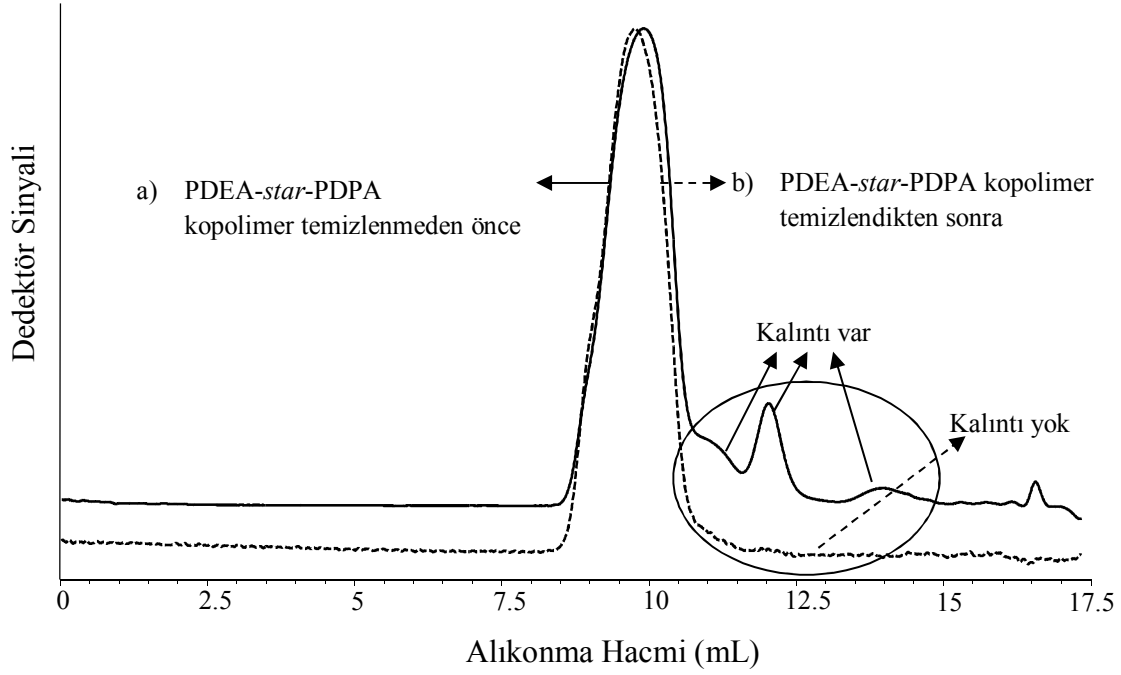
Polimer Kodu	Polimer yapısı	M_w (GPC-LS, g/mol)	M_w/M_n (GPC-LS)	M_n (GPC-RI)	M_w/M_n (GPC-RI) temizleme sonrası ve (öncesi)
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$1,0 \times 10^6$	1,59	68700	1,15 (2,26)
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$5,1 \times 10^5$	1,43	71400	1,14 (2,19)
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$2,9 \times 10^6$	1,25	114900	1,25 (1,92)
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$5,4 \times 10^5$	1,35	82300	1,11 (1,72)
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$3,6 \times 10^5$	1,43	47400	1,29 (2,29)



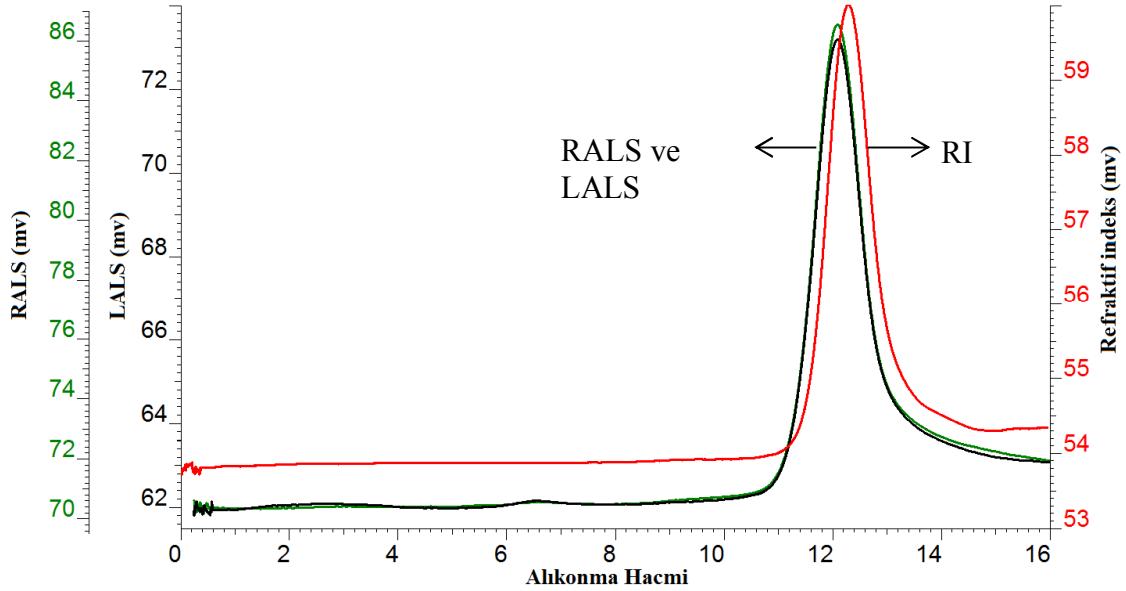
Şekil 4.9. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT266) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



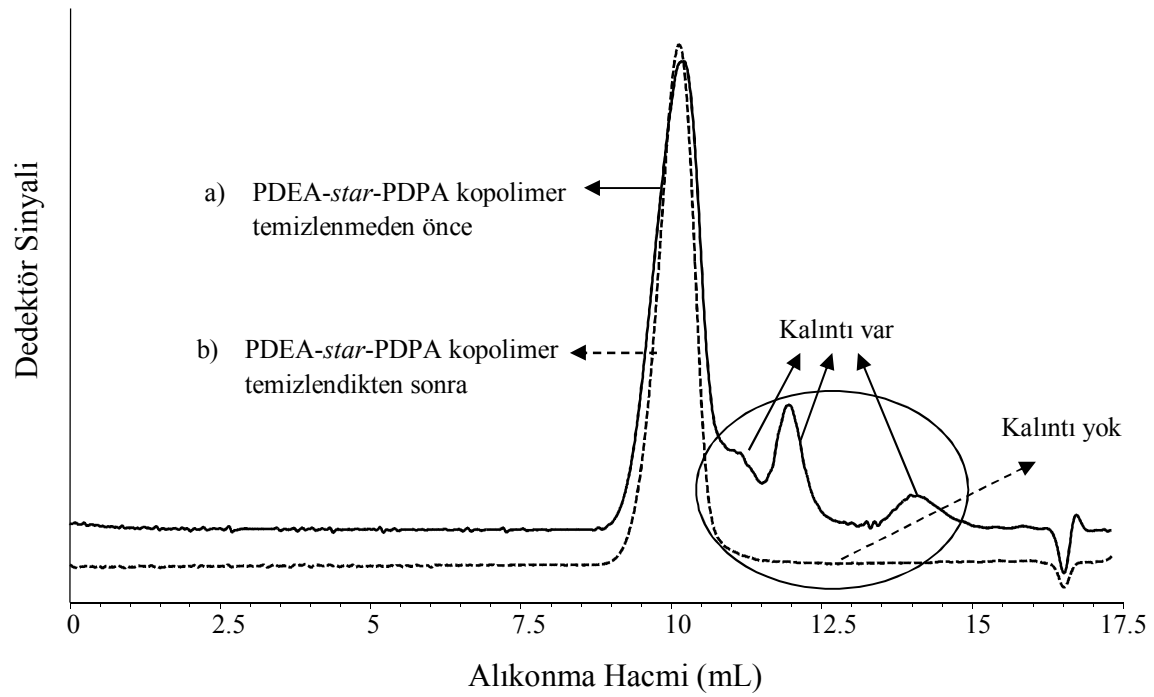
Şekil 4.10. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT266) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).



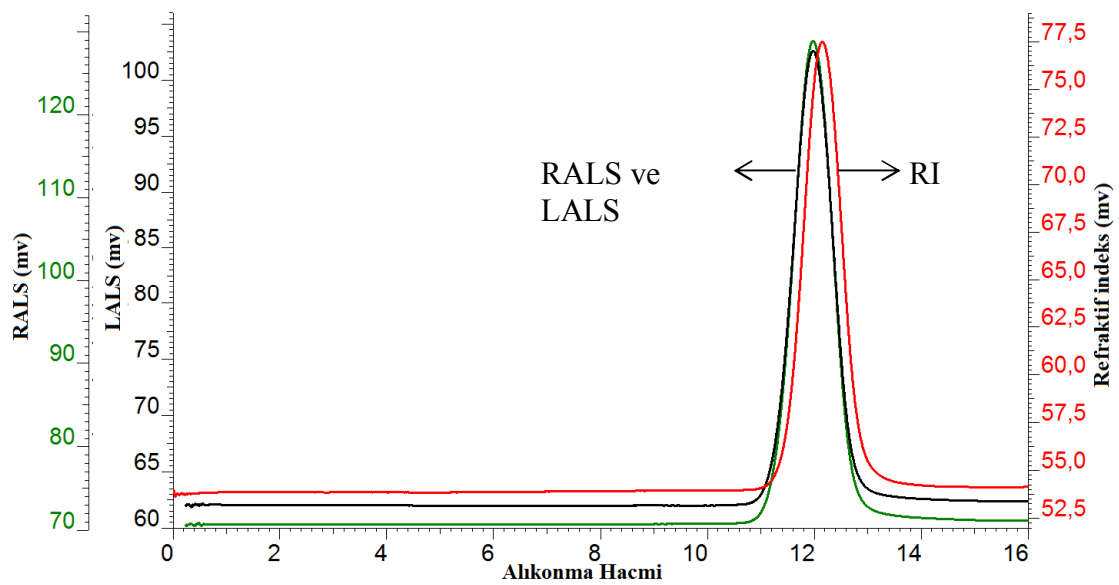
Şekil 4.11. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT269) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



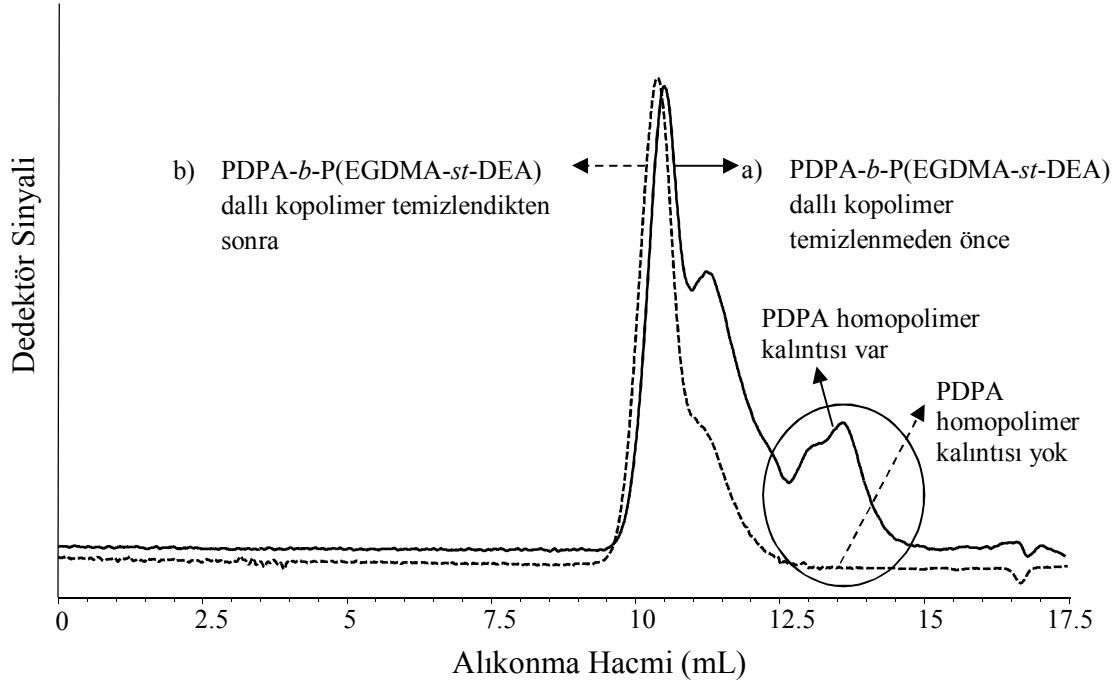
Şekil 4.12. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT269) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).



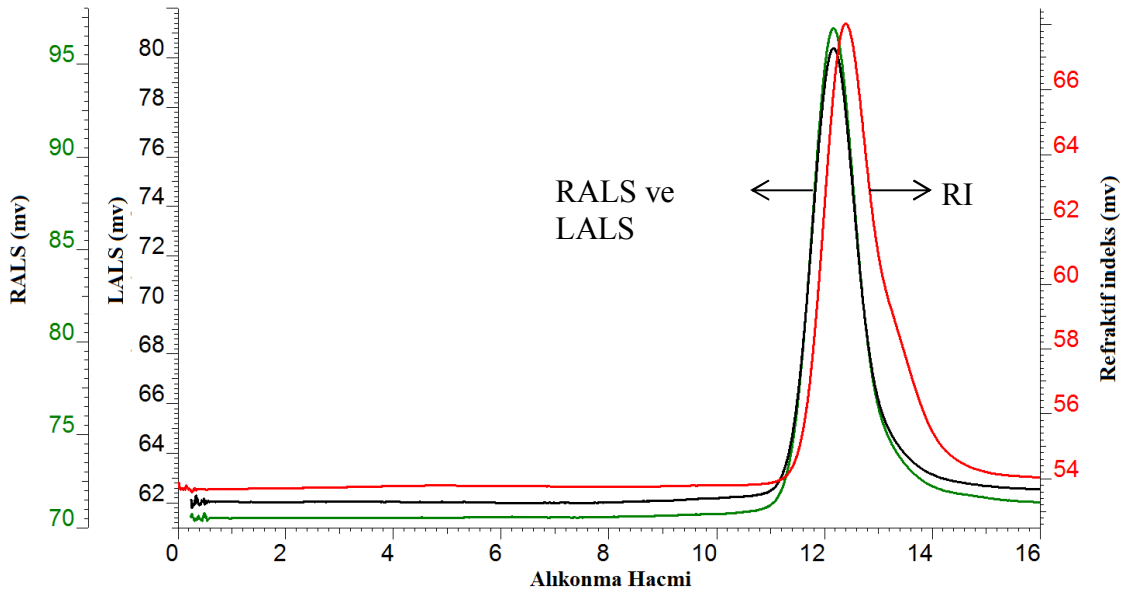
Şekil 4.13. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT278) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



Şekil 4.14. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT278) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).



Şekil 4.15. PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT288) GPC kromatogramları (RI dedektör): a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



Şekil 4.16. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT288) temizlenme işlemi sonrası GPC kromatogramları (LS dedektör ile).

4.1.1.2. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesi

Star ve dallı kopolimerlerin bileşenlerinin belirlenmesinde proton NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Ancak polimerlerde yapıların oldukça yoğun şekilde dallanmış olması nedeniyle bileşimleri tam olarak belirlemek mümkün olmamıştır. Kullanılan dallandırıcı ajanın (EGDMA) çift fonksiyonlu olması nedeniyle dallanma sayısı ve bileşim teorik olarak hesaplanabilmektedir. Kopolimerlerde, polimerizasyon dereceleri (DP) hesaplanırken ilk olarak her blok ve başlatıcı için mol sayıları hesaplanır. Ardından blokların mol sayısı başlatıcının mol sayısına bölünerek her bloğun DP değeri ayrı ayrı hesaplanır (DP: $n_{\text{monomer}}/n_{\text{başlatıcı}}$). Blokların DP değerleri oranlanarak ise teorik %mol bileşimlerine ulaşılabilmektedir. Proton NMR spektroskopisi ile star ve dallı kopolimer bileşimleri %mol olarak belirlenmiş ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. PDPA ve PDEA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin; teorik polimerizasyon derecesi (DP, %), polimer bileşimi (NMR, %mol), GPC-LS ile belirlenen M_w değerleri.

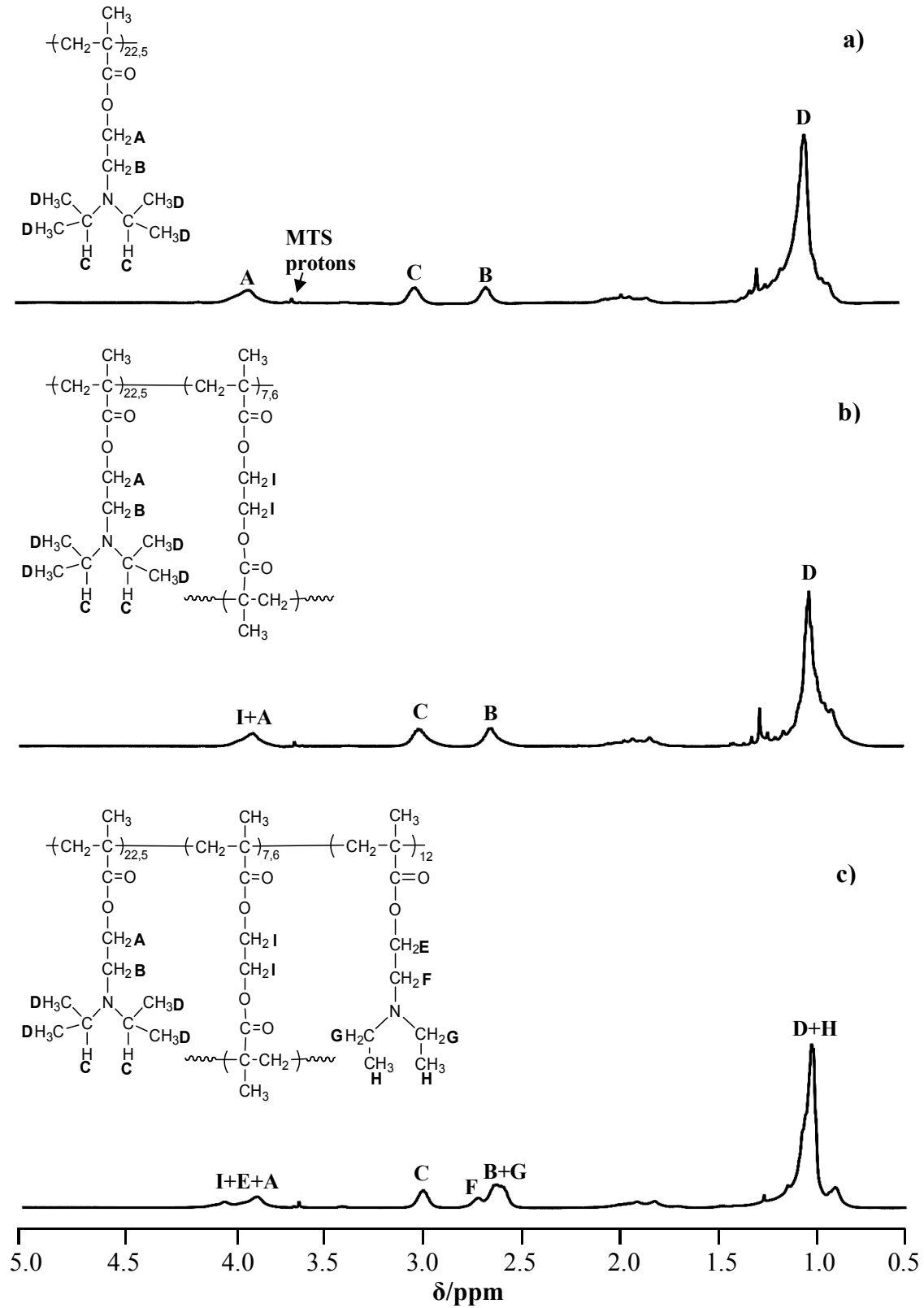
Polimer Kodu	Polimer Yapısı	DP (Teorik, %mol)	Polimer bileşimi (NMR, %mol)	M_w (GPC-LS, g/mol)
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	55/20/25	54/18/28	$1,0 \times 10^6$
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	55/20/25	52/9/39	$5,1 \times 10^5$
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	25/20/55	45/8/47	$2,9 \times 10^6$
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	31/16/53	40/15/45	$5,4 \times 10^5$
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	55/(20/25)	64/(7/29)	$3,6 \times 10^5$

Sentezlenen, DEA ve DPA bloklarını içeren star ve dallı kopolimerlerin (CT265, CT266, CT269, CT278 ve 288 kodlu numunelerin) $CDCl_3$ içerisinde alınan proton NMR spektrumları Şekil 4.17-4.21'de verilmiştir. Şekiller üzerinde her bir proton pikler üzerinde işaretlenmiş ve harflerle belirtilmiştir. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT265) polimer bileşimini (%mol olarak) ve polimerizasyon derecesini (DP) belirlemek için uç grup analizi yapılmıştır. Polimerin uç kısmında bulunan MTS başlatıcısının δ 3,6'da gelen üç protonuna ait metoksi sinyalinin integrali alınarak üç proton olarak kaydedilmiştir (Şekil 4.17a). δ 3,0'da gelen PDPA'nın izopropil grubu C-H protonlarının (C piki) integralleri

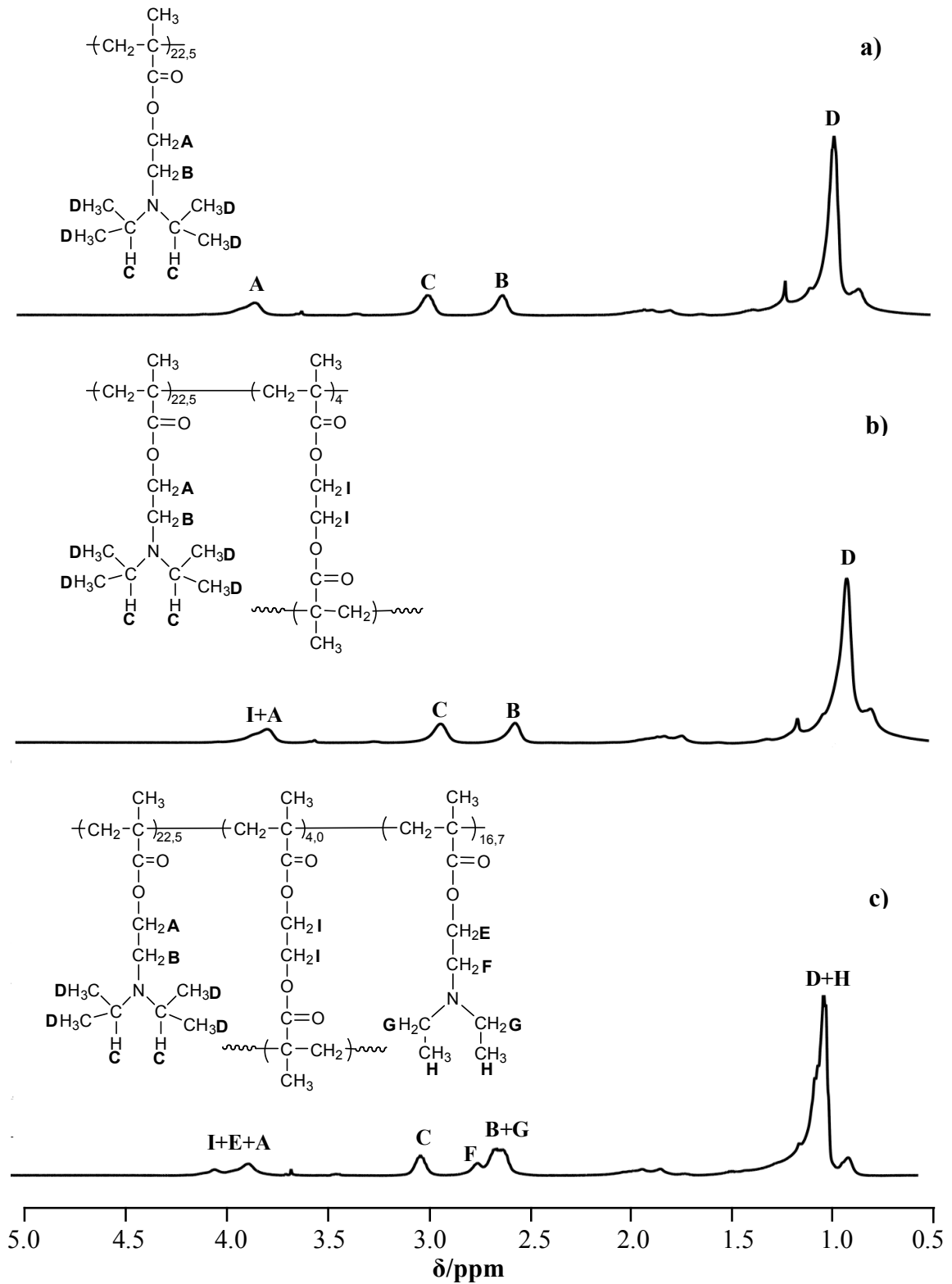
alınmış ve MTS'in metoksi prontonları ile karşılaştırarak PDPA bloğunun DP değeri (22,5) belirlenmiştir. PEGDMA dallandırıcı ajanının DP değerinin belirlemek için ilk spektrumda belirlenen DP değerinden yararlanılmıştır. PDPA bloğunun δ 3,0'da gelen iki C-H protonuna ait pik, EGDMA'nın δ 4,1'de gelen oksimetilen grubunun 4 protonu (I piki) ile karşılaştırılarak dallandırıcı ajanın DP değeri 7,6 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.17b). EGDMA monomerinin polimerleşmede besleme miktarı diğer monomerlere göre oldukça az olması nedeniyle I pikinin şiddeti spektrumda çok belirgin değildir. PDEA bloğunun hesaplanmasında da C pikinden (Şekil 4.17a) yararlanarak F ve G pikleri (Şekil 4.17c) ile karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçta gerekli hesaplamalar yapılarak polimer bileşimleri %mol olarak bulunabilmiştir. CT265 için DPA/EGDMA/DPA komonomer bileşimi 54/18/28 olarak hesaplanmıştır.

CT266 star kopolimeri de aynı şekilde değerlendirilerek hesaplanmıştır (Şekil 4.18). Bu polimer için komonomer bileşimi 52/9/39 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.3'e bakıldığında teorik değer ile oldukça yakın değerler bulunmuştur. PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimeri (CT288) için ise ilk blok (PDPA) uç grup analizi ile aynı şekilde hesaplanmıştır (Şekil 4.19a). δ 3,0'da gelen PDPA'nın izopropil grubunun 2 protonu (C piki) Şekil 4.19b ile karşılaştırılarak hesaplama yapılmıştır. Sonuçta PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimeri için DPA/EGDMA/DEA komonomer bileşim oranı %mol olarak 64/7/29 şeklinde bulunmuştur.

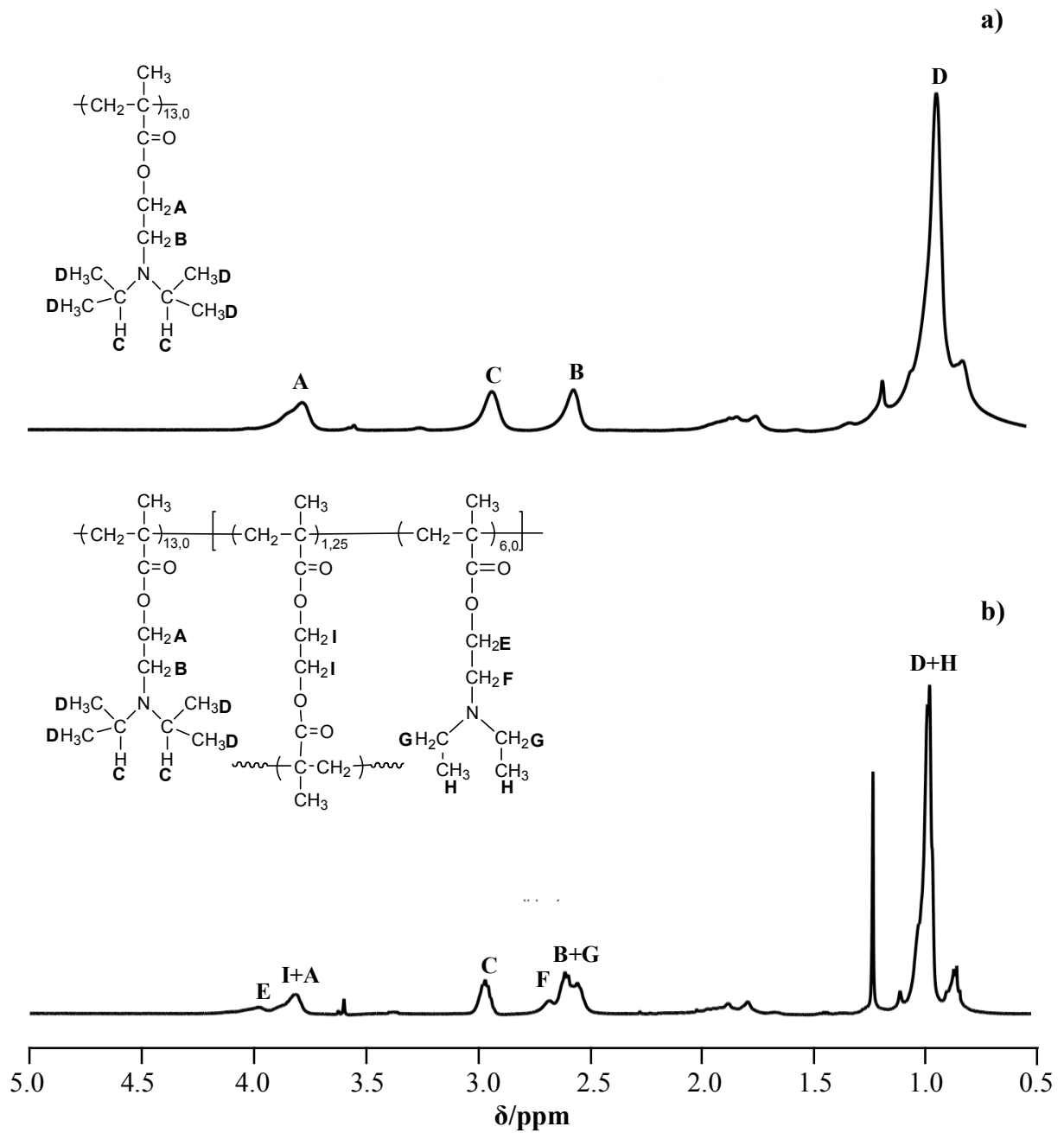
PDEA bloğu ile başlayan star kopolimerler (CT269 ve CT278) için ise yine uç grup analizi yapılarak ilk bloğun DP değerleri hesaplanmıştır. Başlatıcının δ 3,6'da gelen 3 proton (-OCH₃), PDEA bloğuna ait olan δ 4,0-4,1'da gözlenen pik (A piki) ile karşılaştırılarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve DP değeri belirlenmiştir. PEGDMA ve PDEA bloklarına ait C ve B piklerinin integral alanları Şekil 4.20b ve Şekil 4.21b'de verilen spektrumlardaki A+I pik alanları ile karşılaştırılarak hesaplama yapılmış ve EGDMA'nın DP değerleri hesaplanmıştır. Yine benzer hesaplamalar kullanılarak son blok olan PDPA bloğu hesaplanmış ve polimer bileşimleri hesaplanmıştır (Şekil 4.20c ve Şekil 4.21c). CT269 kodlu star kopolimeri için %mol olarak DEA, EGDMA ve DPA komonomer bileşimleri sırasıyla 45, 8, 47 ve CT278 kodlu star kopolimeri için ise 40, 15 ve 45 olarak bulunmuştur.



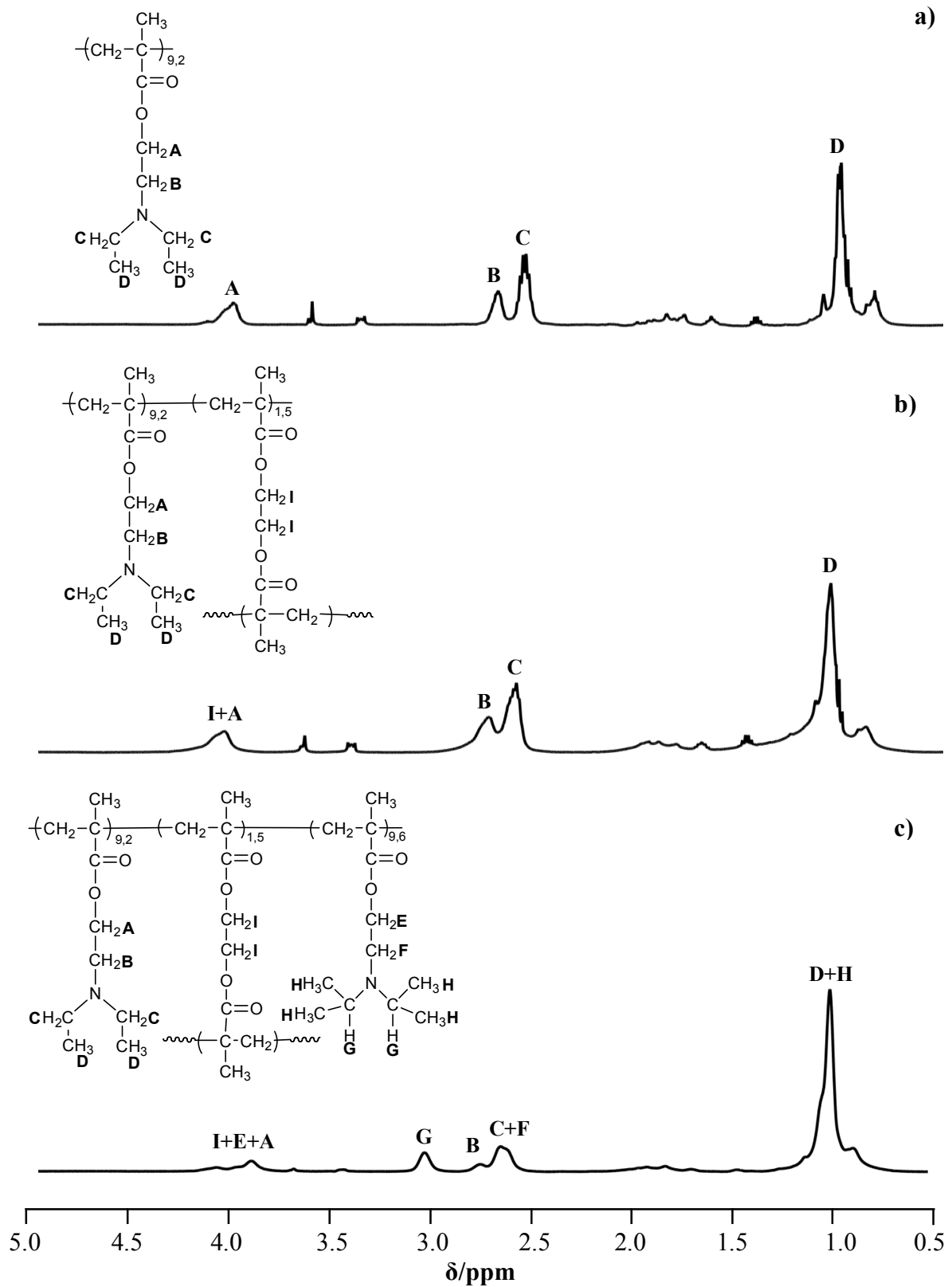
Şekil 4.17. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*star* kopolimer, c) PDPA-*star*-PDEA kopolimer (CT265) CDCl₃ içinde.



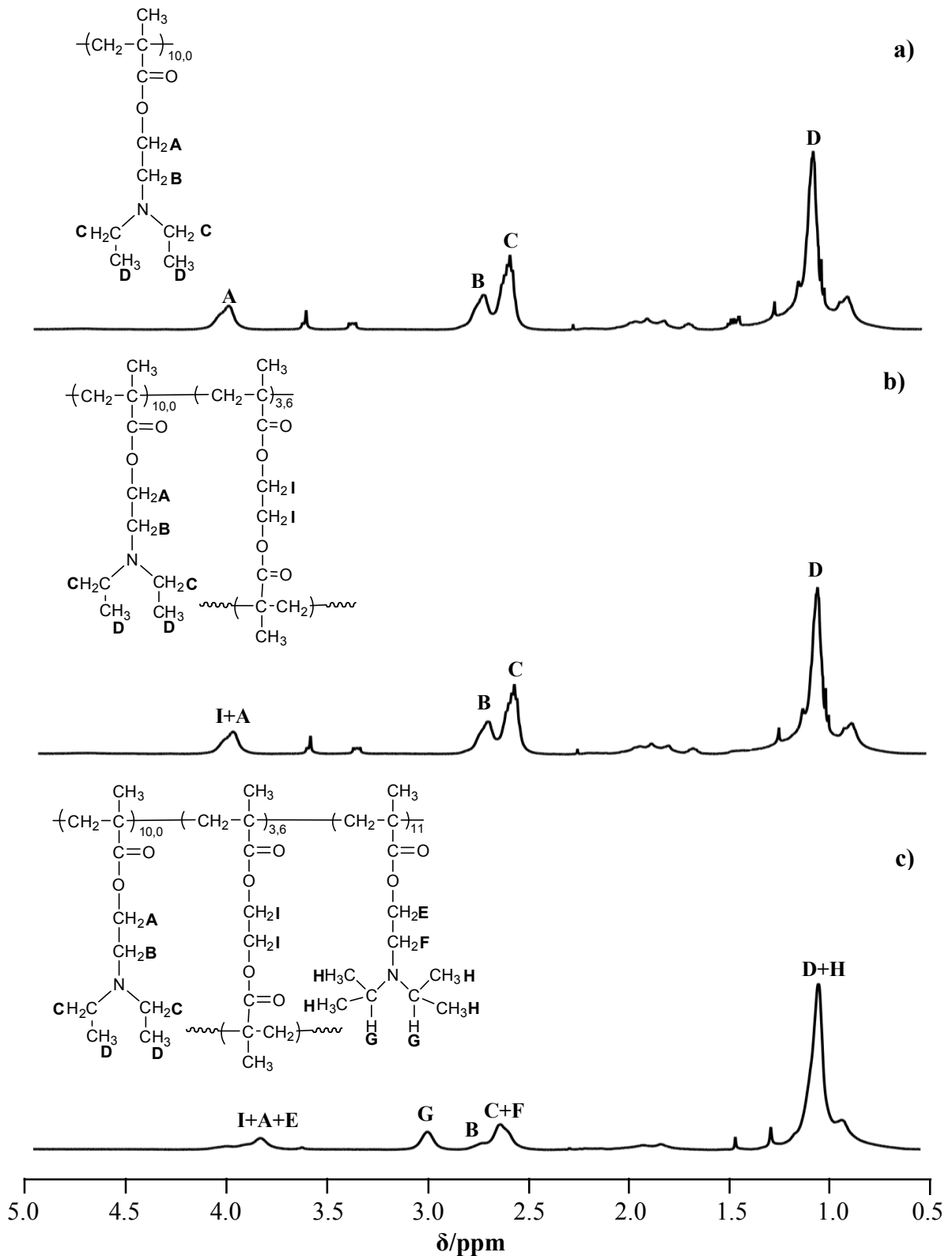
Şekil 4.18. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*star* kopolimer, c) PDPA-*star*-PDEA kopolimer (CT266) CDCl_3 içinde.



Şekil 4.19. Proton NMR spektrumları: a) PDPA homopolimer, b) PDPA-*b*-P(EGDMA-*st*-PDEA) dallı kopolimer (CT288) CDCl_3 içinde.



Şekil 4.20. Proton NMR spektrumları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*star* kopolimer, c) PDEA-*star*-PDPA kopolimer (CT269) CDCl_3 içinde.



Şekil 4.21. Proton NMR spektrumları: a) PDEA homopolimer, b) PDEA-*star* kopolimer, c) PDEA-*star*-PDPA kopolimer (CT278) CDCl_3 içinde.

4.1.2. PDMA bloğu içeren çekirdeği yoğun çapraz bağlı öncü star ve dallı kopolimerlerin sentezi

Literatürde GTP ile sentezlenmiş, PDMA bloğu içeren star kopolimerler oldukça fazladır (Vamvakaki vd., 2001a; Vamvakaki ve Patrickios, 2002; Bütün vd., 2005; Georgiou vd., 2004, 2006, 2007; Themistou ve Patrickios, 2007b). Bu tez kapsamında sentezlenen PDMA bloğu içeren öncü star ve dallı kopolimerlerin sentez süreci 4.1.1’de anlatıldığı gibidir. Benzer şekilde farklı komonomerler (DEA, DPA veya MEMA) kullanarak sentezler yapılmıştır. Sentezler sırasında kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarı Çizelge 4.4-4.6’da verilmiştir. Bu polimerlerin ilk blokları mutlaka PDMA içermektedir.

Çizelge 4.4. PDMA ve PDPA içeren star ve dallı kopolimer sentezlerinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarları.

Polimer kodu	Polimer yapısı	DMA monomeri (mL)	DPA monomeri (mL)	EGDMA dallandırıcı (mL)
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	6,0	3,5	1,5
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	5,0	6,9	2,0
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	5,0	4,6	2,0

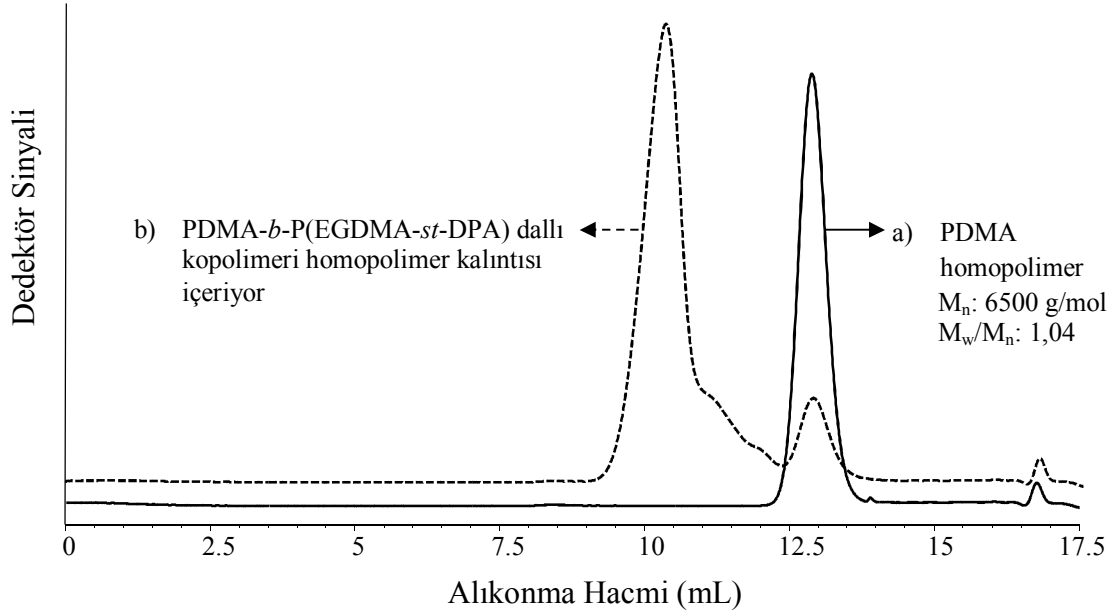
Çizelge 4.5. PDMA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimer sentezlerinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarları.

Polimer kodu	Polimer yapısı	DMA monomeri (mL)	DEA monomeri (mL)	EGDMA dallandırıcı (mL)
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	5,0	6,0	2,0
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	5,0	4,0	2,0
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	5,0	4,0	2,0

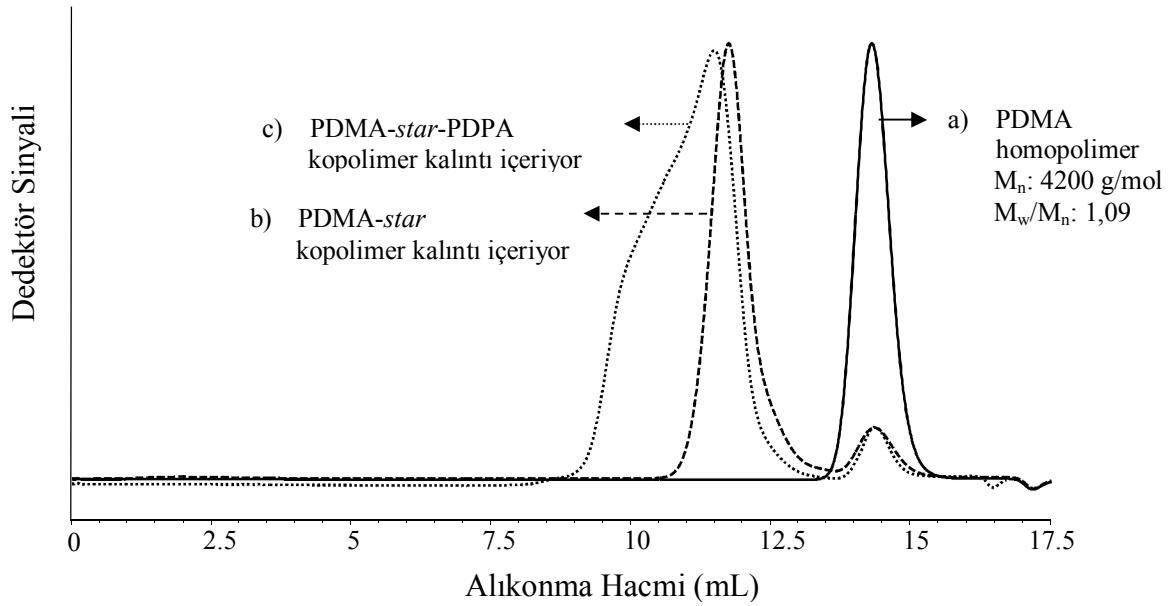
Çizelge 4.6. PDMA ve MEMA bloğu içeren star kopolimer sentezinde kullanılan monomer ve dallandırıcı miktarı.

Polimer kodu	Polimer yapısı	DMA monomeri (mL)	MEMA monomeri (mL)	EGDMA dallandırıcı (mL)
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	5,0	5,6	2,0

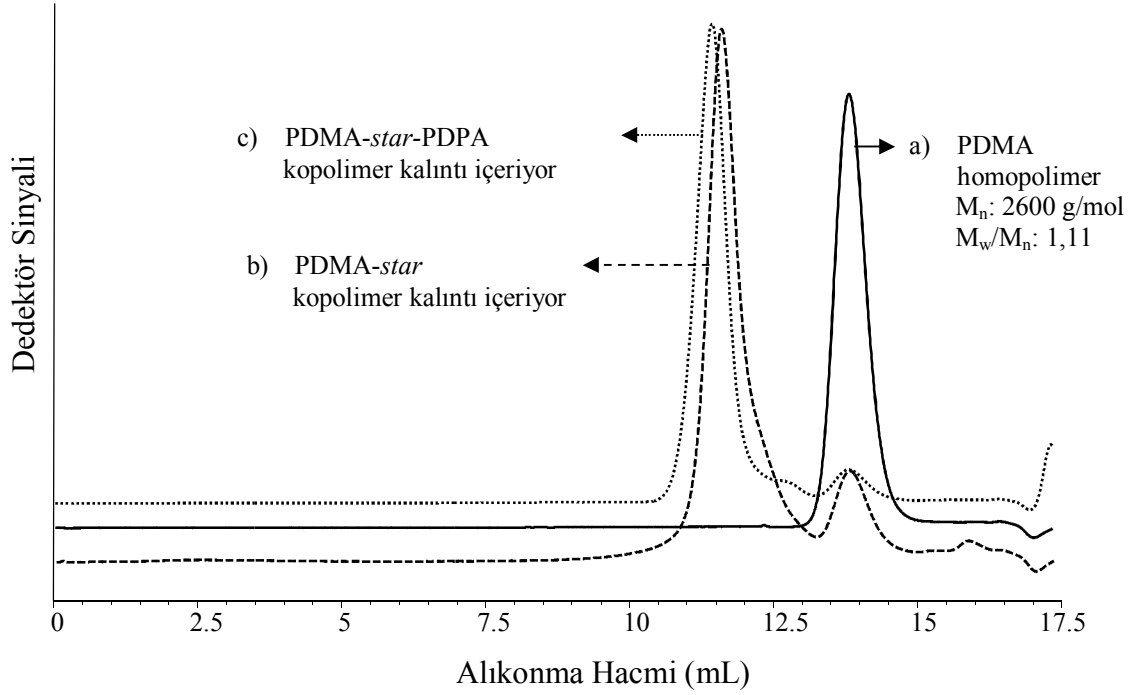
Sentezlenen polimerlerde her monomer ilavesinden sonra alınan numuneler ile her bölün GPC analizleri (RI dedektör ile) yapılmıştır. Spektrumlar her polimer için ayrı ayrı Şekil 4.22-4.28 arasında verilmiştir. Sentezlenen polimerler homopolimer ve/veya diblok star kopolimer kontaminantları içerdiği için ek bir saflaştırma yöntemi gerektirmektedir.



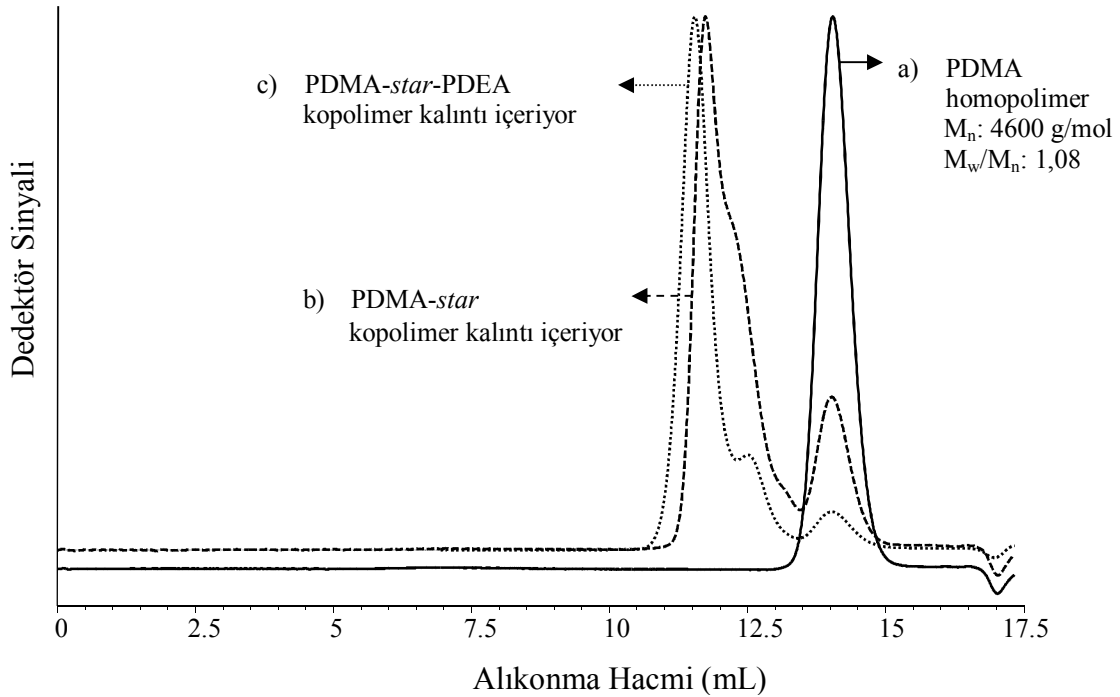
Şekil 4.22. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) dallı kopolimerinin (CT268) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) dallı kopolimer (kalıntı içeriyor).



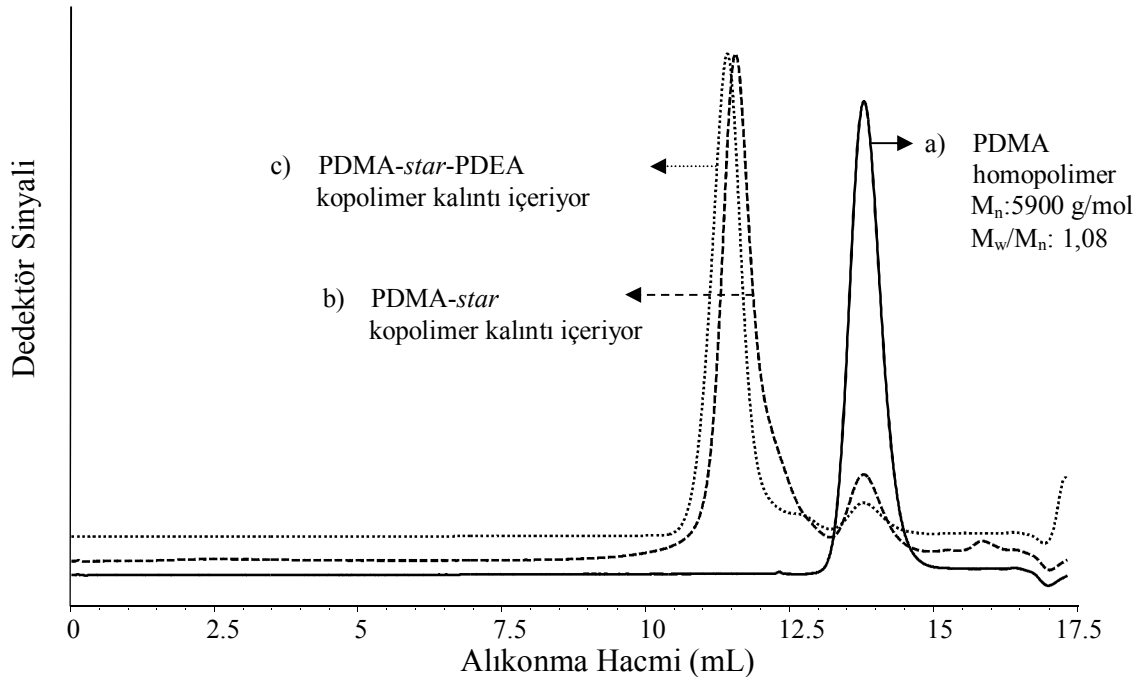
Şekil 4.23. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT317) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*star* kopolimer, c) PDMA-*star*-PDPA kopolimer (kalıntı içeriyor).



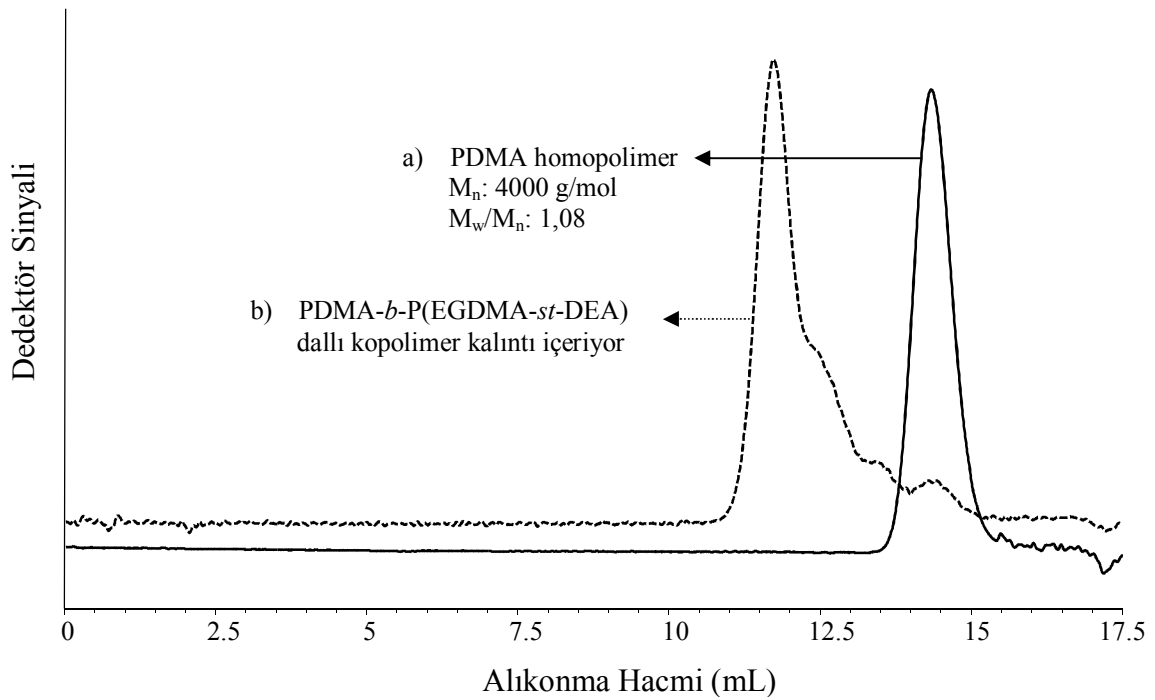
Şekil 4.24. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT325) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*star* kopolimer, c) PDMA-*star*-PDPA kopolimer (kalıntı içeriyo).



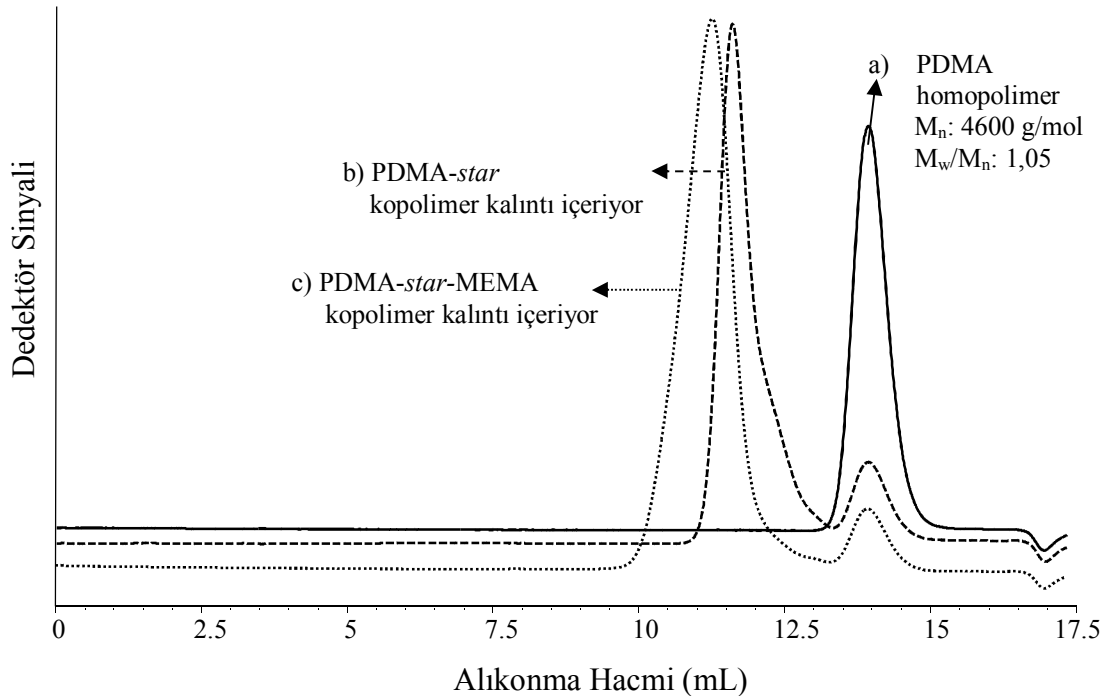
Şekil 4.25. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT319) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*star* kopolimer, c) PDMA-*star*-PDEA kopolimer (kalıntı içeriyo).



Şekil 4.26. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT323) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*star* kopolimer, c) PDMA-*star*-PDEA kopolimer (kalıntı içeriyo).



Şekil 4.27. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT328) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, b) PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimer (kalıntı içeriyo).



Şekil 4.28. PDMA-*star*-PMEMA kopolimerinin (CT320) sentez aşamalarının GPC kromatogramları: a) PDMA homopolimer, M_n : 4600 g/mol, M_w/M_n : 1,05; b) PDMA-*star* kopolimer kalıntı içeriyor; c) PDMA-*star*-PMEMA kopolimer kalıntı içeriyor.

4.1.2.1. PDMA bloğu içeren öncü star ve dallı kopolimerlerin saflaştırılması

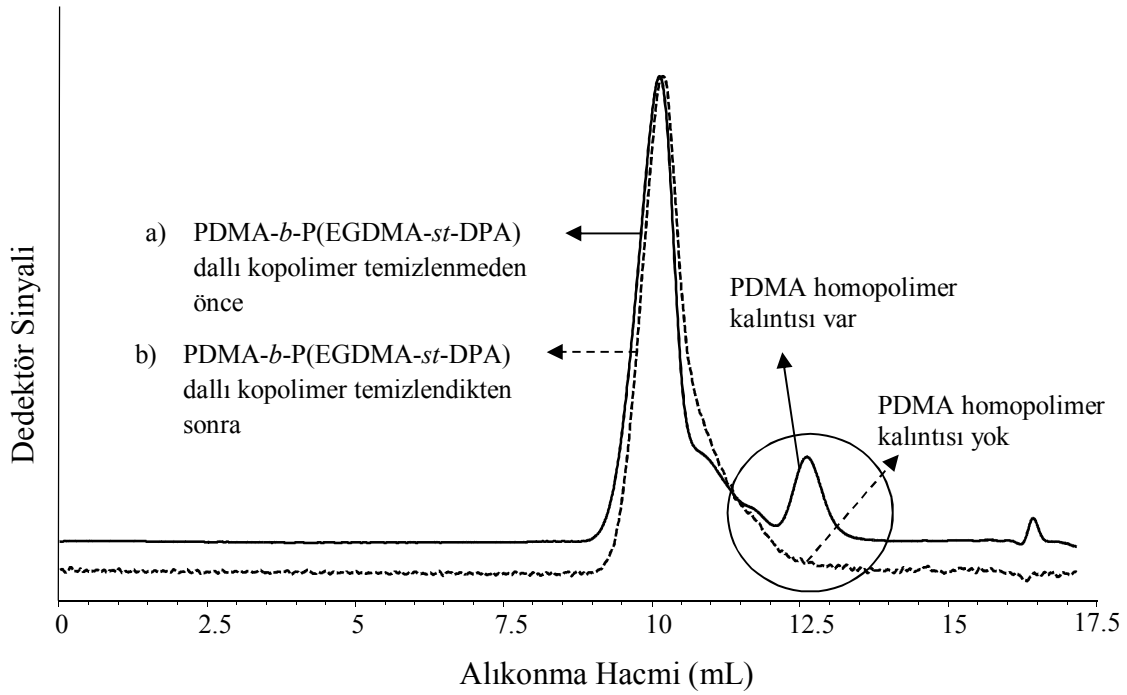
Sentezlenen star ve dallı kopolimerler, sentezlerin ardından GPC ile analiz edildiğinde monodispers bir dağılımda olmadığı ve homopolimer ve/veya diblok star kopolimerler gibi kontaminantların olduğu görülmüştür (Şekil 4.22-4.28). Bunun nedeni reaksiyon sırasında başlatıcının bir kısmının işlevini yitirmesi, nem, çözücü, monomer ya da cam malzemeden kaynaklanabilecek safsızlık veya reaktiflerin eklenmesi sırasında az miktarda da olsa hava girişi polidispers polimer dağılımlarına neden olabilmektedir. Saf olarak kopolimerleri elde etmek için ek bir temizleme yoluna gitmek gerekmektedir. Bu kontaminantlardan kurtulmak için polimerin tamamen çözündüğü bir çözücü seçilerek polimer moleküller olarak çözülmektedir. Ardından istenilen star ve dallı kopolimerin çözünmediği bunun yanındaki kontaminantların çözündüğü bir organik çözücü seçilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Sonuç olarak mol ağırlığının ve dallanmanın çok iyi kontrol edilebildiği yeni tip çözünebilir star kopolimerlerin elde edilmeye çalışılmıştır. İlk blokları PDMA olup, diğer blokları PDEA (CT319, CT323 ve CT328) ve PDPA (CT268, CT317 ve CT325) olan star ve dallı kopolimerler ise asit çözeltisi (HCl) ilave eklenerek

tamamen çözülmüş ve baz çözeltisi (NaOH) ile çöktürülmüş ve elde edilen polimer saf su ile yıkanmıştır. Bu işlem 2-3 kez tekrarlanarak hedeflenen monodispers dağılıma sahip polimerler elde edilmiştir.

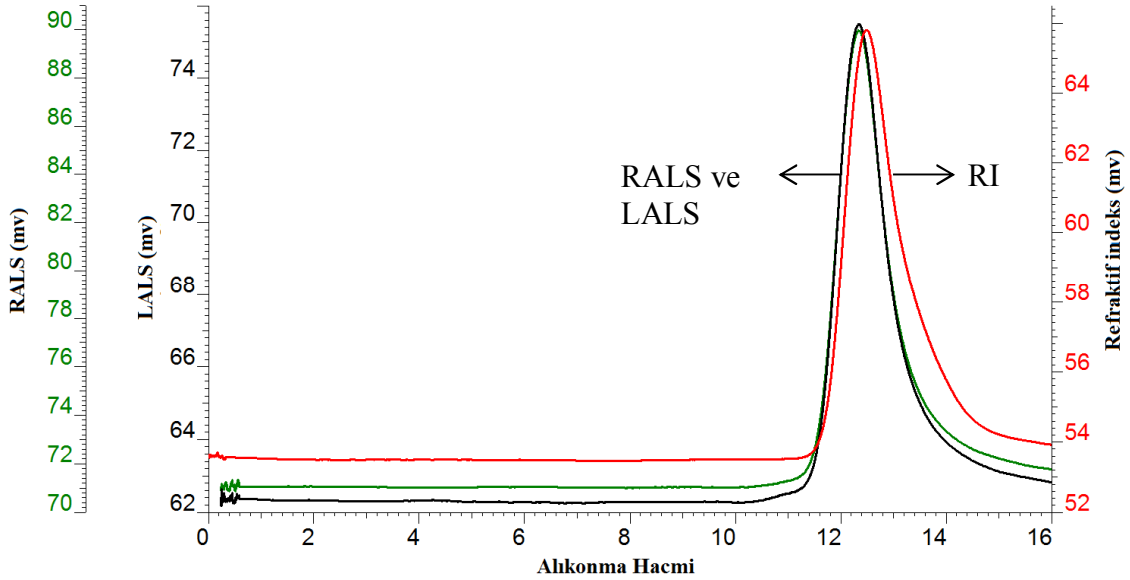
Şekil 4.29, 4.31, 4.33, 4.35, 4.37, 4.39 ve 4.41’de verilen RI dedektörle alınan ve Şekil 4.30, 4.32, 4.34, 4.36, 4.38, 4.40 ve 4.42’de verilen LS dedektör ile alınan GPC kromatogramlarıdır. Temizleme işlemi öncesi ve sonrası alınan GPC kromatogramlarına (RI dedektör) bakıldığında sonucun ne kadar başarılı olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca M_w/M_n değerindeki düşüşte bu sonucu desteklemektedir. Örneğin, CT320 kodlu polimer (PDMA-*star*-PMEMA) PDMA homopolimer kalıntısı içermektedir. Bu polimer ilk olarak THF çözücüsü içerisinde tamamen çözülmüştür. Ardından dietil eter içerisinde çöktürülerek (bu işlem üç kez tekrarlanmıştır) hedeflenen saf polimer elde edilmiştir. 1,52 olan M_w/M_n değeri temizleme işlemi sonrasında 1,23’e düşmüştür. Şekil 4.41 ve 4.42’de görüldüğü gibi her iki dedektörle de alınan GPC kromatogramlarında homopolimer ve diblok kalıntılarının tamamen uzaklaştığı ve monodispers dallı yapının sentezlendiği görülmektedir. Lineer kolları PDMA ile başlayan, ayrıca PDEA, PDPA veya PMEMA blokları içeren *star* ve dallı kopolimerlerin; temizleme işlemi sonrası LS dedektör ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n , LS dedektör ile hesaplanan M_w (temizleme işlemi sonrası) ve M_w/M_n (temizleme işlemi öncesi ve sonrası) değerleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. PDMA blokları içeren *star* ve dallı kopolimerlerin; temizleme işlemi sonrası LS dedektör ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n , RI dedektör ile hesaplanan M_w (temizleme işlemi sonrası) ve M_w/M_n (temizleme işlemi öncesi ve sonrası) değerleri.

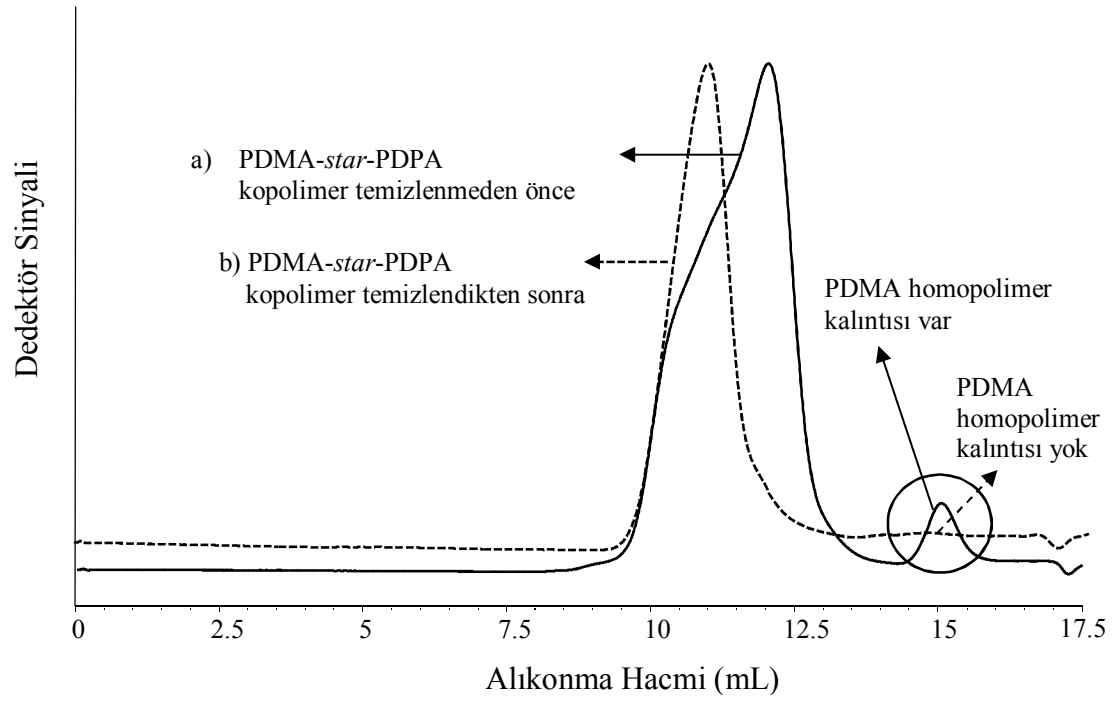
Polimer Kodu	Polimer yapısı	M_w (GPC-LS, g/mol)	M_w/M_n (GPC-LS)	M_n (GPC-RI, g/mol)	M_w/M_n (GPC-RI) temizleme sonrası (öncesi)
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	$3,4 \times 10^5$	1,14	48300	1,38 (2,16)
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$2,4 \times 10^6$	1,87	61600	1,25 (1,70)
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$2,4 \times 10^6$	1,61	44100	1,23 (1,64)
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	$1,1 \times 10^6$	2,37	59200	1,23 (1,52)
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$3,2 \times 10^6$	2,03	46900	1,25 (1,53)
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$7,5 \times 10^6$	1,27	58100	1,18 (1,65)
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$1,6 \times 10^6$	2,19	34800	1,42 (1,56)



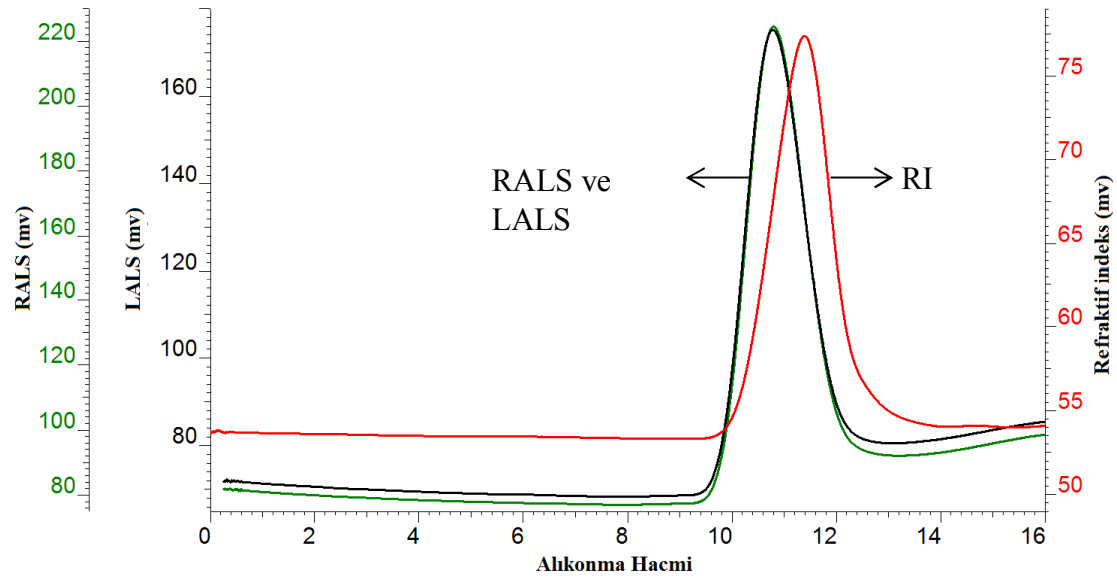
Şekil 4.29. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) dallı kopolimerinin (CT268) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



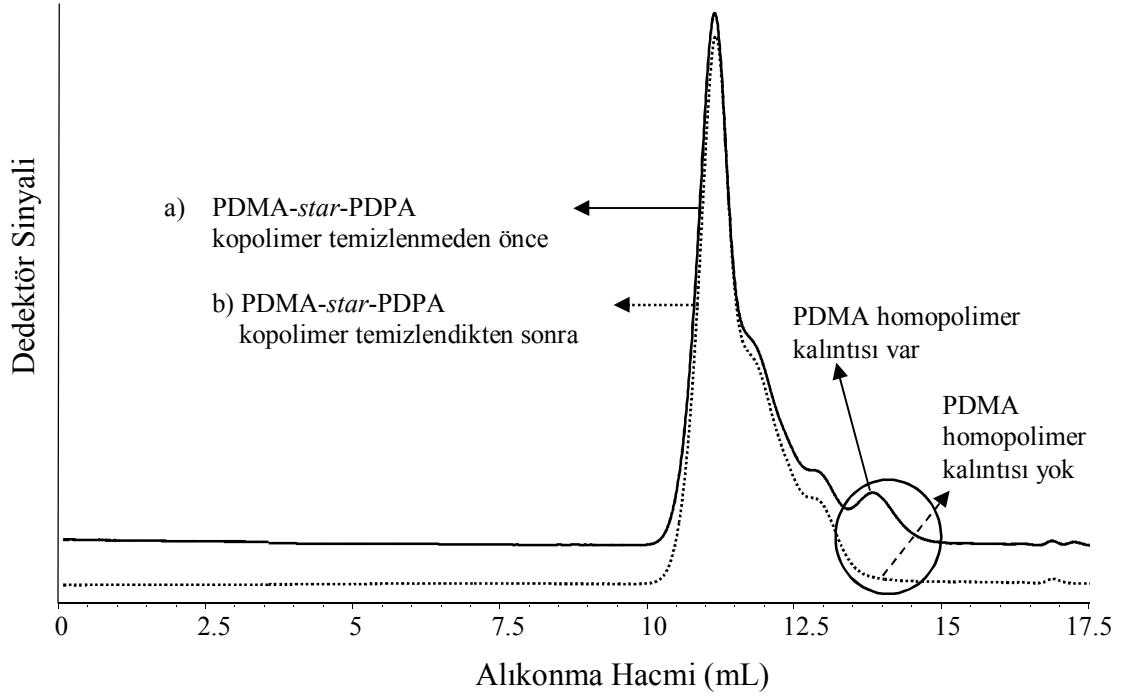
Şekil 4.30. LS dedektörü ile alınan CT268 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



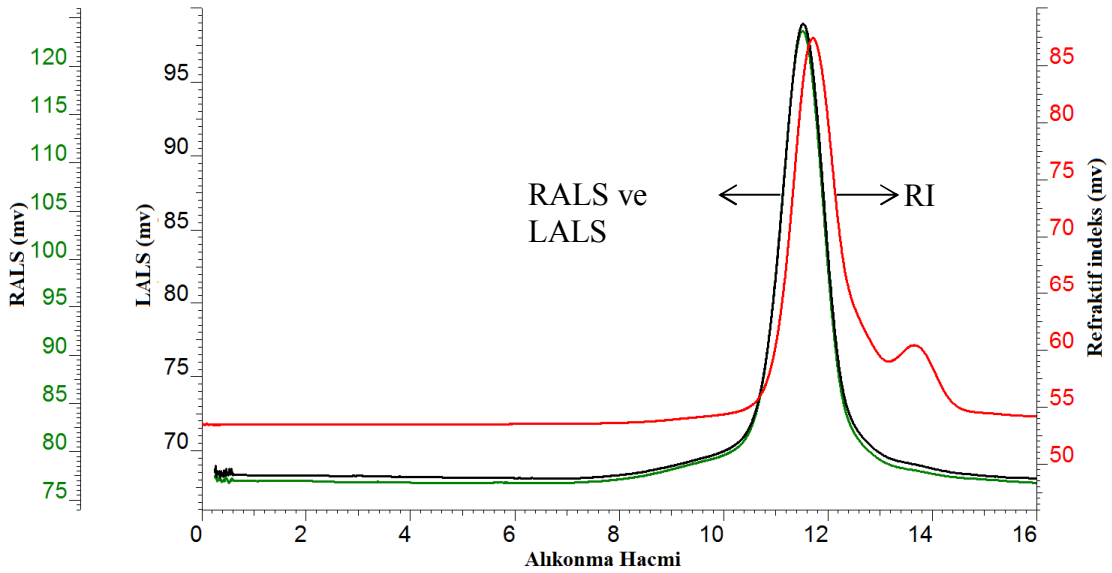
Şekil 4.31. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT317) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



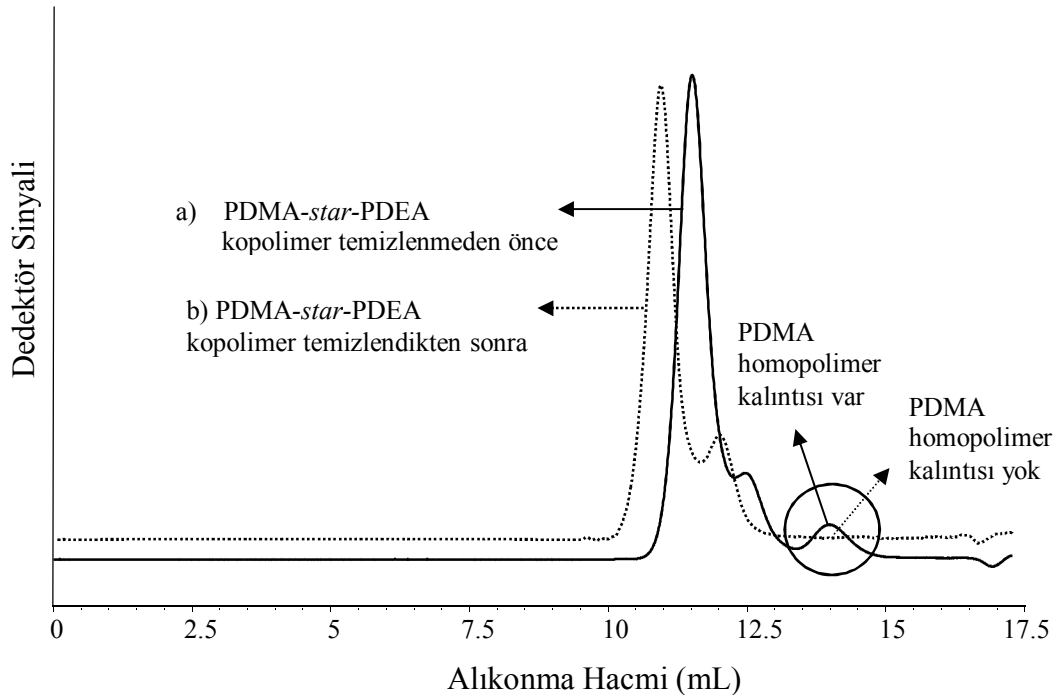
Şekil 4.32. LS dedektörü ile alınan CT317 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



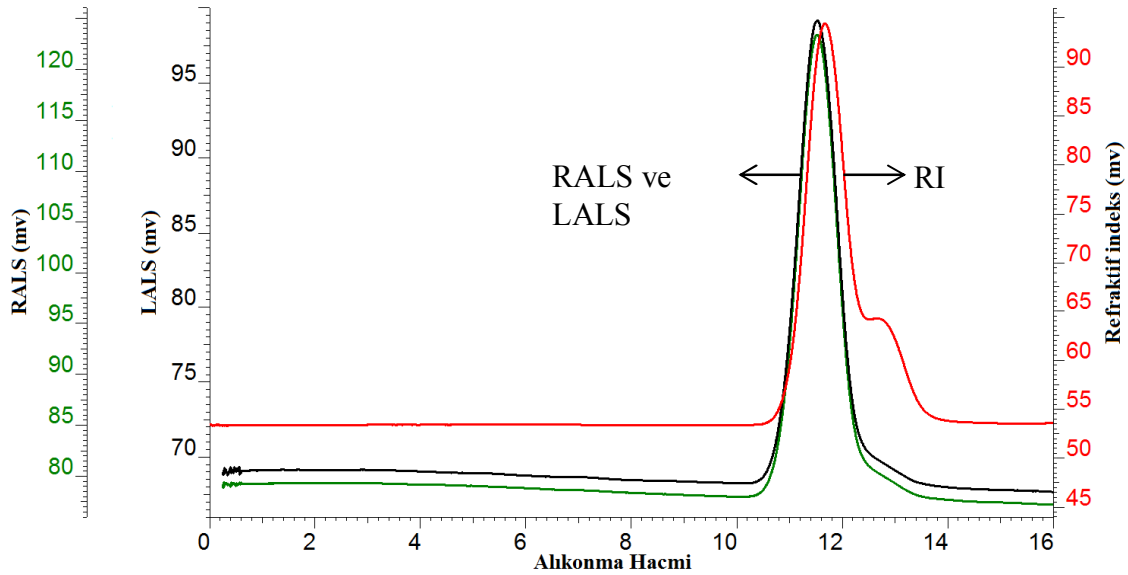
Şekil 4.33. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT325) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



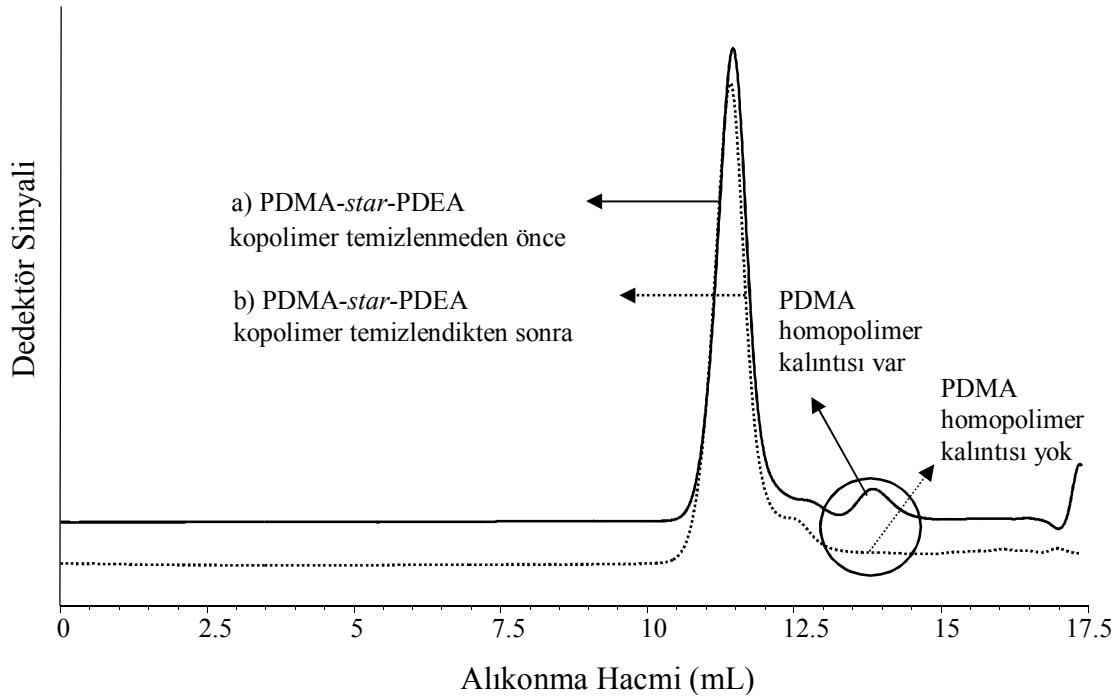
Şekil 4.34. LS dedektörü ile alınan CT325 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



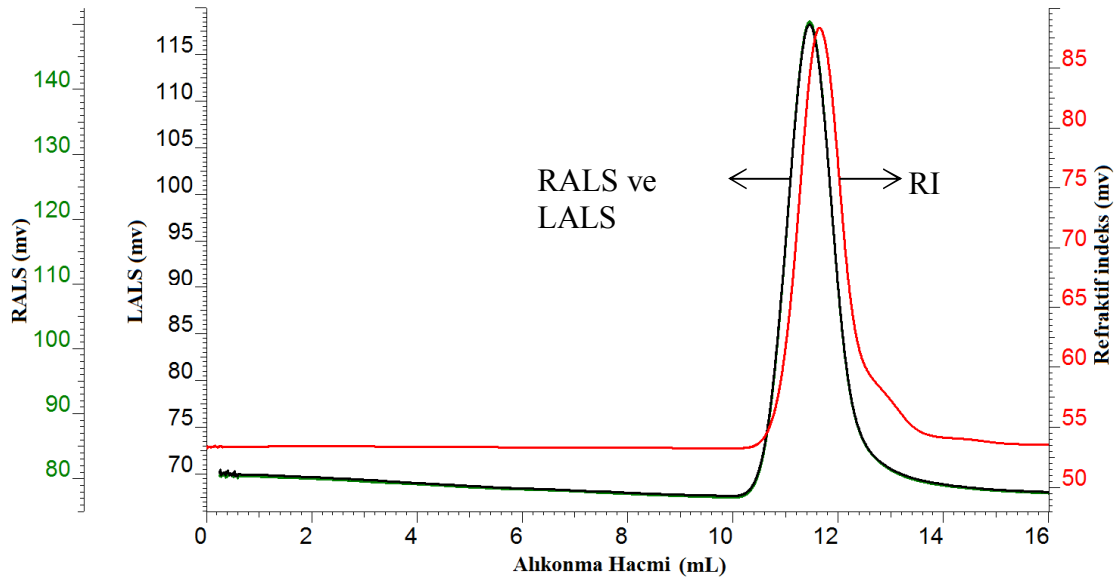
Şekil 4.35. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT319) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



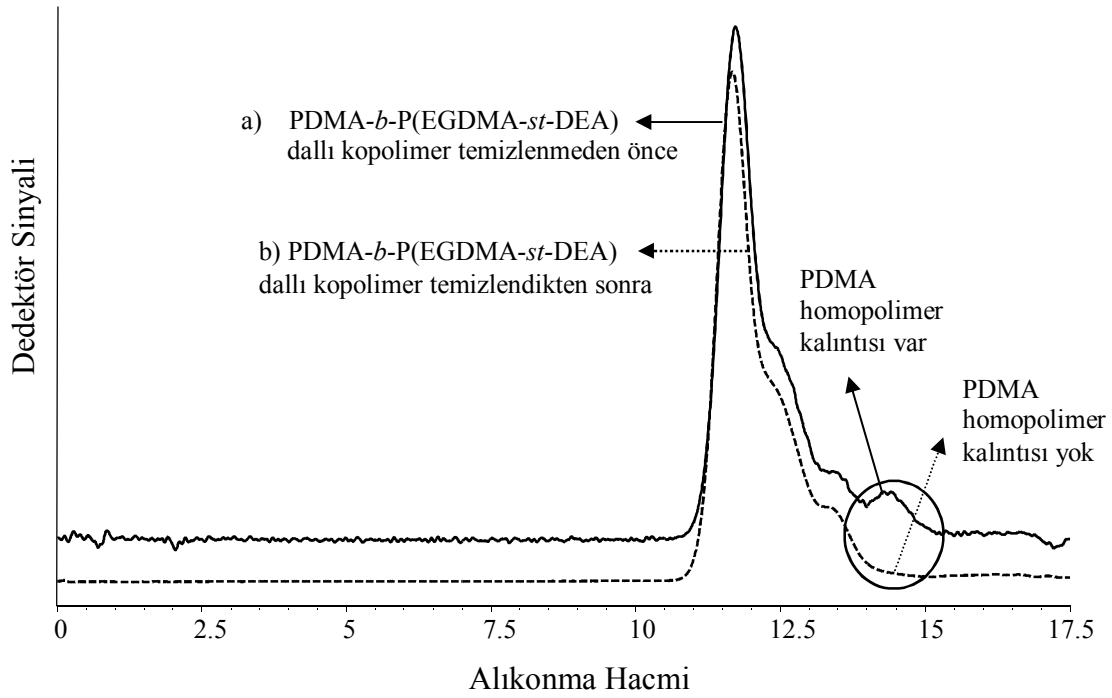
Şekil 4.36. LS dedektörü ile alınan CT319 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



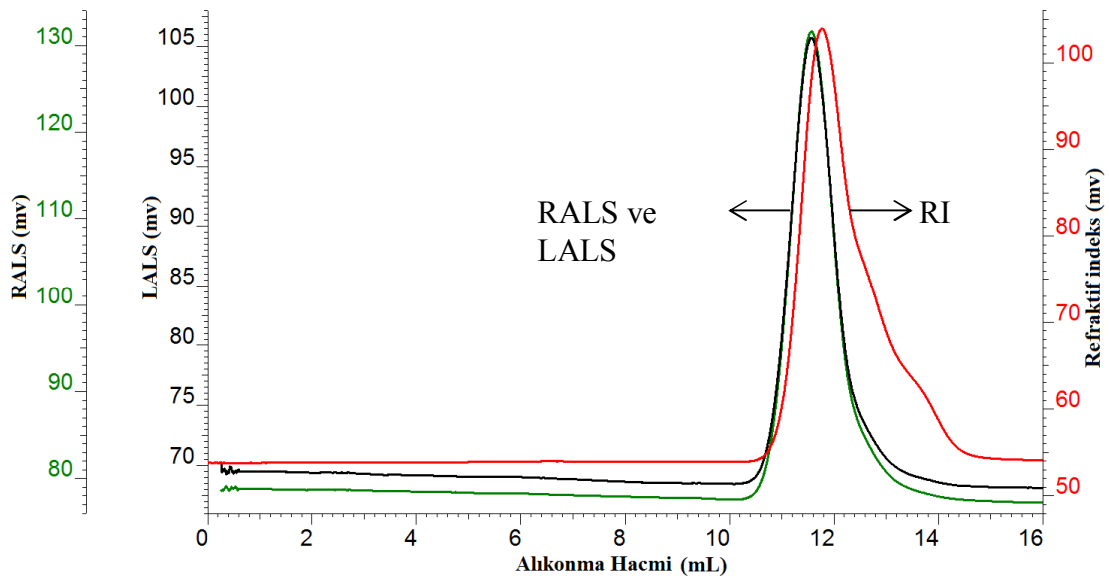
Şekil 4.37. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT323) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



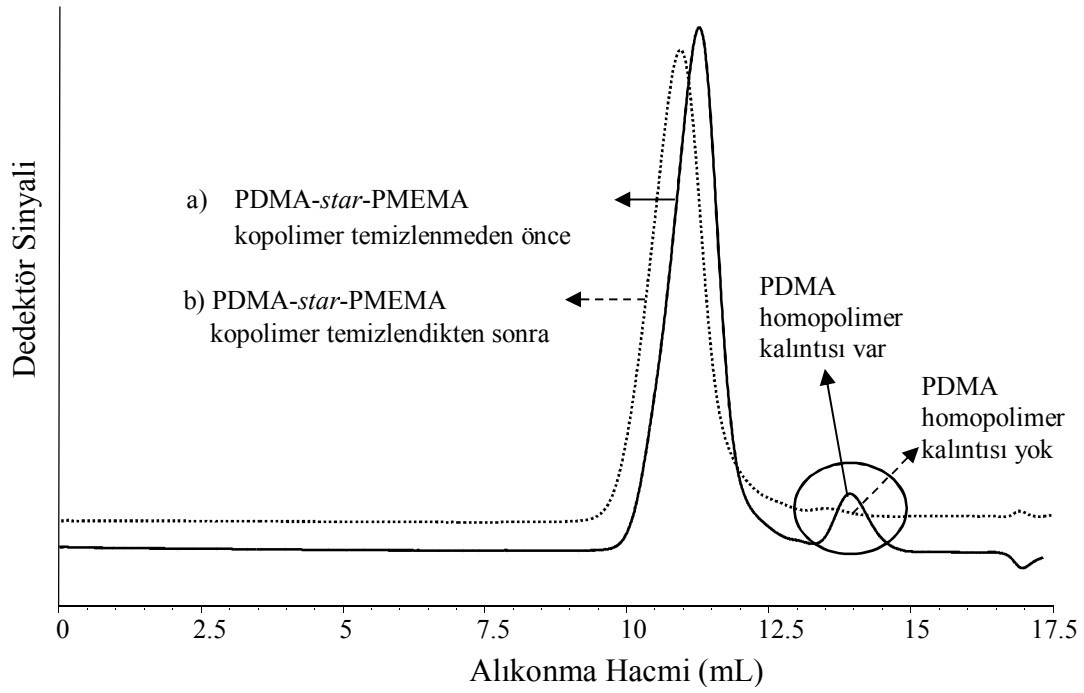
Şekil 4.38. LS dedektörü ile alınan CT323 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



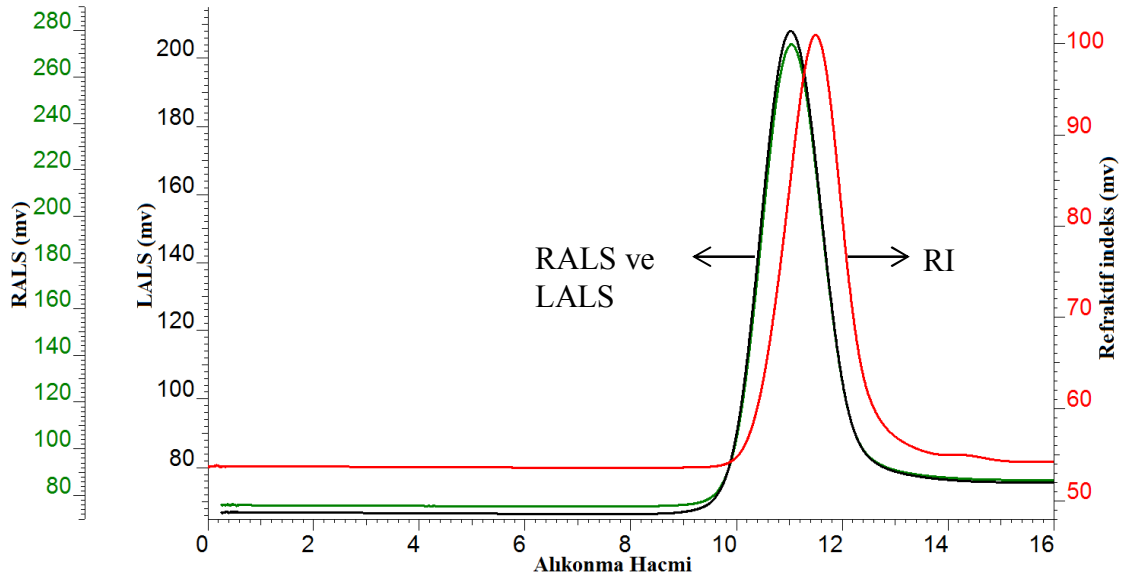
Şekil 4.39. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT328) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



Şekil 4.40. LS dedektörü ile alınan CT328 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.



Şekil 4.41. PDMA-*star*-PMEMA kopolimerinin (CT320) GPC kromatogramları: a) kalıntılar temizlenmeden önce, b) kalıntılar temizlendikten sonra.



Şekil 4.42. LS dedektörü ile alınan CT320 kodlu star kopolimerin GPC kromatogramı.

4.1.2.2. PDMA bloğu içeren öncü star ve dallı kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesi

4.1.1.2.'de olduğu gibi PDMA dalı içeren star ve dallı kopolimerlerin bileşimlerinin belirlenmesinde de proton NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Ancak daha önceden de bahsedildiği gibi star ve dallı kopolimer yapılarının oldukça yoğun bir şekilde dallanmış olması nedeniyle bileşimleri tam olarak belirlemek mümkün olmamıştır. Kullanılan dallandırıcı ajan (EGDMA) çift fonksiyonlu olması nedeniyle proton NMR spektroskopisinden hesaplanan polimerizasyon dereceleri milyon mertebesinde molekül ağırlığına sahip star ve dallı kopolimerler için gerçek değerleri yansıtmamaktadır. Bunun yanında proton NMR spektroskopisi ile star ve dallı kopolimer bileşimleri %mol olarak belirlenmiş ve Çizelge 4.8'te verilmiştir.

Çizelge 4.8. PDMA bloğu içeren star ve dallı kopolimerlerin teorik polimerizasyon derecesi (DP, %), polimer bileşimi (NMR, %mol), GPC-LS ile hesaplanan M_w ve M_w/M_n değerleri.

Polimer Kodu	Polimer Yapısı	DP (Teorik, %)	Polimer bileşimi (NMR, %mol)	M_w (GPC-LS, g/mol)
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	60/14/26	67/14/19	$3,4 \times 10^5$
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	42/16/42	55/7/38	$2,4 \times 10^6$
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	49/18/33	44/11/45	$3,2 \times 10^6$
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	42/16/42	44/11/45	$2,4 \times 10^6$
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	49/18/33	54/4/42	$7,5 \times 10^6$
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	49/18/33	54/5/41	$1,6 \times 10^6$
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	42/16/42	43/3/54	$1,1 \times 10^6$

Sentezlenen, PDMA blokları içeren star ve dallı kopolimerlerin (CT268, CT317, CT325, CT319, CT323, CT328 ve CT320 kodlu numunelerin) $CDCl_3$ içerisinde alınan proton NMR spektrumları Şekil 4.43-4.49'da verilmiştir. Şekiller üzerinde her bir proton pikler üzerinde işaretlenmiş ve harflerle belirtilmiştir. PDMA-*star*-PDPA (CT317) star kopolimerinin polimer bileşimini (%mol olarak) belirlemek için ilk olarak uç grup analizi yapılmıştır. Polimerin uç kısmında bulunan MTS başlatıcısının δ 3,6'da gelen üç protonuna ait metoksi grubunun integrali alınarak üç proton olarak kaydedilmiştir (Şekil 4.43a). δ

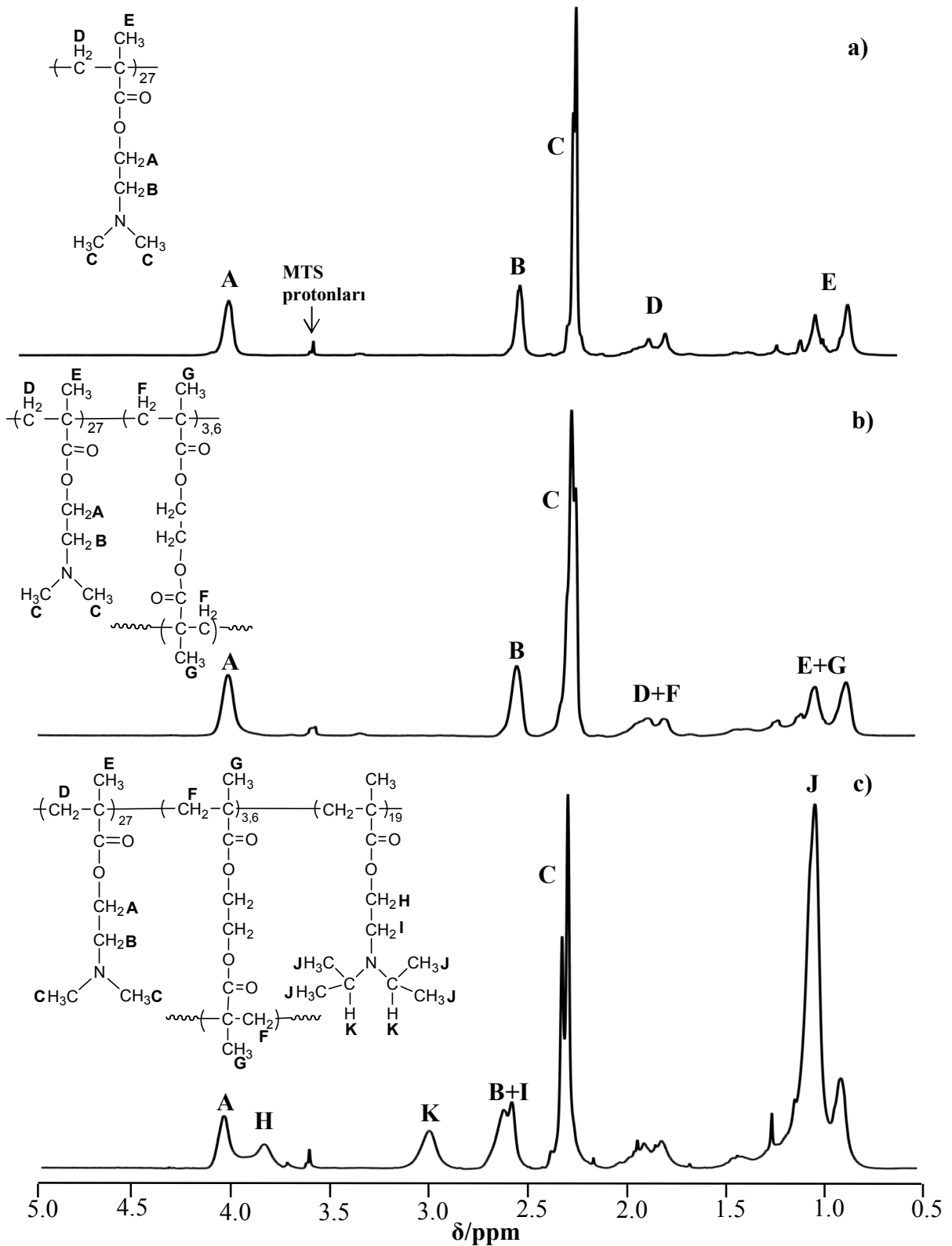
4,1'de gelen PDMA'nın oksijene bağlı metilen grubundaki iki hidrojeninin (-OCH₂-) protonlarının (A piki) integralleri alınmış ve MTS'in metoksi prontonları (-OCH₃) ile karşılaştırarak PDMA bloğunun DP değeri 27 olarak belirlenmiştir (PDMA: CT317H). İkinci aşamada (Şekil 4.43b) PEGDMA dallandırıcı ajanının DP değerinin belirlemek için ilk spektrumda belirlenen DP değerinden yararlanılmıştır. PDMA ve PEGDMA ana iskeletinde bulunan D+F piklerinin (-CH₂-) veya E+G piklerinin (-CH₃) integral alanları PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) ile karşılaştırılmıştır ve PEGDMA'nın polimerizasyon derecesi 3,6 olarak belirlenmiştir (PDMA-*star*: CT317D). Son blok olan PDMA bloğunun polimerizasyon derecesi 19 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.43c). Bunun için; PDPA bloğunun δ 2,9'da gelen iki protonu (K piki), PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT317T) DMA/EGDMA/DPA komonomer bileşimi (%mol olarak) 55/7/38 olarak belirlenmiştir. Yine benzer polimer bloklarını içeren CT325 numaralı star kopolimerde için hesaplamalar benzer şekilde yapılmıştır (Şekil 4.44). Bu polimer için hesaplanan polimerizasyon derecesi 15,0/3,9/15,7 ve %mol bileşimi 44/11/45'dir.

PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) kopolimeri (CT268) için PDMA'nın oksijene bağlı metilen grubundaki iki hidrojeninin (-OCH₂-) protonlarının (A piki) integralleri alınmış ve MTS'in metoksi prontonları (-OCH₃) ile karşılaştırarak PDMA bloğunun DP değeri 44 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.45a). PEGDMA ve PDPA bloklarının polimerizasyon dereceleri; PDPA bloğunun δ 2,9'da gelen iki protonu (K piki) ile PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) karşılaştırılarak PDPA bloğunun polimerizasyon derecesi 12,5 olarak bulunmuştur (Şekil 4.45b). PDMA, PDPA ve PEGDMA ana iskeletinde bulunan D+F+L piklerinin (-CH₂-) integral alanları PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) ile karşılaştırılmıştır ve PEGDMA'nın polimerizasyon derecesi 8,8 olarak belirlenmiştir. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) kopolimerinin polimerizasyon derecesi %mol olarak 67/14/19 olarak hesaplanmıştır.

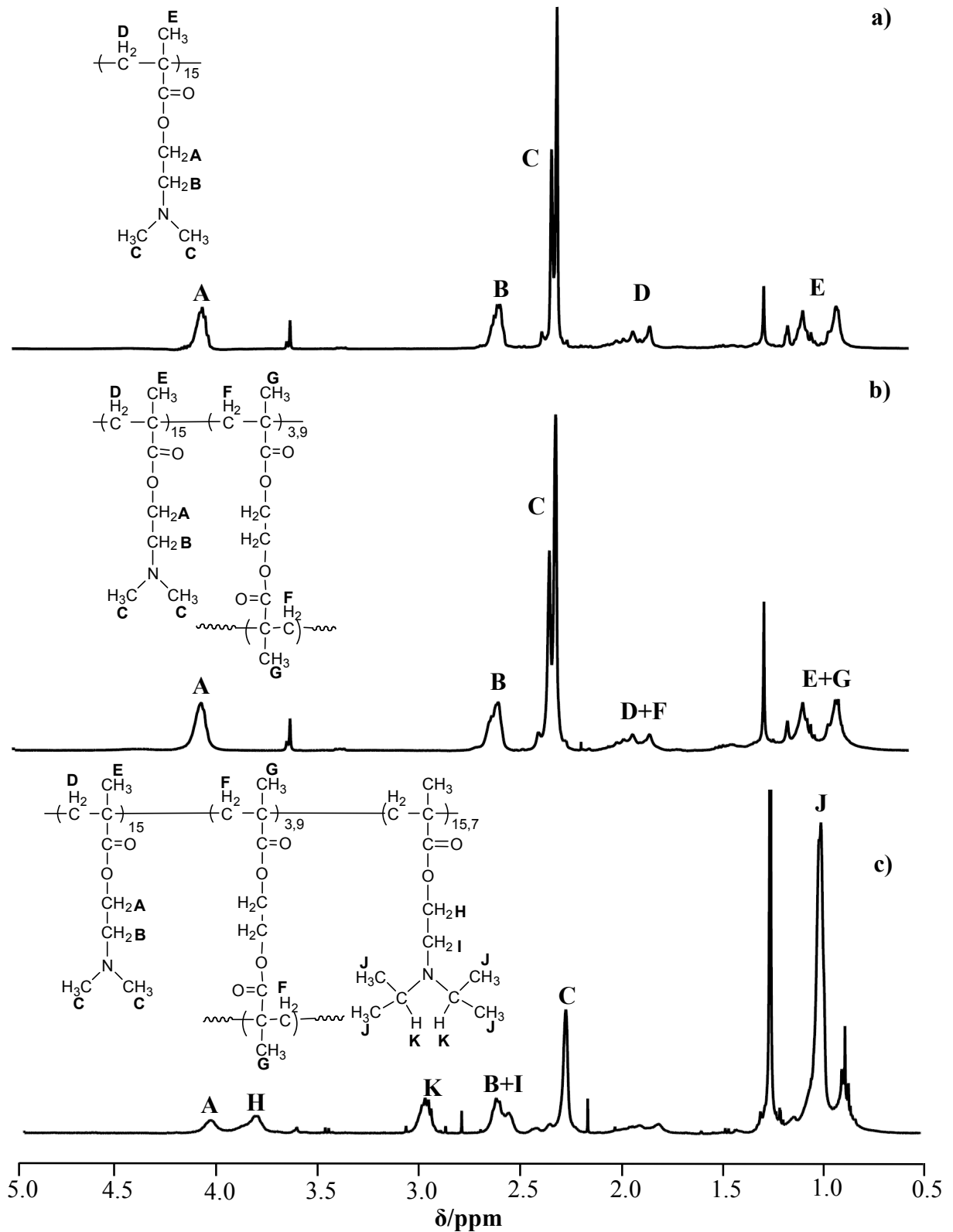
PDMA ve PDEA içeren star kopolimerlerin (CT319, CT323 ve CT328 kodlu kopolimerler) polimerizasyon derecelerinin hesaplanmasında da proton NMR spektroskopisi kullanılmıştır. Örneğin; CT323 numaralı PDMA-*star*-PDEA dallı kopolimeri için PDMA ve PEGDMA blokları diğer polimerlerde olduğu şekilde

hesaplanmış ve DP değerleri sırasıyla 30 ve 2 olarak bulunmuştur (Şekil 4.46a ve Şekil 4.46b). Son blok olan PDEA bloğunun polimerizasyon derecesi ise PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) ile δ 4,0'da bulunan DEA kısmındaki -OCH₂ protonları karşılaştırılarak 23 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.46c). Bu polimer için %mol komonomer bileşimi 54/4/42 olarak hesaplanmıştır. CT319 nolu polimer içinde aynı şekilde hesaplamalar yapılmış ve polimerizasyon derecesi 36/9/37 ve %mol bileşimi 44/11/45 olarak bulunmuştur (Şekil 4.47). Aynı bloklardan oluşan fakat farklı morfolojiye sahip PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimeri (CT328) için bu değerler 23,0/2,1/17,7 (DP) ve 54/5/41 (%mol) olarak hesaplanmıştır. İlk blok PDMA yine aynı şekilde hesaplanmıştır (Şekil 4.48a). PEGDMA ve PDEA blokları hesaplanırken; PDMA kısmındaki δ 2.3'de bulunan C piki protonlarının integral alanları ile δ 4,0-4.1 arasında bulunan E+A+D integral alanları ve δ 2,5-2,7 arasında bulunan F+B+G piklerinin integral alanları karşılaştırılarak hesaplanmıştır (Şekil 4.48b).

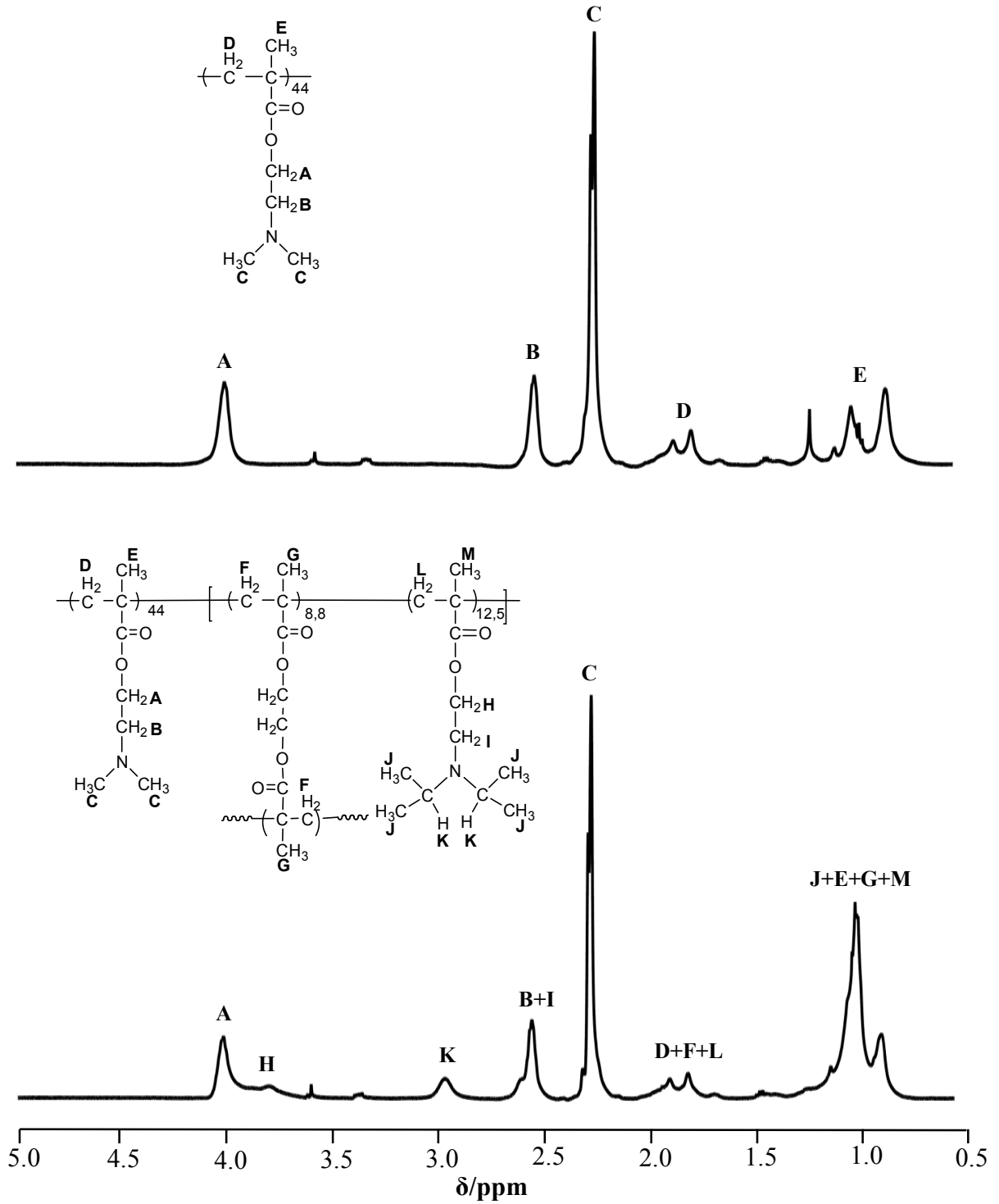
Benzer şekilde, PDMA-*star*-PMEMA dallı kopolimerinin (CT320 kodlu polimer) proton NMR spektrumları Şekil 4.49'da verilmiştir. İlk olarak PDMA bloğunun DP değeri diğer PDMA içeren star kopolimerlerde olduğu şekilde uç grup analizi yapılarak hesaplanmış ve 28 olarak bulunmuştur (Şekil 4.49a). PEGDMA dallandırıcı ajanının DP değerinin belirlemek için ilk spektrumda belirlenen DP değerinden yararlanılmıştır. PDMA ve PEGDMA ana iskeletinde bulunan D+F piklerinin (-CH₂-) veya E+G piklerinin (-CH₃) integral alanları PDMA bloğunun δ 2,3'de gelen dimetilaminonun altı protonu (C piki) ile karşılaştırılmıştır ve PEGDMA'nın polimerizasyon derecesi 2 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.49b). δ 3,7'de PMEMA bloğunun morfolino gruplarındaki 4 adet oksimetilen proton pikinin integralleri (J piki) ile DMA kısmındaki δ 4,1'deki A pikinin integralleri karşılaştırılarak PMEMA bloğunun DP değeri 35 olarak bulunmuştur (Şekil 4.49c). PDMA-*star*-PMEMA kopolimeri için DMA, EGDMA, MEMA komonomer bileşimleri 43, 3, 54 (%mol) olarak hesaplanmıştır.



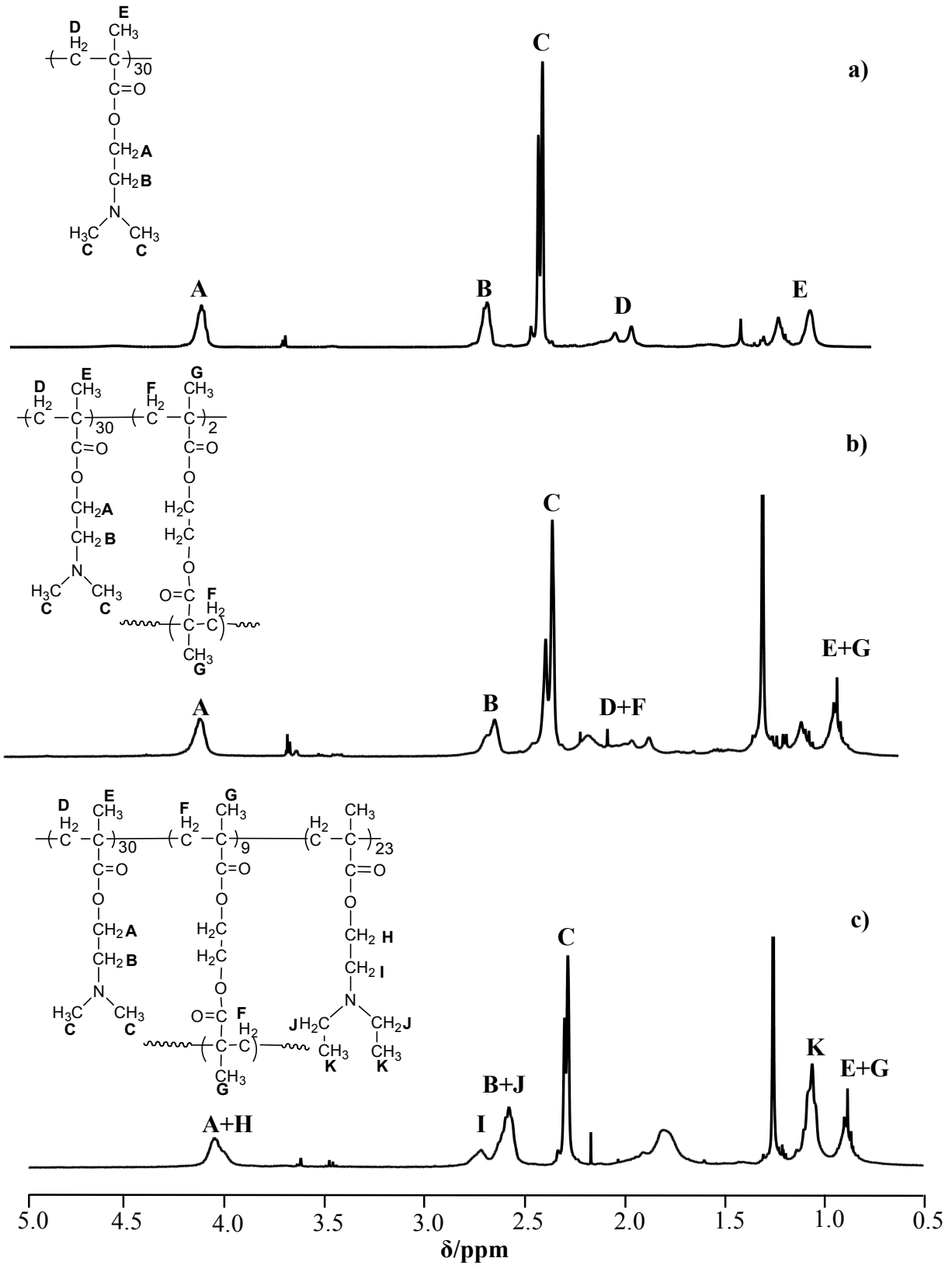
Şekil 4.43. PDMA-*star*-PDPA kopolimer (CT317) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT317H, b) CT317D ve c) CT317T.



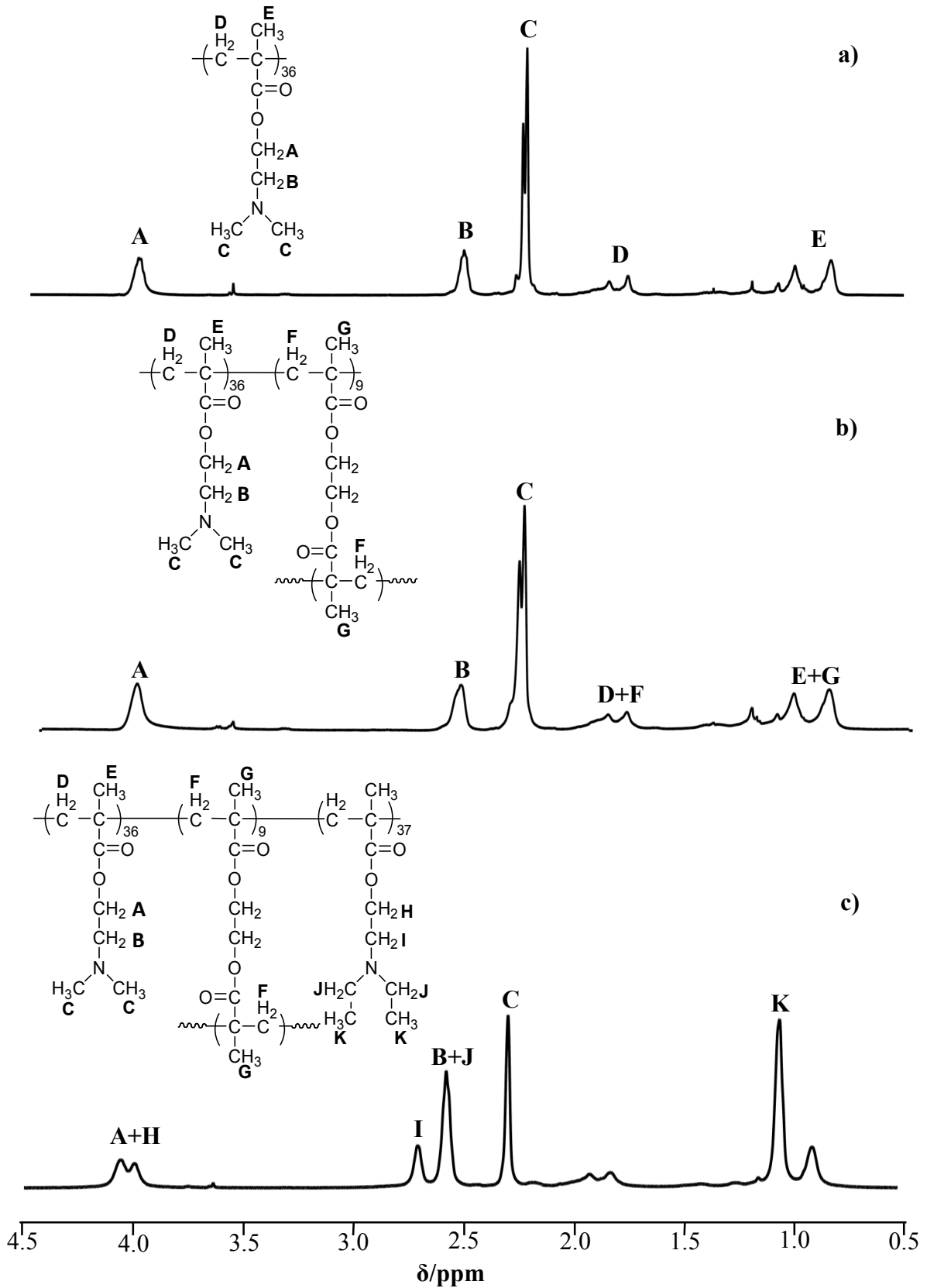
Şekil 4.44. PDMA-*star*-PDPA kopolimer (CT325) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT325H, b) CT325D ve c) CT325T.



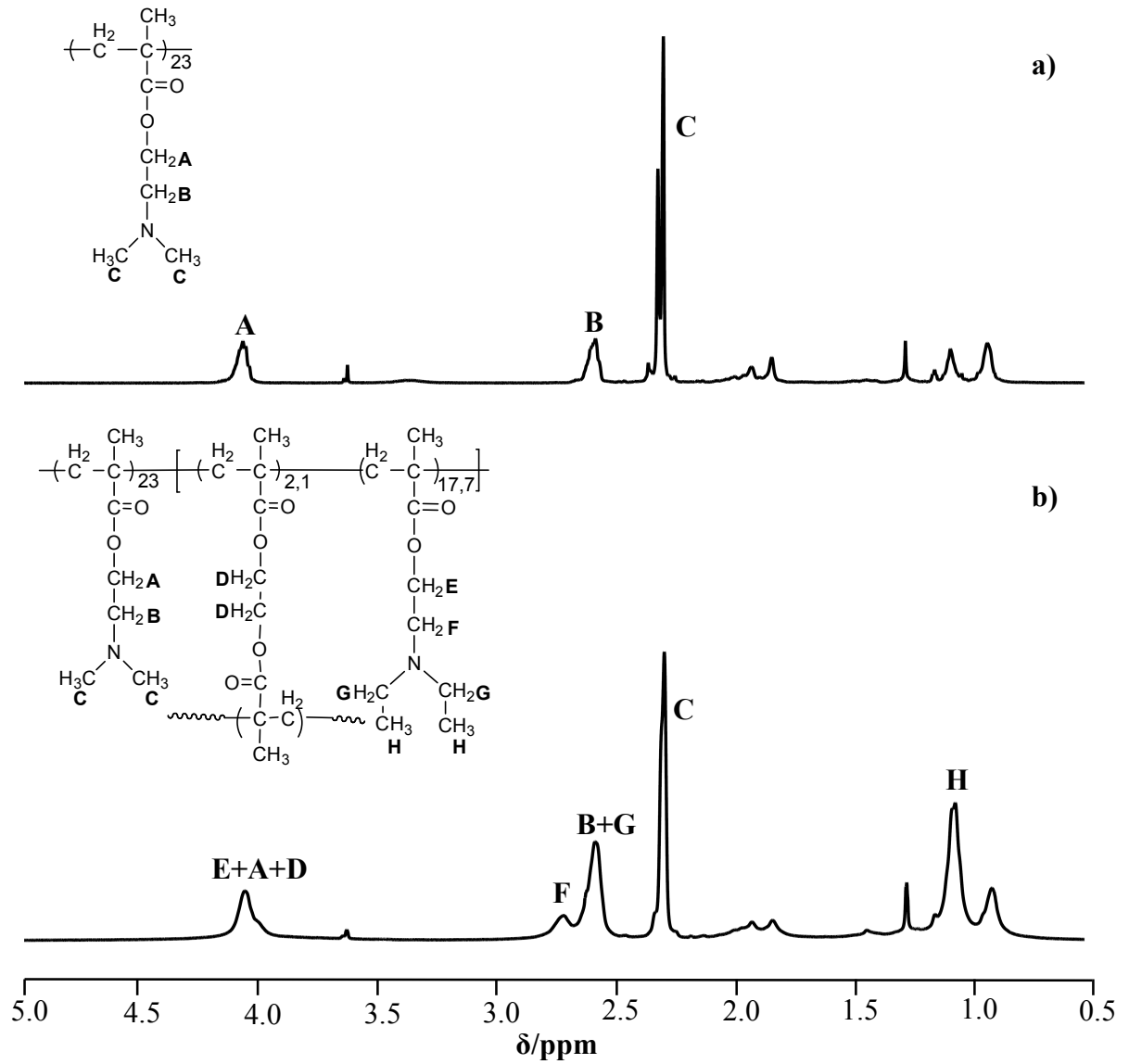
Şekil 4.45. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DPA) dallı kopolimer (CT268) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT268H ve b) CT268D.



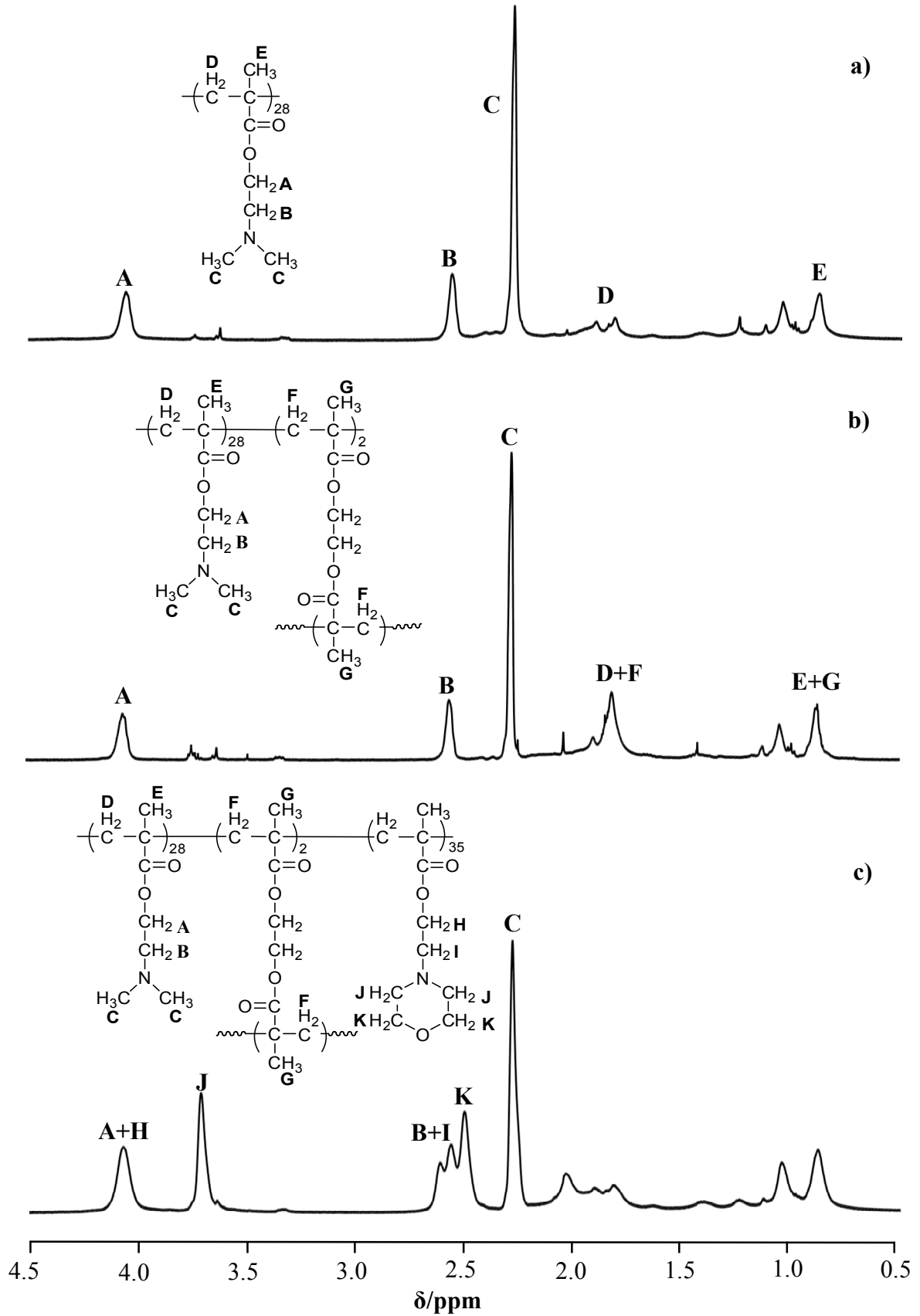
Şekil 4.46. PDMA-*star*-PDEA kopolimer (CT323) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT323H, b) CT323D ve c) CT323T.



Şekil 4.47. PDMA-*star*-PDEA kopolimer (CT319) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT319H, b) CT319D ve c) CT319T.



Şekil 4.48. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimer (CT328) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT328H ve b) CT328D.



Şekil 4.49. PDMA-*star*-PMEMA kopolimer (CT320) sentez aşamalarının CDCl_3 içerisindeki proton NMR spektrumları: a) CT320H, b) CT320D ve c) CT320T.

4.1.2.3. Öncü star ve dallı kopolimerlerin çapraz bağlanma derecelerinin belirlenmesi

CT265 kodlu PDPA-*star*-PDEA kopolimeri için mutlak M_w değeri $1,0 \times 10^6$ g/mol olarak belirlenmiştir. Proton NMR spektrumlarına bakılarak uç grup analizi yapılmış ve PDPA-*star*-PDEA kopolimeri için DPA/EGMDA/DEA komonomer bileşimi 22,5/7,6/12,0 olarak belirlenmiştir. Bu proton NMR spektroskopisi sonucuna göre PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin M_n değeri 8530 g/mol olarak hesaplanmıştır. M_w değeri M_n değeri ile karşılaştırıldığında, bu polimer için dallanma veya çapraz bağlanma derecesi yaklaşık 117 olarak belirlenmiştir (Örneğin: $1,0 \times 10^6 / 8530 = 117$). PDPA-*star*-PDEA kopolimer yapısında 117 adet PDPA kolu ve 117 adet PDEA kolu bulunmaktadır. Bu değer, DP değerine bağlı olarak star polimerdeki kol sayısı olarak kabul edilebilir. Benzer hesaplamalar diğer sentezlenen tüm öncü star ve dallı polimerler için yapılmış ve hesaplanan çapraz bağlanma dereceleri Çizelge 4.9'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.9. Sentezlenen öncü star ve dallı polimerlerin M_w (GPC, LS dedektör), DP (^1H NMR), M_n (^1H NMR) ve çapraz bağlanma dereceleri.

Polimer kodu	Polimerler	M_w (GPC, g/mol)	DP (^1H NMR)	M_n (^1H NMR, g/mol)	Çapraz bağlanma derecesi
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$1,0 \times 10^6$	22,5/7,6/12	8530	117
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$5,1 \times 10^5$	22,5/4/16,7	8700	59
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	$3,4 \times 10^5$	44/8,8/12,5	11330	30
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$2,9 \times 10^6$	9,2/1,5/9,6	4050	716
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$5,4 \times 10^5$	10/3,6/11	4900	110
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$3,6 \times 10^5$	13/1,25/6	4130	87
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$2,4 \times 10^6$	27/3,6/19	9000	267
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$2,4 \times 10^6$	36/9/37	14300	168
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	$1,1 \times 10^6$	28/2/35	11770	93
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$7,5 \times 10^6$	30/9/23	10760	697
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$3,2 \times 10^6$	15/3,9/15,7	6500	694
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$1,6 \times 10^6$	23/2,1/17,7	7300	219

4.1.3. Analog-lineer diblok kopolimerlerin sentezi

PDMA-*b*-PMEMA lineer diblok kopolimerini (CT347) sentezlemek için 4.1.1'de kullanılan yöntem kullanılmıştır. Star veya dallı polimer sentezlerinden farklı olarak

ortama dallandırıcı ajan olan EGDMA monomer ilave edilmemiştir. İlk olarak PDMA homopolimeri sentezlenmiştir. Sentezler sırasında kullanılan madde miktarları Çizelge 4.10'da verilmiştir. DMA monomerinin eklenmesinin ardından reaksiyon ortamının sıcaklığında 12,1 °C artış olmuştur. Monomer ilavesinden 35 dakika sonra proton NMR spektroskopisi ve GPC analizleri için reaksiyon ortamından 2 mL numune alınmıştır. Ardından ikinci monomer olan MEMA monomer reaksiyon ortamına kanula yardımı ile ilave edilmiştir. Bu sırada 9,0 °C sıcaklık artışı gözlenmiştir. Reaksiyon iki saat boyunca karıştırılmış ve bu sürenin sonunda 1 mL metanol ile reaksiyon sonlandırılmıştır. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve 24 saat boyunca vakum hattında kurutulmuştur. Son olarak sentezlenen PDMA-*b*-PMEMA lineer diblok kopolimeri GPC ve proton NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir (Tuncer ve Bütün, 2015).

Çizelge 4.10. Lineer kopolimer sentezlerinde kullanılan monomerlerin tür ve miktarları ve başlatıcı miktarı.

Polimer Kodu	Diblok Kopolimer	DMA (mL)	DEA (mL)	MEMA (mL)	MTS (mL)
CT347	PDMA- <i>b</i> -PMEMA	16,0	-	18,0	0,20
CT348	PDMA- <i>b</i> -PDEA	13,0	15,0	-	0,20

Aynı prosedür, diğer analog-lineer kopolimerin (PDMA-*b*-PDEA, CT348) sentezinde de kullanılmıştır. Sadece ikinci monomer türü ve miktarında değişiklik yapılmıştır. Lineer kopolimer sentezleri sırasında kullanılan monomer tür ve miktarları ve başlatıcı miktarı Çizelge 4.10'da verilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin, komonomer bileşimleri, mutlak moleküler ağırlıkları (M_w), PDI (M_w/M_n) ve polimerizasyon dereceleri (DP) Çizelge 4.11'da listelenmiştir. Aynı zamanda sentezlenen bu polimerler ile karşılaştırılacak olan star kopolimer türleri, kopolimer bileşimleri, mutlak moleküler ağırlıkları, moleküler ağırlık dağılımları ve polimerizasyon dereceleri Çizelge 4.11'da verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sentezlenen star ve analog-linear kopolimerin komonomer bileşimleri, mutlak moleküler ağırlıkları (M_w), moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n) ve polimerizasyon dereceleri (DP).

Polimer Kodu	Kopolimer	M_w^a (g/mol)	M_w/M_n^a	Komonomer bileşimi ^b (mol %)	DP ^c
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	1,1x10 ⁶	1,23	43 / 3 / 54	28 / 2 / 35
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	2,4x10 ⁶	1,25	44 / 11 / 45	36 / 9 / 37
CT347	PDMA- <i>b</i> -PMEMA	*32650	*1,04	48 / 52	90 / 98
CT348	PDMA- <i>b</i> -PDEA	*33500	*1,04	51 / 49	99 / 95

^a GPC ile belirlenmiştir (LS dedektör).

^b ¹H NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

^c ¹H NMR spektroskopisi sonucu ile hesaplanmıştır.

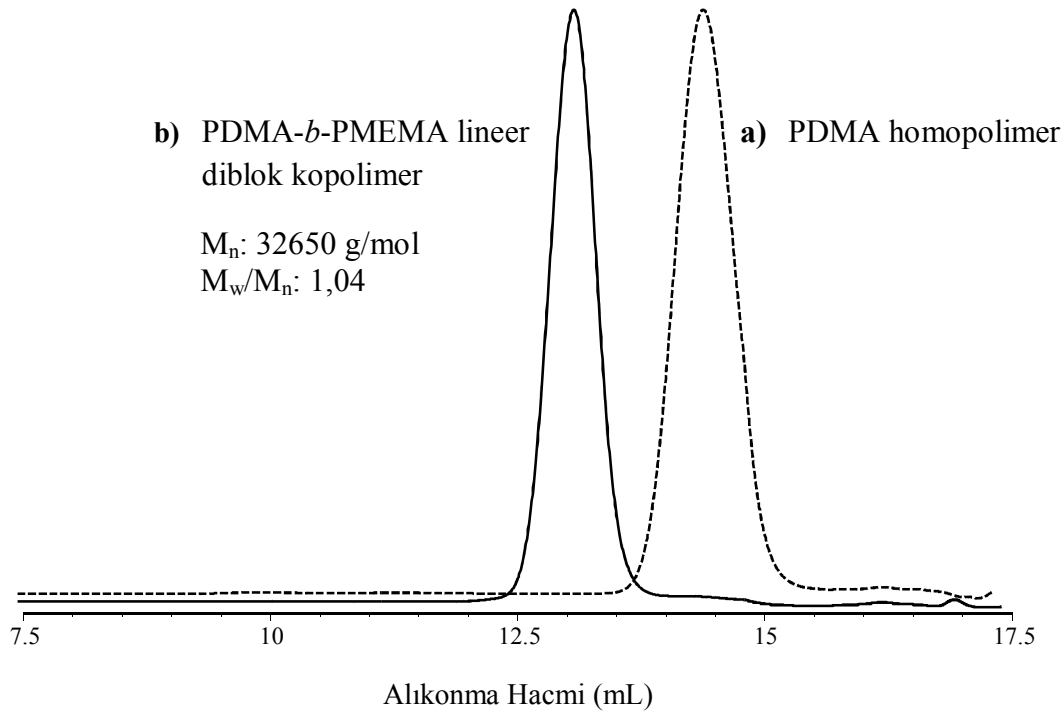
* GPC ile belirlenmiştir (RI dedektör).

4.1.3.1. Analog-linear diblok kopolimerlerin karakterizasyonu

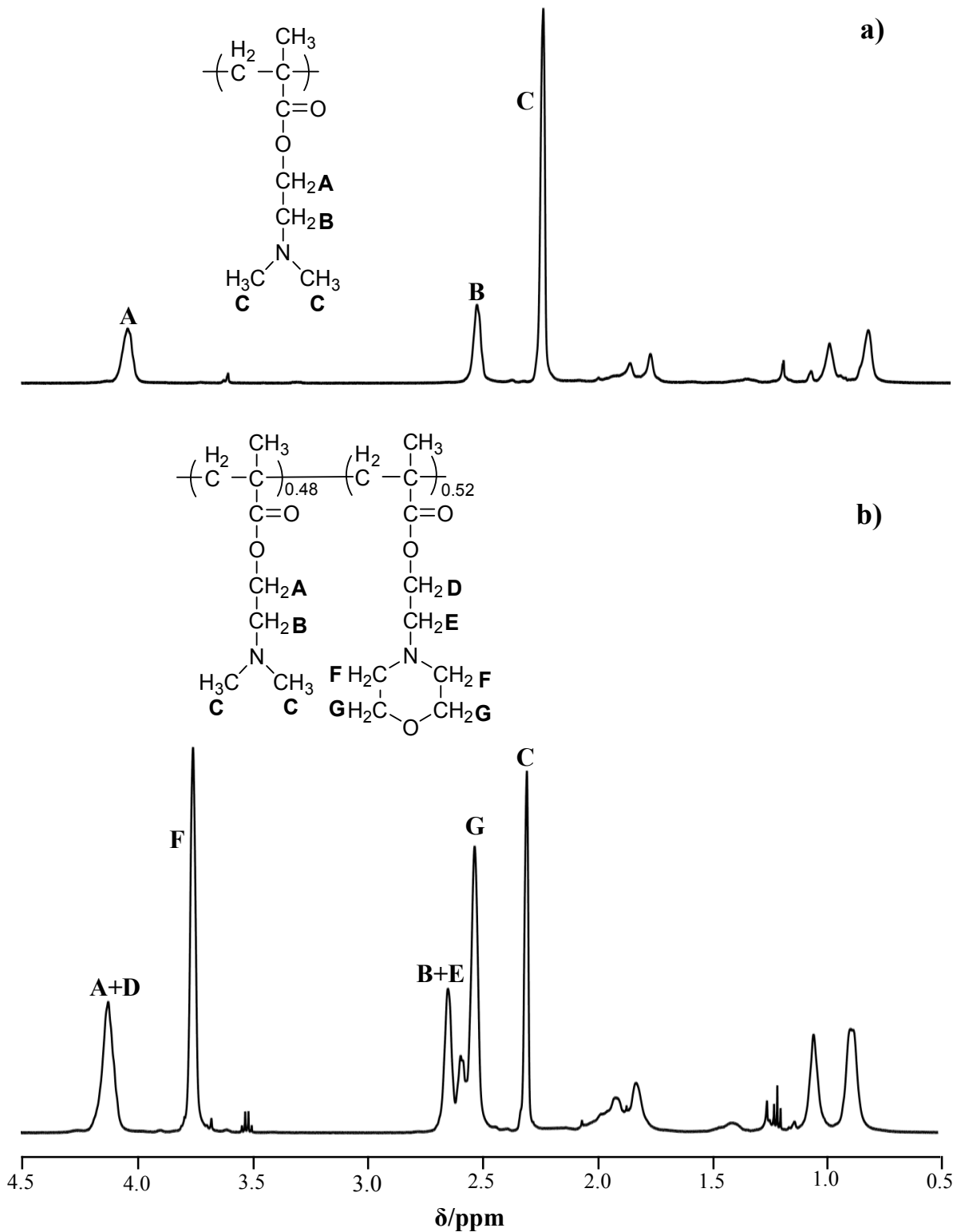
GTP ile sentezlenen PDMA-*b*-PMEMA lineer diblok kopolimerinin (CT347) M_n ve M_w/M_n değerleri GPC ile entegre olan RI dedektör ile belirlenmiştir. Sentez aşamalarında alınan kromatogramlar Şekil 4.50’de verilmiştir. Kopolimer oldukça düşük M_w/M_n (1,04) değerine sahiptir ve moleküler ağırlığı 32650 g/mol olarak belirlenmiştir. Bu polimerin komonomer bileşimi farklı komonomerlere ait belirgin pik integralleri karşılaştırılarak proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir (Şekil 4.51). δ 2,3’de gelen DMA’ya ait pik integrali, δ 3,7’de gelen MEMA üzerindeki dört adet morfolino grup protonları (F piki) ile karşılaştırılmıştır. PDMA içeriği % 48 mol, PMEMA içeriği % 52 mol olarak hesaplanmıştır. PDMA-*b*-PMEMA kopolimerinin PDMA ve PMEMA içerikleri sırasıyla 90 ve 98 olarak belirlenmiştir.

PDMA-*b*-PDEA lineer diblok kopolimeri de (CT348) aynı metotlarla karakterize edilmiştir. GPC kromatogramları Şekil 4.52’de verilmiştir. Bu polimerin M_w/M_n değeri 1,04 gibi oldukça düşük bir değerdir ve moleküler ağırlığı 33500 g/mol olarak belirlenmiştir. PDMA-*b*-PDEA blok kopolimerinin DMA içeriği % 51 mol olarak proton NMR spektrumdan belirlenmiştir (Şekil 4.53). DMA’ya ait δ 2,3’de bulunan altı adet dimetil amino protonları (C piki), DEA kısmına ait δ 4,0’de gelen $-OCH_2-$ protonları ile

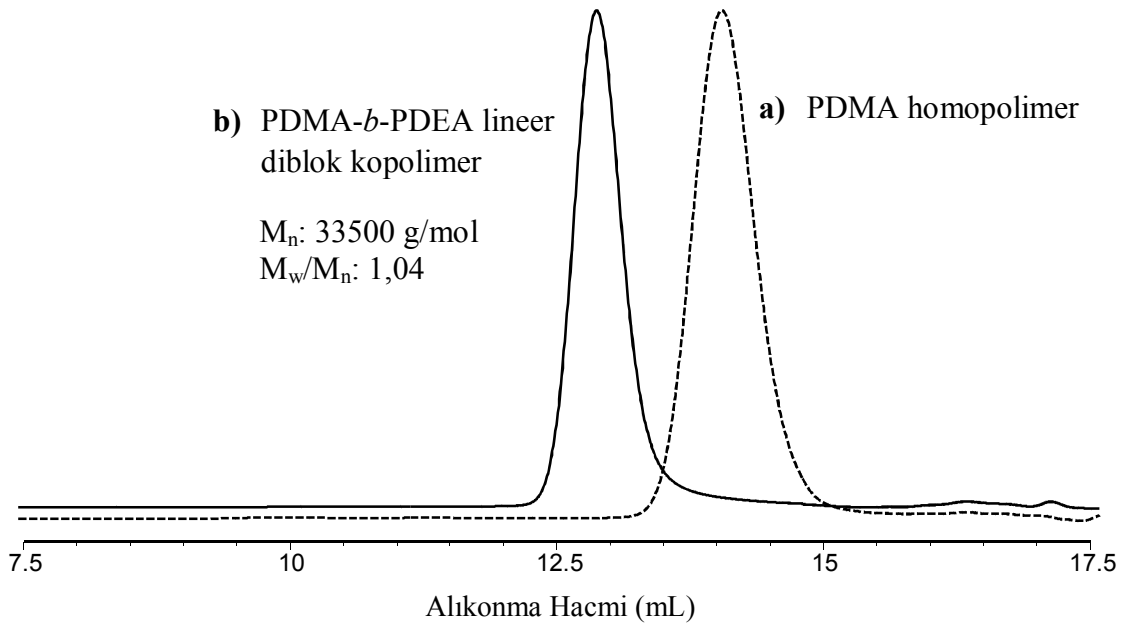
karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu PDMA içeriği % 51 mol, PDPA içeriği % 49 mol olarak hesaplanmıştır. PDMA-*b*-PDEA kopolimeri için PDMA ve PDEA içeriği sırasıyla 99 ve 95 olarak belirlenmiştir (Tuncer ve Bütün, 2015).



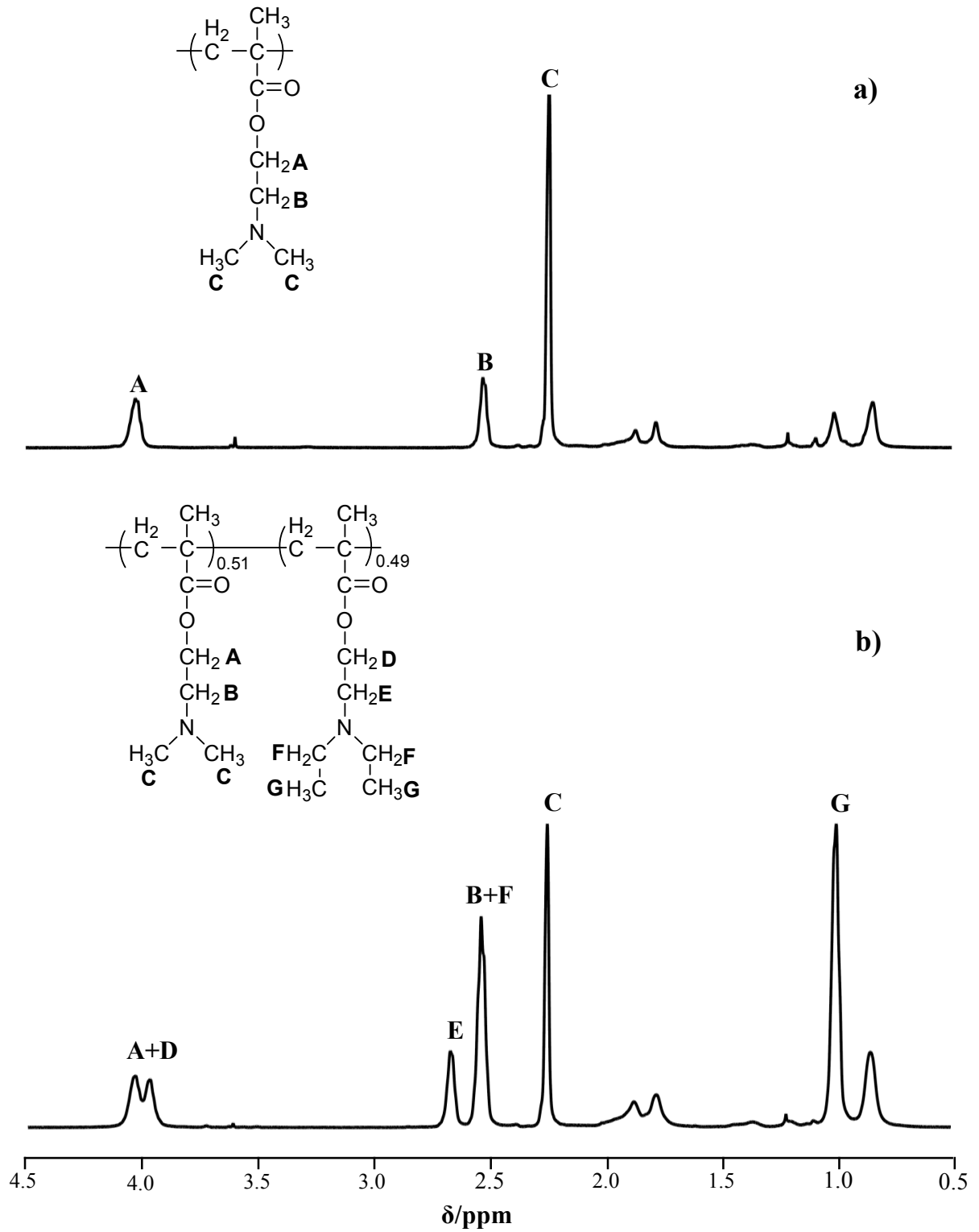
Şekil 4.50. GPC kromatogramları (RI dedektör): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA-*b*-PMEMA lineer diblok kopolimer (CT347).



Şekil 4.51. Proton NMR spektrumları (CDCl_3 içerisinde): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA-*b*-PMEMA lineer diblok kopolimer (CT347).



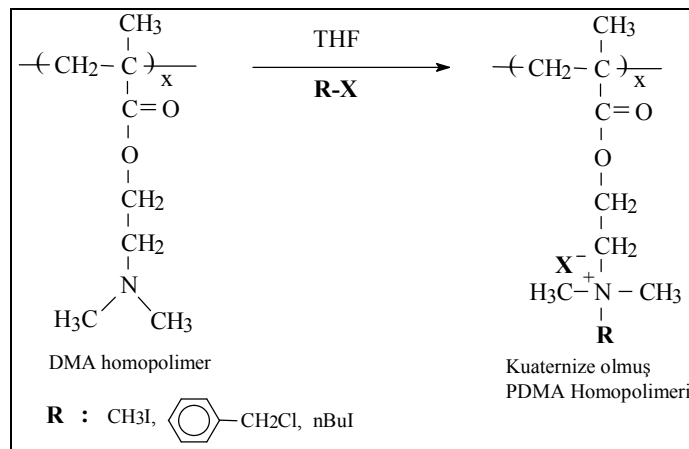
Şekil 4.52. GPC kromatogramları (RI dedektör): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA-*b*-PDEA lineer diblok kopolimer (CT348).



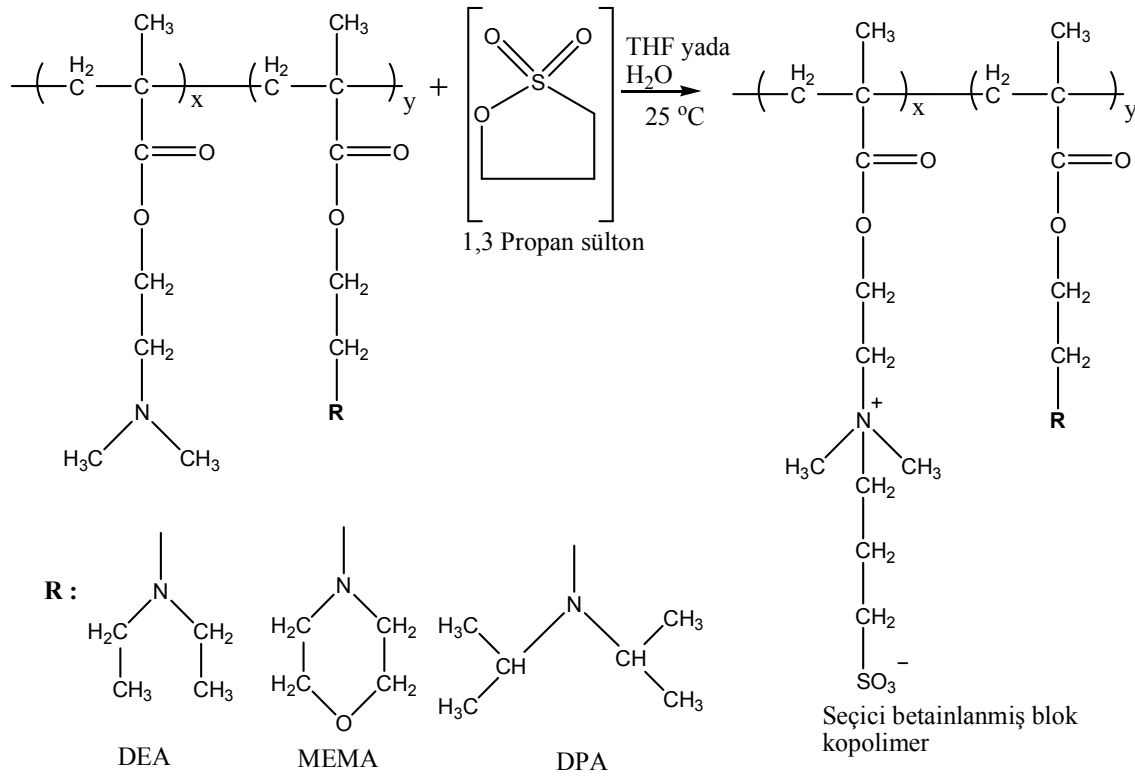
Şekil 4.53. Proton NMR spektrumları (CDCl_3 içerisinde): a) PDMA homopolimer ve b) PDMA-*b*-PDEA lineer diblok kopolimer (CT348).

4.2. Star ve Dalı Kopolimerlerin Türevlendirilmesi

Tersiyer amin grupları kuaternizasyon reaktivitesine sahip olup alkil halojenürlerle kolay reaksiyon verebilmektedirler (Styrkas vd., 2000; Bütün vd., 2001; Vamvakaki vd., 2001). Ön blok kopolimerlerin 1,3-propan sültan betainizasyonu, metil iyodür, benzil klorür gibi alkil halojenürlerle kuaternizasyonu (Styrkas vd., 2000; Bütün vd., 1997b, 2001; Vamvakaki vd., 2001) çalışılarak, tersiyer amin grubuna bağlı alkil gruplarının sterik etkisinin kuaternizasyon reaktivitesini belirleyen ana faktör olduğu belirlenmiştir. Bu sterik etki farkından yararlanarak PDMA bloğunun seçimli bir şekilde hem betainlenebileceği hem de alkillenebileceği ispatlanmıştır (Styrkas vd., 2000; Bütün vd., 2001; Vamvakaki vd., 2001b). Bu ise bize ilk bloğu katyonik ya da betain yapılı (kuaternize olmuş PDMA bloğu), ikinci bloğunun ise nötral PEGDMA-*b*-PDEA ve PEGDMA-*b*-PDPA olduğu yıldız kopolimer eldesine olanak sağlamaktadır. Bu türevsel dallanmış blok kopolimerler PDMA bloğu üzerindeki yük yoğunluğunun artması nedeniyle bu blok daha fazla hidrate olacaktır ve polimerin yüzey aktivitesinde azalma görülecektir. Böyle bir yapıya sahip olan polimer tersinir miselleşme davranışı sergileyecektir (Bütün vd., 2001; Vamvakaki vd., 2001). Misel oluşturan polimerler de stabilizör (Beadle vd., 1993; Baines vd., 1996), dispersant (Laat ve Derks, 1993) veya emülsiyon yapıcı (Biggs ve Vincent, 1992; Bogoeva-Gaceva ve Andonova, 1993) olarak kullanılabilirler. PDMA homopolimeri için örnek kuaternizasyon işlemi Şekil 4.54’de ve seçimli betainizasyon reaksiyonu Şekil 4.55’de verilmiştir.



Şekil 4.54. PDMA homopolimerinin kuaternizasyon işlemi.



Şekil 4.55. Seçimli betainizasyon reaksiyonu genel gösterimi.

4.2.1. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin seçimli kuaternizasyonu

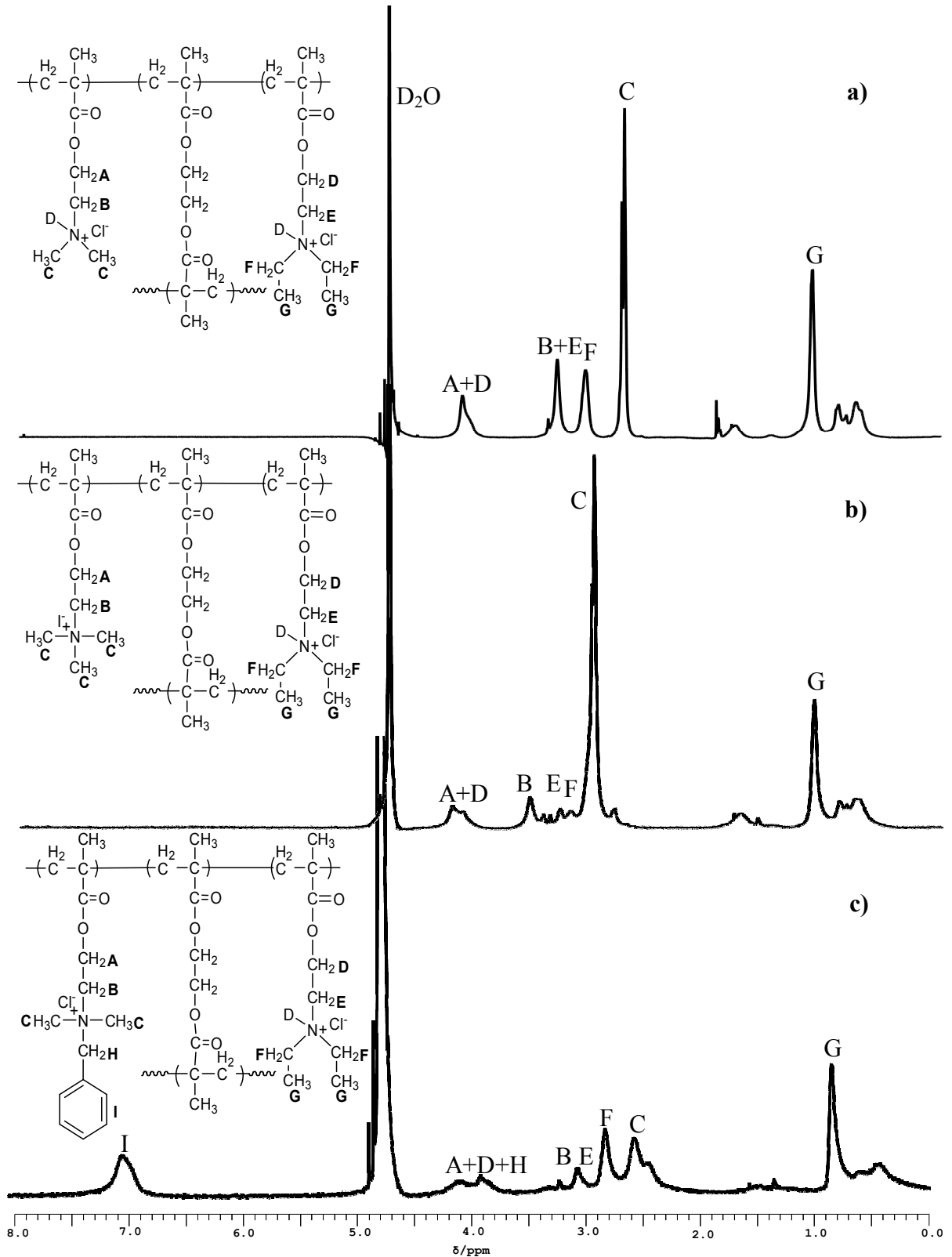
Sentezlenen PDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323) metil iyodür ve benzil klorür ile türevlendirilerek DMA bloğu kuaternize edilmiş ve PMeDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323Me) ve PBzDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323Bz) elde edilmiştir. Bunun için ayrı ayrı iki balona 0,5 gram CT323 yıldız kopolimeri alınarak 20 mL THF içerisinde çözülmüştür. Ardından polimerde bulunan DMA'nın molüne stokiyometrik olarak eşit miktarda balonlara ayrı ayrı metil iyodür ve benzil klorür eklenmiştir. Metil iyodür eklenen star kopolimer oda sıcaklığında 20 dakikada jelleşmiştir. Benzilleme yapılan star kopolimer ise geri soğutucu altında (65 °C), 3 gün sürdürülmüştür. Reaksiyon sürelerinin ardından reaksiyonlar sonlandırılarak çözücüler evaporatörde uçurulmuş ve kuaternize olmuş polimerler vakum hattında kurutulmuştur. Polimerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası proton NMR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.56). Bu numuneler için proton NMR çalışmaları asidik D₂O (pH 2) içinde yapılmıştır. Star kopolimerlerin metillenmesi ve benzillenmesi sırasında kullanılan polimer, metil iyodür, benzil klorür ve THF miktarları Çizelge 4.12'da verilmiştir.

Çizelge 4.12. Dallanmış kopolimerlerin metillenmesi ve benzillenmesi sırasında kullanılan polimer, metil iyodür, benzil klorür ve THF miktarları.

Polimer kodu	Polimer yapısı	Polimer miktarı (g)	Metil iyodür/Benzil klorür miktarı (mL)	THF miktarı (mL)
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	0,4	0,056/0,103	20
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	0,4	0,045/0,082	20
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	0,5	0,070/0,133	25
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	0,5	0,090/0,160	25
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	0,2	0,003/0,061	15
CT328	PDMA- <i>b</i> -(PEGDMA- <i>st</i> -PDEA)	0,5	0,090/0,160	25

Kuaternizasyonun olup olmadığını anlamak için, Şekil 4.56a ve Şekil 4.56b'de verilen spektrumlarda C pikleri karşılaştırılmıştır. Yani kuaterner trimetilamino proton sinyali (δ 2,9), Şekil 4.56a'da bulunan kuaternize olmamış dimetilamino proton sinyali ile karşılaştırılmıştır. Öncü polimerde bulunan, δ 2,6'de belirlenen C pikinin metilleme işlemi sonrasında kaybolduğu, δ 2,9'e kaydığı görülmüştür. Şekil 4.56b'de, δ 2,6'de herhangi bir sinyal bulunmaması bize PDMA-*star*-PDEA öncü kopolimerinin %100 kuaternize olarak (metillenerek) PMeDMA-*star*-PDEA (CT323Me) elde edildiğini göstermiştir.

Şekil 4.56c'de aynı star polimerin benzilleme işlemi sonrası alınan proton NMR spektrumu görülmektedir. Polimer üzerindeki benzillenmiş PDMA bloğuna ait δ 7,1'de bulunan aromatik protonlar (I piki) star polimer üzerinde bulunan PDMA bloğunun kuaternize olduğunun (benzilleme) kanıtı olmuştur (Şekil 4.56c). Ayrıca, benzil klorürden gelen -CH₂- protonuna ait δ 4,0'da yer alan yeni bir pik (H piki) bulunmaktadır.



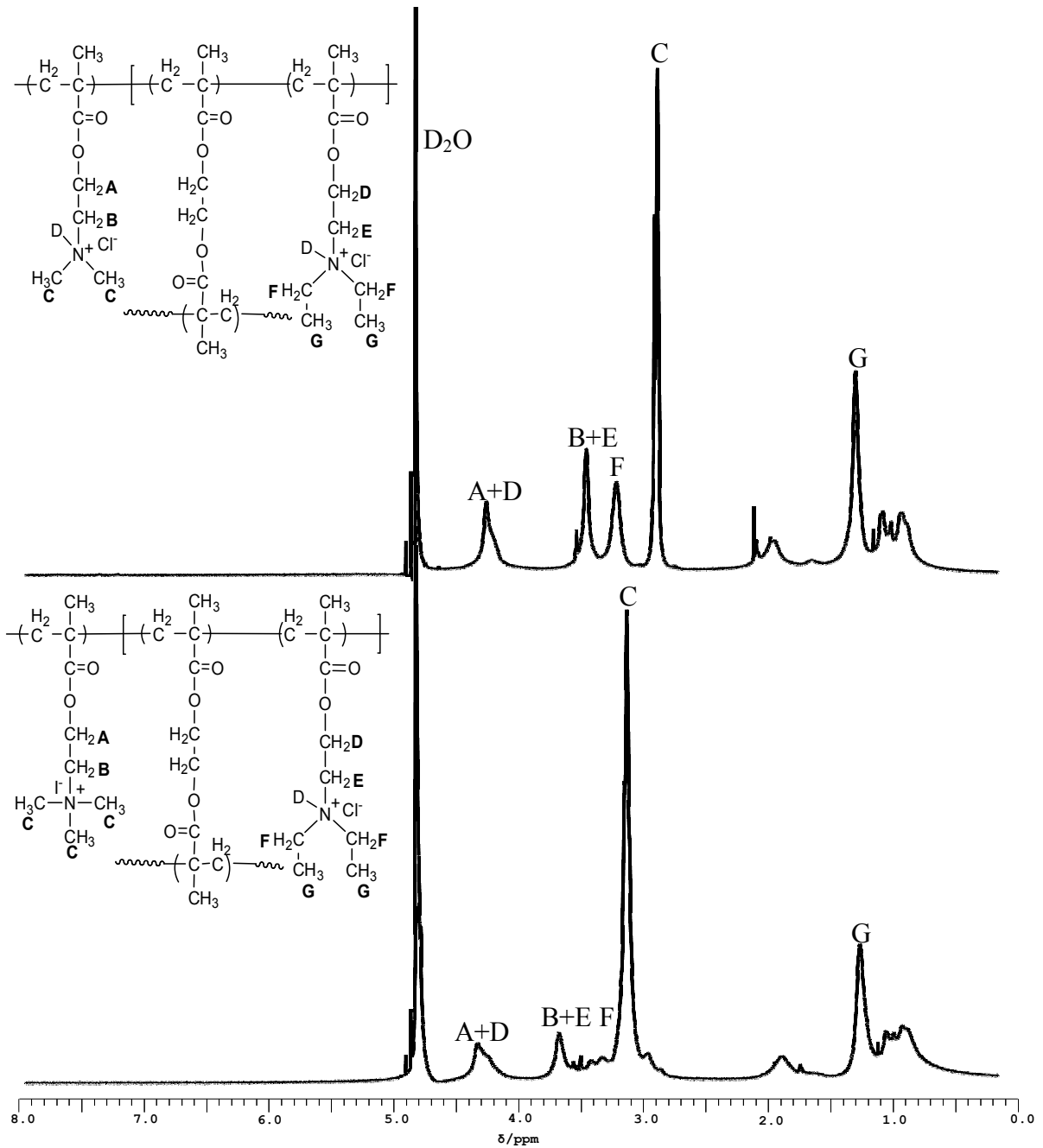
Şekil 4.56. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT323) proton NMR spektrumu ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$ içerisinde, pH:2); a) kuaternize olmayan (öncü) polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türevi (CT323Me), c) benzil korür ile elde edilen katyonik türevi (CT323Bz).

Şekil 4.57'de PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT328) ve onun katyonik türevinin proton NMR spektrumu verilmektedir. Şekil 4.57a'da DMA bloğu üzerindeki kuaternize olmayan dimetilamino proton sinyali (C piki) (pH 2'de D₂O/DCl içerisinde), Şekil 4.57b'de görüldüğü üzere polimerin metil iyodür ile katyonik türevinin eldesi sonrasında oluşan kuaterner trimetilamino proton (9 adet proton) sinyali sola kaymıştır. Kuaternize olmayan dimetilamino protonları yeni spektrumda görülmemektedir. Buda polimer üzerinde bulunan DMA bloğunun %100 kuaternize olduğunu ve PMeDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT328Me) elde edildiğini göstermiştir.

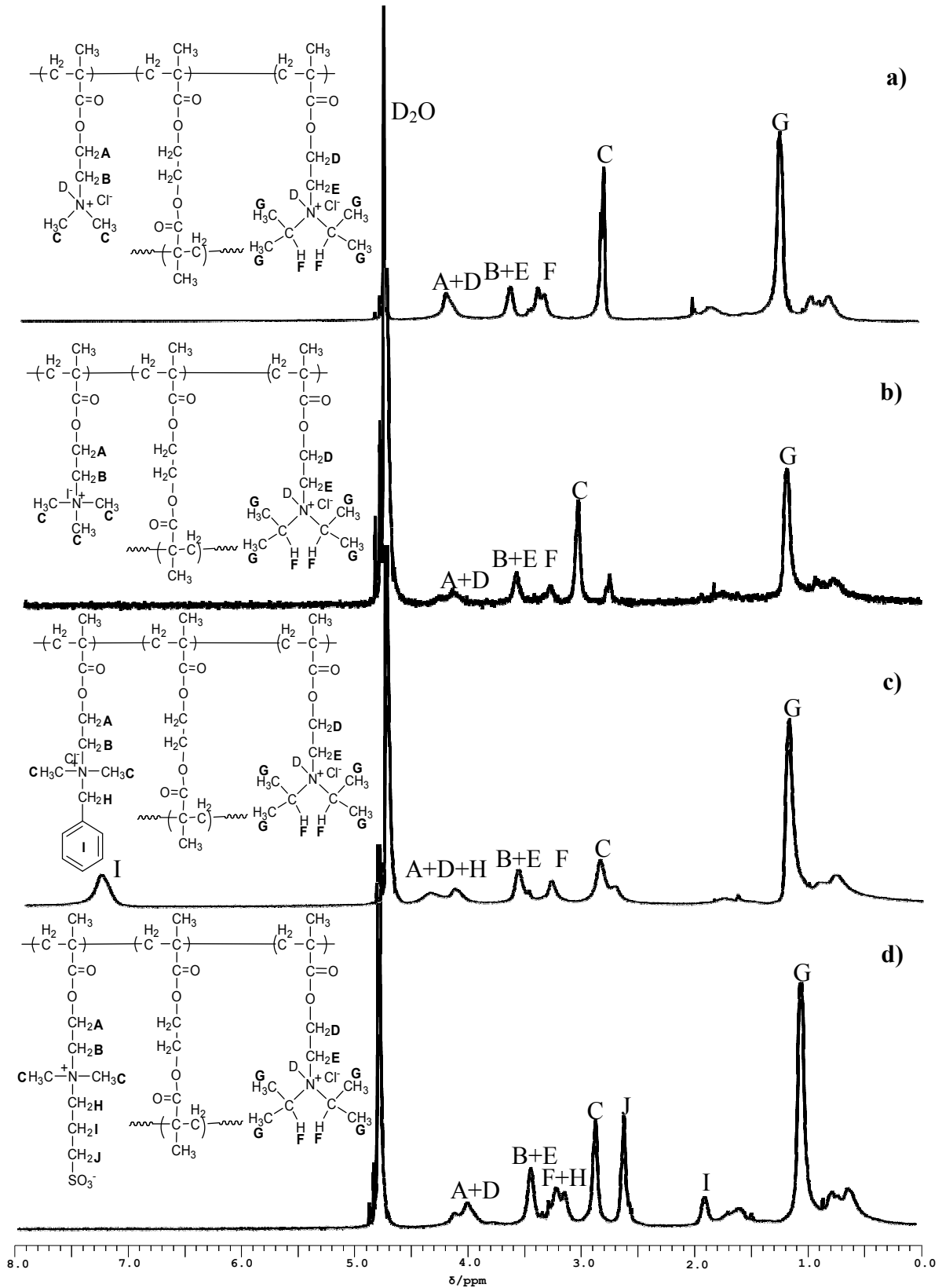
4.2.2. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin seçimli kuaternizasyonu ve betainlenmesi

Sentezlenen PDMA-*star*-PDPA kopolimeri (CT325) metil iyodür ve benzil klorür ile türevlendirilerek DMA bloğu kuaternize edilmiş ve PMeDMA-*star*-PDPA kopolimeri (CT325Me) ve PBzDMA-*star*-PDPA kopolimeri (CT325Bz) elde edilmiştir. Bunun için CT323 kopolimerinin türevlendirilmesinde kullanılan prosedür kullanılmıştır. Aynı polimerin DMA bloğunu betainlemek amacıyla DMA molüne stokiometrik olarak eşit miktarda 1,3 propan sültan eklenerek oda sıcaklığında, THF içerisinde, 24 saat karıştırmaya bırakılmıştır. Reaksiyon süresinin sonunda çözücü evaporatörde uçurulmuş ve türevlenen star polimer vakum hattında kurutulmuştur. Polimerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası proton NMR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.58).

Bu polimerin katyonik türevlerinin NMR spektrumlarının değerlendirilmesi PDMA-*star*-PDEA kopolimerinde (CT323) olduğu gibi yapılmıştır (Şekil 4.58a-c). PDMA bloğu betainlenmiş polimer için ise polimer ilk olarak moleküler olarak D₂O/DCl içerisinde çözülmüştür. Betainleme sonrasında C piki sola kaymıştır (Şekil 4.58d). Bunun yanı sıra propil sülfonat gruplarına ait δ 1,9, 2,6 ve 3,1 yeni pik sinyalleri (H, I ve J pikleri) ortaya çıkmıştır. Bunun yanında PDPA bloğunun sinyallerinde bir değişiklik olmamıştır. Tüm bunlar star polimerin PDMA bloğunun betainlendiğinin (CT325Ps) bir göstergesi olmuştur.



Şekil 4.57. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı blok kopolimerinin (CT328) proton NMR spektrumu (D₂O/DCI içerisinde, pH 2,00); a) kuarternize olmayan polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türev (CT328Me).



Şekil 4.58. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT325) proton NMR spektrumu (D₂O/DCI içerisinde, pH 2,00): a) tüvlelendirilmeyen (öncü) polimer, b) metil iyodür ile elde edilen katyonik türevi (CT325Me), c) benzil korür ile elde edilen katyonik türevi (CT325Bz), d) betainize olan star kopolimer (CT325Ps).

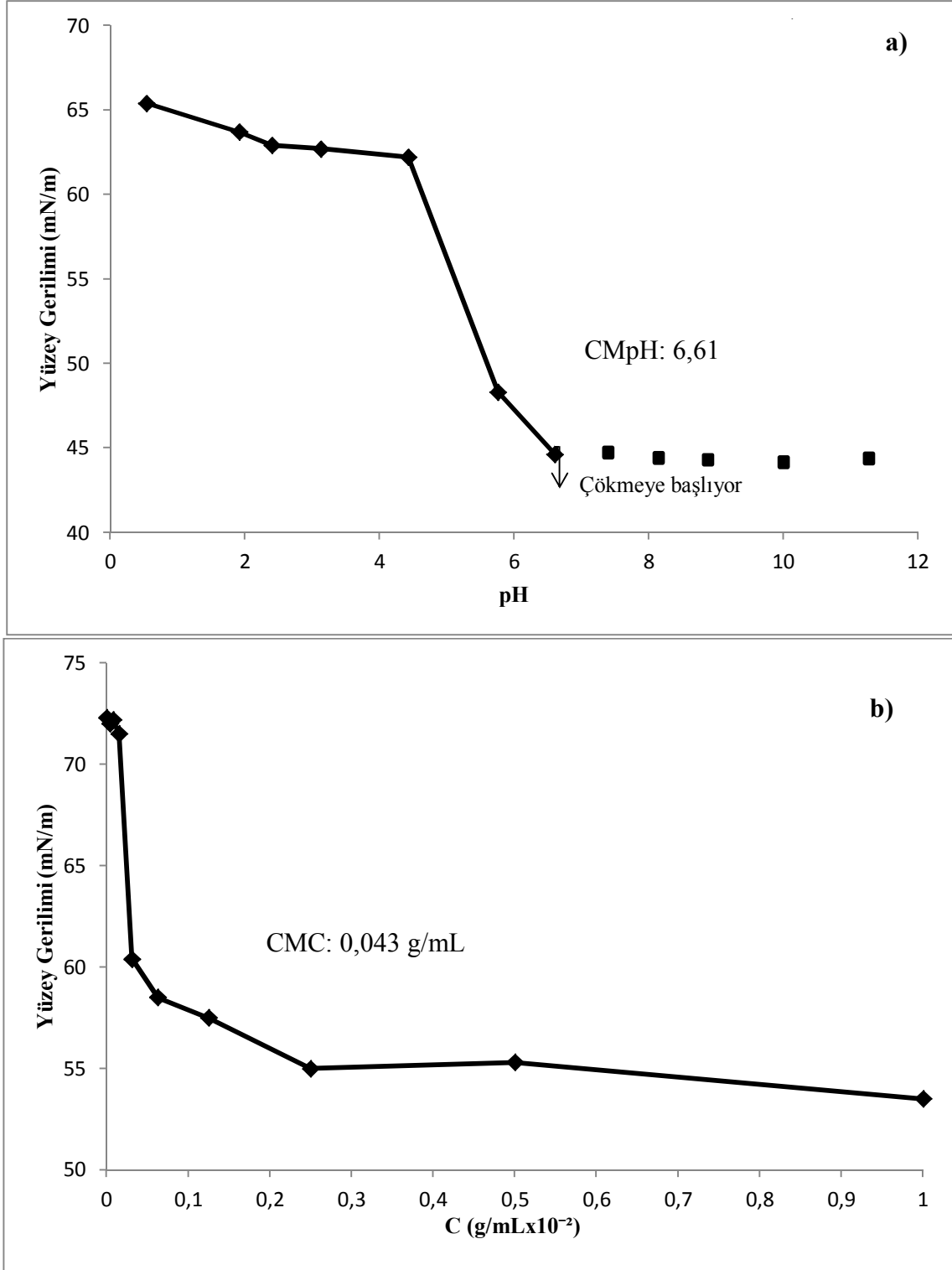
4.3. Star ve Dalı Kopolimerlerin Sulu Çözelti Davranışları

4.3.1. Yüzey gerilimi ölçümleri

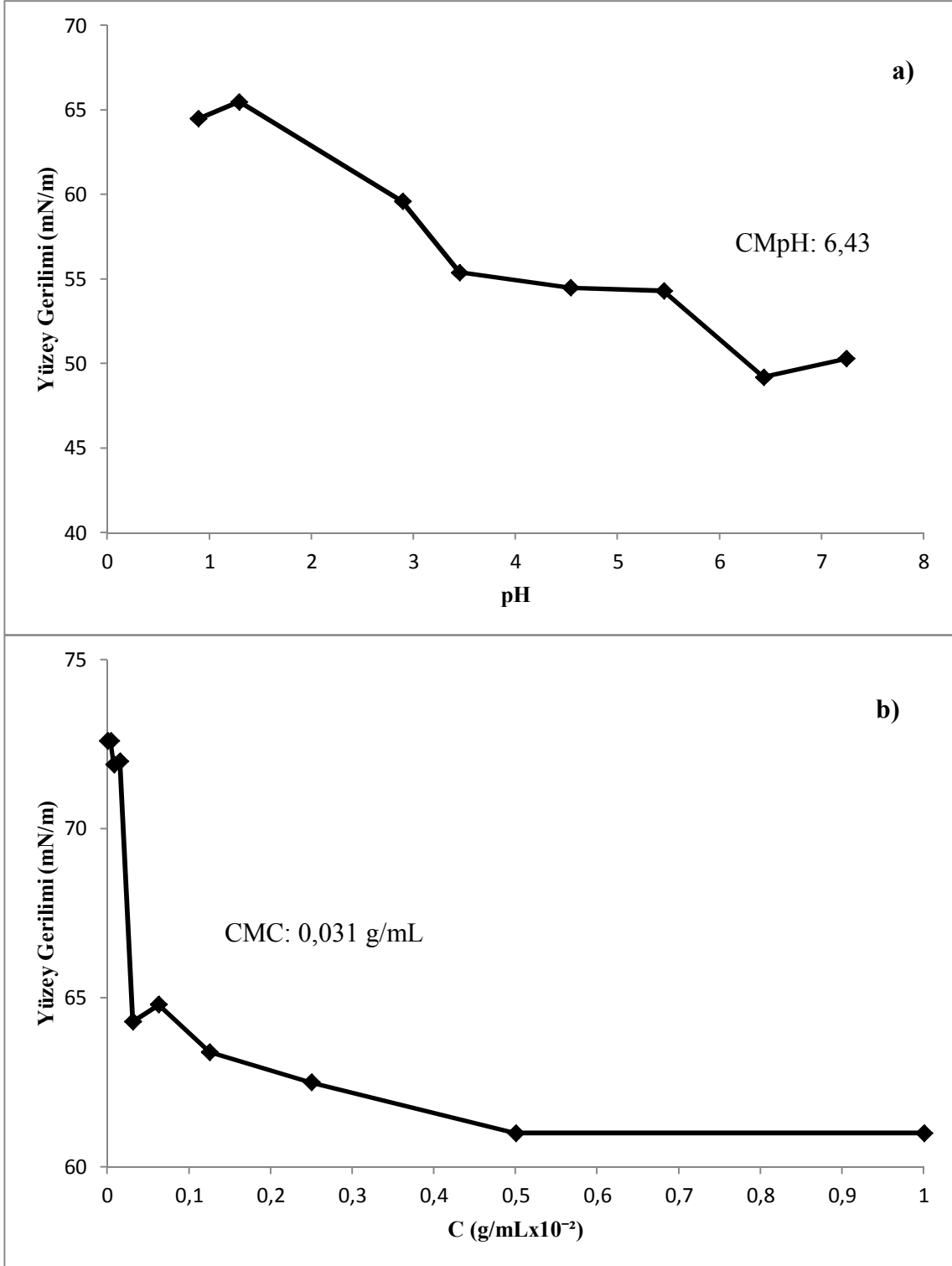
Diğer blok kopolimerlerde olduğu gibi star ve dalı polimerler de çözücünün yüzey gerilimini düşürür. Özellikle şartlara duyarlı olarak (de)hidrate olabilen blokların varlığı polimere yüzey aktiflik kazandırmaktadır. Çözelti pH değeri arttıkça dallanmış polimerler hava-su ara yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olur, bu da çözeltinin yüzey geriliminde düşmeye neden olur. Şekil 4.59-4.70’de sentezlenen star ve dalı polimerlerin ortam pH değerine bağlı yüzey gerilim eğrileri verilmiştir. Bu polimerler için pH 8 üzerinde sınırlayıcı yüzey gerilimi 40-50 mN/m arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu davranış küçük molekülü yüzey aktif maddelere benzer ancak birçok sentetik suda çözünebilir blok kopolimerlere göre oldukça düşüktür. Star ve dalı kopolimerlerin kritik misel konsantrasyonlarını (CMC) değişen konsantrasyonlarda yüzey gerilim çalışmalarıyla belirlemek mümkündür (Çizelge 4.13). Ölçümler, dallanmış polimerlerin aynı monomerlerden oluşmasına rağmen blok bileşimlerinin değişmesiyle CMC değerlerinin de değişeceğini göstermiştir. Ayrıca bu polimerler için kritik misel pH değerlerinin de pH 6,38-7,90 arasında olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.13. Sentezlenen star ve dalı polimerlerin M_w (LS dedektör), CMC (%) ve kritik misel pH (CMpH) değerleri.

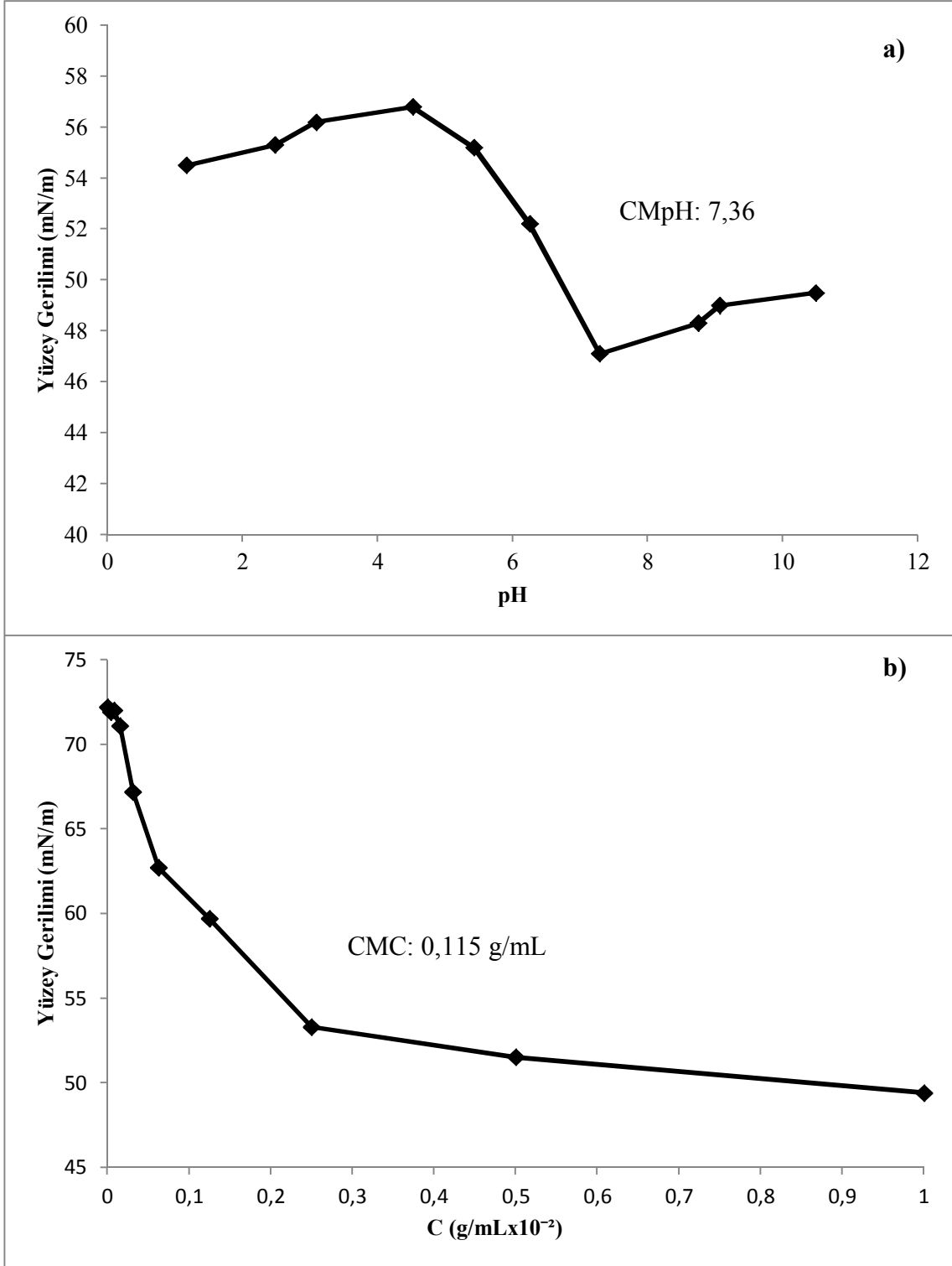
Polimer Kodu	Polimer	M_w (GPC, g/mol)	CMC (%)	CMpH
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$1,0 \times 10^6$	0,043	6,61
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$5,1 \times 10^5$	0,031	6,43
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	$3,4 \times 10^5$	0,115	7,36
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$2,9 \times 10^6$	0,172	5,18
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$5,4 \times 10^5$	0,064	6,38
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$3,6 \times 10^5$	0,008	6,89
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$2,4 \times 10^6$	0,015	6,74
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$2,4 \times 10^6$	0,040	7,82
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	$1,1 \times 10^6$	0,015	7,77
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$7,5 \times 10^6$	0,045	7,90
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$3,2 \times 10^6$	0,090	6,67
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$1,6 \times 10^6$	0,070	7,88



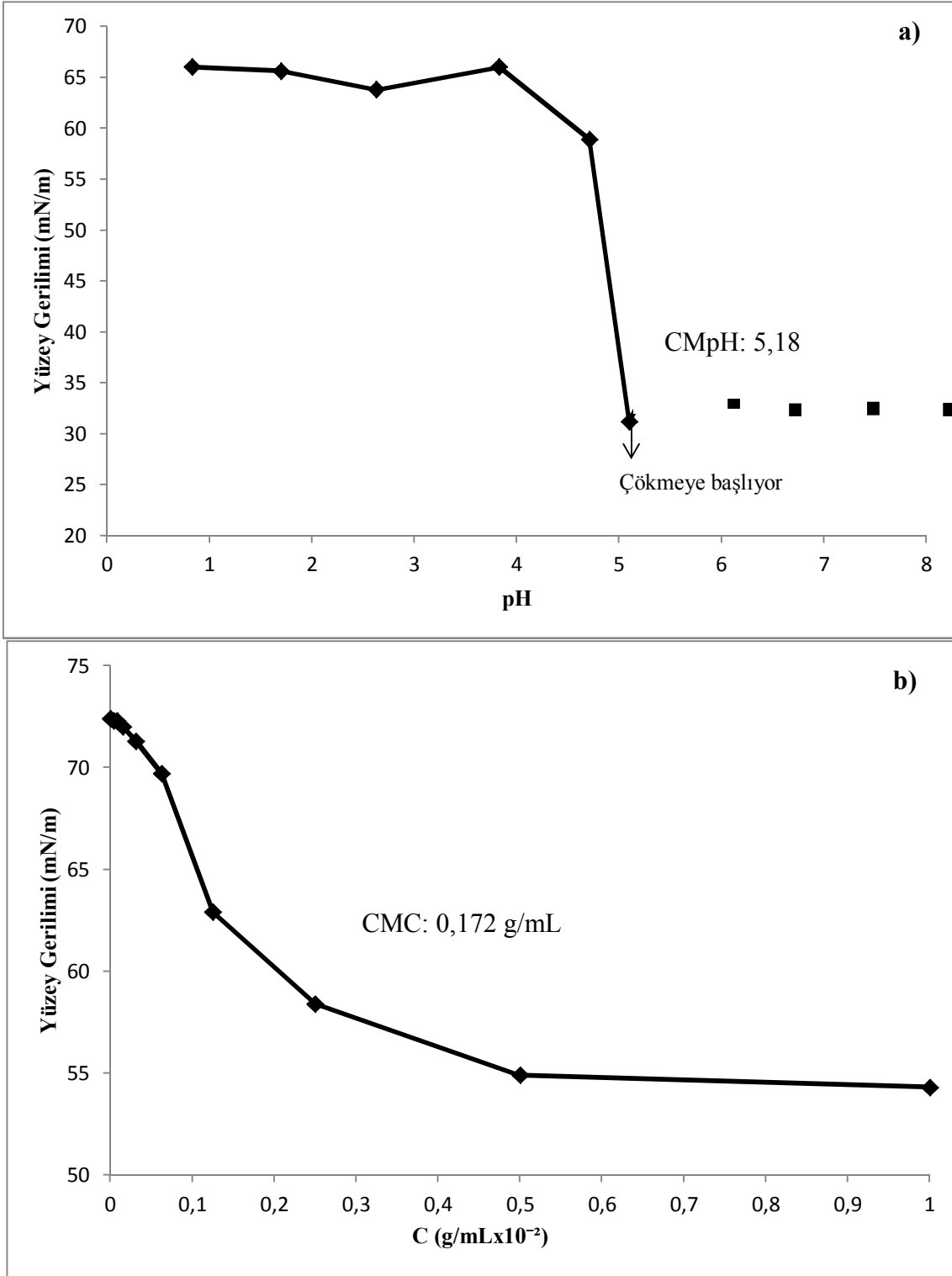
Şekil 4.59. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT265) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,61 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



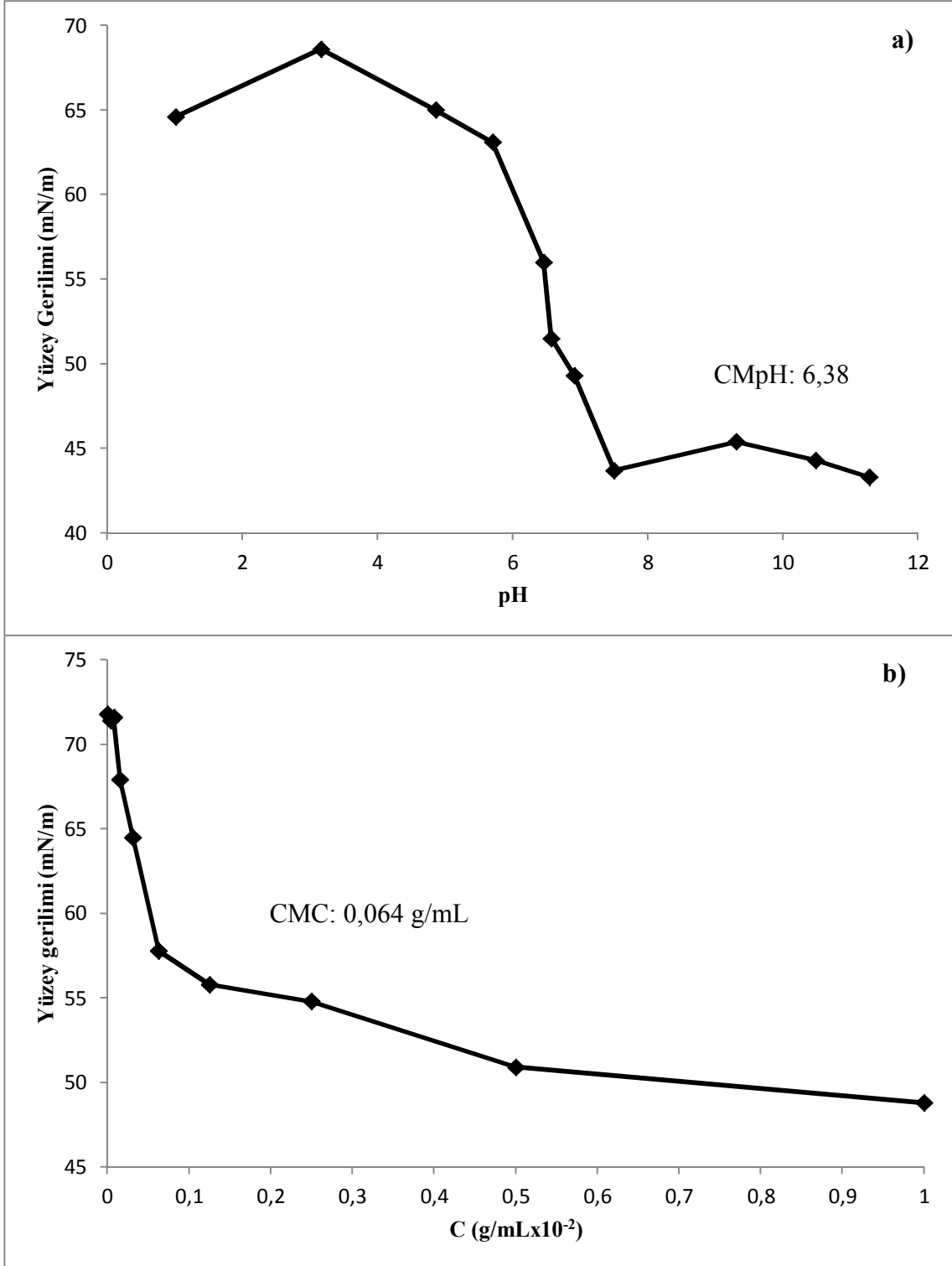
Şekil 4.60. PDPA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT266) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,43 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



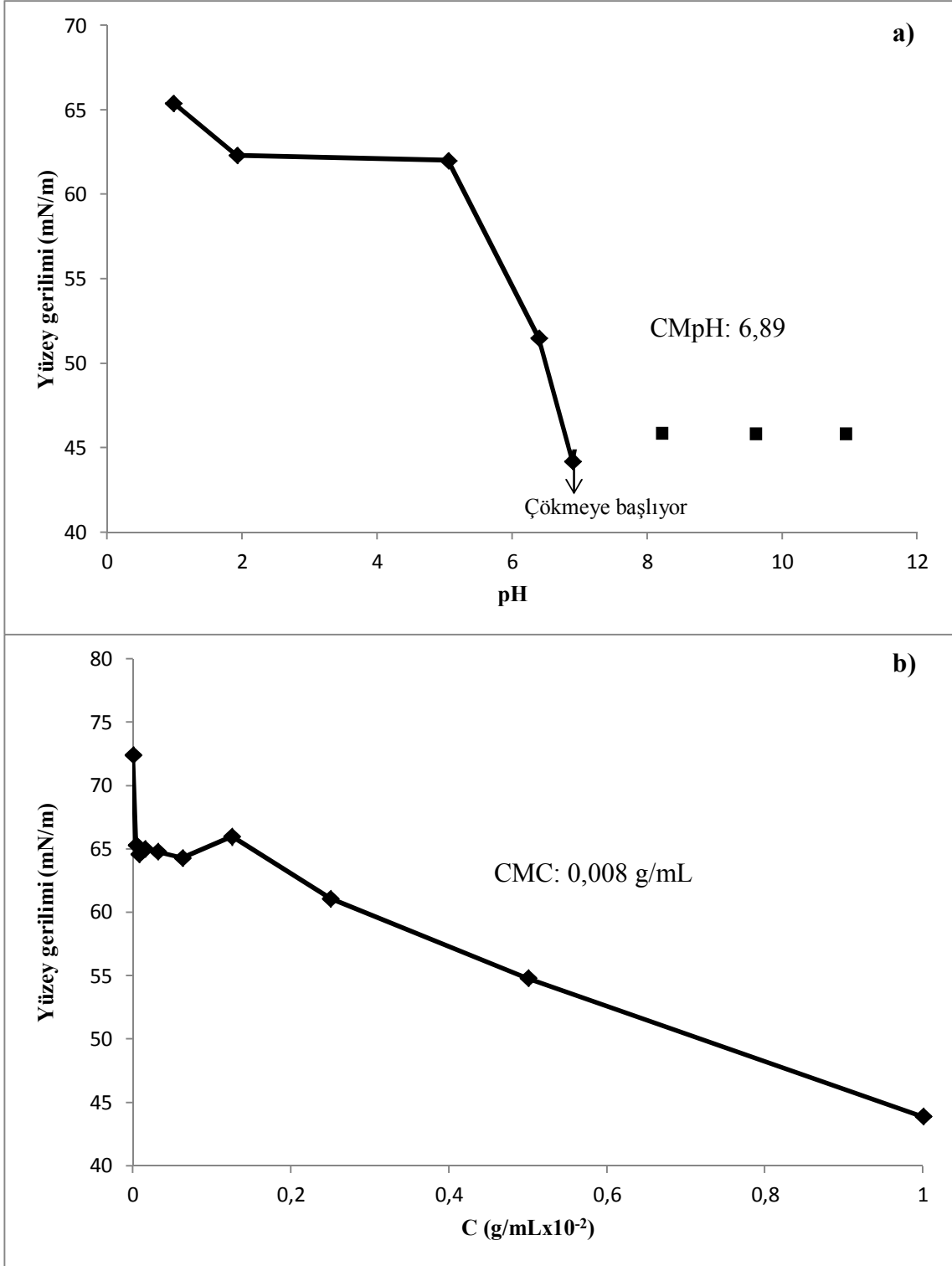
Şekil 4.61. PDMA-*b*-(PEGDMA-*st*-PDPA) dallı kopolimerinin (CT268) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,43 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



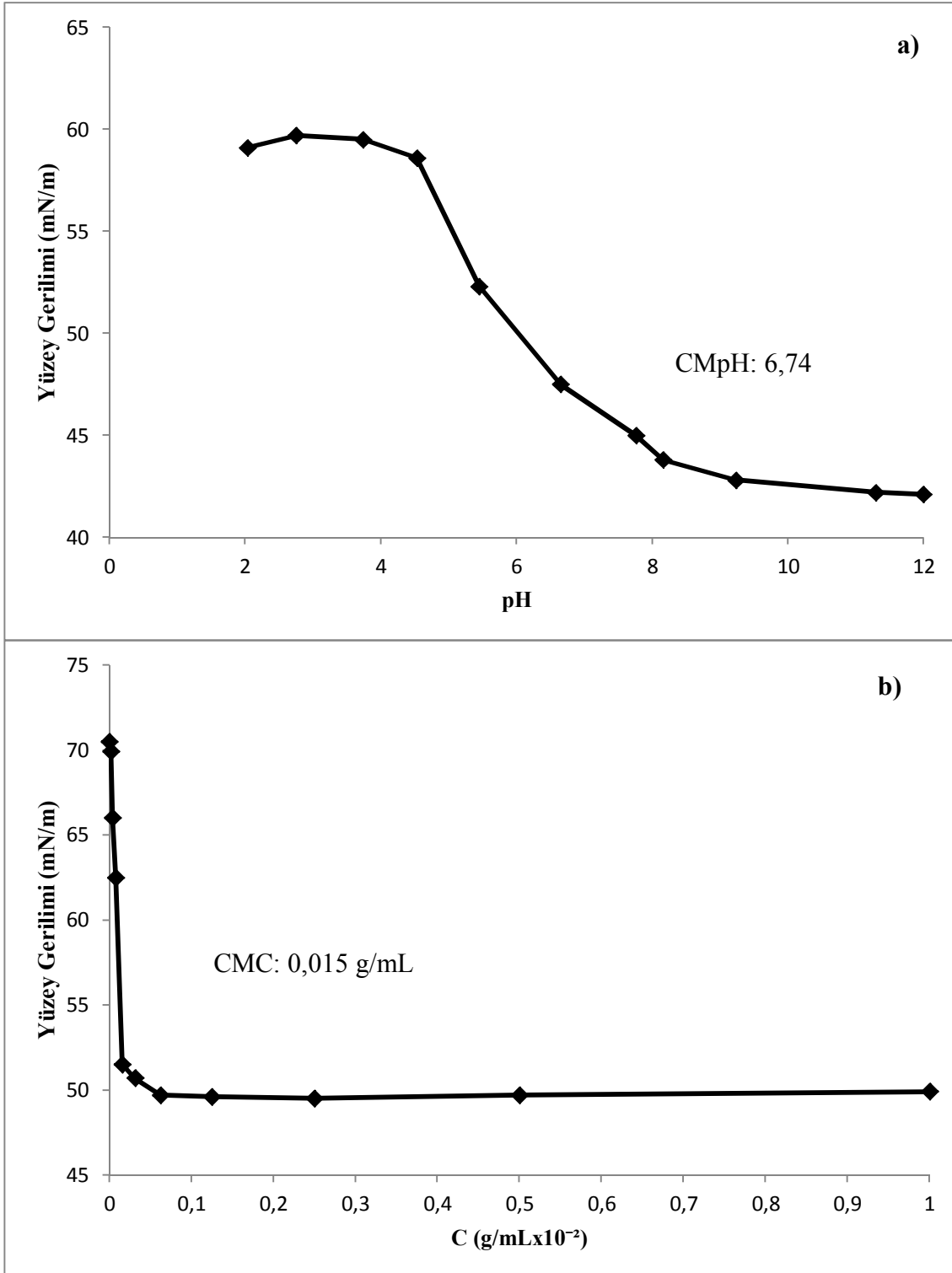
Şekil 4.62. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT269) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 5,18 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



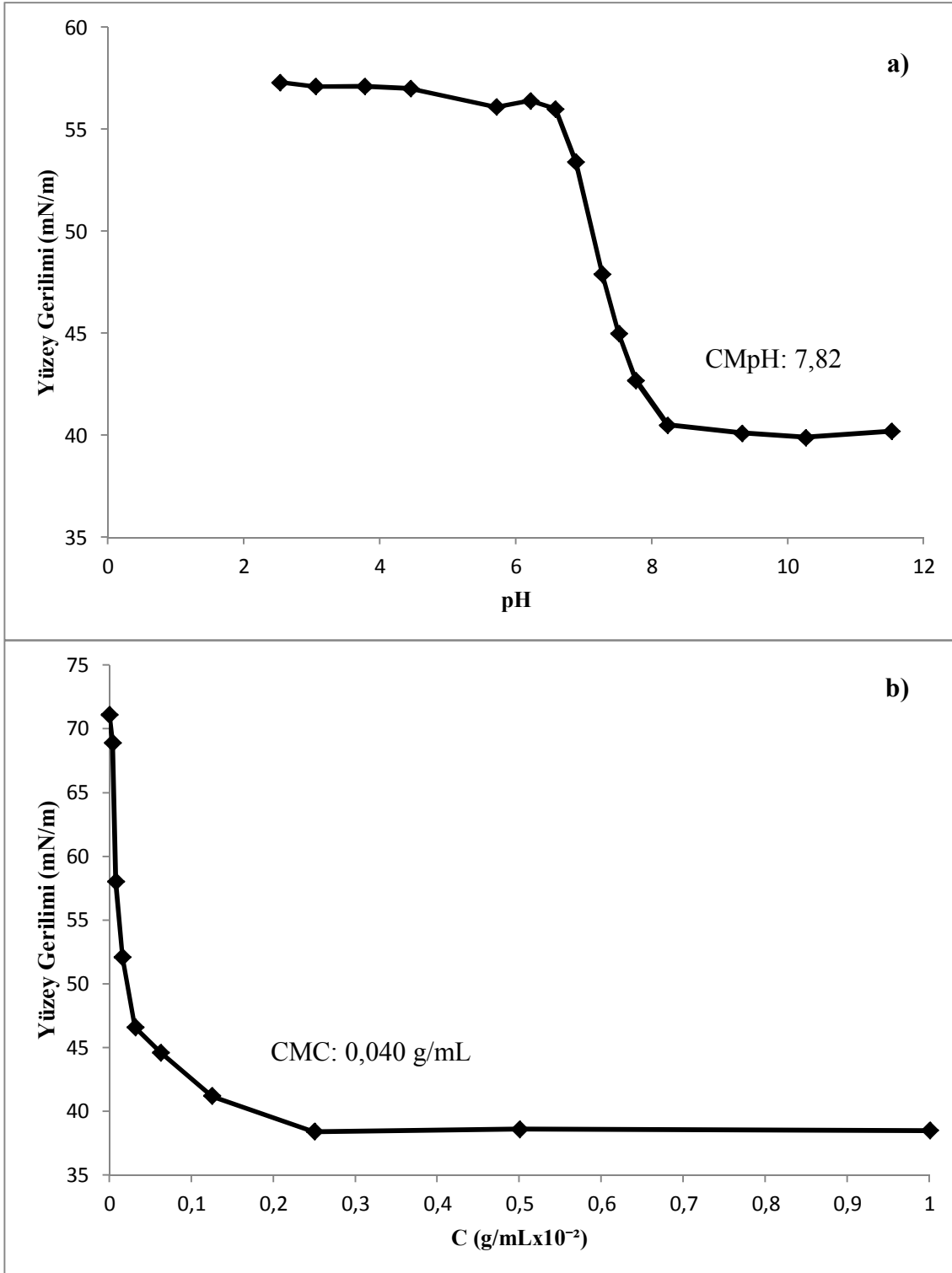
Şekil 4.63. PDEA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT278) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,38 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



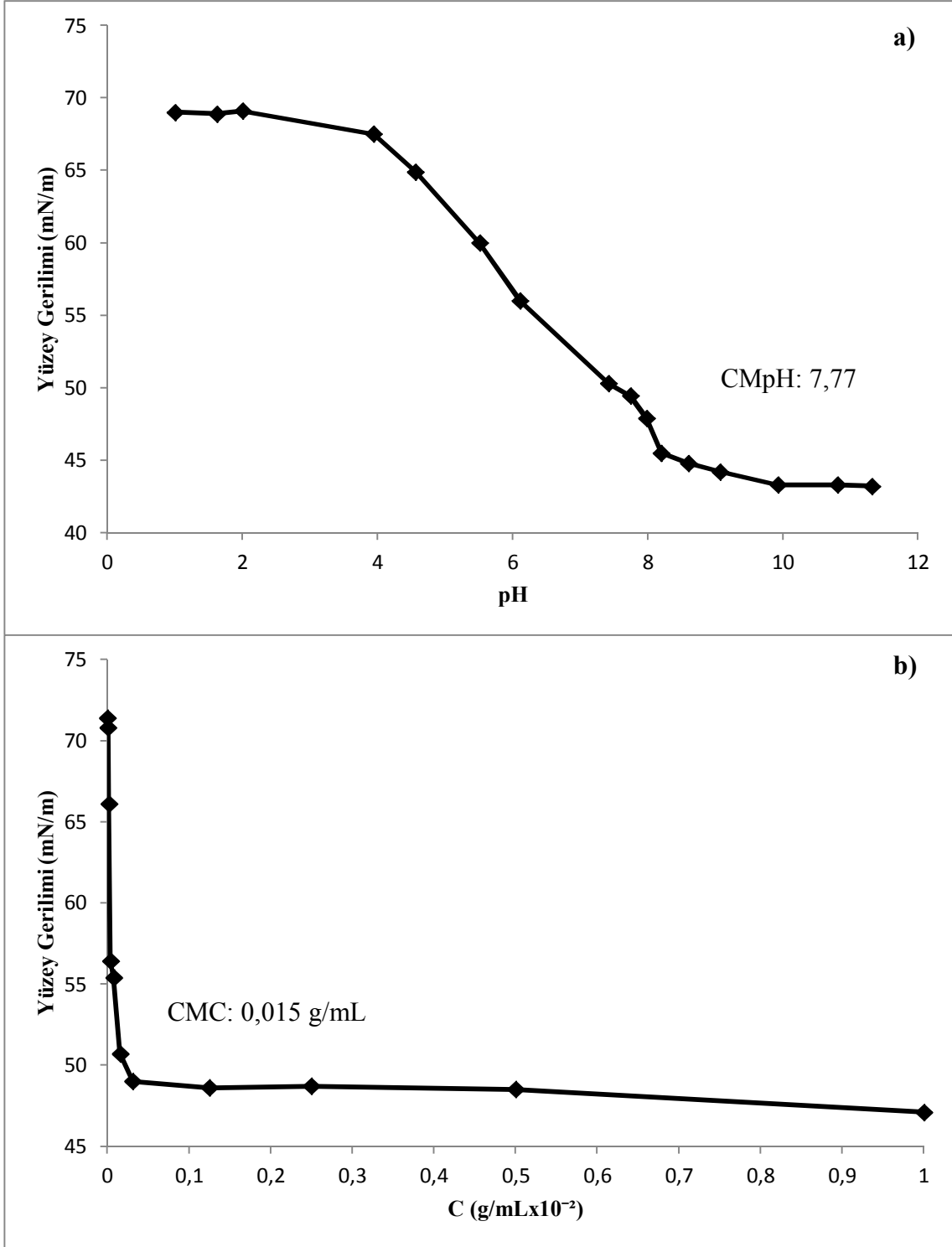
Şekil 4.64. PDPA-*b*-(PEGDMA-*st*-PDEA) dallı kopolimerinin (CT288) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,89 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



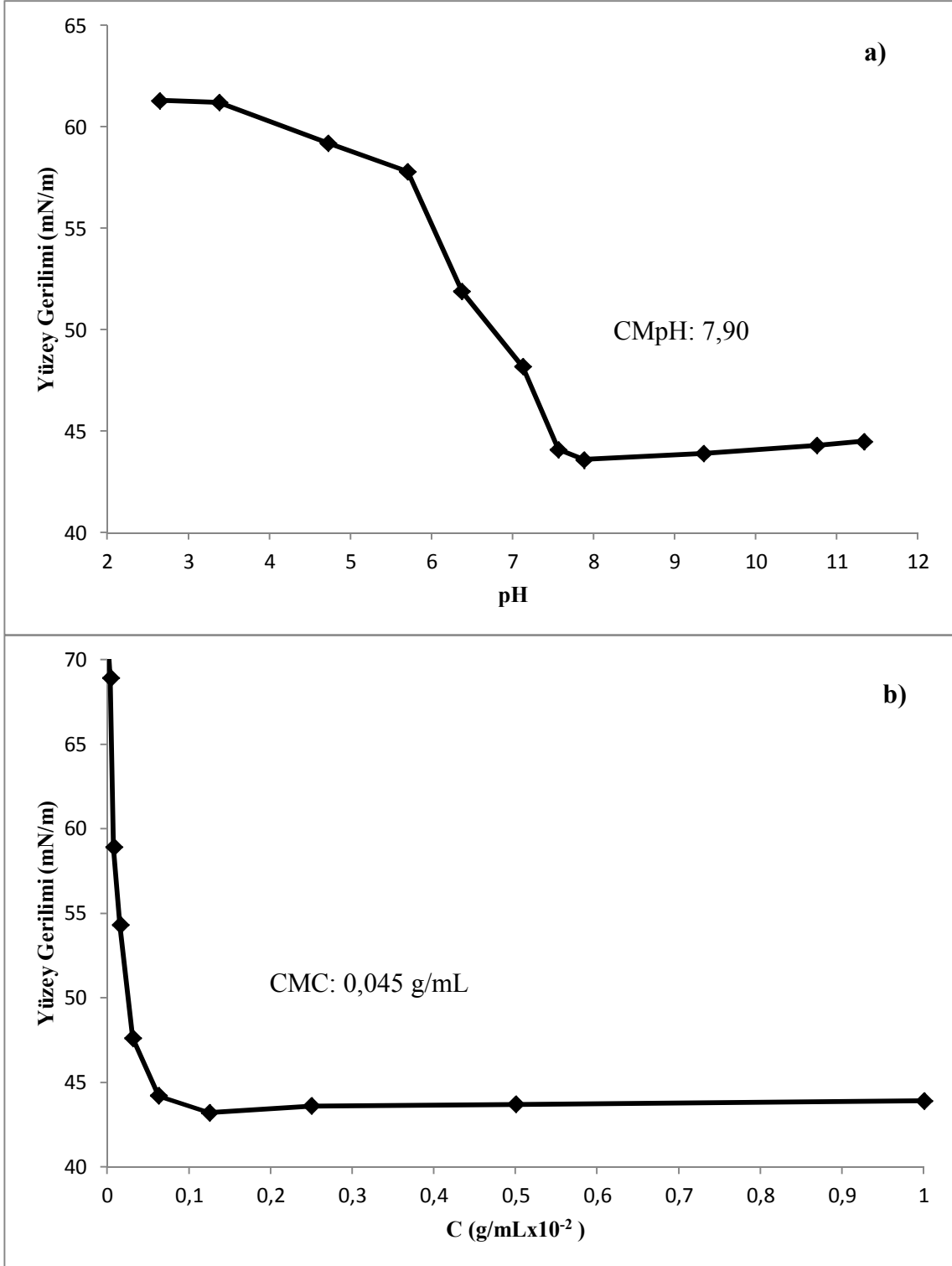
Şekil 4.65. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT317) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH'a bağı yüzey gerilim değişimi, b) ortam pH değeri pH 6,74 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



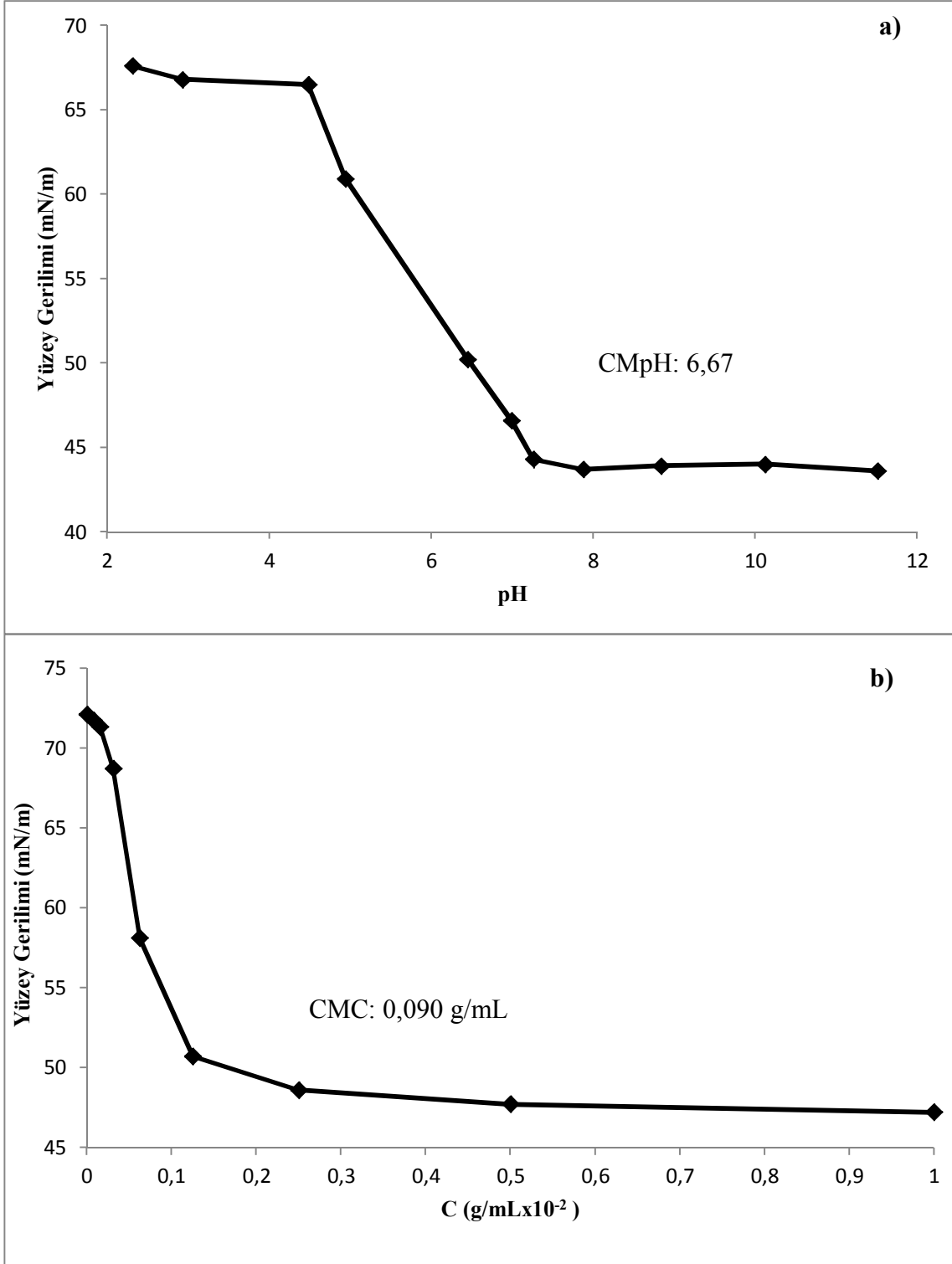
Şekil 4.66. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT319) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH'a bağılı yüzey gerilim değışimi, b) pH 7,82 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değışimi.



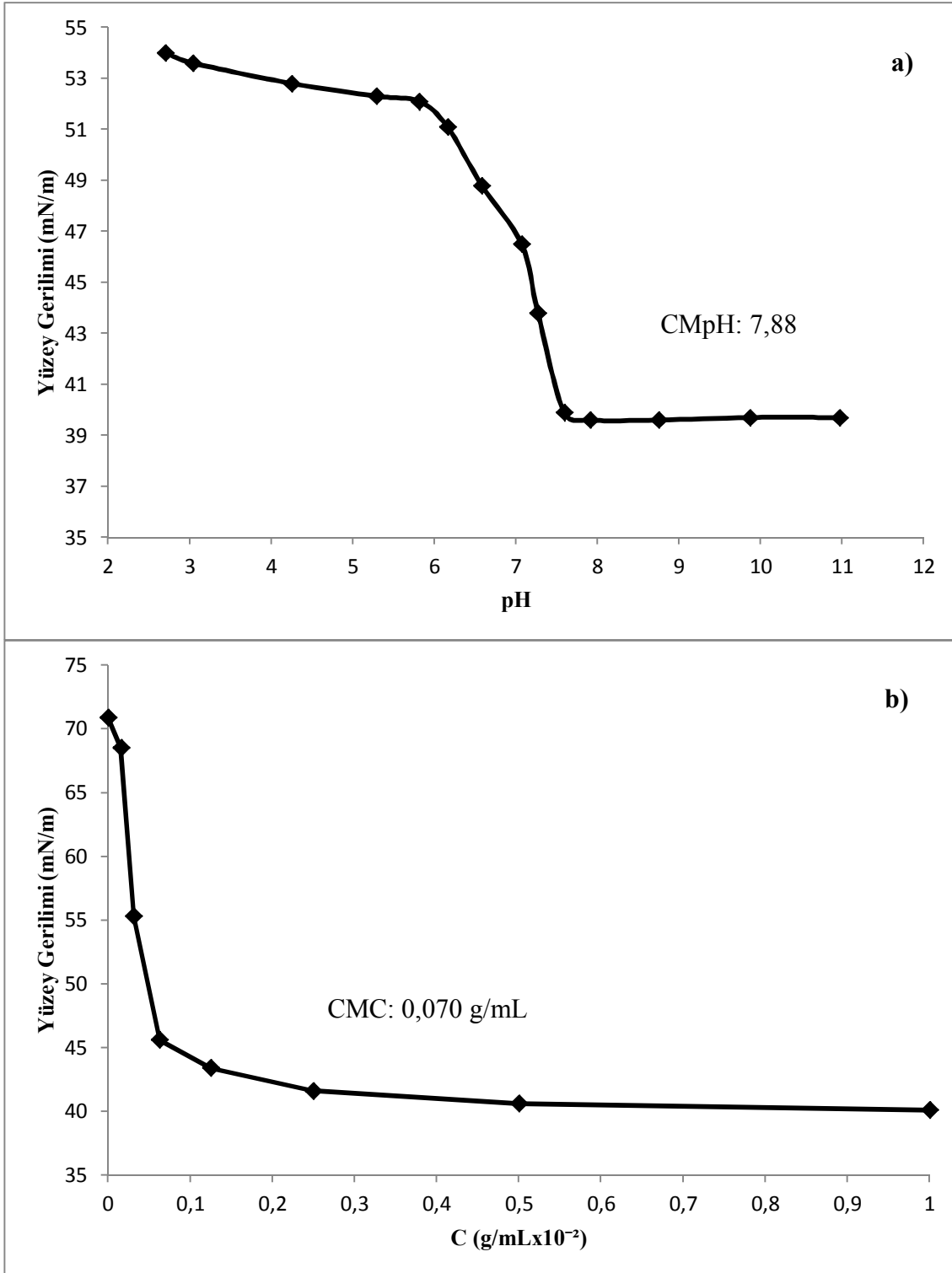
Şekil 4.67. DMA-*star*-PMEMA kopolimerinin (CT320) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltisinin pH ile yüzey gerilimi değışimi, b) pH 7,77 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değışimi.



Şekil 4.68. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT323) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,90 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



Şekil 4.69. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT325) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltilisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 6,67 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.



Şekil 4.70. PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) dallı kopolimerinin (CT328) a) % 0,5 derişimde sulu çözeltisinin pH ile yüzey gerilim değişimi, b) pH 7,88 seçilerek polimer konsantrasyonunun fonksiyonu olarak yüzey gerilimi değişimi.

4.3.2. Star ve dallı polimerler viskozite-yoğunluk çalışmaları

Sentezlenen tüm polimerler için % 0,5 derişimde sulu çözeltileri hazırlanarak viskozite ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler için pH değerleri CMpH civarında ayarlanmıştır. Çizelge 4.14'e bakıldığında sentezlenen polimerler arasında (% 0,5'lik çözelti) yoğunluk değerleri açısından önemli ölçüde fark görünmemekte ve değerler birbirlerine oldukça yakındır. Bu polimer için yoğunluk değerleri 0,88264-1,01208 g/mL arasında değişmektedir.

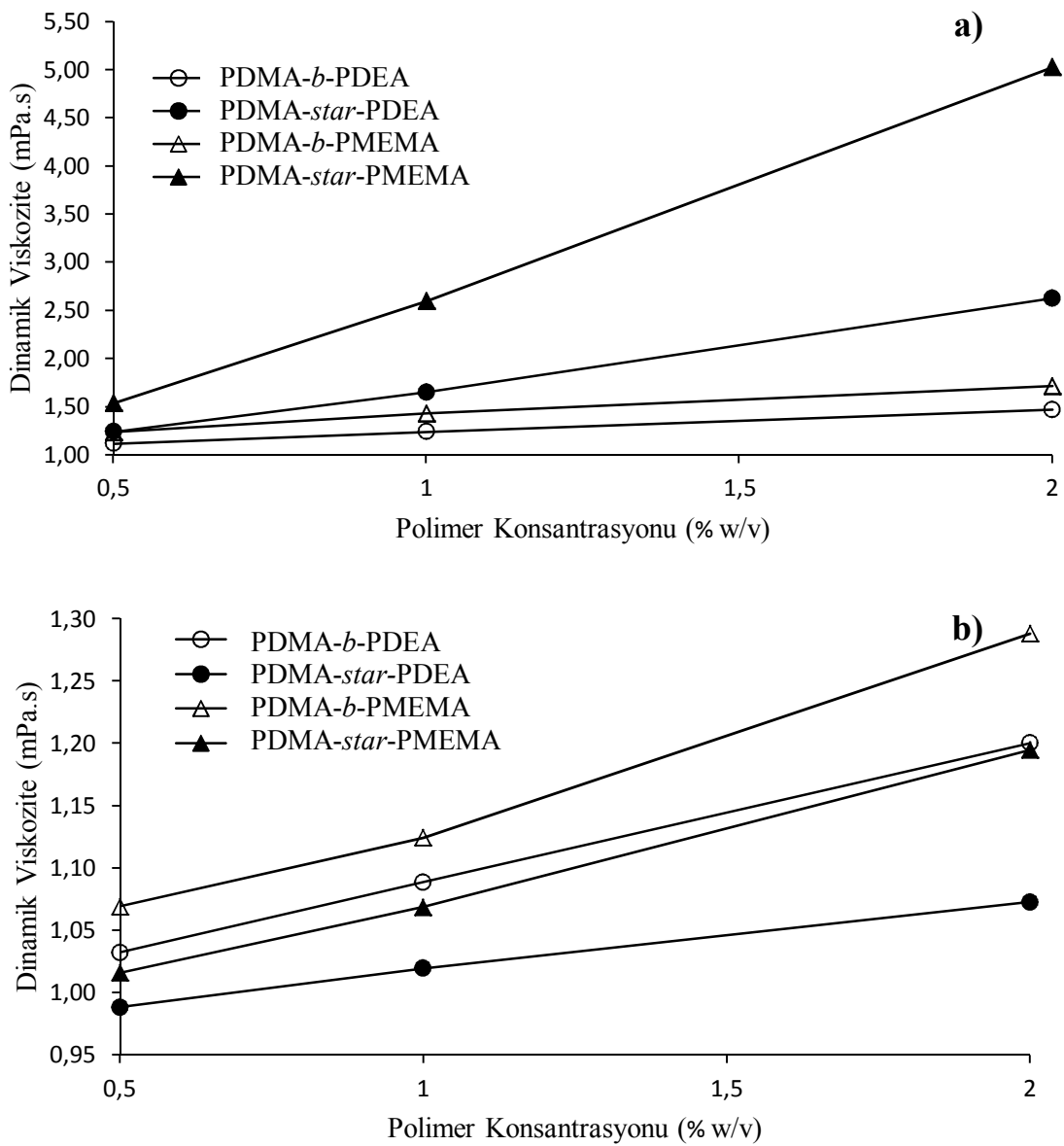
Çizelge 4.14. Sentezlenen star ve dallı polimerlerin M_w (LS dedektör), dinamik viskozite ve yoğunluk değerleri.

Polimer Kodu	Polimerler	M_w (GPC, g/mol)	Dinamik viskozite (mPa.s)	Yoğunluk (g/mL)
CT265	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$1,0 \times 10^6$	0,5325	0,88353
CT266	PDPA- <i>star</i> -PDEA	$5,1 \times 10^5$	0,5215	0,88349
CT268	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DPA)	$3,4 \times 10^5$	0,5456	0,88385
CT269	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$2,9 \times 10^6$	0,5621	0,88264
CT278	PDEA- <i>star</i> -PDPA	$5,4 \times 10^5$	0,5518	0,88322
CT288	PDPA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$3,6 \times 10^5$	0,5339	0,88848
CT317	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$2,4 \times 10^6$	1,2291	1,00483
CT319	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$2,4 \times 10^6$	1,0251	1,00748
CT320	PDMA- <i>star</i> -PMEMA	$1,1 \times 10^6$	1,0541	1,00133
CT323	PDMA- <i>star</i> -PDEA	$7,5 \times 10^6$	1,0172	1,01208
CT325	PDMA- <i>star</i> -PDPA	$3,2 \times 10^6$	1,0269	1,00269
CT328	PDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	$1,6 \times 10^6$	0,9858	1,00050

PDMA-*star*-PDEA (CT319) ve PDMA-*star*-PMEMA (CT320) kopolimerinin % 0,5, 1,0 ve 2,0 derişimlerde çözeltileri hazırlanmış (pH 2,8 ve 8,1'de) ve çözelti derişiminin yoğunluklarına önemli ölçüde katkısı olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda bu değerler bu polimerlerin lineer analogları (PDMA-*b*-PDEA (CT348) ve PDMA-*b*-PMEMA (CT347)) ile karşılaştırılmış ve değerler birbirine oldukça yakın bulunmuştur (Tuncer ve Bütün, 2015).

Bütün blokların zayıf bazik karakterinden ötürü, pH 2,8'de bütün kopolimerin azot atomları tamamen protonlanır. Böylece polimer, moleküler olarak çözünmüştür ve pH 2,8'de genişlemiş sarmallar oluşturur. Bazik durumda ise bütün üçüncül aminler nötral

formdadır ve daha büzülmüş sarmallar oluştururlar. Bu durumda PDEA içeren kopolimerler PDEA bloklarının dehidratasyonundan dolayı miseller oluştururlar. pH 2,8'de viskozitelerini karşılaştırdığımızda, star polimerlerin viskoziteleri lineer analoglarına göre daha yüksektir (Şekil 4.71). Tüm kopolimerler asidik durumda, bazik durumdakine göre daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir (Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b). Bu durumda miselleşme çözelti viskozitesini düşürür. Dallanmış polimerlerin en önemli özelliklerinden biri de çözelti viskozitesini düşürmeleridir. Bu polimerler için çözelti viskoziteleri 0,5215-1,2291 mPa.s arasında değişmektedir.



Şekil 4.71. Dinamik viskozite değerlerinin polimer çözelti konsantrasyonları ile değişimi: a) pH 2,8, b) pH 8,1.

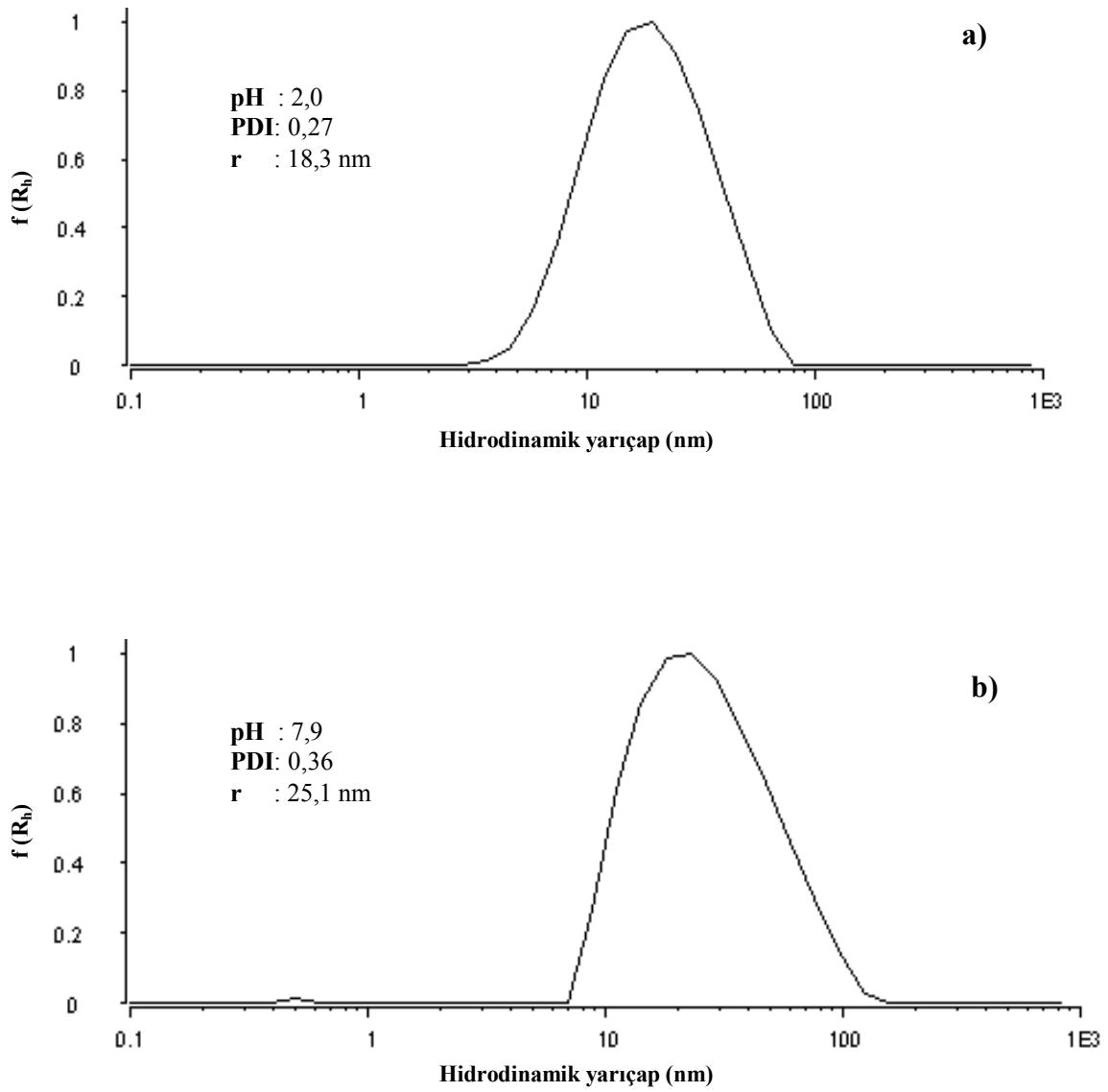
Sterik engeli ve sudaki çözünürlüğü göz önüne alındığında, bütün pH değerlerinde moleküler olarak çözünür doğasından ötürü PMEMA bloğu içeren polimer, diğer polimerlerle karşılaştırıldığında daha fazla viskozite artışına neden olmuştur (Şekil 4.71a ve Şekil 4.71b). Benzer koşullar altında, PMEMA bloğu içeren polimerler (PDMA-*star*-PMEMA ve PDMA-*b*-PMEMA), PDEA bloğu içeren polimerlere (PDMA-*star*-PDEA ve PDMA-*b*-PDEA) göre daha yüksek viskozite değerine sahiptirler. Şekil 4.71b’de sentezlenen tüm polimerler, viskozite ölçümlerinde belirtildiği gibi miselik formdadır (pH 8,1).

Diğer taraftan, star polimerler lineer analogları ile karşılaştırıldığında oldukça yoğun çapraz bağlı çekirdek yapılarından ötürü daha düşük viskozite değerlerine sahiptirler. Dinamik viskozite değerleri pH 8,1’de PDMA-*b*-PDEA diblok kopolimer için 1,20 mPa.s iken, bu değer PDMA-*star*-PDEA kopolimeri için 1,07 olarak belirlenmiştir (% 2,0 derişimde sulu çözeltileri için). Aynı durum PMEMA bloğu içeren polimerler (PDMA-*star*-PMEMA ve PDMA-*b*-PMEMA) içinde geçerlidir. Sonuç olarak, dallanma çözelti viskozitesini düşürmektedir (Şekil 4.71b).

4.3.3. Star ve dallı polimerlerde pH etkisiyle misel oluşumu

Star ve dallı polimerlerin miselleşme davranışlarının incelenmesi DLS ve proton NMR spektroskopisi çalışmaları ile yapılmıştır. Bütün ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve polimerlerin % 0,5’lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Bütün miselleşme çalışmaları aynı yöntem kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak polimer çözeltilerine seyreltik HCl ilave edilerek pH 2,0 civarında moleküler olarak çözümleri sağlanmıştır. DLS ölçümleri yapılmış ve çözünmüş haldeki polimer çözeltilerinin dallanmış doğalarından dolayı yarıçapları lineer polimerler ile karşılaştırıldığında oldukça büyük olduğu görülmüştür. Ayrıca polidispersite indeks değerlerinin (PDI: μ_2/Γ_2) de polimer yapısı kaynaklı olarak büyük olduğu görülmüştür. Örneğin PDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323) için hidrodinamik yarıçap 18,3 nm ve PDI değeri 0,27 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.72a). Asidik star polimer çözeltilisine KOH ilavesi ile çözelti pH’ı, CMCpH değerine uygun olarak 7,9 ayarlanmış ve DLS çalışması yapılmıştır. Bu pH değerinde polimerde bulunan lineer dalları oluşturan PDMA çözünür durumda kabuğu oluştururken, PDEA bloğu hidrofobikleşerek çekirdeği oluşturmuştur. Bu şekilde PDEA

çekirdekli PDMA-*star*-PDEA kopolimer miselleri oluşur. DLS sonucuna bakıldığında (Şekil 4.72b) hidrodinamik yarıçap 25,1 nm ve PDI değeri 0,36 (oldukça geniş boyut dağılımı) olarak belirlenmiştir. Bu sonuç molekül ağırlıkları oldukça büyük olan bu polimerlerin tek bir molekülünün tek başlarına misel oluşturduğunu ya da birkaç tanesinin bir araya gelerek misel oluşturduğunu göstermektedir. O nedenle PDEA çekirdekli star polimer misellerinin yarıçapları beklenenden küçük çıkmıştır. Star ve dallı polimerler için bu kadar büyük PDI değerleri ise bu polimerlerde çözelti fazında simetrik bir düzenlenmenin mümkün olmamasından ötürü beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4.72. % 0,5'lik sulu PDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323) için pH etkisi ile miselleşme davranışının DLS ile incelenmesi: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözülmüş star polimer), b) pH 7,9 (PDEA çekirdekli miseller).

Asidik pH değerlerinde PDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT323) tamamen hidrate olmaktadır. pH 2,0 değerine ayarlanarak (D₂O içerisinde DCI ile ayarlanmış) alınan proton NMR spektrumunda tüm blokların protonlarına ait pikler spektrumda görülmektedir bu da polimerin tamamen çözüldüğü anlamına gelmektedir (Şekil 4.73a). pH 7,9’da alınan proton NMR spektrumunda ise (D₂O içerisinde NaOD ile ayarlanmış) bu polimerde PDMA bloğu hidrate olduğu için dış kısmında, PDEA bloğu dehidrate olduğu için iç kısmında (çekirdekte) olduğu piklerden açıkça görülmektedir (Şekil 4.73b). Çünkü PDMA bloğuna ait pikler spektrumunda aynı şekilde korunmakta ancak PDEA bloğunun protonlarına ait olan piklerin spektrumunda olmadığı (E, F ve G pikleri) görülmektedir. Bu sonuçta bu polimerin PDEA çekirdekli misel olduğunu kanıtlamaktadır.

Yapılarında PDMA ve PDEA bulduran dallanmış kopolimerler (CT319, CT323 ve CT328) için DLS ile alınmış yarıçap ve PDI değerleri Çizelge 4.15’de verilmiştir. pH 2,0 değerinde çözünen durumda olan, bu polimerlerin miselleşme pH değerleri hemen hemen aynıdır. Miselleşme pH değerlerinde molekül ağırlığı en küçük olan polimer (CT328) en küçük misel yarıçap değerine sahipken, molekül ağırlığı en büyük (CT323) olan ise en büyük misel yarıçap değerine sahiptir. Bu polimerler için misel yarıçapları molekül ağırlıkları ile doğru orantılı olacak bir eğilim izlemiştir.

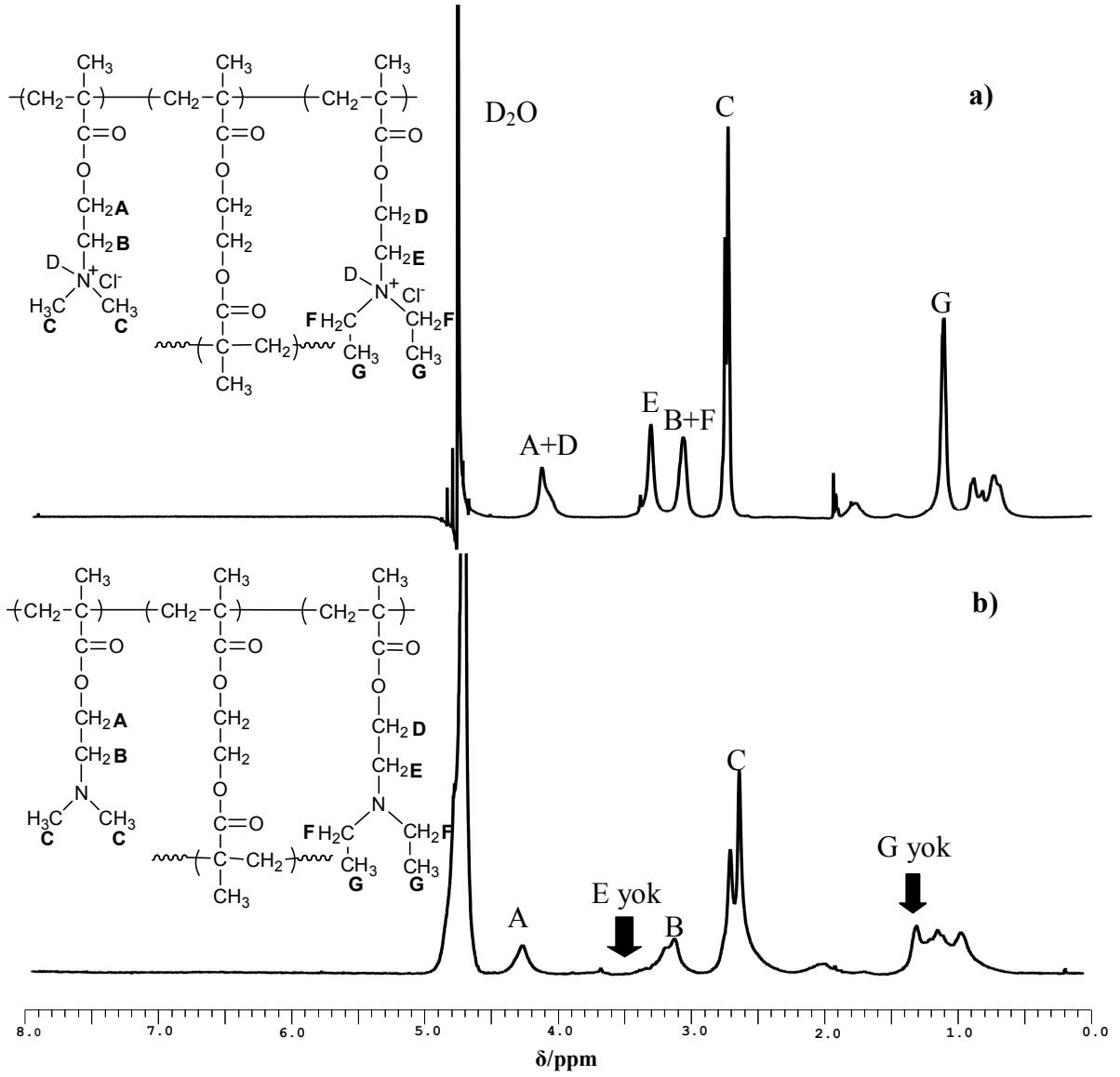
pH etkisiyle misel oluşturan diğer polimerler ise PDMA ve PDPA blokları içeren dallanmış kopolimerlerdir (CT268, CT317 ve CT325). Bu polimer için de miselleşme çalışmaları PDMA ve PDEA bloklarını içeren dallanmış kopolimerler de olduğu gibi yapılmıştır. pH 2,0 ve kritik miselleşme pH değerlerinde DLS ölçümleri yapılmıştır (Çizelge 4.16). Şekil 4.74’da PDMA-*star*-PDPA kopolimer (CT325) çözeltisinin pH 2,0 ve 6,67’de alınan DLS ölçümleri verilmiştir. pH 2,0 değerinde moleküler olarak çözünen polimerin yarıçapı 7,81 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.70a). Çözelti pH’ı KOH ilavesi ile 6,7’ye ayarlandığında PDMA bloğu çözünen durumda kalırken PDPA bloğu dehidrate olarak çekirdeği oluşturmuştur ve PDPA çekirdekli misel yarıçapı 26,2 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4.74a).

Çizelge 4.15. PDMA ve PDEA içeren star ve dallı kopolimer çözeltilerinin (% 0,5 w/v) M_w (LS dedektör), pH, yarıçap ve polidispersite indeks değerleri (PDI: μ_2/Γ^2).

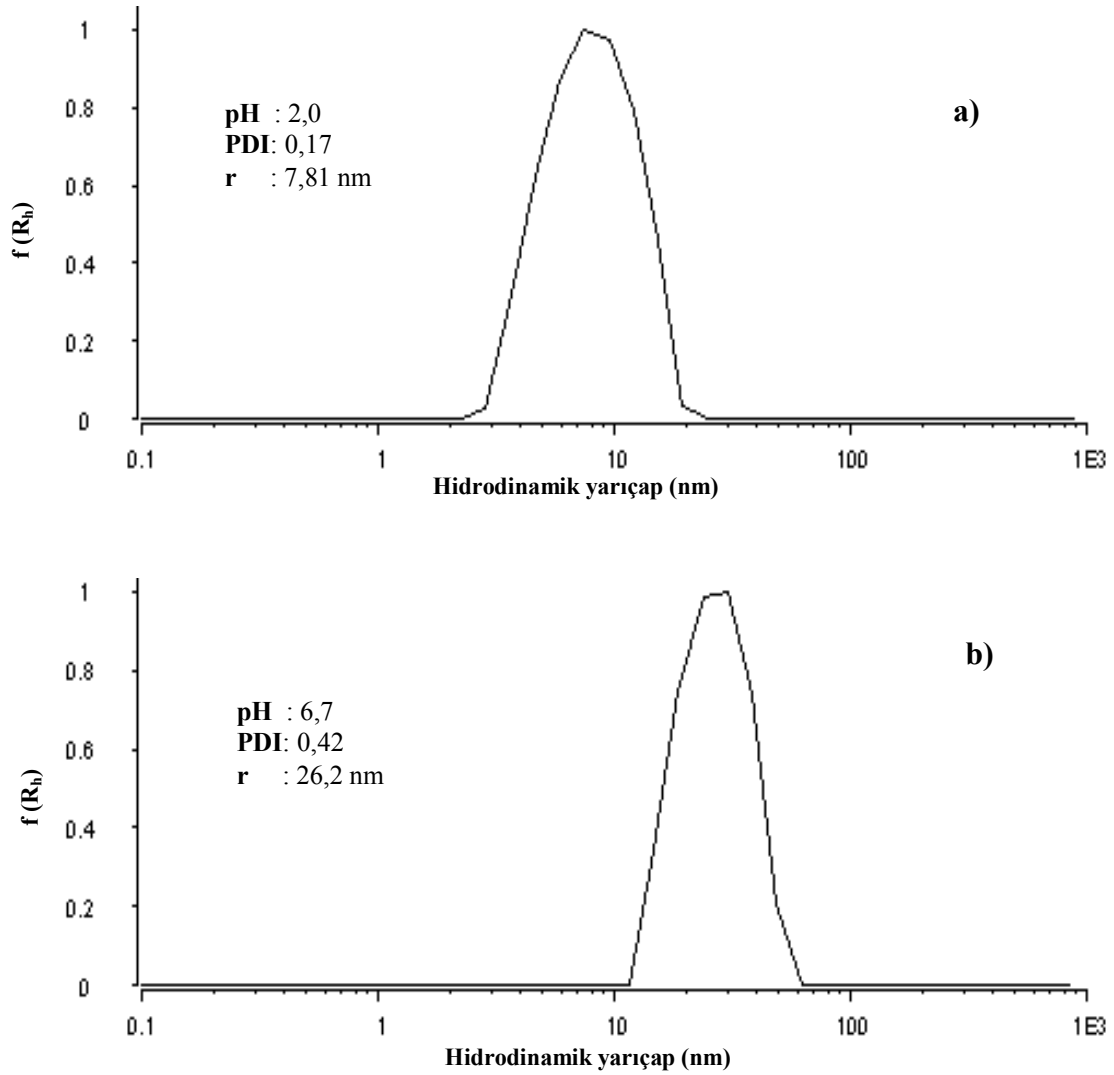
Polimer Kodu	M_w (GPC-LS, g/mol)	pH	Yarıçap (nm)	PDI (μ_2/Γ^2)	Çözünürlük
CT319	$2,4 \times 10^6$	2,0	4,32	0,32	Moleküler çözünme
		7,8	8,80	0,24	PDEA çekirdekli miseller
CT323	$7,5 \times 10^6$	2,0	18,3	0,27	Moleküler çözünme
		7,9	24,1	0,26	PDEA çekirdekli miseller
CT328	$1,6 \times 10^6$	2,0	7,19	0,25	Moleküler çözünme
		7,9	8,39	0,43	PDEA çekirdekli miseller

Çizelge 4.16. PDMA ve PDPA içeren star ve dallı kopolimer çözeltilerinin (% 0,5 w/v) M_w (LS dedektör), pH, yarıçap ve polidispersite indeks değerleri (PDI: μ_2/Γ^2).

Polimer Kodu	M_w (GPC-LS, g/mol)	pH	Yarıçap (nm)	PDI (μ_2/Γ^2)	Çözünürlük
CT268	$3,4 \times 10^5$	2,0	11,6	0,27	Moleküler çözünme
		7,4	21,6	0,46	PDPA çekirdekli miseller
CT317	$2,4 \times 10^6$	2,0	21,9	0,43	Moleküler çözünme
		6,7	38,1	0,43	PDPA çekirdekli miseller
CT325	$3,2 \times 10^6$	2,0	7,81	0,17	Moleküler çözünme
		6,7	26,2	0,42	PDPA çekirdekli miseller

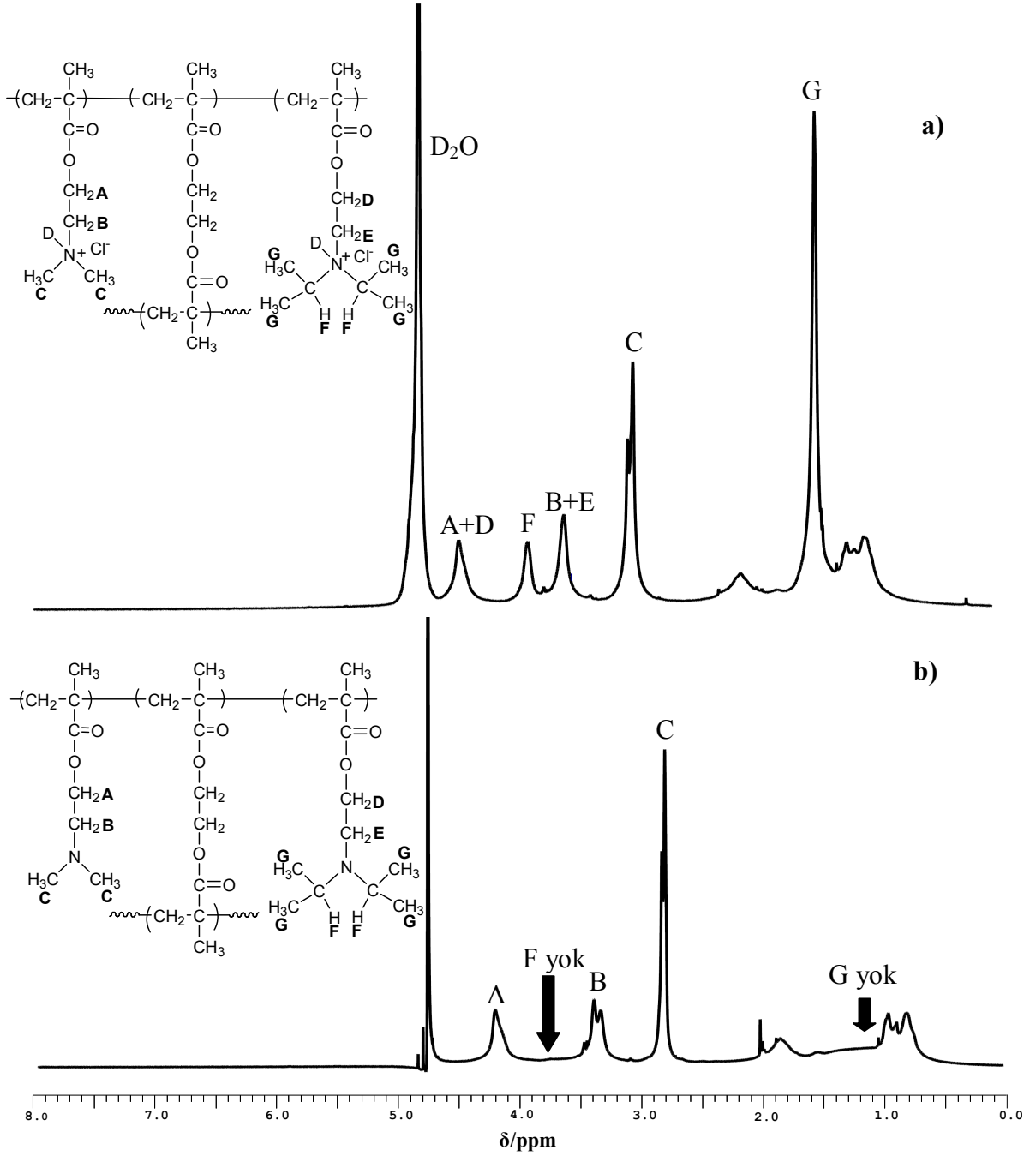


Şekil 4.73. PDMA-*star*-PDEA kopolimerinin (CT323) D₂O içerisinde alınan proton NMR spektrumları: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözülmüş star polimer, pH DCl ile ayarlanmıştır), b) pH 7,9 (PDEA çekirdekli miseller, pH NaOD ile ayarlanmıştır).



Şekil 4.74. % 0,5'lik sulu PDMA-*star*-PDPA kopolimer (CT325) için pH etkisi ile miselleşme davranışının DLS ile incelenmesi: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözülmüş star polimer), b) pH 6,7 (PDPA çekirdekli miseller).

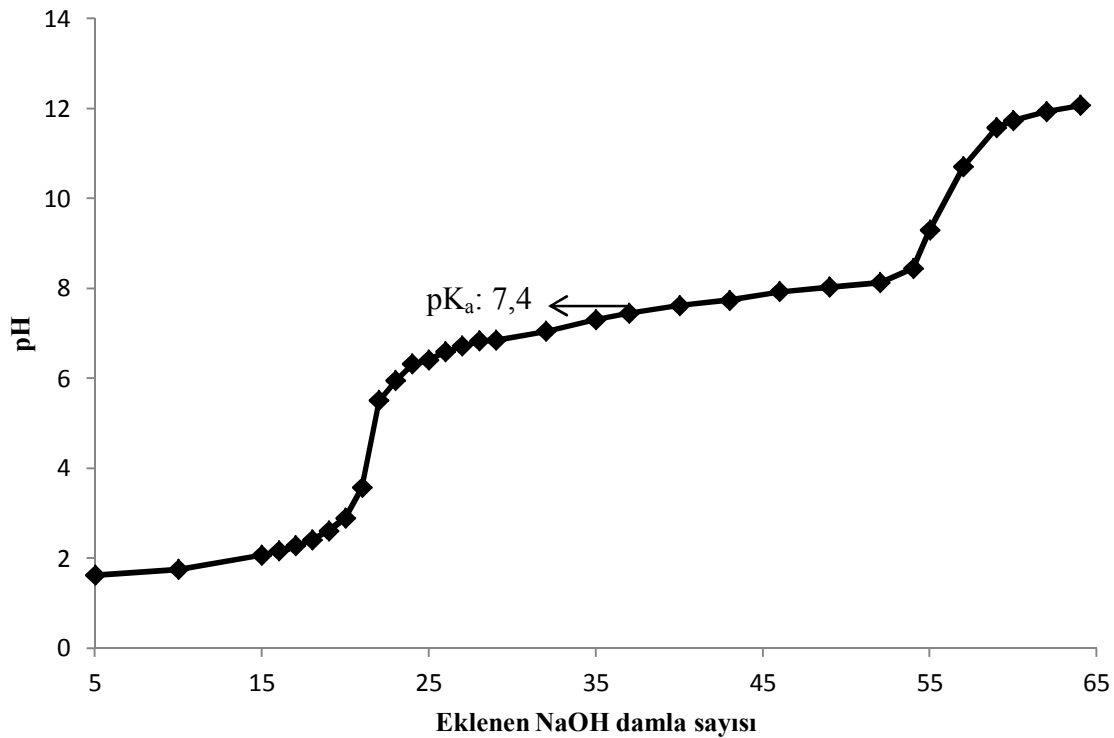
PDMA-*star*-PDPA kopolimer (CT325) için proton NMR spektrumuna bakıldığında, pH 2,0'de polimeri oluşturan tüm bloklara ait proton pikleri yerlerinde bulunmaktadır (Şekil 4.75a). Ancak pH 6,7 değerinde alınan proton NMR spektrumunda PDPA bloğuna ait F ve G piklerin olmadığı görülmektedir. Buradan varılacak sonuç ise bu pH değerinde PDPA bloğunun dehidrate olarak çekirdekte yer aldığı ve PDPA çekirdekli miselleri oluşturduğudur (Şekil 4.75b).



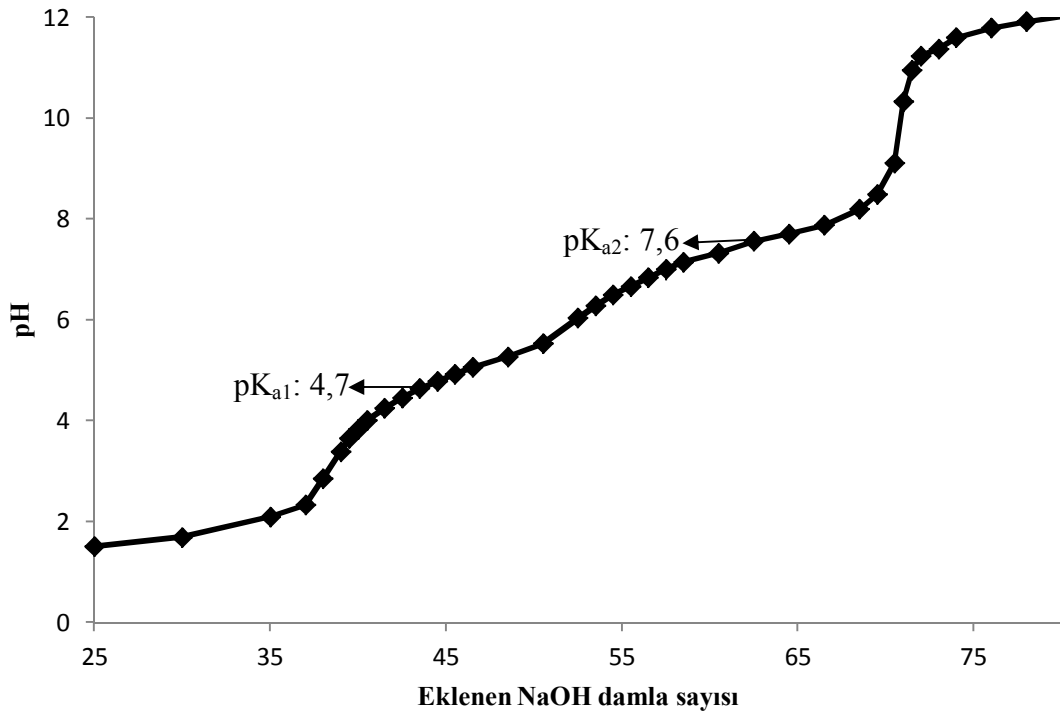
Şekil 4.75. PDMA-*star*-PDPA kopolimerinin (CT325) D₂O içerisinde alınan proton NMR spektrumları: a) pH 2,0 (moleküler olarak çözülmüş star polimer, pH DCl ile ayarlanmıştır), b) pH 6,7 (PDPA çekirdekli miseller, pH NaOD ile ayarlanmıştır).

4.3.4. Potansiyometrik yöntemle kopolimerlerin pK_a değerlerinin belirlenmesi

PDMA-*star*-PDEA (CT319) ve PDMA-*star*-PMEMA (CT320) kopolimerlerin % 1'lik çözeltileri hazırlanmıştır ve bu polimer çözeltileri 0,25 M NaOH çözeltisi ile pH 2 den 12 değerine ulaşana kadar titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Polimer çözeltilerinin pH değeri 2 yapıldığında polimerler üzerindeki tüm azot grupları protonlanacaktır. Bu yüzden elde edilen pK_a değerleri polimerlerin konjüge asitlerine ait pK_a değerleri olacaktır. İlgili titrasyon eğrileri Şekil 4.76 ve Şekil 4.77'de verilmiştir. PDMA-*star*-PDEA ve PDMA-*star*-PMEMA kopolimerlerin ortalama pK_a değerleri sırasıyla 7,4 ve 6,5 olarak belirlenmiştir. PDMA-*star*-PMEMA kopolimeri için titrasyon eğrisinden hem PDMA hem de PMEMA bloğunun pK_a değerlerini sırasıyla 7,6 ve 4,7 olarak hesaplamak da mümkündür (Şekil 4.77). Ancak PDMA-*star*-PDEA kopolimerinde pK_a değerleri birbirlerini oldukça yakın oldukları için belirlemek oldukça zordur (Bütün vd., 2001). Sonuçta PDMA, PDEA ve PMEMA bloklarının her birinin pK_a değerleri dallanmadan çok fazla etkilenmez.



Şekil 4.76. PDMA-*star*-PDEA (CT319) kopolimerinin titrasyon eğrisi (% 1,0).



Şekil 4.77. PDMA-*star*-PMEMA (CT320) kopolimerinin titrasyon eğrisi (% 1,0).

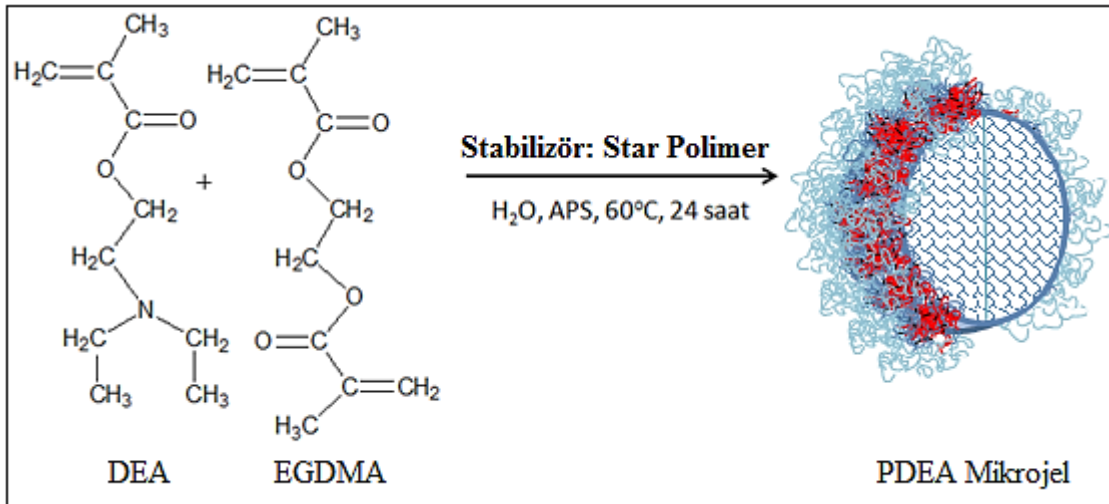
4.4. Dalı Polimerlerin Potansiyel Uygulama Alanları

4.4.1. Stabilizör olarak star polimerlerin kullanıldığı emülsiyon polimerizasyonu ile PDEA mikrojelinin sentezi

Mikrojeller çapraz bağlı polimer zincirlerinden oluşan kolloidal partiküllerdir. Mikrojel partikülleri dış ortam şartlarına bağlı olarak şişer veya büzülürler (Saunders ve Vincent, 1999; Pelton, 2000). Bu şartlar; pH (Teal vd., 2000; Hendrickson vd., 2010), sıcaklık (Teal vd., 2000; Hendrickson vd., 2010; Romeo vd., 2010; Murray ve Snowden, 1995) iyonik kuvvet (Hendrickson vd., 2010; Romeo vd., 2010; Murray ve Snowden, 1995), çözücü kalitesi (Hendrickson vd., 2010; Romeo vd., 2010) olabilmektedir. Bu materyaller ilaç ve gen taşınımı (Eichenbaum vd., 1999; Nayak vd., 2004; Lopez vd., 2005; Das vd., 2006), biyoteknoloji (Murthy vd., 2003; Cao vd., 2004; Saunders vd., 2009), manyetik (Pich vd., 2004), membranlar (Ulbricht, 2004), sensör teknoloji (Hendrickson ve Lyon, 2009), kataliz (Li vd., 2008; Zhang ve Zhang, 2008), mikroreaktör

ve hibrit reaktör (Karg ve Hellweg, 2009) gibi birçok uygulama alanına sahip olması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu (Armes vd., 2007; Vamvakaki vd., 2007), dispersiyon polimerizasyonu, anyonik kopolimerizasyon (Neyret ve Vincent, 1997), sürfaktantsız emülsiyon polimerizasyonu (Loxley ve Vincent, 1997; Freitag vd., 2007) gibi metotlarla mikrojel partiküller hazırlanabilmektedir.

Bu çalışmada çözünür star/dallı kopolimerlerin stabilizör olarak kullanımı çalışılarak, emülsiyon polimerizasyonu ile stabilizör olarak kuaternize olmuş star kopolimerler kullanılarak PDEA mikrojelleri sentezlenmiştir. PDEA mikrojel sentez şeması Şekil 4.78'de verilmiştir. 100 mL'lik dibi yuvarlak ve tek boyunlu bir balona manyetik karıştırıcı bar (balık), çözücü (H_2O , 15 mL) ve stabilizör olarak star kopolimer (0,25 g) konarak balonun ağzı septumla kapatılmıştır. Reaksiyon balonuna kuru azot gönderilip, iğne yardımıyla azot çıkışı yapılmış ve bu şekilde balon oksijenden arındırılmıştır. Aynı bir yerde degaz yapılmış monomer (DEA, 2,0 mL) ve çapraz bağlayıcı (EGDMA, 10 μ L) balona kanula yardımıyla ilave edilmiş ve sistem bu haliyle yağ banyosuna daldırılarak, banyonun sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmıştır. Yağ banyosunun sıcaklığının yükselmesi sırasında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırma işlemine 15 dakika süre ile devam edilmiştir. Bu karıştırma ile sulu ortamda çözünmeyen DEA monomerinin misellerin içine girmesi ve iyi bir emülsiyon oluşturması sağlanmıştır. Sıcaklık istenilen düzeye geldiğinde daha önceden degaz yapılmış ve bir miktar suda (3 mL) çözülmüş olan başlatıcı amonyum persülfat (APS, 50 mg) azot atmosferi altında kanula ile reaksiyon balonuna aktararak polimerizasyon başlatılmıştır. Polimerizasyon işlemine 24 saat boyunca 60 °C sabit sıcaklıkta devam ettirilmiştir. Sentezlenen mikrojeller diyaliz membran (MWCO, 12000 Da) ile 3 gün boyunca diyaliz edilmiş ve reaksiyona girmemiş monomer, fazla stabilizör veya başlatıcı uzaklaştırılmıştır. Çizelge 4.17'de PDEA mikrojel sentezlerinde kullanılan kuaternize olmuş star kopolimer stabilizörleri hakkında bilgiler verilmiştir.

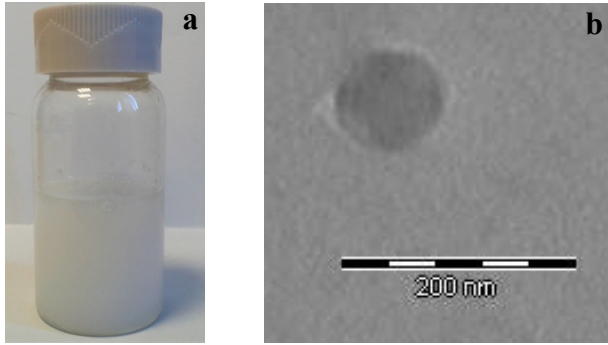


Şekil 4.78. PDEA mikrojel sentezinin şematik gösterimi.

Çizelge 4.17. PDEA mikrojel sentezlerinde kullanılan kuaternize olmuş star kopolimer stabilizörler (stabilizör: 0,25 g, DEA: 2,0 mL, EGDMA: 10 µL, APS: 50 mg)

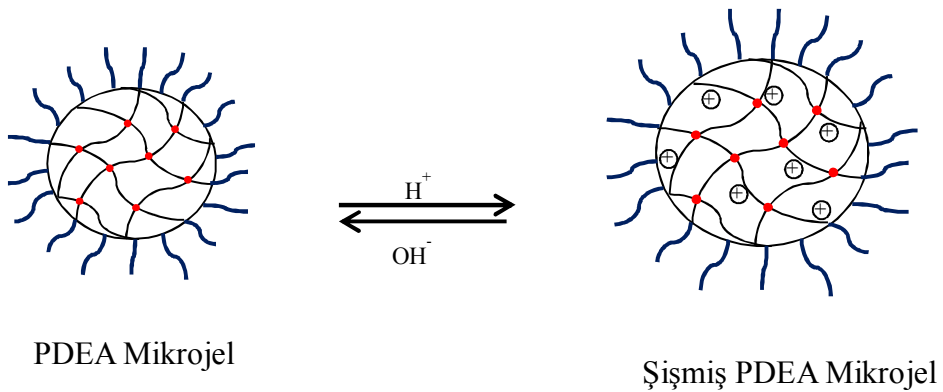
Mikrojel kodu	Stabilizör kodu	Stabilizör türü
CT355	CT319Bz	PBzDMA- <i>star</i> -PDEA
CT356	CT319Me	PMeDMA- <i>star</i> -PDEA
CT358	CT323Me	PMeDMA- <i>star</i> -PDEA
CT359	CT323Bz	PBzDMA- <i>star</i> -PDEA

Tez kapsamında sentezlenen PDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT319) türevlendirilerek PDMA bloğu kuaternize edilmiş (BzCl ile) ve PBzDMA-*star*-PDEA kopolimeri (CT319Bz) elde edilmiştir. Bu polimer PDEA mikrojelinin sentezinde (CT355) stabilizör olarak kullanılmıştır. Sentezlenen PDEA mikrojelinin şişedeki dijital görüntüsü ve TEM görüntüsü Şekil 4.79'da verilmiştir. TEM görüntüsünde çap 80 nm civarında görülmektedir ve DLS ölçümlerine uyum sağlamaktadır.

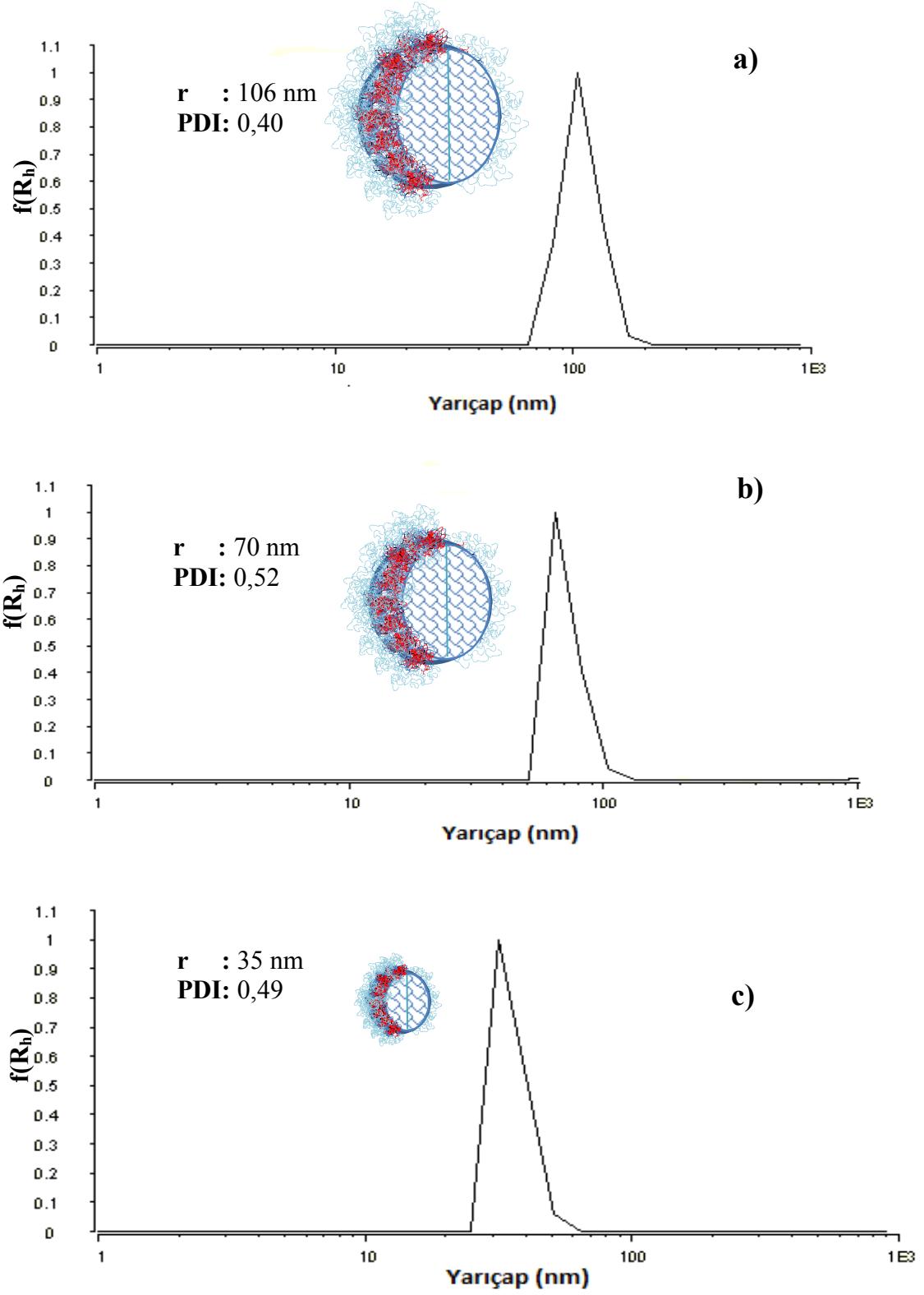


Şekil 4.79. PDEA mikrojelinin (CT355); a) dispersiyon dijital görüntüsü ve b) TEM görüntüsü.

Sentezlenen bu mikrojeller, çözeltinin pH değişimlerine karşı duyarlıdır. Yani PDEA mikrojelleri değişen pH değerlerinde şişme büzülme davranışı sergilemiştir. Çözelti ortamına asit ilave edildiğinde çözelti pH değerinin düşmesiyle PDEA üzerindeki azot atomu protonlanacak ve mikrojel şişecektir. Çözelti pH değeri arttırıldığında ise protonlanan azot atomu deproton olacak ve mikrojel büzülecek yani çapı küçülecektir (Şekil 4.80). Mikrojelin yarı çapı nötr pH değerinde 70 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.81b). Çözelti asidik pH değerlerine geldiğinde mikrojel şişerek yarıçap 106 nm değerine kadar artmıştır (Şekil 4.81a). Çözeltiye baz ilave edilerek çözelti pH değeri arttırıldığında (pH 10) ise mikrojel büzülerek 35 nm yarı çap değerine ulaşmıştır (Şekil 4.81c).

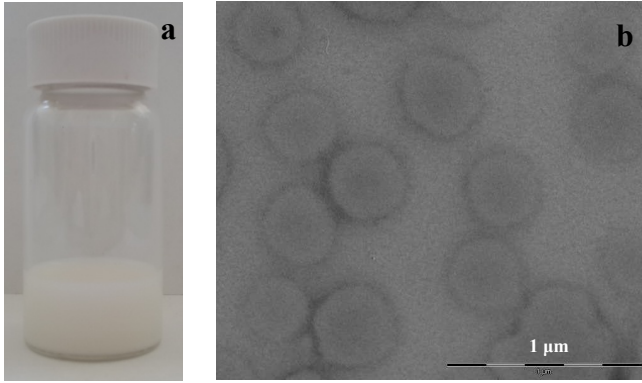


Şekil 4.80. Çözelti pH değişimi ile PDEA mikrojelinin şişme büzülme davranışının şematik gösterimi.



Şekil 4.81. PDEA mikrojelinin (CT355) DLS sonuçları; a) asidik, b) nötr ve c) bazik pH değerlerinde.

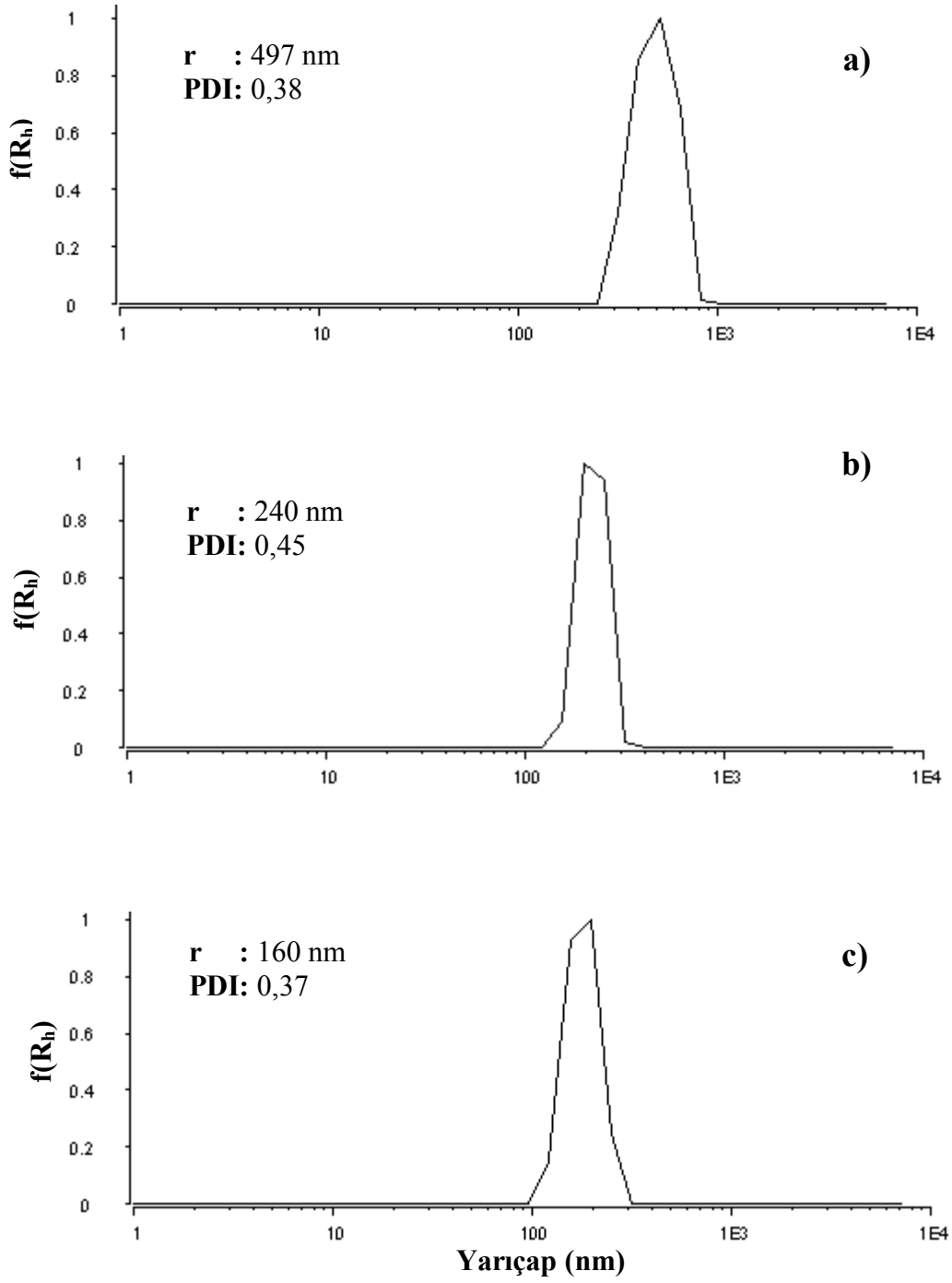
PDEA mikrojel sentezinde kullanılan diğeri bir stabilizör ise PDMA-*star*-PDEA (CT323) blok kopolimerinin kuaternize edilmesinden (BzCl ile) elde edilen PQDMA-*star*-PDEA (CT323Bz) kopolimeridir. Sentezlenen bu mikrojel (CT359) için şişedeki dijital görüntüsü ve TEM görüntüsü Şekil 4.82’de verilmiştir. TEM görüntüsüne bakıldığında neredeyse monodispers yapıya sahip mikrojeller görülmektedir ve çapları yaklaşık 400 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.82. PDEA mikrojelinin (CT359); a) şişedeki dispersiyon dijital görüntüsü ve b) TEM görüntüsü.

Şekil 4.83’de CT359 mikrojeline ait DLS sonuçları verilmektedir. Asidik, nötr ve bazik olmak üzere üç ayrı pH değerinde DLS ölçümleri yapılmıştır. Asidik durumda PDEA üzerinde bulunan azot grubunun protonlanması nedeniyle mikrojel en şişmiş halde bulunmaktadır. Baz ilave edildikçe tekrar deprotonlanması nedeniyle mikrojel yarıçapı 497 nm’den 160 nm’ye kadar düşmektedir. Nötr pH değerinde ise mikrojel çapı 240 nm civarındadır. Bu sonuç TEM görüntüsünü desteklemiştir.

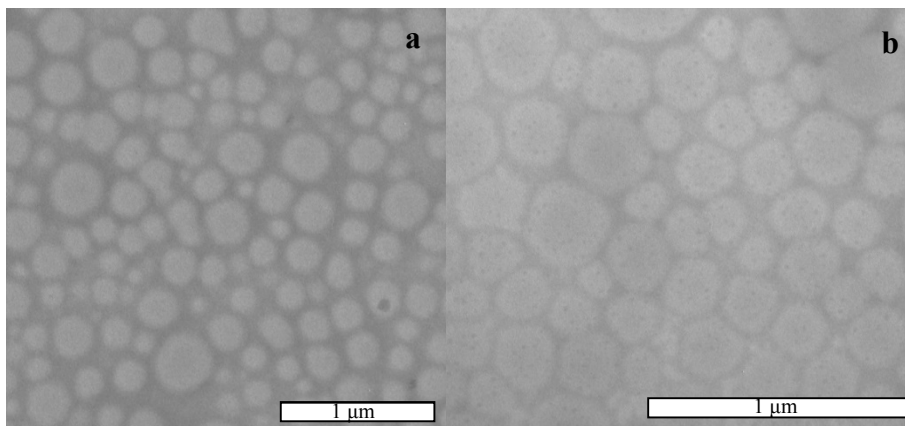
Sentezlenen dört PDEA mikrojeli için de DLS ölçümleri asit, nötr ve bazik pH değerlerinde yapılmış ve mikrojel çözeltilerinin pH değişimlerinden etkilenerek şişme büzülme davranışları sergiledikleri görülmüştür. Ayrıca mikrojel çözeltileri kurutulularak, kuru ve yaş ağırlıkları değerlendirilmiş ve mikrojel derişimleri (%) hesaplanmıştır. Bütün bu sonuçlar Çizelge 4.18’de verilmiştir. Şekil 4.84a ve 4.84b’ de CT356 ve CT358 kodlu mikrojellerin TEM görüntüleri verilmiştir. Sonuçlar, DLS verilerini destekler niteliktedir.



Şekil 4.83. PDEA mikrojelinin (CT359) DLS sonuçları; a) asidik, b) nötr ve c) bazik pH değerlerinde.

Çizelge 4.18. Sentezlenen PDEA mikrojellerinin asit, nötr ve bazik pH değerlerinde DLS ölçümleri ve mikrojel derişimleri.

Polimer kodu	<u>pH2</u>	<u>pH7</u>	<u>pH10</u>	Mikrojel derişimi (%)
	PDI - r (nm)	PDI - r (nm)	PDI - r (nm)	
CT355	0,40 - 106	0,52 - 70	0,49 - 35	2,7
CT356	0,18 - 219	0,15 - 170	0,10 - 139	5,0
CT358	0,15 - 252	0,13 - 173	0,10 - 124	2,1
CT359	0,38 - 497	0,45 - 240	0,37 - 160	3,8



Şekil 4.84. TEM görüntüleri; a) CT356 kodlu mikrojel, b) CT358 kodlu mikrojel.

4.4.2. Star ve dalı polimerlerin metal nanopartikül sentezinde kullanılması

Sentezlerinin zor olması nedeniyle dallanmış polimerler bünyesinde nanopartikül sentezi literatürde çok sık çalışılan konu olmamıştır. Yine de dallanmış polimer-metal nanopartikül dispersiyonları ile ilgili sentezler ve uygulama alanları çalışılmaktadır. Amin son gruplu poli(amidoamin) (PAMAM-NH₂) dentrimerlerine monofonksiyonel poli(etilen glikol) kolları tutturularak yıldız polimerleri sentezlenmiştir (Hedden vd., 2002). Sentezlenen PAMAM/PEG-*star* polimerler 1-6 nm çaplarında altın ve CdS nanopartiküllerinin stabilizasyonu sağlanmıştır. PAMAM/PEG star polimerlerde PAMAM-NH₂ dentrimerler gibi polidispers nanopartikülleri stabilize edebilmiştir. Ancak PEG ile modifiye edilen PAMAM dentrimerleri seçilen organik çözücü ve polimerlerin karışabilmesi konusunda daha da etkili olduğu bulunmuştur. Star polimerlerle altın nanopartiküllerin sentezlendiği diğer bir çalışma da Rossner ve Vana (2014) tarafından

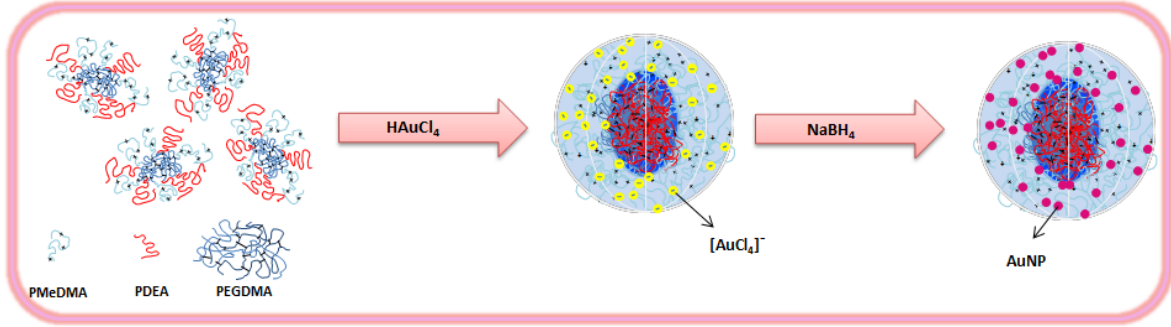
yapılmıştır. RAFT ile sentezlenen tritiyokarbonat grupları ile dekore edilen PNIPAM yıldız polimerleri altın yüzeyler ile etkileştirilerek bir araya getirilmiştir. Bu şekilde gezegen-uydu tipi nanoyapılar sentezlenebilmiştir.

Ditiyokarbamat son gruplarına sahip hiperdallı polimer (HPS) ve HPS'ler tarafından stabilize olmuş altın nanopartiküller (HPSAu) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu nanoyapılar belli bir voltaj uygulandığında kararlı elektriksel iletkenliğe sahip, organik hafıza cihazı olarak, tek tabakalı organik elektronik aygıtın üretiminde kullanılmıştır (Ichikawaa vd., 2009). Hibrit polimer-metal nanoyapılar medikal görüntüleme ve ilaç/biyomolekül taşınımını sağlayan nanoboyutta medikal aygıtlardır. Altın nanopartikül bazlı nanoyapılar eşsiz optik ve elektronik özellikleri sayesinde oldukça ilgi çekici olmuştur. Potansiyel medikal uygulamalarda kullanılmak üzere oldukça dallanmış folik asit-kitosan-altın nanopartikülleri (Au@CS-FA) sentezlenmiştir (Li ve Wang, 2012). Rastgele dallanmış polimer (dekstran) ve küresel partikül (silika) çözeltisinde altın nanopartiküllerin difüzyonu çalışılmıştır. Bu çalışmadaki amaç, dallı polimer çapı ve yapısının nanopartikül difüzyonuna etkisini incelemektir (Kohli vd., 2013).

4.4.2.1. Kuaternize olmuş star ve dallı kopolimer bünyesinde altın nanopartikül dispersiyonlarının hazırlanması

PDMA-*star*-PDEA (CT319) kopolimeri türevlendirildikten sonra elde edilen PMeDMA-*star*-PDEA (CT319Me) kopolimeri altın nanopartikül dispersiyonlarının hazırlanmasında kullanılmıştır. 0,1 g kuaternize olmuş yıldız kopolimer 10 mL çift distile saf su içerisinde çözülmüştür (% 1'lik polimer çözeltisi). Yıldız polimer üzerinde bulunan PDMA bloğundaki N atomunun molu hesaplanmıştır. N atomu molünün 1/4'ü kadar H₂AuCl₄.3H₂O katı olarak hızla karışan polimer çözeltisine eklenmiş ve bu çözelti ışık görmeyecek şekilde bir gün boyunca karıştırılmıştır. Gün sonunda H₂AuCl₄.3H₂O molünün dört katı kadar NaBH₄ ilave edilmiş ve star polimer bünyesinde altın iyonları indirgenerek altın nanopartikül dispersiyonları sentezlenmiştir. Kopolimer bünyesinde altın nanopartikül dispersiyon sentezinin şematik gösterimi Şekil 4.85'te verilmiştir. Benzer sentezler, PMeDMA-*star*-PMEMA (CT320Me), PBzDMA-*star*-PMEMA (CT320Bz), PMeDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) (CT328Me) ve PBzDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) (CT328Bz) kopolimerler için de gerçekleştirilerek altın nanopartiküller sentezlenmiştir. Sentezlenen

polimer-metal hibrit sistemler için TEM analizleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.86'da verilmiştir. TEM sonuçları, kopolimer bünyesinde neredeyse monodispers altın nanopartiküllerinin sentezlendiğini göstermektedir. Çizelge 4.18'de polimer türleri ve TEM analizi sonucunda belirlenen altın nanopartikül çapları verilmektedir.



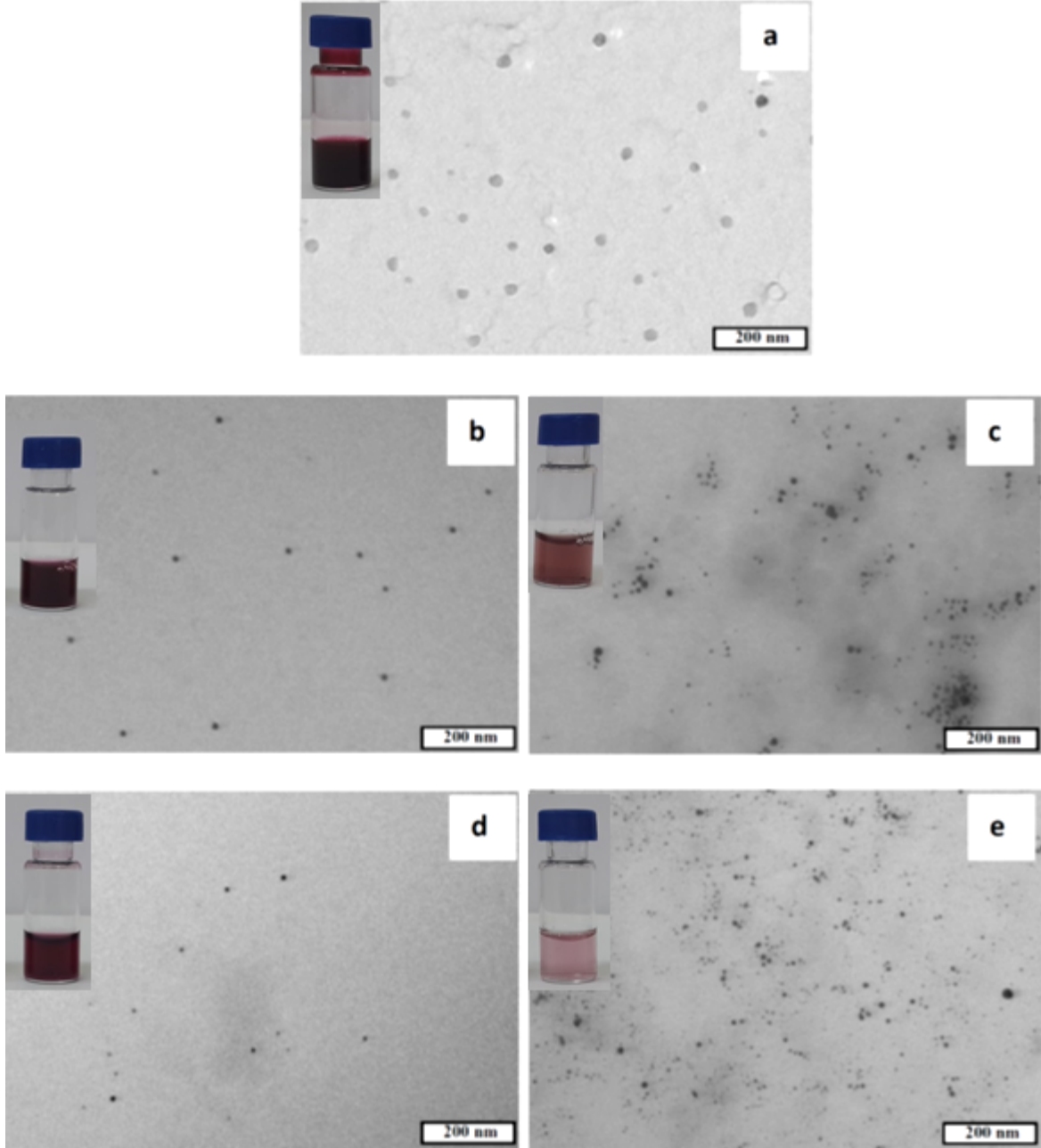
Şekil 4.85. Kopolimer bünyesinde altın nanopartikül dispersiyon sentezinin şematik gösterimi.

Çizelge 4.18. Metal nanopartikül sentezinde kullanılan polimer türleri ve TEM analizi sonucunda belirlenen altın nanopartikül çapları.

Polimer Kodu	Polimer Türü	Partikül Çapı (nm)
CT319Me	PMeDMA- <i>star</i> -PDEA	20-25
CT320Me	PMeDMA- <i>star</i> -PMEMA	8-10
CT320Bz	PBzDMA- <i>star</i> -PMEMA	4-6
CT328Me	PMeDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	5-6
CT328Bz	PBzDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	3-5

Şekil 4.86'da verilen TEM görüntülerine bakıldığında, PMeDMA-*star*-PDEA (CT319Me) PMeDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA) (CT328Me) dallı ve star kopolimerleri aynı monomer içeriklerine ve neredeyse aynı molekül ağırlıklarına sahip olmalarına rağmen Au-NP partikül çapları çok fazla farklılık göstermiştir (Şekil 4.86a ve Şekil 4.86d). Star polimerler nispeten simetrik yapılarından ötürü nanopartikül oluşumunu kolaylaştırmış ve Au-NP kümeleşmelerinden ötürü büyük çaplı partikül oluşmuştur. Polimerlerin kuaternizasyon türlerine göre metal nanopartikül boyutları ve yoğunlukları karşılaştırıldığında benzillenmiş kopolimer (CT320Bz ve CT328Bz) bünyesindeki

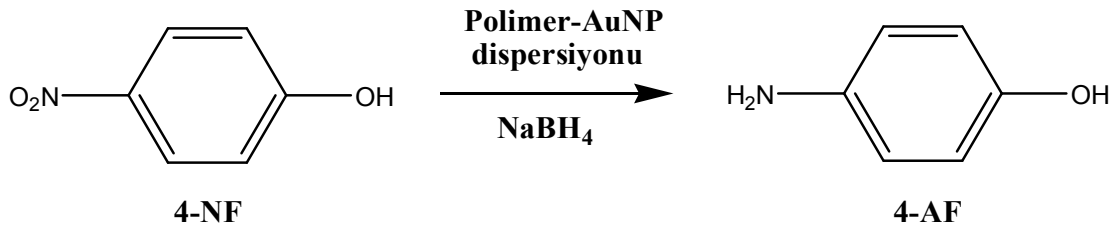
nanopartiküllerin metilenmiş kopolimer (CT320Me ve CT328Me) bünyesinde olanlara göre nispeten daha küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca çözeltideki metal yoğunlukları benzillenmiş polimerlerde daha fazla olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.86 b-e). Bu farklılığın nedeni benzillenmiş dallanmış kopolimerin benzilik rezonans özelliğe sahip ve sterik bir grup olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.86. TEM görüntüleri; a) CT319Me-AuNP dispersiyon, b) CT320Me-AuNP dispersiyon, c) CT320Bz-AuNP dispersiyon, d) CT328Me-AuNP dispersiyon, e) CT328Bz-AuNP dispersiyon.

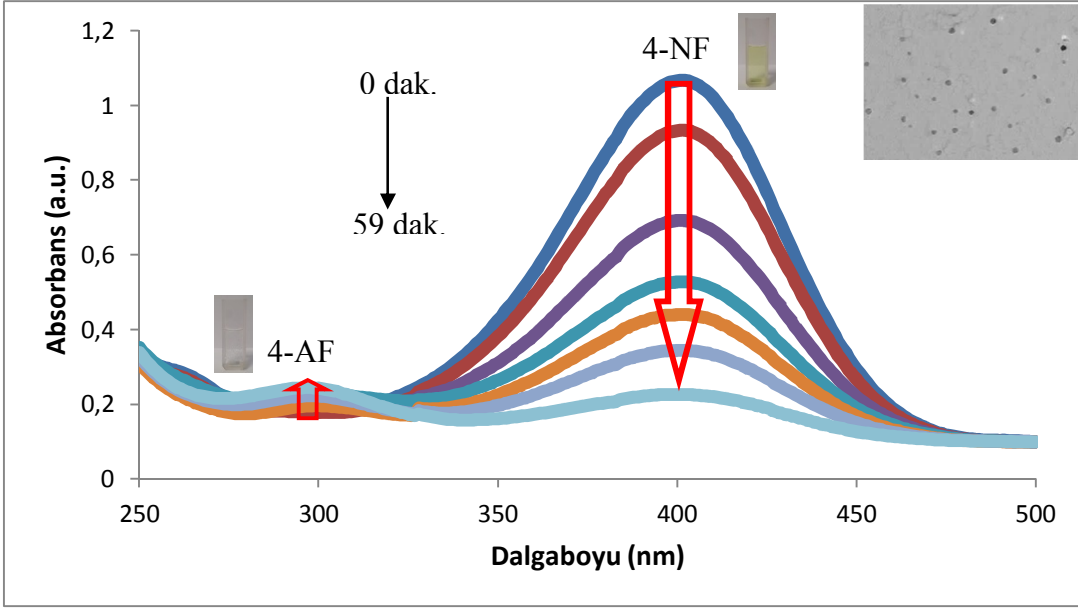
4.4.2.2. Altın nanopartikül dispersiyonlarının katalitik aktivite çalışmaları

Nano-Au yüklü dallanmış kopolimerlerin (star ve dallı kopolimer) katalitik aktivite çalışmaları UV-Vis spektrofotometresi (PerkinElmer Lambda 35) kullanılarak yapılmıştır. Bunun için model reaksiyon olarak, 4-nitrofenol'ün (4-NF) 4-aminofenol'e (4-AF) indirgeme çalışması yapılarak katalitik aktivite belirlenmiştir (Şekil 4.87).

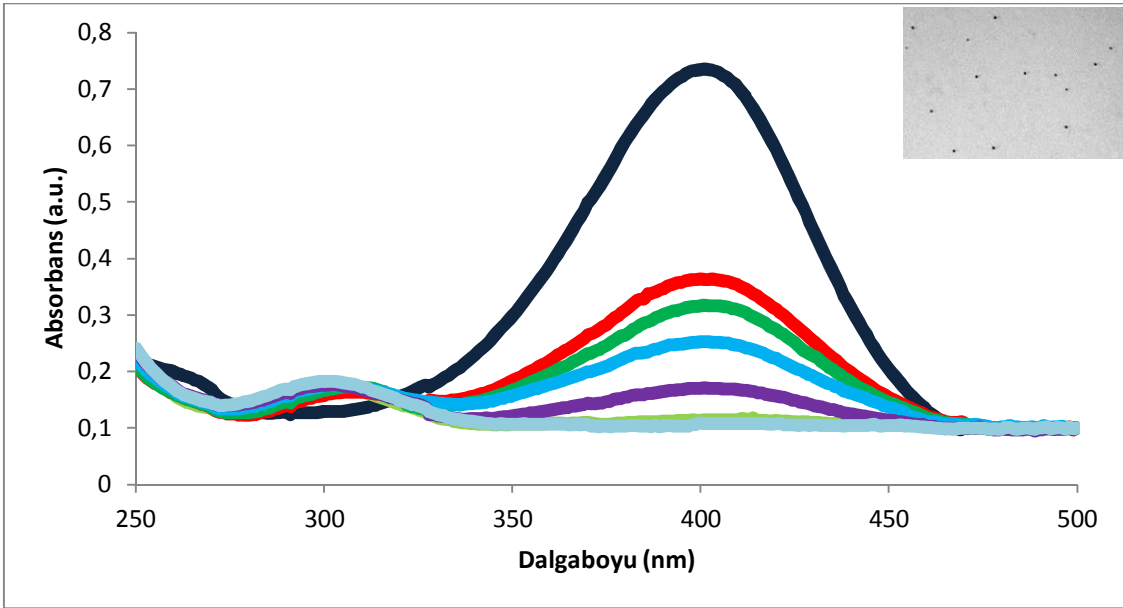


Şekil 4.87. 4-NF'nin 4-AF'e indirgeme reaksiyonu.

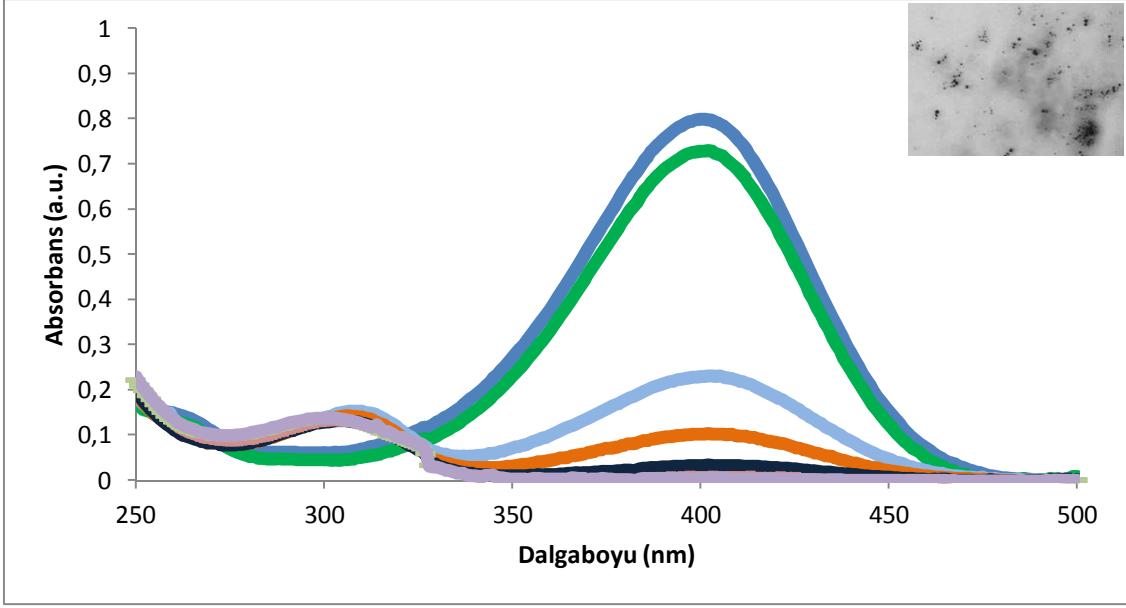
Star-NanoAu dispersiyonu (CT319Me-AuNP) için katalitik aktivite çalışmaları, 250-500 nm aralığında UV-vis spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. İlk olarak kuartz bir UV küvet içerisine 2,5 mL hidrojen kaynağı NaBH₄ (10 mM) konularak kör numune olarak kullanılmıştır. NaBH₄ çözeltisi üzerine 10 µL 4-nitrofenol (10 mM) ilave edilerek sarı renkte olan çözeltiden 250-500 nm aralığında spektrum alınmıştır. 400 nm dalga boyunda bir pik görülmüştür. 5 µL CT319Me-AuNP dispersiyon çözeltisinden (0,007 mg Au) alınarak belli zaman aralıklarında UV-vis ölçümleri yapılmıştır. Spektrum incelendiğinde 4-NF'e ait 400 nm dalga boyunda pikin absorpsiyonu zamanla azalırken 300 nm dalga boyunda 4-AF'e ait yeni bir pik ortaya çıkmış ve bu pikin absorpsiyonu zamanla artmıştır (Şekil 4.88). Star kopolimer bünyesinde sentezlenen Au-nanopartikülün, 4-nitrofenol'den 4-aminofenol'e dönüşüm reaksiyonu 59 dakikada tamamlanmıştır. İndirgeme işlemi sonunda sarı olan çözelti rengi renksiz olmuştur. Aynı çalışma diğer dört polimer-metal dispersiyonu içinde aynı işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu dispersiyonlar için katalitik aktivite UV-vis absorpsiyon spektrumları Şekil 4.89-4.92 arasında verilmiştir.



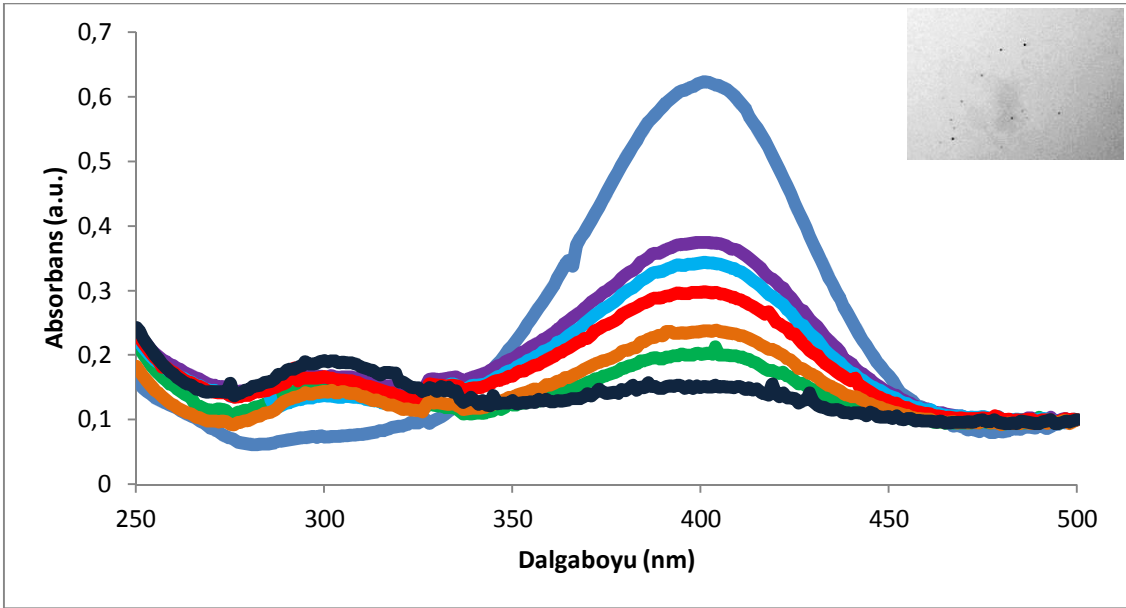
Şekil 4.88. CT319Me-AuNP dispersiyonun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu.



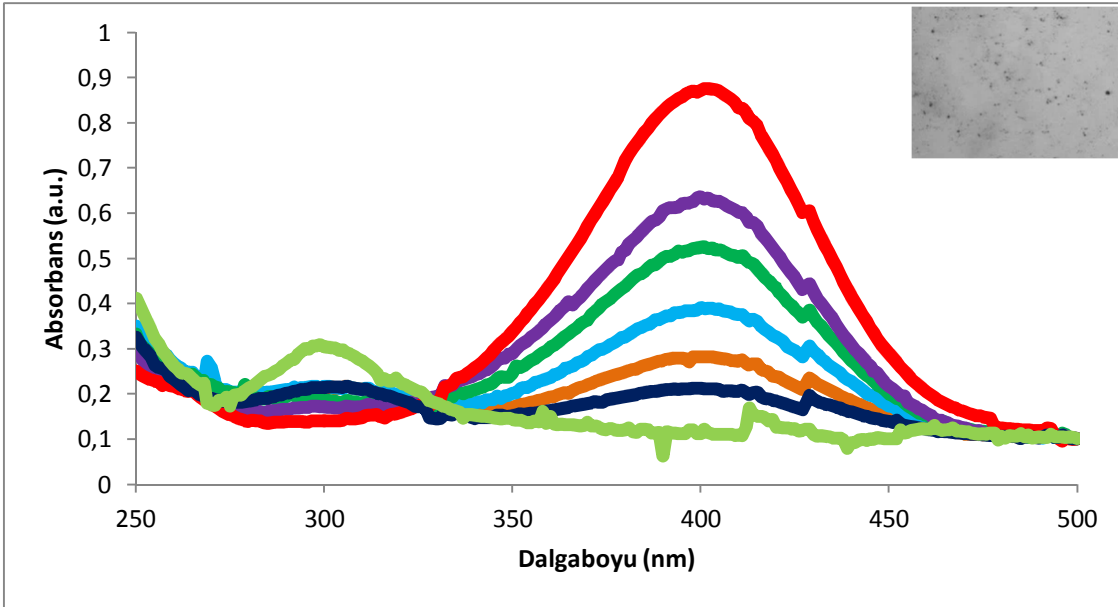
Şekil 4.89. CT320Me-AuNP dispersiyonun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.90. CT320Bz-AuNP dispersiyonun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.91. CT328Me-AuNP dispersiyonun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu.



Şekil 4.92. CT328Bz-AuNP dispersiyonun katalizör olduğu UV-vis absorpsiyon spektrumu.

Çizelge 4.19’da polimer-AuNP dispersiyon türleri ve 4-nitrofenölü 4-aminofenole indirgeme süreleri verilmiştir. Bu süreler Au nanopartikül çaplarıyla yakından ilgilidir. Partikül çapı ne kadar küçük ise katalitik aktivite gösterecek olan toplam yüzey alanı bir o kadar fazla olacak ve sonuçta 4-nitrofenölü 4-aminofenole indirgeme süreleri kısılacaktır. TEM analizleri sonunda elde edilen metal partikül çapları bu kanıyı destekler niteliktedir. Aynı derişimde ve aynı miktarda metal içeren numuneler için, metal partikül çapı en küçük olan CT328Bz-AuNP (PBzDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA)-AuNP) nolu dispersiyonun kataliz süresi 10 dakika iken, partikül çapı en büyük olan CT319Me-AuNP (PMeDMA-*star*-PDEA-AuNP) nolu dispersiyon için bu süre 59 dakikaya kadar çıkmıştır.

Çizelge 4.19. Polimer-AuNP dispersiyon türü, metal partikül çapı ve polimer-AuNP hibrit sistemlerinin 4-nitrofenölü 4-aminofenole indirgeme süreleri.

Polimer Türü	Polimer-AuNP dispersiyon türü	Partikül çapı (nm)	İndirgeme süresi (dak.)
PMeDMA- <i>star</i> -PDEA	CT319Me-AuNP	20-25	59
PMeDMA- <i>star</i> -PMEMA	CT320Me-AuNP	8-10	42
PBzDMA- <i>star</i> -PMEMA	CT320Bz-AuNP	4-5	17
PMeDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	CT328Me-AuNP	5-6	35
PBzDMA- <i>b</i> -P(EGDMA- <i>st</i> -DEA)	CT328Bz-AuNP	3-4	10

4.4.2.3. Star ve dalı kopolimer bünyesinde boyar madde tutulması

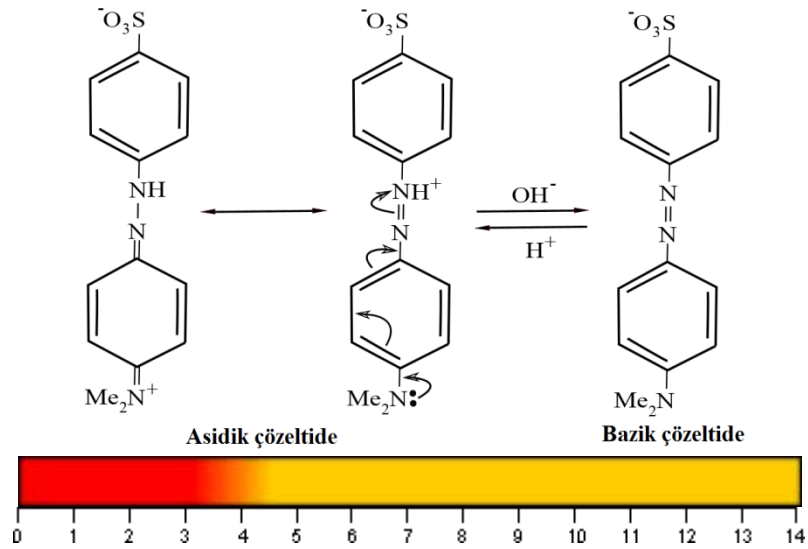
Küresel makromoleküller sıklıkla nanokapsüller olarak kullanılabilirler. Makromoleküller veya polimerik kapsüller sahip oldukları kavimleri sayesinde anahtar materyallerin (ilaç, gen gibi) taşınımı, katalizör, mikroreaktör ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirler (Dongan vd., 2009). Nanokapsüller fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Fiziksel kapsüller; miseller (Nishiyama ve Kataoka, 2006; Yusa vd., 2009), nanojeller (Kabanov ve Vinogradov, 2009; Oh vd., 2008) gibi amfifilik molekül veya blok kopolimer agregatlarını içerirken, kimyasal kapsüller; çapraz bağlanmış veya dallanmış molekül (Fuji vd., 2009; Cheng vd., 2010), çapraz bağlanmış miseller (Yuan vd., 2007; Jackson ve Fulton, 2011), mikrojel çekirdek yıldız polimerler (Gao ve Matyjaszewski, 2009b; Blencowe vd., 2009; Terashima vd., 2009, 2011; Koda vd., 2011; Syrett vd., 2011), hiperdallı polimerler (Burakowska vd., 2009) ve dentrimerleri (Gupta vd., 2006; Radowski vd., 2007) içermektedir. Dallanmış polimerlerin ev sahibi-konuk molekül kimyası 1980'lerin başında Maciejewski'nin (1982) dallanmış makromoleküllerin ev sahibi oldukları ve içlerine konuk molekülleri hapsedebileceklerini önermesiyle başlamıştır. Dentritik yapıların içlerine boya moleküllerinin hapsedilmesiyle birlikte, bu alan ile ilgili yapılan çalışmalar hızla artmıştır (Chen vd., 2005; Kim vd., 1990; Kumar ve Brooks, 2005). Bazı araştırma grupları sentezledikleri ve karakterize ettikleri dallanmış polimerlerde metal nanopartikülleri hapsedmişler (Bhattacharjee vd., 2003; Chung ve Rhee, 2004) ve bu yapıları katalizör olarak kullanmışlardır (Lang vd., 2003). Çekirdek-kabuk yapısında olan amfifilik dallanmış polimerler bu çalışmalarda oldukça başarılı olmuştur. Konuk molekül olarak kongo kırmızısı, eosin Y, bromofenol mavisi, metil kırmızısı ve metil oranj gibi suda çözünebilir boyalar kullanılabilir (Sunder vd., 1999; Baars vd., 2000; Balzani vd., 2002; Kramer vd., 2002; Jang., 2004). Bu küçük boya molekülleri polimerik moleküller tarafından kapsülendir ve ev sahibi-konuk molekülleri oluştururlar.

Hiperdallı poligliseroller (Sunder vd., 1999), poliesterler (Santra ve Kumar, 2004) ve poli(etilen imin) (PEI) (Chen vd., 2005; Kramer vd., 2002) gibi ev sahibi moleküller, boya gibi küçük molekülleri kapsülleyebilme özelliklerine sahiptir. Sunder vd. (1999), amfifilik hiperdallı gliseroller ile boya moleküllerini başarıyla kapsüllemiş ve kapsülendirilmiş boya moleküllerin salım çalışmalarını yapmışlardır (Kramer vd., 2002).

Hiperdallı polimer sentezlenmiş ve pH değişimi ile kapsüllenmiş konuk moleküllerin salımlarını incelemiştirlerdir. Son yıllarda, hiperdallı PEI'de bulunan amino gruplarının kuaternizasyonu sonucunda boya yükleme kapasiteleri arttırılmaya çalışılmıştır (Chen vd., 2005).

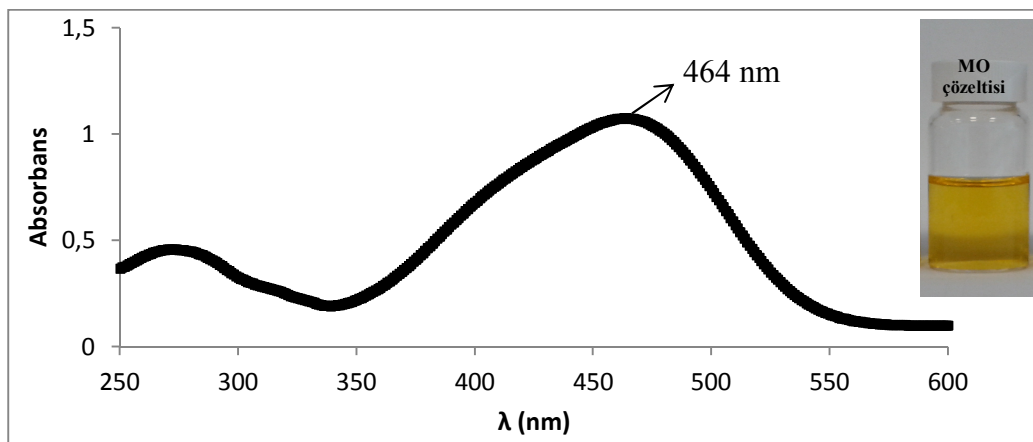
Hidrofobik hiperdallı poliester (HPE) iç çekirdeği oluştururken, hidrofilik PDMA çok kollu kabuk yapılarını içeren star amfifilik polimer sentezlenmiştir. Bu polimer, suda çözünebilen kongo kırmızısı (CR) boyasının kapsüllenmesinde ev sahibi görevini üstlenmiştir. Bu polimer-boya sistemi için farklı pH değerlerinde salım çalışmaları da yapılmıştır. Çözeltiye asit eklendiğinde PDMA blokları üzerindeki azot atomu protonlanır ve PDMA genişleme eğiliminde olur. Böylelikle misafir boya molekülleri daha kolay salınır. Aksine bazik şartlarda PDMA büzülme eğiliminde olacak ve boyanın salımı azalacaktır. Bu sistemin ilaç salım çalışmaları için de uygun olacağı belirtilmiştir (Jiang ve Ren, 2010). Aynı anda suda çözünebilen metil oranj (MO) ve metilen mavisi (MB) konuk boya moleküllerinin hiperdallı polimerler ile kapsüllenmesi ilk kez Liu vd. (2006) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada iki boyanın bir arada kullanılmasıyla sinerjik bir etki yaratıldığı ve boya yükleme kapasitesinin arttığı görülmüştür.

Bu tez çalışmasında konuk molekül olarak suda çözünebilen ancak kloroformda çözünmeyen metil oranj (MO) boyası kullanılmıştır. Metil oranj boyama, baskı ve tekstilde kullanılan yoğun renkli bir bileşiktir. Ayrıca, asit turuncu 52, heliantin B, turuncu III, altın portakal, tropaeolin D olarak da bilinir (Gattermann, 1961). Kimyada MO kuvvetli asitlerle zayıf bazların titrasyonunda kullanılan bir indikatördür. Çözeltinin pH değerine göre kırmızıdan (pH 4.4 de) turuncu-sarıya (pH 3.1 da) renk değiştirirler. MO'nun kimyasal formülü (asidik ve bazik çözültide) ve farklı pH değerlerindeki çözülti renkleri Şekil 4.93'te verilmiştir.



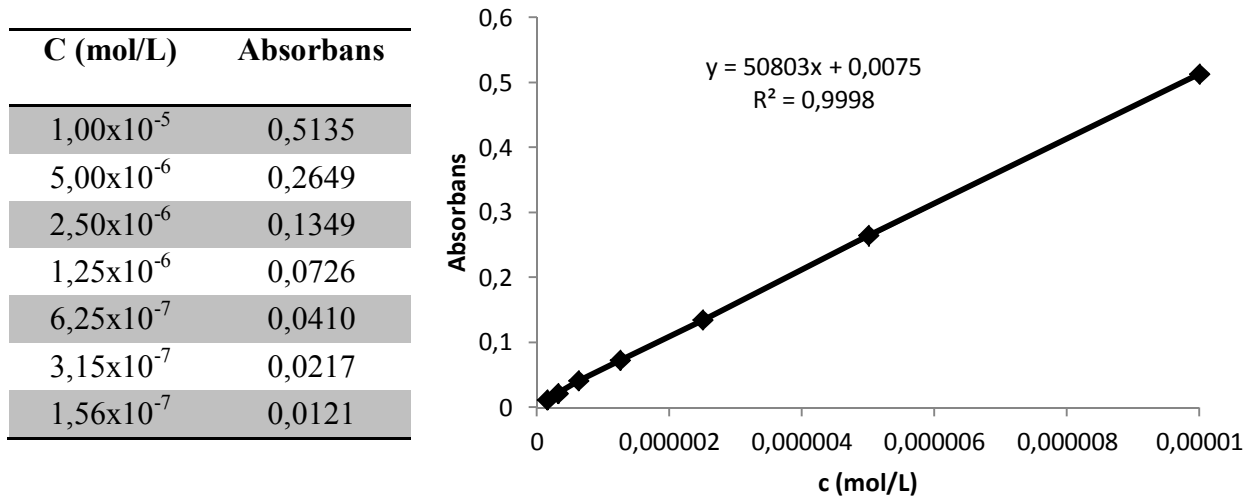
Şekil 4.93. Metil oranjin kimyasal formülü (asidik ve bazik çözeltide) ve farklı pH değerlerindeki çözelti renkleri.

Bu çalışma için MO çözeltisi hazırlanmış ve çözeltinin nötral pH değerinde 250-600 nm dalga boyu aralığında UV-vis absorpsiyon ölçümü yapılmıştır. Bu ölçümde maksimum absorpsiyonu 464 nm dalga boyunda yaptığı bulunmuştur (Şekil 4.94). $1,00 \times 10^{-5}$ M hazırlanan MO çözeltisi her seferinde yarı oranda seyreltilerek en seyreltiği $1,56 \times 10^{-7}$ M olan yedi adet çözelti hazırlanmıştır. Her çözeltinin UV-vis absorpsiyon ölçümü yapılarak 464 nm dalga boyundaki absorpsiyonları belirlenmiştir.



Şekil 4.94. Nötral metil oranjin çözeltisinin UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Boya çözeltisinin kalibrasyon eğrisi, boya derişimine karşı absorbands değerleri yazılarak grafiğe geçirilerek elde edilmiş ve kalibrasyon eğrisinin doğru denklemi ($y=50803x + 0,0075$) hesaplanmıştır (Şekil 4.95).



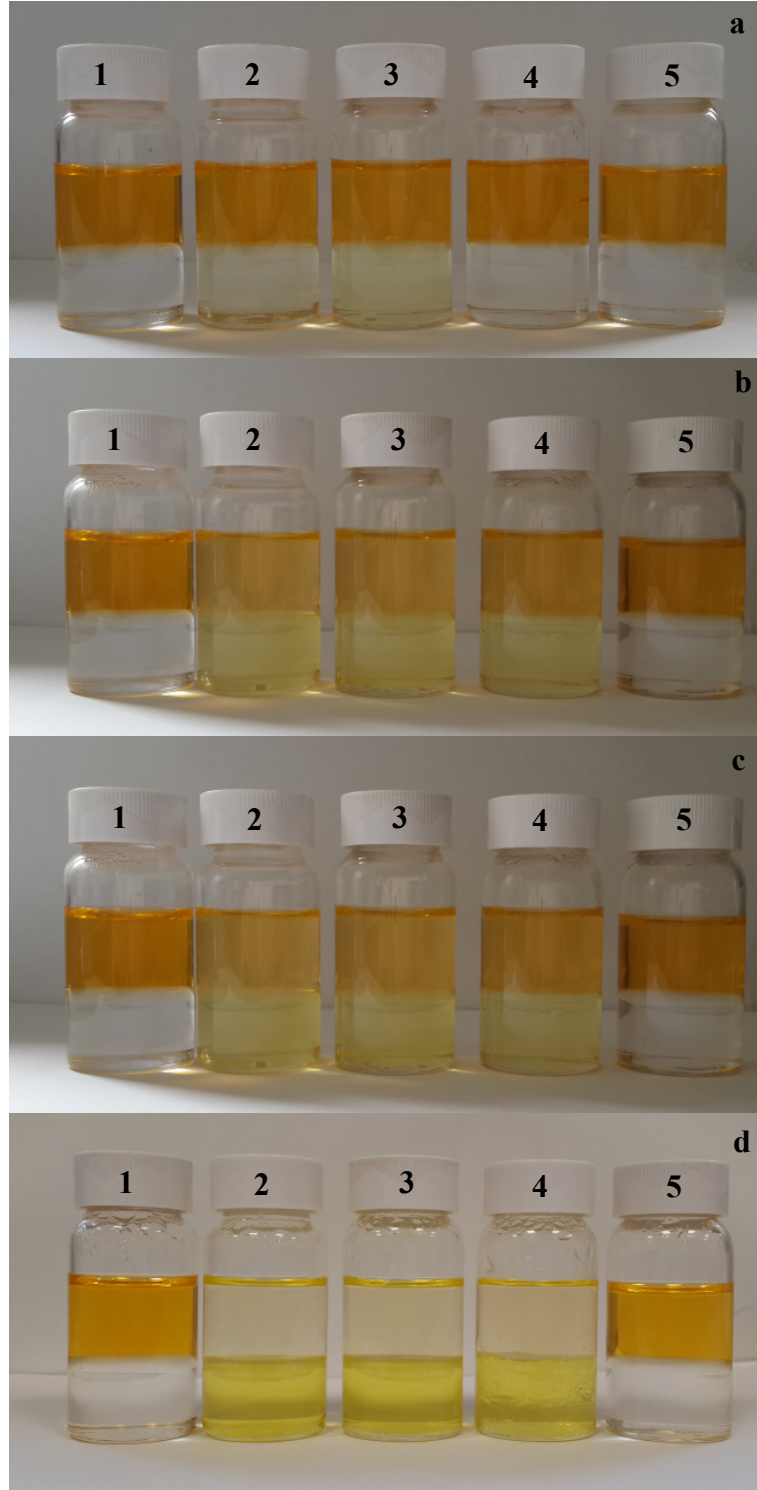
Şekil 4.95. Farklı derişimlerde metil oranj çözeltisinin absorbands değerleri ve kalibrasyon grafiği.

Bu çalışmayı yapmak üzere üç farklı polimer seçilmiştir. Bu polimerler PDMA ve PDEA bloklarının içeren star (PDMA-*star*-PDEA, CT320), dallı [PDMA-*b*-P(EGDMA-*st*-DEA), CT328] ve lineer (PDMA-*b*-PDEA, CT348) kopolimerlerdir. Her bir polimerden 20 mg tartılarak 8 mL kloroform içerisinde çözülmüş ve ayrı ayrı şişelere konulmuştur. Ardından her bir polimer çözeltisinin üzerine suda çözünen $1,00 \times 10^{-5}$ M hazırlanan 8 mL MO çözeltisi eklenmiştir. Bunun yanında içerisinde polimer bulunmayan iki adet kontrol şişesi hazırlanmıştır. Şişeler 1'den 5'e kadar numaralandırılmıştır. 1. ve 5. şişelerde kontrol çözeltileri bulunurken 2 nolu şişede star kopolimer (CT320), 3 nolu şişede dallı kopolimer (CT328), 4 nolu şişede lineer kopolimer (CT348) bulunmaktadır. Şişeler kuvvetli bir şekilde çalkalanarak bir gün boyunca fazların ayrılması için bırakılmıştır (Şekil 4.96a). İlk aşamada, kontrol grubu olan 1. ve 5. şişelerde altta bulunan kloroform fazında herhangi bir renklenme görülmemesine rağmen alt faza renk geçişlerinin polimer bulunan diğer üç şişede olduğu gözlenmiştir. Bir günün sonunda (Şekil 4.96b) UV-vis spektrofotometresi ile hem alttaki fazdan hem de üstteki fazdan numuneler alınarak absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonunda kontrol gruplarında herhangi bir absorpsiyona rastlanmamıştır. Diğer şişeler için ise kalibrasyon denklemleri kullanılarak hem alt faza

(organik faz) geçen boya miktarı hem de üst fazda (sulu faz) kalan boya miktarları % olarak Çizelge 4.20'de verilmiştir. Star polimerde % 57, dallı polimerde % 56 ve lineer polimer de boyanın % 46'sı alt faza yani polimerin olduğu organik faza geçiş yapmıştır. Şekil 4.96b'deki görüntüde bunu destekler niteliktedir. Polimer olmayan şişelerde alt fazda herhangi bir renklenme görülmezken içlerinde polimer olan şişelerde alt fazda sararma ve üst fazda rengin azaldığı görülmektedir. Her şişeye kendi polimerinden 20 mg daha eklenmiş ve şişeler çalkalanarak fazların ayrılması için beklenmiştir (Şekil 4.96c). UV-vis absorpsiyon ölçümleri ve hesaplamalar sonucunda alt faza geçen boya miktarı artmıştır. Ardından şişelere 15 mg daha polimer eklenmiş ve şişelerdeki toplam polimer miktarları 55 mg'a ulaşmıştır. Şekil 4.95d'de görüldüğü gibi boyanın olduğu üst faz neredeyse berrak bir hal alırken başlangıçta renksiz olan polimerin çözündüğü organik faz iyice renklenmiştir. Çizelge 4.20'ye bakıldığında ölçümler ve hesaplamalar sonunda boyaların 2, 3 ve 4 nolu şişelerde sırasıyla % 90, % 88, % 74 oranında alt faza geçtiği görülmüştür. Buradaki sonuca göre bu polimerlerin ev sahibi-konuk kimyasına uygun olduğu ve mg mertebesinde bile bu işlemi başarıyla gerçekleştirdiği görülmüştür. Yani MO boyası kloroformda çözülmezken polimerlerin kapsülleme yetenekleri sayesinde su fazından (üst faz) organik faza geçiş yapmıştır. Hem fonksiyonel grupları hem de moleküller arası boşlukları sayesinde star ve dallı polimerlerin kapsülleme yetenekleri, sadece etkileşim ile boya molekülünü bünyesine tutabilen lineer polimere göre oldukça fazla olduğu bulunmuştur. Buda kapsülleme çalışmalarında dallanmış polimerlerin boya gibi küçük molekülleri tutmada daha etkili olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.20. 2,3,4 nolu şişelerde alt fazda bulunan polimer miktarları, üst fazda kalan ve alt faza geçen MO boya miktarı (%).

Şişe no	Polimer miktarı (mg)	Üst fazda kalan boya (%)	Alt faza geçen boya (%)
2		43	57
3	20	44	56
4		54	46
2		17	83
3	40	21	79
4		36	64
2		10	90
3	55	12	88
4		26	74



Şekil 4.96. PDMA ve PDEA blokları içeren star (CT320), dallı (CT328) ve lineer (CT348) kopolimerlerin metil oranj boyasını kapsülleme çalışması. Alt fazlar; a) 20 mg (ilk karıştırıldığı an), b) 20 mg (1 gün sonrası), c) 40 mg, d) 55 mg polimer içermektedir (1 ve 5 nolu şişeler polimer içermeyen kontrol gruplarıdır).

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Genel Sonuçlar

1. Tez kapsamında, PDMA, PDEA, PDPA ve PMEMA bloklarını içeren seçilmiş 8 adet star, 4 adet dallı ve 2 adet analog-lineer olmak üzere toplam 14 adet kopolimerin sentezi grup transfer polimerizasyonu ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Star ve dallı kopolimerlerde sentez süresince oluşacak safsızlıkların (homopolimer kalıntıları gibi) ortamdaki uzaklaştırılması için polimerler çözme-çöktürme yöntemi ile saflaştırılmış ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahip star ve dallı kopolimerler sentezlenmiştir. Sonuçta, sentezlenen polimerlerin dar moleküler ağırlık dağılımı, mol ağırlığının ve dallanmanın kontrol edilebildiği yeni tip çözünebilir polimerler olduğu görülmüştür. Sentezlenen öncü star ve dallı kopolimerlerin sayıca ortalama moleküler ağırlıkları, ağırlıkça ortalama moleküler ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları refraktif indeks ve ışık saçılımı dedektörleri bünyesinde bulunduran GPC ile belirlenmiştir. Kopolimerlerin komonomer bileşimleri, polimerizasyon dereceleri proton NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kullanılan dallandırıcı ajanın (EGDMA) çift fonksiyonlu olması nedeniyle proton NMR spektroskopisinde hesaplanan polimerizasyon dereceleri milyon mertebesinde molekül ağırlığına sahip star ve dallı kopolimerler için gerçek değerleri yansıtmadığı bilinmektedir ve bu değerler kopolimerlerin çapraz bağlanma derecelerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.
2. Saflaştırılan polimerlerin (öncü polimerler) bir kısmı kuaternizasyon (metilleme ve benzilleme ile) ve betainizasyon kimyası ile uygulama alanı çalışmalarında kullanılmak üzere seçimli olarak türevlendirilmiştir. Polimerin reaksiyon öncesi ve reaksiyon sonrası proton NMR spektrumları alınmış ve türevlendirmenin gerçekleştiğini göstermek üzere spektrumlar karşılaştırılmıştır.
3. Sentezlenen kopolimerlerin sulu çözelti davranışları incelenmiştir. Star ve dallı kopolimerlerin, diğer blok kopolimerlerde olduğu gibi çözücünün yüzey gerilimini

düşürdüğü ve (de)hidrate olabilen blokların varlığının polimerlere yüzey aktiflik kazandırdığı görülmüştür. Bu polimerler için pH 8'in üzerinde sınırlayıcı yüzey gerilimi yüzey gerilim ölçer cihazı ile 40-50 mN/m arasında değiştiği belirlenmiştir.

4. Star ve dallı kopolimerlerin kritik misel konsantrasyonlarını değişen konsantrasyonlarda yüzey gerilim çalışmalarıyla belirlenmiş ve dallanmış polimerlerin aynı monomerlerden oluşmasına rağmen blok bileşimlerinin değişmesiyle CMC değerlerinin de değişeceği görülmüştür. Bu polimerler için kritik miselleşme pH değerlerinin de pH 6,38-7,90 arasında olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen tüm polimerlerin sulu çözeltileri hazırlanarak viskozite ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Çözelti pHdeğerleri CMCpH civarında ayarlama yapılmıştır. Yoğunluk değerleri açısından önemli ölçüde fark görünmemektedir ve değerler birbirlerine oldukça yakındır. Bu polimer için yoğunluk değerleri 0,88264-1,01208 g/mL arasında ve çözelti viskoziteleri 0,5215-1,2291 mPa.s arasında değişmektedir. PDMA-*star*-PDEA (CT319) ve PDMA-*star*-PMEMA (CT320) kopolimerinin % 0,5, 1,0 ve 2,0 derişimler de çözeltileri hazırlanmış (pH 2,8 ve 8,1'de) ve çözelti derişiminin yoğunluklarına önemli ölçüde katkısı olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda bu değerler bu polimerlerin lineer analogları (PDMA-*b*-PDEA ve PDMA-*b*-PMEMA) ile karşılaştırılmış ve değerler birbirine oldukça yakın bulunmuştur.
5. Bazik çözeltide (pH8,1), PDEA içeren kopolimerler PDEA bloklarının dehidratasyonundan dolayı miseller oluşturmuş ve viskozitelerini karşılaştırdığımızda, star polimerlerin viskoziteleri lineer analoglarına göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tüm kopolimerler asidik durumda, bazik durumdakine göre daha yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Bu durumda miselleşme davranışının çözelti viskozitesini düşürdüğü belirlenmiştir. Star polimerler lineer analogları ile karşılaştırıldığında oldukça yoğun çapraz bağlı çekirdek yapılarından ötürü daha düşük viskozite değerlerine sahip olduğu yani dallanmanın çözelti viskozitesini düşürdüğü görülmüştür.
6. Star ve dallı polimerlerin miselleşme davranışları incelenmiş ve çözünmüş haldeki polimer çözeltilerinin dallanmış doğalarından dolayı yarıçapları lineer polimerler ile karşılaştırıldığında oldukça büyük olduğu ve PDI değerlerinin de polimer yapısı

kaynaklı olarak büyük olduğu görünmüştür. PDMA-*star*-PDEA kopolimeri için çözelti pH'ı 7,9 değerine (CMCpH civarı) ayarlanmış ve bu pH değerinde polimerde bulunan lineer dalları oluşturan PDMA çözünür durumda kabuğu oluştururken, PDEA bloğu hidrofobikleşerek çekirdeği oluşturmuş yani bu şekilde PDEA çekirdekli PDMA-*star*-PDEA kopolimer miselleri oluşmuştur. Bu polimerlerin molekül ağırlıkları oldukça büyük olmasına rağmen tek başlarına ya da birkaç tanesinin bir araya gelerek misel oluşturmalarından ötürü misel çapları düşünülenenden daha düşük çıkmıştır. Dallanmış polimerlerde molekül ağırlığı arttıkça misel çapının da arttığı belirlenmiştir. Aynı eğilimin PDMA ve PDPA blokları içeren dallanmış kopolimerlerde de olduğu görülmüştür. Polimerlerin miselleşme davranışlarının incelenmesi DLS ve proton NMR spektrumu ile yapılmıştır.

7. PDMA-*star*-PDEA (CT319) ve PDMA-*star*-PMEMA (CT320) kopolimerlerin pH 2 den 12 değerine ulaşana kadar titrasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve kopolimerlerin konjüge asitlerinin pK_a değerleri belirlenmiştir. Sonuçta pK_a değerlerinin dallanmadan çok fazla etkilenmediği görülmüştür.
8. Star ve dallı polimerler için çeşitli uygulama alanları çalışılmıştır. Öncelikle türevlendirilmiş star polimerler stabilizör olarak kullanılmış ve PDEA mikroenjelleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu mikroenjellerin küresel yapıları TEM ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen PDEA mikroenjellerinin çözelti pH'ına duyarlı olduğu DLS çalışmaları ile belirlenmiştir. Asidik durumda DEA üzerinde bulunan azot grubunun protonlanması nedeniyle mikrojel şişmiş halde bulunmaktadır. Baz ilave edildikçe tekrar deprotonlanması nedeniyle mikrojel büzülmeindedir. Sonuçta mikroenjeller pH etkisi ile şişme-büzülme davranışı sergilemektedir.
9. Diğer bir uygulama alanı olarak da, türevlendirilmiş star ve dallı polimerlerin Au nanopartiküllerin sentezinde konak hücre olarak görev alması çalışılmıştır. Au nanopartikülleri TEM çalışması ile karakterize edilmiş ve polimerlerin kuaternizasyon türlerine göre metal nanopartikül boyutları ve yoğunlukları karşılaştırıldığında; benzillenmiş kopolimer bünyesindeki nanopartiküllerin metillenmiş kopolimer bünyesinde olanlara göre nispeten daha küçük olduğu görülmüştür. Ayrıca çözeltideki metal yoğunlukları benzillenmiş polimerlerde daha fazla olduğu açıkça görülmektedir.

Nano-Au yüklü dallanmış kopolimerlerin (star ve dallı kopolimer) katalitik aktivite çalışmalarında UV-vis spektrofotometresi kullanılmış ve katalitik aktivite tayini 4-nitrofenol'ün 4-aminofenol'e indirgeme reaksiyonu model alınarak yapılmıştır. Polimer bünyesindeki Au nanopartikül çapı ne kadar küçük ise katalitik aktivite gösterecek olan toplam yüzey alanın bir o kadar fazla olacağı için indirgemenin daha hızlı olacağı belirlenmiştir.

10. Bir diğer çalışmada, metil oranj boyasının kapsüllenmesi için PDMA ve PDEA bloklarının içeren star, dallı ve lineer olmak üzere üç farklı kopolimer değerlendirilmiştir. Bu polimerlerin ev sahibi-konuk kimyasına uygun olduğu ve mg mertebesinde kullanılsa bile boya tutma yeteneğine sahip oldukları görülmüştür. Hem fonksiyonel grupları hem de moleküller arası boşlukları sayesinde star ve dallı polimerlerin kapsülleme yetenekleri, sadece etkileşim ile boya molekülünü bünyesine tutabilen lineer polimere göre oldukça fazla olduğu bulunmuştur. Bu da kapsülleme çalışmalarında dallanmış polimerlerin boya gibi küçük molekülleri tutmada daha etkili olduğunu göstermiştir.

5.2. Öneriler

1. Poli(etilen glikol), metil metakrilat, NIPAAm gibi farklı monomerler kullanılarak farklı morfolojilerde dallı veya star polimerler sentezlenebilir. Sentezlenen polimerler için uygun bloklar seçilerek çevresel etkilere duyarlı dallanmış yapılar oluşturulabilir ve bu polimerlerin çevre duyarlılıkları kullanılarak çok farklı uygulama alanlarına hizmet etmeleri sağlanabilir.
2. Dallanmış polimerlerin ilaç, boya, metal nanopartiküller gibi ufak molekülleri kapsülleme yetenekleri sayesinde bu molekülleri tutup-geri salma yetenekleri araştırılabilir ve bunlar için uygun uygulama alanları bulunabilir.
3. Dallanmış polimerlerin üstün kapsülleme yetenekleri sayesinde atık sulardan faz değiştirme yoluyla boya kirliliği giderilebilir. Boya tutma çalışması aynı anda iki veya daha fazla boya için yapıp sinerjik etkinin farklılık yaratıp yaratmadığı incelenebilir.

4. Dallanmış polimerler uygun derişimlerde hazırlanarak polimerik jeller elde edilebilir ve bu jeller üzerinde çeşitli ilaçların salımı ve taşınması gibi çalışmalar yapılabilir.
5. Dallanmış polimerler bünyesinde sentezlenen Au nanopartikül dispersiyonlarının çeşitli maya, bakteri ve mantarlar üzerinde antibakteriyel etkinlikleri araştırılarak, biyolojik sistemler için uygunluk çalışmaları yapılabilir.
6. Dallanmış polimerler bünyesinde gümüş, platin gibi diğer metaller sentezlenerek bu metal nanopartiküllerin katalitik ve antibakteriyel aktiviteleri incelenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ainsworth, C., Chen, F., Kuo, Y., 1972, Ketene alkyltrialkylsilyl acetals: synthesis, pyrolysis and NMR studies, *J Organomet Chem*, 46, 59-71.
- Ahmad, N.M., Charleux, B., Farcet, C., Ferguson, C.J., Gaynor, S.G., Hawket, B.S., Heatley, F., Klumperman, B., Konkolewicz, D., Lovell, P.A., Matyjaszewski, K., Venkatesh, R., 2009, Chain transfer to polymer and branching in controlled radical polymerizations of n-butyl acrylate, *Macromol Rapid Commun*, 30(23), 2002-2021.
- Armes, S.P., Dupin, D., Rosselgong, J., Routh, A. F., 2007, Swelling kinetics for a pH-induced latex-to-microgel transition, *Langmuir*, 23, 4035-4041.
- Baars, M.W.P.L., Kleppinger, R., Koch, M.H.J., Yeu, S.L., Meijer, E.W., 2000, The localization of guests in water-soluble oligoethyleneoxy-modified poly(propylene imine) dendrimers, *Angew Chem Int Ed*, 39, 1285-1288.
- Babin, J., Leroy, C., Lecommandoux, S., Borsali, R., Gnanou, Y., Taton, D., 2005, Towards an easy access to amphiphilic rod-coil miktoarm star copolymers, *Chem Commun*, 15, 1993-1995.
- Baines, F.L., 1995, D. Phil. Thesis, Sussex University, Brighton, UK.
- Baines, F.L., Dionisio, S., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1996, Use of block copolymer stabilizers for the dispersion polymerization of styrene in alcoholic media, *Macromolecules*, 29, 3096-3102.
- Balzani, V., Ceroni, P., Gestermann, S., Gorka, M., Kauffmann, C., Vogtle, F., 2002, Fluorescent guests hosted in fluorescent dendrimers, *Tetrahedron*, 58, 629-637.
- Bannerjee K. G. and Hogan-Esch T.E., 1993, Stereochemistry of polymerization of triphenylmethyl and diphenylmethyl methacrylate under group-transfer conditions, *Macromolecules*, 26, 926-932.
- Baudry, R., Sherrington, D.C., 2006, Synthesis of Highly branched poly(methyl methacrylate)s using the "strathclyde methodology" in aqueous emulsion, *Macromolecules*, 39, 1455-1460.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Beadle, P.M., Rowan, L., Mykytiuk, J., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1993, Synthesis and characterization of sterically stabilized colloidal dispersions of polypyrrole using novel tailor-made water-soluble block copolymers of narrow molecular weight distribution, *Polymer*, 34(7), 1561-1563.
- Bernard, J., Lortie, F., Fenet, B., 2009, Design of hetero complementary H-bonding RAFT agents-towards the generation of supramolecular star polymers, *Macromol Rapid Commun*, 30, 83-88.
- Bhattacharjee, R.R., Chakraborty, M., Mandal, T.K., 2003, Synthesis of dendrimer-stabilized gold-polypyrrole core-shell nanoparticles, *J Nanosci Nanotechnol*, 3, 487-491.
- Biggs, S., Vincent, B., 1992, Poly(styrene-b-2-vinylpyridine-1-oxide) diblock copolymers. (3) Microemulsions in water/propan-2-ol/toluene mixtures, *Colloid Polym Sci*, 270(5), 563-573.
- Blencowe, A., Tan, J.F., Goh, T.K., Qiao, G.G., 2009, Core cross-linked star polymers via controlled radical polymerisation, *Polymer*, 50, 5-32.
- Bogoeva-Gaceva, G., Andonova, A., 1993, Synthesis and properties of polyelectrolytes based on dimethylaminoethyl methacrylate quaternary salt, *Polymer*, 34(18), 3934-3939.
- Bouhier, M-H., Cormack, P.A.G., Graham, S., Sherrington, D.C., 2007, Synthesis of densely-branched poly(methyl methacrylate)s via ATR copolymerisation of methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 45(12), 2375-2386.
- Boyer, C., Whittaker, M., Davis, T.P., 2011, Synthesis and post functionalization of well-defined star polymers via “double” click chemistry, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 49, 5245-5256.
- Boyer, C., Teo, J., Phillips, P., Erlich, R.B., Sagnella, S., vd., 2013, Effective delivery of siRNA into cancer cells and tumors using well-defined biodegradable cationic star polymers, *Mol Pharmacol*, 10, 2435–2444.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bruening, M.L., Zhou, Y., Aguilar, G., Agee, R., Bergbreiter, D.E., Crooks, R.M., 1997, Synthesis and characterization of surface-grafted, hyperbranched polymer films containing fluorescent, hydrophobic, ion-binding, biocompatible, and electroactive groups, *Langmuir*, 13, 770-778.
- Burakowska, E., Quinn, J.R., Zimmerman, S.C., Haag, R., 2009, Cross-linked hyperbranched polyglycerols as hosts for selective binding of guest molecules, *J Am Chem Soc*, 131, 10574-10580.
- Burchard, W., Lang, P., Wolfe, M.S., Spinelli, H.J., Page, L., 1991, Structure of PMMA/EGDMA star-branched microgels, *Macromolecules*, 24, 1306-1314.
- Burts, A.O., Gao, A.X., Johnson, J.A., 2014, Brush-first synthesis of core-photo degradable miktoarm star polymers via ROMP: Towards photoresponsive self-assemblies, *Macromol Rapid Commun*, 35, 168-173.
- Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C., 1997a, Synthesis and aqueous-solution properties of novel hydrophilic-hydrophilic block-copolymers based on tertiary amine methacrylates, *Chem Commun*, 7, 671-672.
- Bütün, V., Bennett, C.E., Vamvakaki, M., Low, A.B., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1997b, Selective betainisation of tertiary amine methacrylate blockcopolymers, *J Mater Chem*, 7(9), 1693-1695.
- Bütün, V., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1998, Unusual aggregation behavior of a novel tertiary amine methacrylate-based diblock copolymer: formation of micelles and reverse micelles in aqueous solution, *J Am Chem Soc*, 120, 11818-11819.
- Bütün, V., Armes, S.P., Billingham, N.C., Tuzar, Z., Rankin, A., Eastoe, J., Heenan, N.K., 2001a, The remarkable 'flip-flop' self-assembly of a diblock copolymer in aqueous solution, *Macromolecules*, 34(5), 1503-1511.
- Bütün, V., Steven, P., Billingham, N.C., 2001b, Selective quaternization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers, *Macromolecules*, 34 (5), 1148-1159.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bütün, V., 2003, Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers, *Polymer*, 44, 7321-7334.
- Bütün, V., Kaynak, B., Esengül, E., Gül, G., 2004, Tersiyer amin metakrilatlara dayalı suda çözünebilen kopolimerlerin sentezi, seçimli kuaternizasyonu ve stabilizör olarak lateks sentezinde kullanılması", POLSEM2004 Polimer İşleme ve Geri Kazanımı Semp, Bildiriler Kitabı, s. 58-73.
- Bütün, V., Bannister, I., Billingham, N.C., Sherrington, D.C., Armes, S.P., 2005, Synthesis and characterization of branched water-soluble homopolymers and diblock copolymers using group transfer polymerization, *Macromolecules*, 38, 4977-4982.
- Bütün, V., Top, R.B., Ufuklar S., 2006, Synthesis and characterization of novel 'schizophrenic' water-soluble triblock copolymers and shell cross-linked micelles, *Macromolecules*, 39 (3), 1214-1225.
- Bütün, V., Sönmez, S., Yarlıgan, S., Taktak, F.F., 2008, Micelles and 'reverse micelles' with a novel water-soluble diblock copolymer, *Polymer*, 49, 4057-4065.
- Cao, R., Gu, Z.Y., Patterson, G.D., Armitage, B.A., 2004, A recoverable enzymatic microgel based on biomolecular recognition, *J Am Chem Soc*, 126, 726-727.
- Cao, Z., Liu, W., Ye, G., Zhao, X., Lin, X., Gao, P., Yao, K., 2006, N-isopropylacrylamide/2 hydroxyethyl methacrylate star diblock copolymers: synthesis and thermoresponsive behavior, *Macromol Chem Phys*, 207, 2329-2335.
- Chambon, P., Chen, L., Furzeland, S., Atkins, D., Weaver, J.V.M., Adams, D.J., 2011, Poly(N-isopropylacrylamide) branched polymer nanoparticles, *Polym Chem*, 2, 941-949.
- Chan, W.M., Gloor, P.E., Hamielec, A.E., 1992, A kinetic model for olefin polymerization in high-pressure tubular reactors: A review and update, *Polymer*, 11, 2243-2262.
- Chen, Y., Shen, Z., Frey, H., Perez-Prieto, J., Stiriba, S.E., 2005, Synergistic assembly of hyperbranched polyethylenimine and fatty acids leading to unusual supramolecular nanocapsules, *Chem Commun*, 6, 755-757.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Chen, X., Wu, W., Guo, Z., Xin, J., Li, J., 2011, Controlled insulin release from glucose-sensitive self-assembled multilayer films based on 21-arm star polymer, *Biomaterials*, 321, 1759-1766.
- Cheng, C., Zhu, X., Pich, A., Möller, M., 2010, Aqueous microgels modified by wedge-shaped amphiphilic molecules: hydrophilic microcontainers with hydrophobic nanodomains, *Langmuir*, 26, 4709-4716.
- Choi, I., Gunawidjaja, R., Suntivich, R., Tsitsilianis, C., Tsukruk, V.V., 2010, Surface behavior of $PS_n(P2VP-b-PtBA)_n$ heteroarm stars, *Macromolecules*, 43, 6818-6828.
- Chung, Y.M., Rhee, H.K., 2004, Dendrimer-templated Ag-Pd bimetallic nanoparticles, *J Colloid Interface Sci*, 271, 131-135.
- Claesson, H., Malmström, E., Johansson, M., Hult, A., Doyle, M., vd., 2002, Rheological behaviour during UV-curing of a star-branched polyester, *Prog Org Coat*, 44, 63-67.
- Connal, L.A., Li, Q., Quinn, J.F., Tjipto, E., Caruso, F., Qiao, G.G., 2008, pH-responsive poly (acrylic acid) core cross-linked star polymers: Morphology transitions in solution and multilayer thin films, *Macromolecules*, 41, 2620-2626.
- Costello, P.A., Martin, I.K., Slark, A.T., Sherrington, D.C., Titterton, A., 2002, Branched methacrylate copolymers from multifunctional monomers: chemical composition and physical architecture distributions, *Polymer*, 43, 245-254.
- Cutler, D.J., Hendra, P.J., Cudby, M.E.A., Willis, H.A., 1977, Chain branching in high pressure polymerized polyethylene, *Polymer*, 18(10), 1005-1008.
- Dai, L., Winkler, B., Dong, L., Tong, L., Mau, A.W.H., 2001, Conjugated polymers for light-emitting applications, *Adv Mater*, 13, 915-925.
- Das, M., Mardiyani, S., Chan, W.C.W., Kumacheva, E., 2006, Biofunctionalized pH-responsive microgels for cancer cell targeting: Rational design, *Adv Mater*, 18, 80-83.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Deng, Y., Zhang, S., Lu, G.L., Huang, X.Y., 2013, Constructing well-defined star graft copolymers, *Polym Chem*, 4, 1289-1299.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E. D., Sogah, D.Y., 1987, Oxyanion catalysis of group transfer polymerization, *Polym Preprints, ACS, Div Polym Chem*, 28 (1), 106-107.
- Dicker, I.B., 1988, Group transfer polymerization (GTP) of acrylates catalyzed by mercuric iodide, *ACS Polym Prepr*, 29, 114-115.
- Dicker, I.B., Cohen, G.M., Farnham, W.B., Hertler, W.R., Laganis, E.D., Sogah, D.Y., 1990, Oxyanions catalyze group-transfer polymerization to give living polymers, *Macromolecules*, 23, 4034-4041.
- Eichenbaum, G.M., Kiser, P.F., Dobrynin, A.V., Simon, S.A., Needham, D., 1999, Investigation of the swelling response and loading of ionic microgels with drugs and proteins; The dependence on cross-link density, *Macromolecules* 32, 4867-4878.
- England, R.M., Rimmer, S., 2010a, Hyper/highly-branched polymers by radical polymerisations, *Polym Chem*, 1, 1533-1544.
- England, R.M., Rimmer, S., 2010b, Synthesis of chain end functionalized linear and branched polymers by radical polymerisation in the presence of a silyl enol, *Chem Commun*, 46, 5767-5769.
- Feng, X.S., Pan, C.Y., 2002, Synthesis of amphiphilic miktoarm ABC star copolymers by RAFT mechanism using maleic anhydride as linking agent, *Macromolecules*, 35, 4888-4893.
- Ferreira, J., Syrett, J., Whittaker, M., Haddleton, D., Davis, T.P., Boyer, C., 2011, Optimizing the generation of narrow polydispersity 'arm-first' star polymers made using RAFT polymerization, *Polym Chem*, 2, 1671-1677.
- Fischer, A.M., Frey, H., 2010, Soluble hyperbranched poly(glycolide) copolymers, *Macromolecules* 43, 8539-8548.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Flory, P.J., 1947, Molecular Size distribution in three dimensional polymers. V. post-gelation relationships, *J Am Chem Soc*, 69(1), 30-35.
- Freitag, R., Panayitou, M., Pohner, C., Vandevyver, C., Wandrey, C., Hilbrig, F., 2007, Synthesis and characterisation of thermo-responsive poly(N,N'-diethylacrylamide) microgels, *React Funct Polym* 67, 807-819.
- Fuji, S., Dupin, D., Araki, T., Armes, S.P., Ade, H., 2009, First direct imaging of electrolyte-induced deswelling behavior of pH-responsive microgels in aqueous media using scanning transmission X-ray microscopy, *Langmuir*, 25, 2588-2592.
- Fukae, K., Terashima, T., Sawamoto, M., 2012, Cation-condensed microgel-core star polymers as polycationic nanocapsules for molecular capture and release in water, *Macromolecules*, 45, 3377-3386.
- Gao, C., Yan, D., 2004, Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, *Prog Polym Sci* 29, 183-275.
- Gao, H.F., Min, K., Matyjaszewski, K., 2007, Synthesis of 3-arm star block copolymers by combination of “core-first” and “coupling-onto” methods using ATRP and click reactions, *Macromol Chem Phys*, 208, 1370-1378.
- Gao, H., Matyjaszewski, K., 2008a, Synthesis of star polymers by a new “core-first” method: Sequential polymerization of cross-linker and monomer, *Macromolecules*, 41, 1118-1125.
- Gao, H., Matyjaszewski, K., 2008b, Synthesis of low polydispersity miktoarm star copolymers via a simple “arm-first” method: Macromonomers as arm precursors, *Macromolecules*, 41, 4250-4257.
- Gao, H., Matyjaszewski, K., 2009a, High-yield synthesis of uniform star polymers- is controlled radical polymerization always needed?, *Chem Eur J*, 15, 6107-6111.
- Gao, H., Matyjaszewski, K., 2009b, Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels, *Prog Polym Sci*, 34, 317- 350.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Gattermann, L., 1961, Die praxis des organischen chemikers, de Gruyter & Co., Berlin, 40th ed., 1961, 260-261.
- Ge, Z., Xu, J., Hu, J., Zhang, Y., Liu, S., 2009, Synthesis and supramolecular self-assembly of stimuli-responsive water-soluble Janus-type heteroarm star copolymers, *Soft Matter*, 5, 3932-3939.
- Georgiou, T.K., Vamvakaki, M., Patrickios, C.S., 2004, Nanoscopic cationic methacrylate star homopolymers: synthesis by group transfer polymerization, characterization and evaluation as transfection reagents, *Biomacromolecules*, 5, 2221-2229.
- Georgiou, T.K., Vamvakaki, M., Phylactou, L.A. and Patrickios, C.S., 2005, Synthesis, characterization, and evaluation as transfection reagents of double-hydrophilic star copolymers: effect of star architecture, *Biomacromolecules*, 6, 2990-2997.
- Georgiou, T.K., Patrickios, C.S., 2006, Synthesis, characterization, and modelling of double-hydrophobic model networks based on cross-linked star copolymers of *n*-butyl methacrylate and methyl methacrylate, *Macromolecules*, 36, 1560-1568.
- Georgiou, T.K., Phylactou, L.A., Patrickios, C.S., 2006, Synthesis, characterization and evaluation as tranfection reagents of anpholytic star copolymers: Effect of star architecture, *Biomacromolecules*, 7, 3505-3512.
- Georgiou, T.K., Achilleos, D.S., Patrickios, C.S., 2010, Multi-functional conetworks based on cross-linked star polymers, *Macromol Symp*, 291-292 (1), 36-42.
- Ghoorchian, A., Holland, N.B., 2011, Molecular architecture influences the thermally induced aggregation behavior of elastin like polypeptides, *Biomacromolecules*, 12, 4022-4029.
- Ghosh, P., Crooks, R.M., 1999, Covalent grafting to a patterned, hyperbranched polymer onto a plastic substrate using microcontact printing, *J Am Chem Soc*, 121, 8395-8396.
- Gorrasi, G., Stanzione, M., Izzo, L., 2011, Synthesis and characterization of novel star-like PEO-PMMA based copolymers, *React Funct Polym*, 71, 23-29.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Goseki, R., Ozama, Y., Akemine, E., Ito, S., Ehara, S., Hirao, A., 2013, Precise synthesis of poly(methacrylate)-based miktoarm star polymers by a new stepwise iterative methodology using a formyl-functionalized 1,1-diphenylethylene derivative, *Polymer*, 54, 2049-2057.
- Gretton-Watson, S.P., Alpay, E., Steinke, J.H.G., Higgins, J.S., 2005, Hyperbranched polymers. Synthesis, modeling, experimental validation, and rheology of hyperbranched poly(methyl methacrylate) derived from a multifunctional monomer (MFM) route, *Ind Eng Chem Res*, 44(23), 8682-8693.
- Guo, Z., Chen, X., Zhang, X., Xin, J., Li, J., Xiao, H., 2010, Effective syntheses of per-2,3-di- and per-3-O-chloroacetyl β -cyclodextrins: a new kind of ATRP initiators for star polymers, *Tetrahedron Lett*, 51, 2351-2353.
- Gupta, U., Agashe, H.B., Asthana, A., Jain, N.K., 2006, Dendrimers: novel polymeric nanoarchitectures for solubility enhancement, *Biomacromolecules*, 7, 649-658.
- Haddleton, D.M., Crossman, C.M., 1997, Synthesis of methacrylic multi-arm star copolymers by 'arm-first' group transfer polymerisation, *Macromol Chem Phys*, 198, 871-881.
- Hadjichristidis, N., 1999, Synthesis of miktoarm star (μ -star) polymers, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 37, 857-871.
- Hadjiyannakou, S.C., Triflaridou, A.I., Patrickios, C.S., 2005, Synthesis, characterization, and evaluation of amphiphilic star copolymeric emulsifiers based on methoxy hexa(ethylen glycol) methacrylate and benzyl methacrylate, *Polymer*, 46(8), 2433-2442.
- Hawker, C.J., Fréchet, J.M.J., Grubbs, R.B., Dao, J.J., 1995, Preparation of hyperbranched and star polymers by a "living", self-condensing free radical polymerization, *J Am Chem Soc*, 117(43), 10763-10764.
- He, E., Ravi, P., Tam, K.C., 2007, Synthesis and self-assembly behavior of four-arm poly(ethylene oxide)-b-poly(2-(diethylamino)ethyl methacrylate) star block copolymer in salt solutions, *Langmuir*, 23, 2382-2388.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hedden, R.C., Bauer, B.J., Smith, A.P., Gröhn, F., Amis, E., Templating of inorganic nanoparticles by PAMAM/PEG dendrimer-star polymers, *Polymer*, 43, 5473-5481.
- Heise, M., Trollsas, T., Magbitang, J.L., Hedrick, C.W., Frank, R.D., vd., 2001, Star polymers with alternating arms from miktofunctional μ -initiators using consecutive atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization, *Macromolecules*, 34, 2798-2804.
- Hendrickson, G.R., Lyon, L.A., 2009, Bioresponsive hydrogels for sensing applications, *Soft Matter*, 5, 29-35.
- Hendrickson, G.R., Smith, M.H., South, A.B., Lyon, L.A., 2010, Design of multiresponsive hydrogel particles and assemblies, *Adv Funct Mater*, 20, 1697-1712.
- Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Webster O.W., 1984, Group-transfer polymerization 3. Lewis acid catalysis, *Macromolecules*, 17, 1415-1417.
- 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, 5841-5853.
- Hertler, W.R., 1994, Group-transfer polymerization-recent advances and applications, *Macromol Synmp*, 88, 55-69.
- Higashihara, T., Hayashi, M., Hirao, A., 2011, Synthesis of well-defined star-branched polymers by stepwise iterative methodology using living anionic polymerization, *Prog Polym Sci*, 36, 323-275.
- Hirao, A., Hayashi, M., Loykulnant, S., Sugiyama, K., 2005, Precise syntheses of chain-multi-functionalized polymers, star-branched polymers, star-linear block polymers, densely branched polymers, and dendritic branched polymers based on iterative approach using functionalized 1,1-diphenylethylene derivatives, *Prog Polym Sci*, 30, 111-182.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Hirano, T., Ihara, H., Miyagi, T., Wang, H., Seno, M., Sato, T., 2005, Formation of soluble hyperbranched polymer nanoparticles by initiator-fragment incorporation radical polymerization of ethylene glycol dimethacrylate, *Macromol Chem Phys*, 206, 860-868.
- Hsu, J-C., Chen, Y., Kakuchi, T., Chen, W-C., 2011, Synthesis of linear and star-shaped poly[4-(diphenylamino)benzyl methacrylate]s by group transfer polymerization and their electrical memory device applications, *Macromolecules*, 44 (13), 5168-5177.
- Hult, A., Johansson, M., Malmström, E., 1999, Hyperbranched polymers, *Adv Polym Sci*, 143, 1-34.
- Iatridi, Z., Tsitsilianis, C., 2011, Water-soluble stimuli responsive star-shaped segmented *Macromolecules*. *Polymers*, 3, 1911-1933.
- Ichikawaa, H., Yasuib, K., Ozawab, M., Fujita, K., 2009, Electrical bistability of composite film comprising hyper-branched polymer and gold nanoparticle, *Synthetic Metals*, 159, 973-976.
- Inoue, K., 2000, Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Prog Polym Sci*, 25, 453-571.
- Isaure, F., Cormack, P.A.G., Sherrington, D.C., 2004a, Synthesis of branched poly(methyl methacrylate)s: effect of the branching comonomer structure, *Macromolecules*, 37, 2096-2105.
- Isaure, F., Cormack, P.A.G., Graham, S., Sherrington, D.C., Armes, S.P., Bütün, V., 2004b, Synthesis of branched poly(methyl methacrylate)s *via* controlled/living polymerisations exploiting ethylene glycol dimethacrylate as branching agent, *Chem Commun*, 9, 1138-1139.
- Ito, S., Goseki, R., Ishizone, T., Senda, S., Hirao, A., 2013, Successive synthesis of miktoarm star polymers having up to seven arms by a new iterative methodology based on living anionic polymerization using a trifunctional lithium reagent, *Macromolecules*, 46, 819-827.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Izzo, L., Pappalardo, D., 2010, "Tree-shaped" copolymers based on poly(ethylene glycol) and atactic or isotactic polylactides: synthesis and characterization, *Macromol Chem Phys*, 211, 2171-2178.
- Jackson, A.W., Fulton, D. A., 2011, pH triggered self-assembly of core cross-linked star polymers possessing thermoresponsive cores, *Chem Commun*, 47, 6807-6809.
- Jang, C.J., Ryu, J.H., Lee, J.D., Sohn, D., Lee, M., 2004, Synthesis and supramolecular nanostructure of amphiphilic rigid aromatic-flexible dendritic block molecules, *Chem Mater*, 16, 4226-4231.
- James, H., Herbison chemistry. illinois.edu/research/organic/CHEM535Fall, Nov 15, 2010.
- Jenkins, A.D., Maxfield, D., Dos Santos, C.G., Walton, D.R.M., Stejskal, J., Kratochvil, P., 1992, Enolate-initiated dispersion polymerization, *Macromol Chem, Rapid Commun*, 13, 61-63.
- Jiang, G., Ren, J., 2010, Synthesis of an amphiphilic multiarm star polymer as encapsulation and release carrier for guest molecules, *Designed Monomers and Polymers*, 13, 277-286.
- Johansson, M., Malmström, E., Hult, A.J., 1993, Synthesis, characterization, and curing of hyperbranched allyl ether-maleate functional ester resins, *Polym Sci A: Polym Chem* 31, 619-624.
- Kabanov, A.V., Vinogradov, S.V., 2009, Nanogels as pharmaceutical carriers: finite networks of infinite capabilities, *Angew Chem Int Ed*, 48, 5418-5429.
- Kafouris, D., Themistou, E., Patrickios, C.S., 2006, Synthesis and characterization of star polymers and cross-linked star polymer model networks with cores based on an asymmetric, hydrolyzable dimethacrylate cross-linker, *Chem Mater*, 18, 85-93.
- Kafouris, D., Patrickios, C.S., 2009, Synthesis and characterization of shell-cross-linked polymer networks and large-core star polymers: effect of the volume of the cross-linking mixture, *Eur Polym J*, 45, 10-18.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kanaoka, S., Yamada, M., Ashida, J., Kanazawa, A., Aoshima, S., 2012, Domino synthesis of star-shaped polymers based on monomer selective living cationic polymerization: highly controlled star polymer formation, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 50, 4594-4598.
- Karg, M., Hellweg, T., 2009, Smart inorganic/organic hybrid microgels: Synthesis and characterisation, *J Mater Chem*, 19, 8714-8727.
- Kassi, E., Constantinou, M.S., Prickios, C.S., 2013, Group transfer polymerization of biobased monomers, *Eur Polym J*, 49, 761-767.
- Khanna, K., Varshney, S., Kakkar, A., 2010, Miktoarm star polymers: Advances in synthesis, self-assembly, and applications, *Polym Chem*, 1, 1171-1185.
- Kim, Y.H., Webster, O.W., 1990 Water soluble hyperbranched polyphenylene: "a unimolecular micelle?", *J Am Chem Soc*, 112, 4592-4593.
- Kim, B.S., Gao, H.F., Argun, A.A., Matyjaszewski, K., Hammond, P.T., 2009, All-star polymer multilayers as pH-responsive nanofilms, *Macromolecules*, 42, 368-375.
- Koda, Y., Terashima, T., Nomura, A., Ouchi, M., Sawamoto, M., *Macromolecules*, 2011, Fluorinated microgel-core star polymers as fluorophilic compartments for molecular recognition, *Macromolecules*, 44, 4574-4578.
- Koda, Y., Terashima, T., Sawamoto, M., 2014, Fluorophilic microgel star polymers: selective recognition and separation of polyfluorinated surfactants and compounds in water. *J Am Chem Soc*, 136, 15742-15748.
- Kohli, I., Mukhopadhyay, A., 2013, Contrasting nanoparticle diffusion in branched polymer and particulate solutions: more than just volume fraction, *Soft Matter*, 9(37), 8974-8979.
- Konkolewicz, D., Gray-Weale, A., Perrier, S., 2010, The structure of randomly branched polymers synthesized by living radical methods, *Polym Chem*, 1, 1067-1077.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kramer, M., Stumbe, J.F., Turk, H., Krause, S., Komp, A., Delineau, L., Prokhorova, S., Kautz, H., Haag, R., 2002, pH-responsive molecular nanocarriers based on dendritic core-shell-architectures, *Angew Chem Int Ed*, 41, 4252-4256.
- Kuckling, D., Wycisk, A., 2013, Stimuli responsive star polymers, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 51, 2980- 2994.
- Kumar, K.R., Brooks, D.E., 2005, Comparison of hyperbranched and linear polyglycidol unimolecular reverse micelles as nanoreactors and nanocapsules, *Macromol Rapid Commun*, 26, 155-159.
- Laat, A.W.M., Derks, W.P.T., 1993, Colloidal stabilization of BaTiO₃ with poly(vinyl alcohol) in water, *Colloids Surf A: Physiochem Eng Aspects*, 71,147-153.
- Laibinis, P.E., Whitesides, G.M., 1992, Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air, *J Am Chem Soc*, 114, 9022-9028.
- Lang, H.F., May, R.A., Iversen, B.L., Chandler, B.D., 2003, Dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors to supported platinum catalysts, *J Am Chem Soc*, 125, 14832-14836.
- Lambeth, R.H., Ramakrishnan, S., Müller, R., Poziemski, J.P., Miguel, G.S., vd., 2006, Synthesis and aggregation behavior of thermally responsive star polymers, *Langmuir*, 22, 6352-6360.
- Lapienis, G., 2009, Star-shaped polymers having PEO arms, *Prog Polym Sci*, 34, 852-92.
- Lee, A.S., Gast, A.P., Bütün, V. and Armes, S.P., 1999, Characterising the structure of pH dependent polyelectrolyte block copolymer micelles, *Macromolecules*, 32(10), 4302-4310.
- Lee, H.I., Pietrasik, J., Sheiko, S.S., Matyjaszewski, K., 2010, Stimuli-responsive molecular brushes, *Prog Polym Sci*, 35, 24-44.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lescanec, R.L., Muthukumar, M., 1990, Configurational characteristics and scaling behavior of starburst molecules, *Macromolecules*, 23(8), 2280-2288.
- Li, D.J., Dunlap, J.R., Zhao, B., 2008, Thermosensitive water-dispersible hairy particle-supported Pd nanoparticles for catalysis of hydrogenation in an aqueous/organic biphasic system, *Langmuir*, 24, 5911-5918.
- Li, J., Xiao, H., 2005, An efficient synthetic-route to prepare [2,3,6-tri-O-(2-bromo-2-methylpropionyl) β -cyclodextrin], *Tetrahedron Lett*, 46, 2227-2229.
- Li, J., Xiao, H., Kim, Y.S., Lowe, T.L., 2005, Synthesis of water-soluble cationic polymers with star like structure based on cyclodextrin core via ATRP, *J Polym Sci A Polym Chem*, 43, 6345-6354.
- Li, N., Li, N., Yi, Q.Y., Luo, K., Guo, C.H., Pan, D.Y., Gu, Z.W., 2014, Amphiphilic peptide dendritic copolymer-doxorubicin nanoscale conjugate self-assembled to enzyme-responsive anti-cancer agent, *Biomaterials*, 35, 9529-9545.
- Li, S.Y., Wang, M., 2012, Hybrid polymer-metal nanospheres based on highly branched gold nanoparticles for potential medical applications, *IET Nanobiotechnol.*, 6(4), 136-143.
- Li, W.W., Matyjaszewski, K., 2009, Star polymers via cross-linking amphiphilic macroinitiators by AGET ATRP in aqueous media, *J Am Chem Soc*, 131, 10378–10379.
- Li, Y., Zhang, B., Hoskins, J.N., Grayson, S.M., 2012, Synthesis, purification, and characterization of “perfect” star polymers via “click” coupling, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 50, 1086-1101.
- Likhitsup, A., Yu, S., Ng, Y.H., Chai, C.L., Tam, E.K., 2009, Controlled polymerization and self-assembly of a supramolecular star polymer with aguanosine quadruplex core, *Chem Commun*, 4070-4072.
- Lin, H.-H., Cheng, Y.-L., 2001, In-situ thermoreversible gelation of block and star copolymers of poly(ethylene glycol) and poly(*N*-isopropylacrylamide) of varying architectures, *Macromolecules*, 34, 3710-3715.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Linardatos, G., Tsoukleri, G., Parthenios, J., Galiotis, C., Monticelli, O., vd., 2011, Nanostructured heteroarm star block ter-polymers via an extension of the “in-out” polymerization route, *Macromol Rapid Commun*, 32, 371-377.
- Liu, C., Gao, C., Yan, D., 2006, Synergistic supramolecular encapsulation of amphiphilic hyperbranched polymer to dyes, *Macromolecules*, 39, 8102-8111.
- Liu, F., Urban, M.W., 2010, Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Prog Polym Sci*, 35, 3-23.
- Liu, J., Duong, H., Whittaker, M.R., Davis, T.P., Boyer, C., 2012. Synthesis of functional core, star polymers via RAFT polymerization for drug delivery applications, *Macromol Rapid Commun*, 33, 760-766.
- Liu, P.W., Landry, E., Ye, Z.B., Joly, H., Wang, W.J., Li, B.G., 2011, “Arm-first” synthesis of core-cross-linked multiarm star polyethylenes by coupling palladium-catalyzed ethylene “living” polymerization with atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 44, 4125-4139.
- Lopez, V.C., Hadgraft, J., Snowden, M., 2005, The use of colloidal microgels as a (trans)dermal drug delivery system, *J Int J Pharm*, 292, 137-147.
- Lovell, P.A., Shah, T.H., Heatley, F., 1991, Conformational analysis of amine-cured epoxy resins, *Polym Comm*, 32(12), 2272-2277.
- Lowe, A.B., Billingham, N.C., Armes, S.P., 1998, Synthesis and characterization of zwitterionic block copolymers, *Macromolecules*, 31, 5991-5998.
- Loxley, A., Vincent, B., 1997, Equilibrium and kinetic aspects of the pH-dependent swelling of poly(2-vinylpyridine-co-styrene) microgels, *Colloid Polym Sci* 275, 1108-1114.
- Luo, S.Z., Xu, J., Zhu, Z.Y., Wu, C., Liu, S.Y., 2006, Phase Transition Behavior of Unimolecular Micelles with Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Coronas, *J Phys Chem B*, 110, 9132-9139.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Lupitskyy, R., Roiter, Y., Tsitsilianis, C., Minko, S., 2005, From smart polymer molecules to responsive nanostructured surfaces, *Langmuir*, 21, 8591-8593.
- Luzon, M., Boyer, C., Peinado, C., Corrales, T., Whittaker, M., Tao, L., Davis, T.P., 2010, Water-soluble, thermoresponsive, hyperbranched copolymers based on PEG-methacrylates: Synthesis, characterization, and LCST behavior, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 48, 2783-2792.
- Maciejewski, M.J., 1982, Concepts of trapping topologically by shell molecules, *Macromol Sci Chem*, A17, 689-703.
- Massa, D.J., Shriner, K.A., Turner, S.R., Voit, B.I., 1995, Novel blends of hyperbranched polyesters and linear polymers, *Macromolecules*, 28(9), 3214-3220.
- Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N.V., 2009, Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization, *Nat Chem*, 1, 276-288.
- Matyjaszewski, K., 2012, Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45, 4015-4039.
- Mendrek, B., Trzebicka, B., Walach, W., Dworak, A., 2010, Solution behavior of 4-arm poly(tert-butyl acrylate) star polymers, *Eur Polym J*, 46, 2341-2351.
- Moller, M.A., Augenstein M., Dumont, E., Pennewiss, H., 1991, Controlled synthesis and characterization of statistical and block copolymers by group transfer polymerization, *New Polymeric Mater*, 2(4), 315-328.
- Morell, M., Voit, B., Ramis, X., Serra, À., Lederer, A., 2011, Synthesis, characterization, and rheological properties of multiarm stars with poly(glycidol) core and poly(methyl methacrylate) arms by AGETATRP, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 49, 3138-3151.
- Mori, H., Müller, A.H.E., 2003, Hyperbranched (meth)acrylates in solution, melt, and grafted from surfaces, *Top Curr Chem*, 228, 1-37.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Mori, H., Ishikawa, K., Abiko, Y., Nakabayashi, K., Onuma, A., Morishima, M., 2013, Water-soluble poly(N-vinyl-1,2,4-triazole) star and amphiphilic star block copolymers by RAFT polymerization, *Polymer*, 54, 2001–2010.
- Mu, C.G., Fan, X.D., Tian, W., Bai, Y., Zhou, X., 2012, Miktoarm star polymers with poly(N-isopropylacrylamide) or poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) as building blocks: synthesis and comparison of thermally-responsive behaviors, *Polym Chem*, 3, 1137-1149.
- Murray, M.J., Snowden, M.J., 1995, The preparation, characterisation and applications of colloidal microgels, *Adv Colloid Interface Sci*, 54, 73-91.
- Murthy, N., Xu, M.C., Schuck, S., Kunisawa, J., Shastri, N., Frechet, 2003, A macromolecular delivery vehicle for protein-based vaccines: Acid-degradable protein-loaded microgels, *J M, J Proc Natl Acad Sci USA*, 100, 4995-5000.
- 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*, 29,139-145.
- Navath, R.S., Wang, B., Kannan, S., Romero, R., Kannan, R.M., 2010, Stimuli-responsive star poly(ethylene glycol) drug conjugates for improved intracellular delivery of the drug in neuroinflammation, *J Controlled Release*, 142, 447-456.
- Nayak, S., Lee, H., Chmielewski, J., Lyon, L.A., 2004, Folate-mediated cell targeting and cytotoxicity using thermoresponsive microgels, *J Am Chem Soc*, 126, 10258-10259.
- Neyret, S., Vincent, B., 1997, The properties of polyampholyte microgel particles prepared by microemulsion polymerization, *Polymer*, 38, 6129-6134.
- Ni, C., Wu, G., Zhu, C., Yao, B., 2010, The preparation and characterization of amphiphilic star block copolymer nano micelles using silsesquioxane as the core, *J Phys Chem C*, 114, 13471-13476.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nishimoto, A., Agehara, K., Furuya, N., Watanabe, T., Watanabe, M., 1999, High ionic conductivity of polyether-based network polymer electrolytes with hyperbranched side chains, *Macromolecules*, 32, 1541-1548.
- Nishiyama, N., Kataoka, K., 2006, Nanostructured devices based on block copolymer assemblies for drug delivery: designing structures for enhanced drug function, *Adv Polym Sci*, 197, 67-101.
- Oh, K.J., Drumright, R., Siegwart, D.J., Matyjaszewski, K., 2008, The development of microgels/nanogels for drug delivery applications, *Prog Polym Sci*, 33, 448-477.
- Pafiti, K.S., Patrickios, C.S., Georgiou, T.K., Yamasaki, E.N., Mastroiannopoulos, N.P., vd, 2012, Cationic star polymer siRNA transfectants interconnected with a piperazine-based cationic cross-linker, *Eur Polym J*, 48 (8), 1422-1430.
- 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, 930-937.
- Pearson, D.S., Helfand, E., 1984, Viscoelastic properties of star-shaped polymers. *Macromolecules*, 17, 888-895.
- Pelton R., 2000, Temperature-sensitive aqueous microgels, *Adv Colloid Interface Sci*, 85, 1-33.
- Pich, A., Bhattacharya, S., Lu, Y., Boyko, V., Adler, H.A.P., 2004, Temperature-sensitive hybrid microgels with magnetic properties, *Langmuir* 20, 10706-10711.
- Plummer, R., Hill, D.J.T., Whittaker, A.K., 2006, Solution properties of star and linear poly(N-isopropylacrylamide), *Macromolecules*, 39, 8379-8388.
- Poree, D.E., Giles, M.D., Lawson, L.B., He, J., Grayson, S.M., 2011, Synthesis of amphiphilic star block copolymers and their evaluation as transdermal carriers, *Biomacromolecules*, 12, 898-906.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Radowski, M.R., Shukla, A., Von Berlepsch, H., Böttcher, C., Pickaert, G., Rehage, H., Haag, R., Supramolecular aggregates of dendritic multishell architectures as universal nanocarriers, 2007, *Angew Chem Int Ed*, 46, 1265-1269.
- Rimmer, S., Collins, S., Sarker, P., 2005, Preparation of highly branched poly(vinyl acetate) by transfer to allylic carbonate comonomers, *Chem Commun*, 48, 6029-6031.
- Roberts, J., Bhalgat, M., Zera, R.J., 1996, Preliminary biological evaluation of polyamidoamine (PAMAM) starburst dendrimers, *Biomed Mater Res*, 30, 53-65.
- Romeo, G., Fernandez-Nieves, A., Wyss, H., Acierno, D., Weitz, D.A., 2010, Temperature-controlled transitions between glass, liquid, and gel states in dense p-NIPA suspensions, *Adv Mater*, 22, 3441-3445.
- Roovers, J., 1994, Concentration dependence of the relative viscosity of star polymers. *Macromolecules*, 27, 5359-5364.
- Rosselgong, J., Armes, S.P., 2010, Synthesis of branched methacrylic copolymers: comparison between RAFT and ATRP and effect of varying the monomer concentration, *Macromolecules*, 43, 2145-2156.
- Rossner C., Vana, P., 2014, Planet-Satellite nanostructures made to order by RAFT star polymers, *Angew Chem Int Ed*, 53, 12639-12642.
- Santra, S., Kumar, A., 2004, Facile synthesis of aliphatic hyperbranched polyesters based on diethyl malonate and their irreversible molecular encapsulation, *Chem Commun*, 18, 2126-2127.
- Sarker, P., Ebdon, J.R., Rimmer, S., 2007, Branched oligovinylcyclopropane by transfer to allylic carbonate comonomers via radical ring-opening polymerization, *Macromol Rapid Commun*, 27, 2007-2013.
- Satoh, T., Nishikawa, N., Kawato, D., Suemasa, D., Jung, S., vd., 2014, Precise synthesis of a rod coil type miktoarm star copolymer containing poly(*n*-hexyl isocyanate) and aliphatic polyester, *Polym Chem*, 5, 588-599.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Saunders, B.R., Vincent, B., 1999, Microgel particles as model colloids: theory, properties and applications, *Adv Colloid Interface Sci*, 80, 1-25.
- Saunders, B.R., Laajam, N., Daly, E., Teow, S., Hu, X., Stepto, R., 2009, Microgels: From responsive polymer colloids to biomaterials, *Adv Colloid Interface Sci* 147, 251-262.
- Schmalz, A., Hanisch, M., Schmalz, H., Müller, A.H.E., 2010, Double stimuli-responsive behavior of linear and star-shaped poly(*N,N*-diethylaminoethyl methacrylate) in aqueous solution, *Polymer*, 51, 1213–1217.
- Schmalz, A., Schmalz, H., Müller, A.H.E., 2012, Smart hydrogels based on responsive star-block copolymers, *Soft Matter*, 8, 9436-9445.
- Schmidt, B.V.K.J., Hetzer, M., Ritter, H., Barner-Kowollik, C., 2012, Mikroarm star polymers via cyclodextrin-driven supramolecular self-assembly, *Polym Chem*, 3, 3064-3067.
- Shaver, M.P., Cameron, D.J.A., 2010, Tacticity control in the synthesis of poly(lactic acid) polymer stars with dipentaerythritol cores, *Biomacromolecules*, 11, 3673-3679.
- She, W., Pan, D., Luo, K., He, B., Cheng, G., vd., 2015, PEGylated dendrimer–doxorubicin conjugates as pH-sensitive drug delivery systems: synthesis and in vitro characterization. *J Biomed Nanotechnol*, 11, 964-978.
- Shi, W.F., Ranby, B.J., 1996a, Photopolymerization of dendritic methacrylated polyesters .1. Synthesis and properties, *Appl Polym Sci*, 59 (12), 1937-1944.
- Shi, W.F., Ranby, B.J., 1996b, Photopolymerization of dendritic methacrylated polyesters .2. Characteristics and kinetics, *Appl Polym Sci*, 59 (12), 1945-1950.
- Shi, W.F., Ranby, B.J., 1996c, Photopolymerization of dendritic methacrylated polyesters .3. FRP composites, *Appl Polym Sci*, 59 (12), 1951-1956.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Shibata, T., Kanaoka, S., Aoshima, S., 2006, Quantitative synthesis of star-shaped poly(vinyl ether)s with a narrow molecular weight distribution by living cationic polymerization, *J Am Chem Soc*, 128, 7497-7504.
- Simms, J.A., Spinelli, H.J., 1987, Recent advances in group transfer polymerization and their applications in coatings, *J Coat Technol*, 59, 125-131.
- Simms, J.A., 1991, Methacrylate star synthesis by GTP, *Rubber Chem Technol*, 64, 139-151.
- Simon P.F.W., Müller, A.H.E., 2001, Synthesis of hyperbranched and highly branched methacrylates by self-condensing group transfer copolymerization, *Macromolecules*, 34, 6206-6213.
- 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, 429-435.
- Sizovs, A., Song, X., Waxham, M.N., Jia, Y., Feng, F., vd., 2014, Precisely tunable engineering of sub-30 nm monodisperse oligonucleotide nanoparticles, *J Am Chem Soc*, 136, 234-240.
- Smith, L.E., Collins, S., Liu, Z., MacNeil, S., Williams, R., Rimmer, S., 2007, Synthesis and properties of functional poly(vinylpyrrolidinone) hydrogels for drug delivery, *ACS Symp Ser*, 977, 197-203.
- Snijkers, F., Cho, H.Y., Nese, A., Matyjaszewski, K., Pyckhout-Hintzen, W., Vlassopoulos, D., 2014, Effects of core microstructure on structure and dynamics of star polymer melts: from polymeric to colloidal response, *Macromolecules* 47, 5347-5356.
- 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., Cohen, G.M., 1987, Group transfer polymerization - polymerization of acrylic monomers, *Macromolecules*, 20, 1473-1488.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Soliman, G.M., Sharma, R., Choi, A.O., Varshney, S.K., Winnik, F.M., vd., 2010, Tailoring the efficacy of nimodipine drug delivery using nanocarriers based on A2B miktoarm star polymers, *Biomaterials*, 31, 8382-8392.
- Styrkas, D.A., Bütün, V., Lu, J.R., Keddie, J.L., Armes, S.P., 2000, pH-controlled adsorption of polyelectrolyte diblock copolymers at the solid/liquid interface, *Langmuir*, 16, 5980-5986.
- Su, X., Cunningham, M.F., Jessop, P.G., 2014, Use of a switchable hydrophobic associative polymer to create an aqueous solution of CO₂ switchable viscosity, *Polym Chem*, 5, 940-944.
- Sulistio, A., Gurr, P.A., Blencowe, A., Qiao, G.G., 2012, Peptide-based star polymers: the rising star in functional polymers, *Aust J Chem*, 65, 978-984.
- Sunder, A., Kramer, M., Hanselmann, R., Mulhaupt, R., Frey, H., 1999, Molecular nanocapsules based on amphiphilic hyperbranched polyglycerols, *Angew Chem Int Ed*, 38, 3552-3555.
- Syrett, J.A., Haddleton, D.M., Whittaker, M.R., Davis, T.P., Boyer, C., 2011, Functional, star polymeric molecular carriers, built from biodegradable microgel/nanogel cores, *Chem Commun*, 47, 1449-1451.
- Tang, X., Liang, X., Yang, Q., Fan, X., Shen, Z., Zhou, Q., 2009, AB₂-type amphiphilic block copolymers composed of poly(ethylene glycol) and poly(*N*-isopropylacrylamide) via single-electron transfer living radical polymerization: synthesis and characterization, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 47, 4420-4427.
- Teal, H.E., Hu, Z., Root D.D., 2000, Native purification of biomolecules with temperature-mediated hydrophobic modulation liquid chromatography, *Analyt Biochem*, 283, 159-165.
- Terashima, T, Motokawa, R., Koizumi, S., Sawamoto, M., Kamigaito, M., Ando, T., Hashimoto, T., 2010, In situ and time-resolved small-angle neutron scattering observation of star polymer formation via arm-linking reaction in ruthenium-catalyzed living radical polymerization, *Macromolecules*, 43, 8218-8232.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Terashima, T., Nomura, A., Ito, M., Ouchi, M., Sawamoto, M., 2011, Star-polymer-catalyzed living radical polymerization: microgel-core reaction vessel by tandem catalyst interchange, *Angew Chem Int Ed*, 50, 7892-7895.
- Themistou, E., Patrickios, C.S., 2007a, Star polymers and polymer networks containing a novel, hydrolyzable diacetal-based dimethacrylate cross-linker: synthesis, characterization and hydrolysis kinetics, *Macromolecules*, 40, 5231-5234.
- Themistou, E., Patrickios, C.S., 2007b, Synthesis and characterization of amphiphilic star copolymers of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and methyl methacrylate: Effects of architecture and composition, *European Polymer Journal*, 43, 84-92.
- Themistou, E., Patrickios, C.S., 2008, A cleavable network based on crosslinked star polymers containing acid-labile diacetal crosslinkers: synthesis, characterization and hydrolysis, *Macromol Chem Phys*, 209, 1021-1028.
- Themistou, E., Patrickios, C.S., 2009, Degradable polymer networks and star polymers based on mixtures of two cleavable dimethacrylate cross-linkers: Synthesis, characterization, and degradation, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 47 (21), 5853-5870.
- Tran, N.Q., Hoang, T.K.D., Nguyen, N.T., Nguyen, C.K., 2012, Synthesis of star-shaped poly(methyl acrylate) via ATRP and preliminary evaluation of its reinforcing properties for PVC, *J Polym Res*, 19, 1-16.
- Tsarevsky, N.V., Matyjaszewski, K., 2007, "Green" atom transfer radical polymerization: from process design to preparation of well-defined environmentally friendly polymeric materials, *Chem Rev*, 107, 2270-2299.
- Tsitsilianis, Lutz, P., Graff, S., Lamps, J., Rempp, P., 1991, Core-first synthesis of star polymers with potentially ionogenic branches, *Macromolecules*, 24, 5897-5902.
- Tuncer, C., Bütün, V., 2015, Highly cross-linked soluble star copolymers with well controlled molecular weights, *Eur Polym J*, 67, 292-303.
- Uhrich, K., 1997, Hyperbranched polymer for drug delivery, *Trends Polym Sci*, 5, 388-393.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ulbricht, M.J., 2004, Membrane separations using molecularly imprinted polymers, *Chromatogr. B*, 804, 113-125.
- Vamvakaki, M., Hadjiyannakou, S.C., Loizidou, E., Patrickios, C.S., Armes, S.P. and Billingham, N.C., 2001a, Synthesis and characterization of novel networks with nano-engineered structures: cross-linked star homopolymers, *Chem. Mater.*, 13, 4738-4744.
- Vamvakaki, M., Unali, G-F., Bütün, V., Boucher, S., Robinson, K.L., Billingham, N.C., Armes, S.P., 2001b, Effect of partial quaternization on tertiary amine-based polymeric surfactants: unexpected separation of surface activity and LCST behavior, *Macromolecules*, 34, 6839-6841.
- Vamvakaki, M. and Patrickios C.S., 2002, Synthesis and characterization of electrolytic amphiphilic model networks based on cross-linked star polymers: effect of star architecture, *Chem. Mater*, 14, 1630-1638.
- Vamvakaki, M., Palioura, D., Armes, S.P., Anastasiadis, S.H., 2007, Metal nanocrystals incorporated within pH-responsive microgel particles, *Langmuir*, 23, 5761-5768.
- Van Dongan, S.F.M., De Hoog, H.-P.M., Peters, R.J.R.W., Nallani, M., Nolte, R.J.M., Van Hest, J.C.M., 2009, Biohybrid polymer capsules, *Chem Rev*, 109, 6212-6274.
- Vazquez, G., Alvarez, E., Navaza, J.M., 1998, Density, viscosity, and surface tension of sodium carbonate plus sodium bicarbonate buffer solutions in the presence of glycerine, glucose, and sucrose from 25 to 40 degrees C. *J Chem Eng Data*, 43(2):128-132.
- Vo, C.D., Rosselgong, J., Armes, S.P., 2007, RAFT synthesis of acrylic branched copolymers, *Macromolecules*, 40 (20), 7119-7125.
- Voit, B., 2000, New developments in hyperbranched polymers, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 38, 2505-2525.
- Voit, B., 2005, Hyperbranched polymers—All problems solved after 15 years of research?, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 43, 2679-2699.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Voit, B.I., Lederer, A., Hyperbranched and highly branched polymer architectures—synthetic strategies and major characterization aspects, 2009, *Chem Rev* 109, 5924-5973.
- Wang, S., Li, Y., Zhang, X., Chen, X., Wang, J., Zhang, H-X., vd., 2015, Chemoenzymatic synthesis of amphiphilic core-shell TMP-(PCL-b-PGMA2)₃ star-block copolymer, *J Nanosci Nanotechnol*, 15, 4722-4726.
- Wang, X., He, J., Yang, Y., 2007, Synthesis of ABCD-type miktoarm star copolymers and transformation into zwitterionic star copolymers, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 45, 4818-4828.
- Weaver, J.V.M., Williams, R.T., Royles, B.J.L., Findlay, P.H., Cooper, A.I., Rannard, S.P., 2008, pH-responsive branched polymer nanoparticles, *Soft Matter*, 4, 985-992.
- Webster, O.W., Hertler, W.R., Sogah, D.Y., Farnham, W.B., RajanBabu, T.V., 1983, Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators, *J Am Chem Soc*, 105, 5706-5708.
- Webster, O.W., Sogah, D.Y., 1987, NATO ASI. Ser., Ser. C., Recent Adv Mech Synth Aspects Polym, 215, 3.
- Webster, O.W., Anderson, B.C., 1992, Group transfer Polymerization, in new methods for Polymer synthesis, Mijs WJ Ed, Plenum, Pres, New York., 1-32.
- Wu, D., Yang, J.J., Li, J.Y., Chen, L., Tang, B., vd., 2013, Hydroxyapatite-anchored dendrimer for in situ remineralization of human tooth enamel, *Biomaterials*, 34, 5036-5047.
- Wu, W., Liu, J., Cao, S., Tan, H., Li, J., Xu, F., Zhang, X., 2011, Drug release behaviors of a pH sensitive semi-interpenetrating polymer network hydrogel composed of poly(vinyl alcohol) and star poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate], *Int J Pharm*, 416, 104-109.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Xu, J., Liu, S., 2009, Synthesis of well-defined 7-arm and 21-arm poly(N-isopropylacrylamide) star polymers with β -cyclodextrin cores via click chemistry and their thermal phase transition behavior in aqueous solution, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 47, 404-419.
- Yamaguchi, N., Zhang, L., Chae, B.S., Palla, C.S., Furst, E.M., Kiick, K.L., 2007, Growth factor mediated assembly of cell receptor responsive hydrogels, *J Am Chem Soc*, 129, 3040-3041.
- Yang, X., Shang, H., Ding, C., Li, J., 2015, Recent developments and applications of bioinspired dendritic polymers, *Polym Chem*, 6, 668-680.
- Yates, C.R., Hayes, W., 2004, Synthesis and applications of hyperbranched polymers, *Eur Polym J*, 40, 1257-1281.
- Yin, H., Kang, S-W., Bae, Y.H., 2009, Polymer some formation from AB₂type 3-miktoarm star copolymers, *Macromolecules*, 42, 7456-7464.
- Yu, Y.Y., Chien, W.C., Chen, S.T., 2008, Preparation and morphology of amphiphilic polystyrene-poly (2-vinylpyridine) heteroarm star copolymers prepared by ATRP, *Polym Int*, 57, 1369-1376.
- Yuan, J.-J., Mykhaylyk, O.O., Ryan, A.J., Armes, S.P., 2007, Cross-linking of cationic block copolymer micelles by silica deposition, *J Am Chem Soc*, 129, 1717-1723.
- Yusa, S., Sugihara, M., Endo, T., Morishima, Y., 2009, Preparation and characterization of a pH-responsive nanogel based on a photo-cross-linked micelle formed from block copolymers with controlled structure, *Langmuir*, 25, 5258-5265.
- Zhang, H., Yan, Q., Kang, Y., Zhou, L., Zhou, H., vd., 2012, Fabrication of thermo-responsive hydrogels from star-shaped copolymer with a biocompatible beta-cyclodextrin core, *Polymer*, 53, 3719-3725.
- Zhang, M.C., Zhang, W.Q., 2008, Pd Nanoparticles immobilized on pH-responsive and chelating nanospheres as an efficient and recyclable catalyst for suzuki reaction in water, *J Phys Chem, C* 112, 6245-6252.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Zhang, W., Zhang, W., Zhang, Z., Cheng, Z., Tu, Y., Qui, T., Zhu, X., 2010, Thermo-responsive fluorescent micelles from amphiphilic A₃B miktoarm star copolymers prepared via a combination of SET-LRP and RAFT polymerization, *J Polym SciA: Polym Chem*, 48 (19), 4268-4278.
- Zhang, Y., Liu, H., Dong, H., Li, C., Liu, S., 2009a, Micelles possessing mixed cores and thermoresponsive shells fabricated from well-defined amphiphilic ABC miktoarm star terpolymers, *J Polym Sci A: Polym Chem*, 47 (6), 1636-1650.
- Zhang, Y., Liu, H., Hu, J., Li, C., Liu, S.Y., 2009b, Synthesis and aggregation behavior of multi-responsive double hydrophilic ABC miktoarm star terpolymer, *Macromol Rapid Commun*, 30, 941-947.
- Zhao, M., Zhou, Y., Bruening, M.L., Bergbreiter, D.E., Crooks, R. M., 1997, Inhibition of electrochemical reactions at gold surfaces by grafted, highly fluorinated hyperbranched polymer films, *Langmuir*, 13, 1388-1391.
- Zhou, Y., Bruening, M.L., Liu, Y., Crooks, R.M., Bergbreiter, D.E., 1996a, Synthesis of hyperbranched, hydrophilic fluorinated surface grafts, *Langmuir*, 12, 5519-5521.
- Zhou, Y., Bruening, M.L., Bergbreiter, D.E., Crooks, R.M., Wells, M., 1996b, Preparation of hyperbranched polymer films grafted on self-assembled monolayers, *J Am Chem Soc*, 118, 3773-3774.
- Zhu, Y., Storey, R.F., 2012, Synthesis of polyisobutylene-based miktoarm star polymers from a dicationic monoradical dual initiator, *Macromolecules*, 45, 5347-5357.
- Zhu, Z., Rider, A., Yang, C.Y., Glimartin, M.E., Wneck, G.E., 1992, Synthesis of PMMA star polymers with siloxane cores via group-transfer polymerization using silyl ketene acetal functionalized cyclic siloxanes, *Macromolecules*, 25, 7330-7333.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Ankara'da doğdu. Türkiye Cumhuriyeti vatandaşıdır. İlk, orta ve lise (Çankaya Süper Lisesi) eğitimini Ankara'da tamamladı. 2006 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi İngilizce eğitim veren Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2006-2007 öğretim yılında MEB Elmadağ Lisesinde İngilizce öğretmenliği yaptı. Yüksek lisans eğitimini 2009 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya anabilim dalında tamamlayarak bilim uzmanı unvanını aldı. Ocak 2009'da Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve yüksek lisans eğitimini tamamlamasının ardında aynı yıl Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. 2009 yılında evlendi ve bir çocuk annesidir. Yabancı dili İngilizcedir.

Araş. Gör. Cansel TUNCER