

**İNORGANİK NANOPARÇACIKLAR İÇEREN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE İNCE YAPI KARAKTERİZASYONU**

Soner ATAMAN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

ZONGULDAK

Ocak 2010

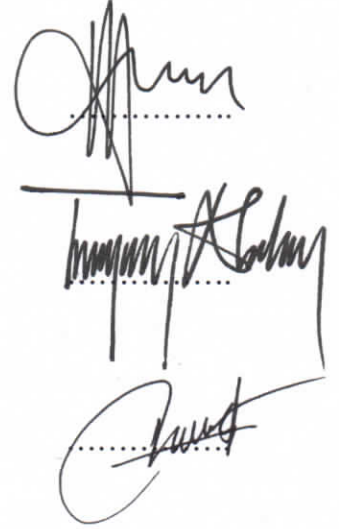
KABUL :

Soner ATAMAN tarafından hazırlanan “İNORGANİK NANOPARÇACIKLAR İÇEREN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE İNCE YAPI KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir 27/01/2010.

Başkan : Prof. Dr. Baki HAZER (ZKÜ)

Üye : Prof. Dr. Turgay ATALAY (ZKÜ)

Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (ZKÜ)



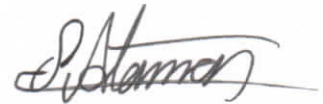
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. 10/2./2010



Prof. Dr. Kemal BÜYÜKGÜZEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Soner ATAMAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNORGANİK NANOPARÇACIKLAR İÇEREN POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE İNCE YAPI KARAKTERİZASYONU

Soner ATAMAN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Ocak 2010, 63 sayfa

Bu çalışmada polipropilen ve polietilen glikol 2000 g/mol molekül ağırlıklı polimerler kullanılarak PP-g-PEG2000 graft kopolimerlerinden bir seri sentezlenmiştir. Polietilenglikolün hidroksil ucu öncelikle NaH ile reaksiyona sokularak polietilen glikol tuzu oluşturuldu ve daha sonra polipropilen ilave edilerek amfifilik graft kopolimer sentezlenmiştir. Bu amfifilik graft kopolimerlerin FT-IR, ¹H-NMR analizleri yapılmıştır.

İkinci kısım olarak PP-g-PEG2000 graft kopolimeri THF’de çözülerek bu polimer içerisine bir seri inorganik tuz çözeltileri ilave edilerek inorganik-organik polimer kompozitleri hazırlanmıştır. Daha sonra bu hazırladığımız polimer kompozitlerinin UV-Vis., SEM ve TEM analizleri yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Amfifilik kopolimerler, Polipropilen, polietilenglikol, inorganik-organik polimer kompozitleri.

Bilim Kodu: 405.04.02.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

FINE STRUCTURES OF INORGANIC NANOPARTICLES EMBEDDED INTO POLYMER COMPOSITES

Soner ATAMAN

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

January 2010, 63 pages

In this study, A series of various polypropylene-g-polyethyleneglycol (PP-g-PEG2000) graft copolymers was prepared by using chlorinated-polypropylene and polyethyleneglycol2000. Then some inorganic salts were embedded into polymer matrice.

The polyethyleneglycol salt was created by reacting with NaH and hydroxyl ends of the polyethyleneglycol. Amphiphilic graft copolymer was synthesized by adding sodium salt of PEG into the chlorinated-PP solution. FT-IR and ¹H-NMR techniques were used to characterize amphiphilic copolymers.

In the second part of the study, some inorganic salts aqueous solutions were mixed into the tetrahydrofurane solution of amphiphilic copolymer to obtain inorganic nanoparticles embedded into polymer composites. Solution properties, UV-Vis analysis, Scanning Electron Microscopy, Transmission Elektron Microscopy were used to characterize polymer composites.

ABSTRACT (continued)

Key Words: Amphiphilic copolymers, polypropylene, polyethylene glycol, inorganic-organic polymer composites.

Science Code: 405.04.02.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca danışmanlığımı yürüten, bana ilgisini, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam Prof. Dr. Baki HAZER'e (ZKÜ) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım süresince polimer sentezlerinde Gökhan ÇAVUŞ'a, SEM, TEM ve UV-VİS'lerin çekiminde Arş. Gör. Özlem A. KALAYCI'ya (ZKÜ), bana her anda yardım eden Polimer Araştırma Grubuna, analizler için ODTÜ, TÜBİTAK-MAM, TÜBİTAK-ATA, Rektör Yardımcısı Prof. Dr. İhsan TOROĞLUNA (ZKÜ) (Proje No: 2008-70-01-01) ve Fen Edebiyat Fakültesindeki tüm öğretim üyelerine ve yardımcılara teşekkür ederim.

Tez çalışmamın gerçekleştirilmesinde maddi destek sağlayan TUBİTAK (Proje No: 108T423 ve 109T029) ve Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projelerine (Proje No: 2009-13-02-02) teşekkür ederim.

Benim bu duruma gelmemde çok büyük emeği ve desteği olan babama, anneme ve ablalarımın en içten dilekleriyle teşekkür ederim.

Soner ATAMAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 GRAFT KOPOLİMERLER	5
2.1 GRAFT KOPOLİMERİN UYGULAMA ALANLARI	6
BÖLÜM 3 AMFİFİLİK KOPOLİMERLER	7
3.1 AMFİFİLİK KOPOLİMERLERİN ÇÖZÜCÜ İÇİNDEKİ DAVRANIŞLARI	7
BÖLÜM 4 İNORGANİK-ORGANİK POLİMER KOMPOZİTLERİ	13
4.1 NANOPARÇACIKLAR İÇEREN POLİMER KOMPOZİTLERİ	13
BÖLÜM 5 DENEYSEL KISIM	17
5.1 KULLANILAN MADDELER	17
5.2 KULLANILAN CİHAZLAR	18
5.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	19
5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)	19
5.2.3 Manyetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre	19
5.2.4 Vakumlu Etüv	19
5.2.5 Dijital Hassas Terazi.....	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.6 Unicam UV2-100 UV/Visible Spectrometer v4.15 (UV-Vis)	20
5.2.7 Scanning Elecktron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)(SEM).....	20
5.2.8 Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu) (TEM).....	20
5.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	20
5.3.1 Tarak tipi Polipropilen-g-Polietilen Glikol (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerinin NaH ile Sentezi	20
5.3.1.1 GC-4 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi	20
5.3.1.2 GC-5 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi	21
5.3.1.3 GC-6 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi	21
5.3.2 Organik-İnorganik Hibrit Polimerlerin Hazırlanması	22
5.3.2.1 Standart Çözeltilerin Hazırlanması ve Polimere Emdirilmesi	22
5.3.2.2 Misel oluşumlarının TEM analizi için Hazırlanması	23
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA	25
6.1 POLİPROPİLEN-G-POLİETİLEN GLİKOL AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZİ	25
6.2 POLİETİLEN-G-POLİETİLENGLİKOL GRAFT KOPOLİMER SERİLERİN SENTEZLERİNİN KARAKTERİZASYONU	26
6.2.1 FT-IR Analizleri	26
6.2.2 H-NMR Analizleri	27
6.2.3 UV-Vis Analizleri.....	27
6.2.4 SEM ve TEM Analizleri.....	28
6.2.4.1 SEM Analizleri.....	28
6.2.4.2 Misel oluşumlarının TEM Analizleri ile incelenmesi	36
6.3 SONUÇ	39
KAYNAKLAR.....	41
EK AÇIKLAMALAR A ¹ H-NMR ANALİZLERİ.....	45
EK AÇIKLAMALAR B FT-IR ANALİZLERİ.....	49
EK AÇIKLAMALAR C UV-VİS ANALİZLERİ	55
ÖZGEÇMİŞ	63

ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
1.1 Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir biçimleri. Ağ-yapılı polimerler erimez ve çözünemez.	2
1.2 Amfifilik PP-g-PEG graft kopolimerin sentezi	4
3.1 Misel Morfolojilerinin türleri.	8
3.2 Morfoloji türlerinin şematik gösterimleri.	9
4.1 İnorganik-Organik Nanokompozit Örneği.	15
5.1 Hazırlanan polimer kompozitlerinden çözeltilerinden seçilen örneklerin fotoğrafları.	23
6.1 Amfifilik PP-g-PEG graft kopolimerin sentezi	25
6.2 PP-g-PEG2000 graft kopolimer serisinin FT-IR spektrumu	26
6.3 PP-g-PEG2000 graft kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.	27
6.4 21, 22, 23, 34, 54 numaralı Au, Ni, Zn nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin fotoğrafları.	28
6.5 (a) 21, 22, 23 numaralı Au nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin UV-Vis analiz sonuçlarını. (b) 23, 34, 54 numaralı Au, Ni, Zn, nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin UV-Vis analiz sonuçlarını.	28
6.6 31 numaralı CuSO ₄ içeren polimer kompozitine ait 5000 (a), 1100 (b), 10000 (c) ve 300 (d) kadar küçültülmüş olarak çekilen SEM resimleri görülmektedir. (f) Bu örneğe ait olan EDS sonucu ve (e) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.	29
6.7 36 numaralı CuS içeren polimer kompozitine ait 7500 (a), 2000 (b) ve 1000 (c) kadar büyültülmüş olarak çekilen SEM resimleri görülmektedir. (e) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (d) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.	31
6.8 (a) 30 numaralı CoSO ₄ içeren polimer kompozitine ait 130.000 kadar büyültülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.	33
6.9 (a) 30 numaralı NiSO ₄ içeren polimer kompozitine ait 120.000 kadar büyültülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.	34
6.10 a) 27 numaralı NaSiO ₃ içeren polimer kompozitine ait 100.000 kadar büyültülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.	35
6.11 CCM-1 örneğinin TEM görüntüsü.	37
6.12a CCM-3 örneğinin TEM görüntüsü.	38
6.12b CCM-3 örneğinin TEM görüntüsü.	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
A.1. PP-g-PEG2000 (GC-6) graft kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.	47
B.1. GC-4 örneğinin FT-IR spektrumu.	51
B.2. GC-5 örneğinin FT-IR spektrumu.	52
B.3. GC-6 örneğinin FT-IR spektrumu.	53
C.1. 21 numaralı örneğin UV-Vis spektrumu.	57
C.2. 22 numaralı örneğin UV-Vis spektrumu.	58
C.3. 23 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.....	59
C.4. 34 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.....	60
C.5. 54 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

No

Sayfa

5.1 Altın, Gümüş, Silis ve titandioksit parçacıkları içeren hibrit polimer kompozitlerin hazırlanması (Her bir deneyde 100 mg GC-6 (PP-g-PEG2000) 'nin 100 mL'lik çözeltisi kullanılarak.)	22
5.2 Değişik tuz nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozitlerinin hazırlanması (Her bir deneyde 100 mg GC-6 (PP-gPEG2000) polimerinin 10 mL THF çözeltisi kullanıldı. Tuz çözerlileri karıştırılarak polimer çözeltisine 8 mg/ 0.3 mL H ₂ O çözeltisi halinde ilave edildi.)	23
6.1 Amfifilik graft kopolimer serilerinin deney koşulları ve sentez sonuçları.....	25

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

% T	:	Geçirgenlik
g	:	Gram
keV	:	Kilo Elektron Volt
mL	:	Mililitre
°C	:	Santigrat Derece

KISALTMALAR

CMC	:	Kritik Misel Derişimi
EDS	:	Enerji ayırmalı X-ışını Spektroskopisi
FT-IR	:	Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
Grafting from	:	Gövdeden Büyüme
Grafting through	:	Doğrudan graftlama
Grafting to	:	Gövdeye aşılama
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
PEG	:	Polietilenglikol
PP	:	Polipropilen
PP-Cl	:	Klorlanmış Polipropilen
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Geçirmeli Elektron Mikroskobu
UV-Vis	:	Ultraviolet Visible Spektrometre

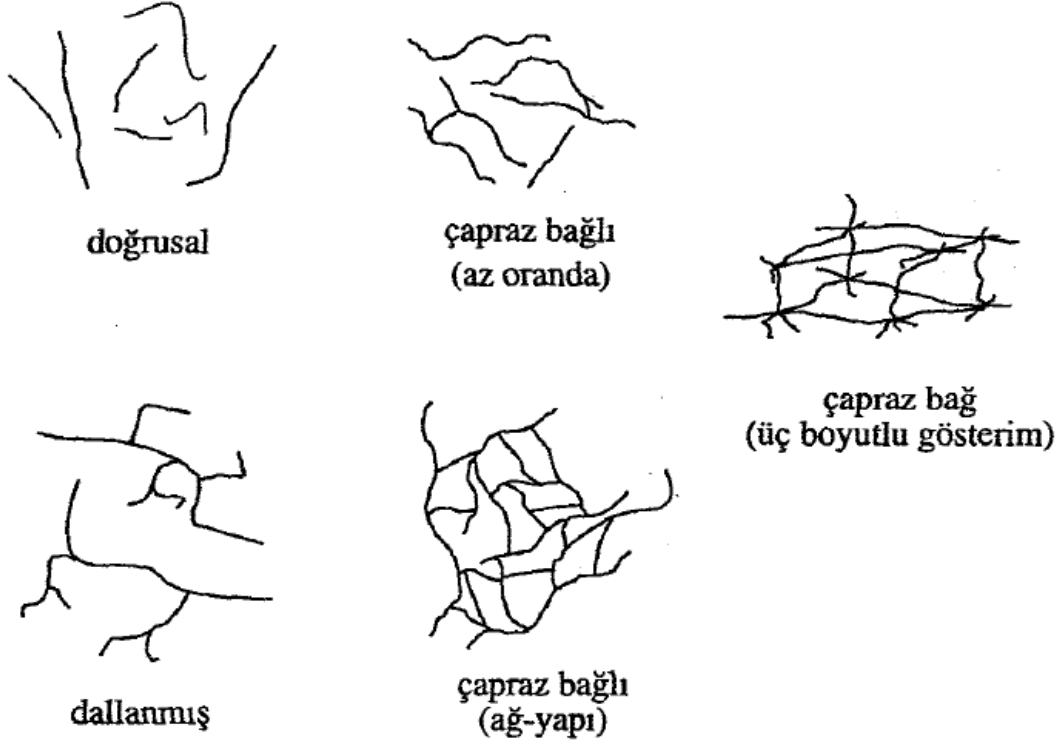
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri fizik mühendisliği vb. gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyalledir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmemektedir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüğüdür (Saçak 2008).

Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler, ana zincirlere üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere denir. Bu polimerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir (Şekil 1.1). Doğrusal ve dallanmış polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.

Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Dallanmış polimerler adı verilen bu polimerlerin zincirleri, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabilir veya bu yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir biçimleri. Ağ-yapılı polimerler erimez ve çözünmez (Saçak 2008).

Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerin ana zincirleri birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağlı polimer denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması ağ-yapılı polimer yapısına yol açar (Şekil 1.1). Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir (Saçak 2008).

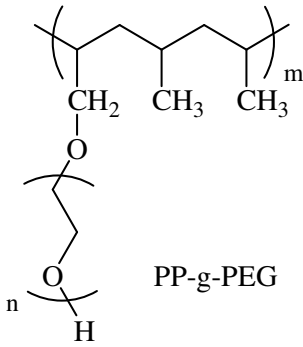
Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; gelişigüzel, artarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu tür polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eşdeğer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere artarda polimerler denir. Blok kopolimer, iki ya da daha fazla polimerin

(monomer blokların) uç uca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar. Graft kopolimerlerde dallanma yapan monomer farklı türden olmalıdır.

Blok ve Graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanır. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır (Hazer et al. 2003).

Polimer kompozitler, özellikle nano boyutlu kil, silika veya bazı metal oksit katkı maddeleri ile polimerlerin etkileştirilmesinden elde edilebilirler. Polimer nanokompozitler yapılarında bulunan organik ve anorganik bileşenlerin özelliklerinden farklı özellikler gösterirler. Termal iletkenlik, termal kararlılık, yüksek refraktif indeks, yüksek mekanik dayanım ve T_g gibi bu özellikler çoğunlukla hazırlandıkları malzemelerden daha ileri yöndedir. Bu nedenle hibrit malzemeler sınıfındadırlar ve yapıları gereği organik türevli polimer kısım ve anorganik yapıda katkı maddeleri içerdiği için, en genel sınıfları organik-anorganik hibrit nanokompozitlerdir (Chen et al. 2006, Khayankarn et al. 2003). Son yıllarda, organik ve inorganik nanokompozit malzemeler optik, elektronik ve magnetik materyallerde kullanılan yeni bir sınıf olarak karşımıza çıkmaktadır (Novak et al. 1993). İletken polimerlerin ve nanokompozitlerinin sentezi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaya devam edilmektedir. Kimyasal oksidasyon ile işlenemeyen ve çözünmeyen materyaller elde edilirken, elektrokimyasal yöntem de ürün açısından dezavantajlı sonuçlar getirmektedir (Neoh et al. 1991, 1995). İletken polimerlerin filmlerini oluşturmak için son zamanlarda başka bir yöntem olarak plazma polimerleşmesi uygulanmaya başlanmıştır (Nastase et al. 2006).

Bu çalışmada, Schotten-Baumann metodu kullanılarak Polietilen glikolün hidroksil uçları bir baz ile oksit anyonu haline getirilerek Klorlu polipropilenle reaksiyonuyla fırça tipi polipropilen-g-polietilenglikol amfifilik kopolimer serileri hazırlandı (Şekil 1.2). Bu amfifilik polimerler çözeltileri içerisinde inorganik tuzların sulu çözeltileri damlatılarak polimere emdirildi.



4

BÖLÜM 2

GRAFT KOPOLİMERLER

İyi faz ayrımları sergileyen graft kopolimerler, termoplastik elastomerler, çarpmaya karşı dirençli plastikler, bir arada tutucular ve polimerik emulsuflerler gibi çeşitli uygulamalar için kullanılırlar.

Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler. Graft kopolimerler yapısal çeşitliliklerinden dolayı (bileşim, omurga uzunluğu, dal uzunluğu, dal dağılımı, vb.) yeni özelliklerin araştırılmasında büyük potansiyele sahiptir (Shioda et al. 2001). Graft kopolimerler daha yüksek graft yoğunluğunda elde edildiklerinde polimer tarak tipi graft kopolimerler olarak da adlandırılırlar.

Graft kopolimer üç şekilde gerçekleşir: grafting from (anazincirden graftlanma), grafting onto (anazincire graftlama) ve grafting through (doğrudan graftlama) şeklinde tarak ya da fırça tipi graft kopolimerlerdir. Anazincirden graftlanma (grafting from) da fırça tipi graft kopolimer genellikle yüksek graftlanan bir yan zincirler yoğunluğuyla çizgisel bir anazincirden oluşur (genellikle bir tekrar başına yan zinciri birim anazincir şeklindedir.). Tarak tipi graft kopolimerlerde ise ana bir polimer zincirinden oluşur bir tane veya daha fazla zincir kovalent bağlarla birbirlerine bağlanır. Anazincir uzunluğu, graftın yoğunluk ve yan zincirin uzunlukları toplam molekül ağırlığını belirler ve tarak türü graft kopolimerin özelliklerini etkiler.

Anazincire graftlanma (grafting onto) metotda ana zincir ve kolları yaşayan polimerizasyon mekanizması yoluyla (living polimerization mechanism) ayrı ayrı hazırlanır. Anazincir üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar zincir boyunca dağılmıştır. Anazincir ve dalları karışımı üzerine istenilen oran ve deneysel koşullar altında, bir birleşme tepkimesiyle en sonunda tarak şeklinde bir polimer oluşur. Tarak tipi blok kopolimer çok sıkı ve daha yüksek yoğunluk

parçasına neden olduğundan dolayı ana zincir boyunca askıda kalan polimer gruplarını içerir (Hazer et al. 2009).

Tarak tipi graft kopolimer sentezinde uygulanan yöntemlerden bir diğeri makromonomerin homo veya kopolimerizasyonu (Grafting through) yöntemidir. Bu yöntemde, graft kopolimer oluşumuna yol açan makromonomerlerin homo ya da kopolimerizasyonu uygulanarak tarak tipi polimerler sentezlenmektedir (Neugebauer et al. 2003, Hu et al. 2005).

2.1 GRAFT KOPOLİMERİN UYGULAMA ALANLARI

Son zamanlarda tarak tipi graft kopolimerin sentezi, birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları; İlaç salınımı için ilaç taşıyıcılarda, elastomerik materyallerde yeni sınıflar oluşturmada, doku ve sistem mühendisliğinde, yüzeylerin, modifikasyonlarında (friksiyon, adezyon, lubrikasyon gibi) ve yüzey kayganlaştırıcılarda, biyomimetik malzemelerde, mikrolitografide, çevreye duyarlı ve akıllı (smart) materyallerde, karbon nanotüplerde, organik ve biyomateryallerin kromatografik ayrımında, mikroelektronik ve optik cihazların fabrikasyonunda, kolloid stabilizasyonunda, iyon aşındırmayı (ion etching) önleyici olarak, mikro ve nano akışkanlarda, elektron-ışın litografi ile roket fırlatmada, multifaz materyallerin üretiminde, katalizör immobilizasyonunda, termal güçlendirmede, optikal ve kimyasal sensörlerde, gözenekli zarlarda, biyomateryal taşıyıcılar şeklindedir (Boyes et al. 2004, Liu et al. 2004, Santer and Rühe 2004, Granville et al. 2004, Senaratne et al. 2005, Hu et al. 2005, Wang et al. 2005). Ayrıca protein kromatografisinde rekombinant proteinlerin saflaştırma işlemlerinde hem hızlı hem de proteinlerin doğal konformasyonunu ve biyolojik aktivitelerinin korunarak ayrılması işlemlerinde tarak tipi polimerler kullanılmaktadırlar (Senaratne et al. 2005).

BÖLÜM 3

AMFİFİLİK KOPOLİMERLER

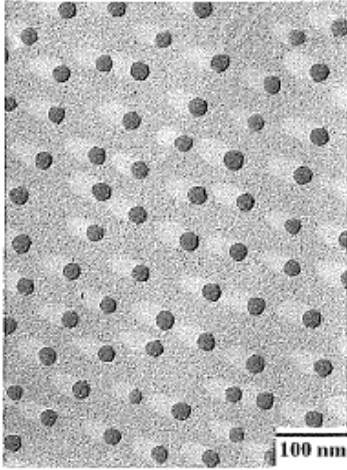
Hidrofilik ve hidrofobik özelliklere sahip polimer blokları içeren polimerlere amfifilik polimerler denir. Son yıllarda, amfifilik blok kopolimerler oldukça önem kazanmıştır. Bu polimerler, bloklarının farklı çözünme özelliklerinden dolayı özellikle çözelti fazında miseller oluşturabilir veya kümelenme yapabilirler (Yuanli et al. 2004).

Amfifilik türlerin incelenmesi küçük moleküllu yüzey aktif maddeler gibi son on yıl içinde büyük ilgi görmüştür. Amfifilik polimerde temel ilke suda ve yağda çözülen iki farklı polimeri birbirlerine kovalent bağlarla bağlamaktır. Moleküller ve makromoleküller bu nedenle self assembly şeklinde kullanılması için termodinamik olarak çözülen ve çözülmeyen bloklar arasındaki uzaklık azaltmak için bir araya toplanır. Blok kopolimerlerin çözücü içindeki davranışları 30 yılı aşkın araştırılmaktadır. Birçoğu için elverişli koşul yıldız misel morfoloji olduğu fark edildi. Yıldız misel, çekirdek ve onu etrafını saran kısımdan oluşur; çekirdek küçük, çekirdek etrafındaki kısımlar ise geniş şekildedir. Miseller dinamik dengeyi sağlar ve bu miseller sık sık oluşur. Yıldız miselleri daha ileri türler düzenli ve ters olmak üzere iki tane oluşur. Düzenli miseller örneğin su ve alkol gibi polar çözücülerde hidrofilik karakter çekirdek etrafında oluşurken, ters misellerde ise örneğin toluen gibi apolar çözücülerde hidrofobik kısım çekirdek etrafında oluşur. Sert misellerde de tercih edilen budur. Son zamanlarda, bizim dikkatimizi oldukça geniş bir çekirdek ve ince bir kabuk tarafından sarılan miseller topluluğundan oluşan ‘crew-out’ denilen sistemlerin amfifilik blok polimer çekmiştir (Wang et al. 2009).

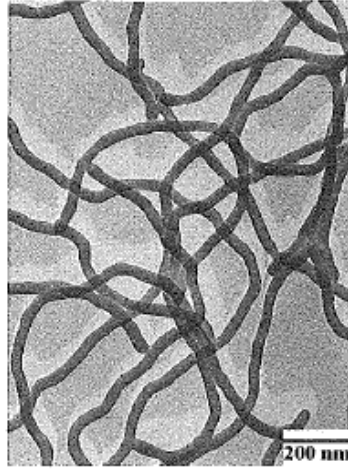
3.1 AMFİFİLİK KOPOLİMERLERİN ÇÖZÜCÜ İÇİNDEKİ DAVRANIŞLARI

Amfifilik blok kopolimerlerin Self-assembly özelliğinden dolayı birçok yıl boyunca düşük molekül ağırlıklı maddeleri seçici çözücülerde çalışıldı. Amfifilik blok kopolimerlerdeki yığılmanın ana prensibi çözücü içindeki küçük amfifilik moleküllerin geçirgenliğiyle benzerliğidir. Bununla birlikte kritik misel konsantrasyonu (CMC) blok kopolimerlerde çok daha düşüktür. Zincirden misel

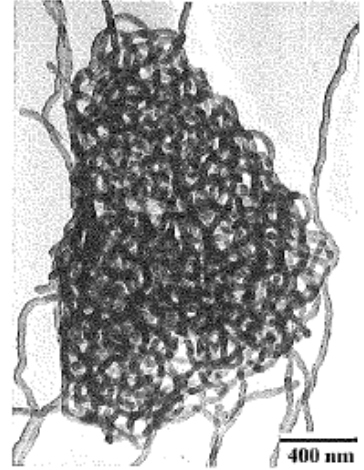
oluşumu arasındaki değişiminin hareketliliği blok kopolimerler ve küçük yüzey aktif moleküllerinkinden farklıdır. Aslında, dengedeysen zincirlerin misellere birbirlerine değişimi küçük moleküllerden daha hızlı olmaktadır. Bununla birlikte, blok kopolimer sistemlerinde zincir değişimi genel olarak yavaştır bunun nedenleri çekirdekteki zincirin düşük hareketliliği, düşük kritik misel konsantrasyonu ve yüksek molekül ağırlıklarından dolayıdır.



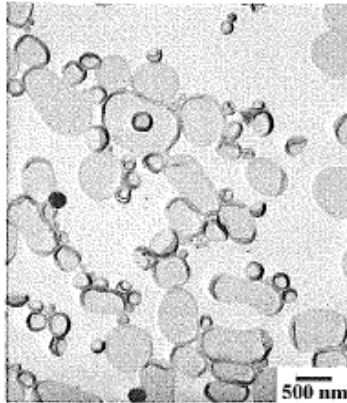
A:Küresel miseller



B:Çubuk Miseller



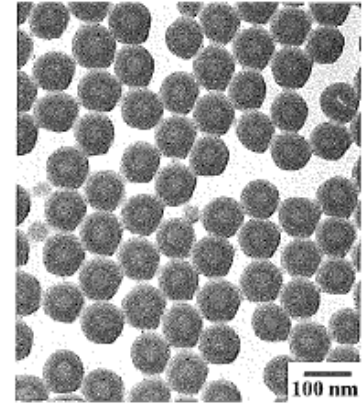
C:Kesiksiz Çubuk Miseller



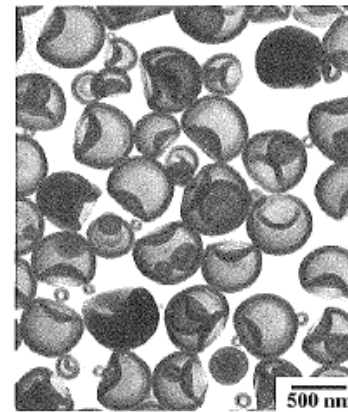
D:Tabakalı Miseller



E:Tabakalı Miseller



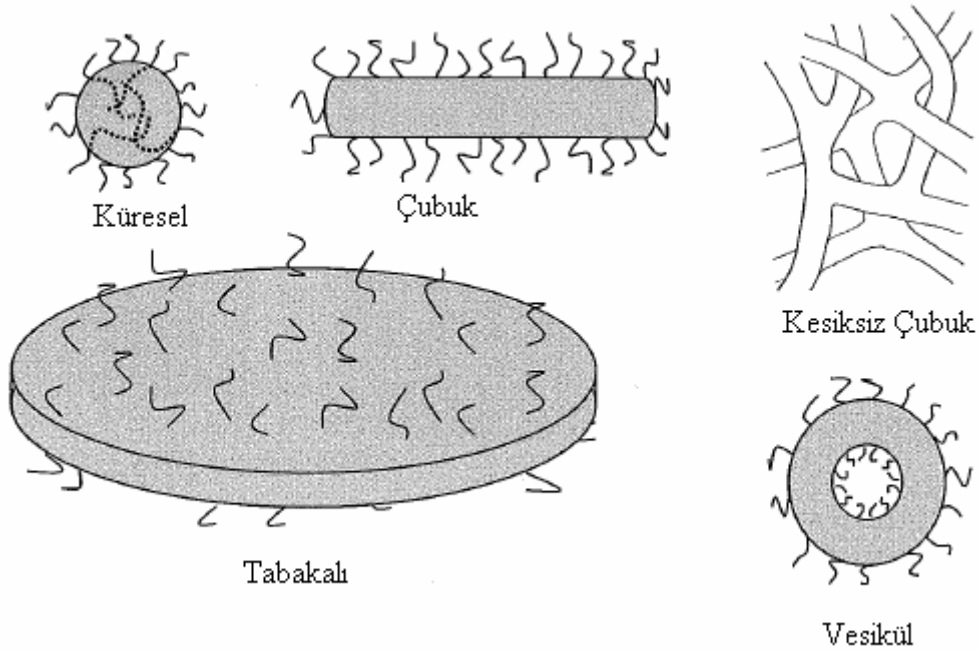
F:Vesikül Şeklinde Miseller



G:Büyük Kepçe Şeklindeki Vesikül

Şekil 3.1 Misel Morfolojilerinin türleri (Kabanov et al. 1998).

Blokların uzunluklarına bağı olarak miseller, çekirdeği çok büyük olan miceller (crew-out) ve yıldız (star) miseller olmak üzere iki çeşittir. Küçük çekirdek ve uzun kabuk kısımlardan oluşana yıldız miseller, büyük çekirdek ve kısa kabuk kısımlardan oluşana ise “crew-out” miselle denilmektedir. Crew-out orijinal ismi verenler Halperin ve arkadaşlarıdır (Halperin et al. 1992, Wang et al. 2009). Bu iki özellik arasındaki farklılık misellerin oluşum süreci ve morfolojik bir araya toplanmalarıdır. Yıldız misellerin hazırlanabilmesi için blok kısımları seçici bir çözeltide direk çözülmesiyle oluşmaktadır. Bu proses crew-out misellerde çözünmeyen blokların fazla olmasında dolayı misel oluşumu bu şekilde çekirdeği büyük olan misellerde gerçekleşmez. Blok kopolimerlerin direk çözülme prosesi her iki bloğun da iyi çözündüğü bir çözücüde çözülür ve sonra uzun bloklar için bir çöktürücü eklenir, uzun blokların çözücü içinde çökmesine neden olur. Büyük çekirdekli miseller daha dikkatli bir sürede hazırlanırlar ve bu nedenle yıldız misellere göre daha karışık bir sistemden oluşur; çünkü onlarda karışımlar karıştığı için değişik bileşimler oluşturur. Yıldız miseller esasında küresel olarak toplanırlar. Yıldız şeklinde yığılımlardaki küçük küreler sadece nadiren gözlenmiş ve büyük ölçüde çalışılmamıştır (Canham et al. 1980, Kabanov et al. 1998).



Şekil 3.2 Morfoloji türlerinin şematik gösterimleri (Kabanov et al. 1998).

1995 yıllarının başlarında; geniş, farklı, büyük çekirdekli misellerin morfoloji dağılımı asimetrik amfifilik blok kopolimer sistemlerinden hazırlanan yığılmalar gözlemlendi. Yığılma davranışları küçük yüzey aktif maddeleri gölgeler, uzun hidrofobik ve küçük polar bir baş grup morfolojik bir çözücü içinde geniş bir tür oluşturur. Asimetrik amfifilik diblok

kopolimer için morfolojik içerik oluşturuldu, ama hiçbir zaman bir sınırlanma yapılmadı; küreler, çubuklar, kesiksiz çubuklar, vesikül, ince levhalar, büyük birleşik miseller, büyük birleşik vesiküller, küçük tüpler “eggshells”, gözenekli küreler ve küçük tabaklı vesiküller şeklindedir (Şekil 3.1). Kapsamlı olarak morfolojileri 30 tane tanımlanmış ama onların sınıflandırılması tam olarak yapılmamıştır. Morfolojilerden bazıları, kolay oluşabilen miseller termodinamik olarak indirgenmiş, diğerleri hareketli oldukları için onların sınıflandırılması zor olmaktadır. Yığılma biçimleri termodinamik kontrol altında olanların morfolojik spektrumlarını gözledik. Hacim şekilleri ve yüzey aktif molekül sistemleri her ikisi de görülmüştür. Kesiksiz çubuklar, çubuklar boyunca kürelerden (ince levhalar ve vesiküller) ters çubuklar ve kürelere kadar iyi bir şekilde gözlenmiştir (Şekil 3.2).

Kullanım alanlarından dolayı son yıllarda hidrofilik-hidrofobik blok kombinasyonuna sahip kopolimerlerin misel oluşturmaları önem kazanmıştır. Birçok durumda olumlu özelliklerinden dolayı hidrofilik blok olarak PEO (Polyetilenoksit) kullanılmıştır. Hidrofobik blok için kullanılan monomerlerin çeşitliliğine göre değişik blok kopolimerlerin sentezi mümkün olmuş ve böylece değişik kopolimer sistemleri elde edilmiştir. Değişik PEO-hidrofobik blok bileşimleri ilaç taşıyıcı olarak farklı karakteristik özellikler gösteren birçok misel sistemi gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, belli hidrofobik bloklar taşıyan misellerin bazı belirli ilaçlar için diğer ilaçlara göre daha etkin taşıyıcı oldukları bulunmuştur. Buna karşılık, biyo-uyumlu birçok blok kopolimerin sentezi ve uygulaması zordur. Bu nedenle, bir parametrenin (örneğin, merkez blok uzunluğu) değiştirilmesiyle birkaç sistematik çalışma yapılabilir. Böylece bu parametredeki değişim ile miselin büyüklük, kararlılık, yükleme kapasitesi, taşıdığı molekülü bırakma kinetiği gibi karakteristik özellikleri incelenmektedir. Aynı zamanda misel özelliklerini etkileyen çok sayıda değişken söz konusu olduğu için, ilacın kopolimerlerle iletimi alanında bütün ilgili parametrelerin sistematik bir şekilde incelenmesi gerçeklikten uzaktır. Bununla beraber, PPO-PEO (polypropilenoksit-polyetilenoksit) esaslı blok kopolimerler ticari olarak kolaylıkla elde edilebildiklerinden dolayı, bu sistem üzerinde birçok çalışma yapılmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda ters blok kopolimerler sentezlenerek ters miseller elde edilmiştir. Bu tip blok kopolimer misellerin merkezini hidrofilik bloklar (örneğin Polyetilenoksit, Polyakrilik asit, Polymethakrilik asit) oluşturmakta iken, kabuk kısmını hidrofobik bloklar oluşturmaktadır. Hidrofilik bloklar su, alkoller veya suyla karışabilen çözücüler içerisinde çözünürler. Bu durumda ters miseller hidrofilik grupların çözünmediği apolar çözücüler

içerisinde oluşabilirler. Böylece elde edilen misellerde hidrofilik bloklar merkezde değil, kabuk kısmında bulunmaktadır (Hazer et al. 2009).

Misel oluşumları nedeniyle amfifilik kopolimerler özellikle boya endüstrisinde lateks olarak, yüzey örtücü ve yapıştırıcı olarak; biyoteknolojide ilaçların kaplanması ve yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadırlar (Gitsov et al. 1992, Wesslen et al. 1989, Carrot et al. 1997, Berda et al. 2007).

BÖLÜM 4

İNORGANİK-ORGANİK POLİMER KOMPOZİTLERİ

Kompozit tanım en genel anlamıyla iki veya daha fazla farklı maddenin (veya malzemenin) kullanım amacına yönelik karıştırılması veya belli bir düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompoziti oluşturan madde ya da malzemeler arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz.

Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir. Kompozitlerle hazırlanan malzemelerde yüksek dayanım, yüksek kararlılık, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, düşük ağırlık, iyi ısı iletkenliği, elektrik iletkenliği ve elektriksel direnç ve benzeri özellikler gözlenir.

Polimer-metal, polimer-seramik türü çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer polimer kompozitleri de hazırlanmakta ve yaygın kullanılmaktadır.

Günümüzde polimerik kompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak lifsel maddelerden yararlanılır (lif takviyeli veya katkılı kompozitler). Fiberglas olarak bilinen lif takviyeli kompozit, stiren ve doymamış bir poliesterlerin uygun yöntemlerle cam lifler ya da dokuma ile gömülmüş mekanik özellikleri daha iyi olan termoset ürünler elde edilir (Saçak 2008).

4.1 NANOPARÇACIKLAR İÇEREN POLİMER KOMPOZİTLERİ

Nanoparçacıklar içerdikleri atom ve moleküllerden daha büyük fakat bulk halinden daha küçüktür. Nano parçacıklar çapı 1-100 nm arasında küçük parçacıklar olarak tanımlanırlar. Nanoparçacıkları 100 nm den daha küçük çaplı ve boyuta bağlı olarak büyük ölçekli parçacıklara kıyasla gelişmiş özellikler gösteren malzemeler olarak sınıflandırılabilir. Bu nedenle nanoparçacıklar ne tamamıyla kuantum kimyası ne de klasik fizik yasalarına uymaktadır.

Nanoparçacıklara gösterilen bunca ilginin sebebi, aynı malzemenin daha büyük boyutlu olanına göre kimyasal reaktiflikleri ve optik özellikleri gibi yeni keşfedilen özelliklerinin daha avantajlı olmasıdır. Mesela TiO_2 ve ZnO nano boyutta olunca şeffaf hale gelmektedir, bu sebeple UV ısınları emebilir ve yansıtabilirler ve güneş panellerinde uygulama alanı bulurlar. Nanoparçacıklar için iki büyük olgu vardır.

Birincisi nanokristallerinin yüksek çözünürlüklü olmasıdır. Buna karşın kristal yüzeyindeki boyut, kristal yüzeyinde bulunan atom sayılarının kristalin kendi atom sayısı ile karşılaştırıldığında artış düşmektedir. Örneğin 4 nm boyutundaki bir CdS nanoparçacığı yüzeyinde yaklaşık 1500 atomu vardır. Özellikle hacim, kafes moleküler yapısı tarafından genellikle belirlenir.

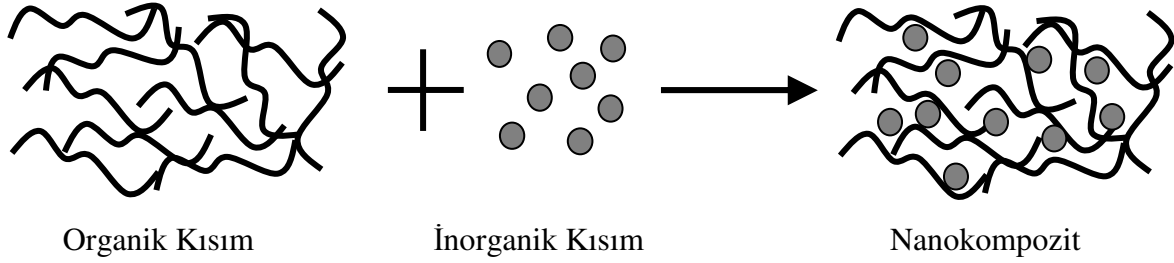
İkinci olgu ise sadece metal ve yarıiletkenlerin (kuantum dotlar) fark edilebilir şekilde oluşmasıdır.

Nanoparçacıkların elektriksel, optik, kimyasal, mekanik ve magnetik özellikleri; boyutlarının büyüklüğü, morfolojisi ve kompozisyonları ile kontrol edilebilir. Nanoparçacıklar farklı karakteristiklerdeki malzemelere yerleştirildiklerinde oluşan yeni bir malzeme, yapının içine kendini oluşturan malzemelerin karakteristiklerinden farklı özellikler sergiler. Bu sebeple fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip materyaller oluşturmak için nanoparçacıkların bir yapı içerisine yerleştirilmesi malzeme bilimi açısından önemli bir yere sahiptir.

Metaller, nanoparçacıklara göre daha güçlü ve zor yapılmaktadır. Nanoparçacıklar seramikte seramiğin süneklik ve formabilitesini arttırmaktadır. Nanoparçacıklar maddelerin elektrik veya sıcaklık iletimi kolaylaştırmakta ve koruyucu saydam tabaka oluşturmaktadır. Bu yüzden endüstriyel alanda birçok yeni ürünler ve yöntemler geliştirilmektedir.

Nanoparçacıkların bir dizi uygulama alanı mevcuttur. Kısa vadede kozmetikte, tekstil ve boya endüstrisinde, uzun vadede ise ilacın vücutta istenen hedefe varınca kapsülünden çıkarak direk hedefe uygulanması şeklinde kullanım alanları vardır. Çoğu uygulama için nanoparçacıklar bir bütüne ya da gövdeye tutuşturma yoluyla kullanılmaktadır.

Nanokompozitler; en az bir tanesi nanoskala boyutunda iki veya daha fazla malzemenin birleşmesinden oluşur. Kimyasal, optik, fiziksel ve mekaniksel özellikler göstermektedir. Organik-organik, inorganik-organik ve inorganik-inorganik şeklinde yapılardan oluşurlar.



Şekil 4.1 İnorganik-Organik Nanokompozit Örneği.

Yapılan çalışmada PP-g-PEG2000 (GC-6) graft kopolimeri sentelezlendi. Daha sonra bu polimer çözücünde (THF) çözüldü. Bu çözelti içerisine Au, Ag, Ti, Cd, CdS, Co, CoS, Cu, CuS, Ni, NiS gibi nanoparçacıkları polimere emdirilerek inorganik-organik nanokompozitleri elde edilmiştir (Şekil 4.1).

BÖLÜM 5

DENEYSEL KISIM

5.1 KULLANILAN MADDELER

- 1- Klorlanmış polipropilen:** ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 2- Polietilen glikol (PEG):** Yapılan çalışmalarda 2000 molekül ağırlıklı PEG kullanılmıştır. Bu madde ALDRICH firmasından alınmıştır.
- 3- Tetrahidrofuran (THF):** Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.
- 4- Kloroform (CHCl_3):** Destilleme işleminde orta fraksiyonu ayrılıp kullanılmıştır. ALDRICH firmasından alınmıştır.
- 5- Petrol eteri:** ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 6- Methanol (MeOH):** Çöktürme işleminde kullanılmıştır. FLUKA firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 7- Hidroklorik asit (HCl):** ALDRICH firmasından alınmıştır. %1 lik çözelti hazırlanıp kullanılmıştır.
- 8- Sodyum hidrür (NaH):** ALDRICH firmasından %60'lık yağ karışımı şeklinde alınmış olup firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 9- Sodyum metali (Na):** MERCK firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 10- Kadminyum klorür (CdCl_2):** ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 11- Kobalt sülfat (CoSO_4):** ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.
- 12- Bakır sülfat (CuSO_4):** ALDRICH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

13- Nikel klorür (NiCl_2): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

14- Tetrakloroauric asit (HAuCl_4): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

15- Gümüş nitrat (AgNO_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

16- Sodyum bor hidrür (NaBH_4): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

17- Sodyum silikat (NaSiO_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

18- Titanyum (IV) isoproksit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

19- Antimon trioksit (Sb_2S_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

20- Arsenik trioksit (As_2S_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

21- Amonyak (NH_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

22- Nitrik asit (HNO_3): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

23- Amonyum Molibdat ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

24- Magnezyum sülfat (MgSO_4): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

25- Çinko sülfat (ZnSO_4): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

26- Potasyum fosfat (K_3PO_4): ALDRİCH firmasından alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

5.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Bu çalışmada elde edilen maddelerin karakterizasyonları TUBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı ve bölümümüzde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

5.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen amfifilik kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları TUBİTAK Ankara Test ve Analiz Labratuarında bulunan Varian XL 200 cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 kullanılmıştır. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır. Nükleer manyetik rezonans (NMR) atom çekirdeklerinin manyetik özelliklerine bağlı bir fiziksel olgudur.

5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

Bu çalışmada Perkin Elmer Pyris 1 kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında alınmıştır. Örnekler THF’ deki çözeltileri KBr diskleri üzerinde film yapılarak hazırlanmıştır. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) metodu ile bir dizi frekanslardan oluşan kırmızı ötesi sinyali frekanslarına ayıran ve herbirini şiddeti ile gösteren işlem.

5.2.3 Manyetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre

IKA marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve HEJU.M.S. marka D:B:P: 8.90 model kontak termometre amfifilik graft kopolimerlerin sentez aşamasında sabit sıcaklık ve reaksiyon karışımının karışmasını sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

5.2.4 Vakumlu Etüv

Sentezlenen tarak tipi graft kopolimerleri bölümümüzdeki polimer araştırma laboratuvarına ait olan Nüve marka EV 018 model vakum etüvü ile kurutulmuştur. Basıncı 100 mBar ’ a kadar düşürebilmek için Edward marka vakum pompası kullanılmıştır.

5.2.5 Dijital Hassas Terazi

Sentezler boyunca tartımlar maksimum 220 g tartım yapabilen $0,0001\text{ g}$ hassasiyetli Precisa marka X3220A model hassas terazi ile yapılmıştır.

5.2.6 Unicam UV2-100 UV/Visible Spectrometer v4.15 (UV-Vis)

Hazırlanmış olan hibrit kompozitleri toluende çözeltileri hazırlanarak toluen baz alınarak cihazla UV-Vis spektrumları çekilmiştir.

5.2.7 Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)(SEM)

Hazırlanmış olan numuneler Tübitak MAM'da bulunan JEOL JXA-6335 FS cihazıyla görüntüleri çekilmiştir. Örnekler sıvı azotta donduruldu ve paladyum, altın ve karbonla kaplanarak analizleri yapıldı. Analizlerin EDS (Enerji ayırmalı X-ışını Spektroskopisi) sonuçları da alındı. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır.

5.2.8 Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu) (TEM)

Hazırlanmış olan numuneler Tübitak MAM'da bulunan JEOL-JEM-2100 HRTEM cihazıyla görüntüleri çekilmiştir. Ölçümler 200 kV'da gerçekleştirilmiştir. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) cismin içinden geçirilen yüksek enerjili elektronların görüntülenmesi prensibine dayanır.

5.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

5.3.1 Tarak tipi Polipropilen-g-Polietilen Glikol (Mn:2000) Amfifilik Graft Kopolimerinin NaH ile Sentezi

5.3.1.1 GC-4 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi

1.5 g (10mmol) klorlanmış polipropilen 25 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra 1 dk kadar argon gazından geçirildi. 0.3 g (12.5 mmol) NaH çözünmüş olduğu yağın içinden alınması için öncelikle THF ile iki defa yıkandıktan sonra üzerine 1 g (0.5 mmol) PEG2000 25 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra ilave edildi. Oda sıcaklığında iki saat kadar karıştırılan çözelti daha önceden çözünmüş olan klorlanmış polipropilen üzerine ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün çöktürme işlemi için 200 mL su içine %1'lik HCl asit çözeltisinden ilave edilerek çöktürme çözeltisi hazırlandı.

Gece boyunca karışan çözelti çöktürme çözeltisinde çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar kloroformda çözüldü ve üzerine metanol ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Bu şekilde saflaştırılan polimer bir gün etüvde kurutulduktan sonra tartıldı.

5.3.1.2 GC-5 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi

4.5 g (30 mmol) klorlanmış polipropilen 40 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra 1 dk kadar argon gazından geçirildi. 0.6 g (25 mmol) NaH çözünmüş olduğu yağın içinden alınması için öncelikle THF ile iki defa yıkandıktan sonra üzerine 4.5 g (2.25 mmol) PEG2000 40 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra ilave edildi. Oda sıcaklığında iki saat kadar karıştırılan çözelti daha önceden çözünmüş olan klorlanmış polipropilen üzerine ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün çöktürme işlemi için 200 mL su içine %1'lik HCl asit çözeltisinden ilave edilerek çöktürme çözeltisi hazırlandı. Gece boyunca karışan çözelti çöktürme çözeltisinde çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar kloroformda çözüldü ve üzerine metanol ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Bu şekilde saflaştırılan polimer bir gün etüvde kurutulduktan sonra tartıldı.

5.3.1.3 GC-6 (PP-g-PEG2000) Amfifilik Kopolimer Sentezi

4.5 g (30 mmol) klorlanmış polipropilen 40 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra 1 dk kadar argon gazından geçirildi. 0.6 g (25mmol) NaH çözünmüş olduğu yağın içinden alınması için öncelikle THF ile iki defa yıkandıktan sonra üzerine 4.5 g (2.25 mmol) PEG2000 40 mL THF içinde oda sıcaklığında çözüldükten sonra ilave edildi. Oda sıcaklığında iki saat kadar karıştırılan çözelti daha önceden çözünmüş olan klorlanmış polipropilen üzerine ilave edilerek gece boyunca karıştırıldı. Ertesi gün çöktürme işlemi için 200 mL su içine %1'lik HCl asit çözeltisinden ilave edilerek çöktürme çözeltisi hazırlandı. Gece boyunca karışan çözelti çöktürme çözeltisinde çöktürüldü. Elde edilen polimer tekrar kloroformda çözüldü ve üzerine metanol ilave edilerek tekrar çöktürüldü. Bu şekilde saflaştırılan polimer bir gün etüvde kurutulduktan sonra tartıldı.

5.3.2 Organik-İnorganik Hibrit Polimerlerin Hazırlanması

5.3.2.1 Standart Çözeltilerin Hazırlanması ve Polimere Emdirilmesi

i. 17 mg HAuCl_4 tartılıp üzerine 10 mL THF çözeltisi ilave edilerek 5 mM'lık HAuCl_4 çözeltisi hazırlandı.

ii. 23 mg NaBH_4 tartılıp üzerine 10 mL metanol ilave edilerek 50 mM'lık NaBH_4 çözeltisi hazırlandı.

iii. 11 mg AgNO_3 tartılıp üzerine 10 mL H_2O ilave edilerek 10 mM'lık AgNO_3 çözeltisi hazırlandı.

Her bir deney için daha önceden sentezlenen 100 mg GC-6 (PP-g-PEG2000) amfifilik polimer 10 mL THF'de çözüldü ve üzerine karıştırılarak tablo 1' de belirlenen tuz çözeltilerinden ilave edildi. Yarım saat karıştıktan sonra deney numarasına uygun olarak indirgen NaBH_4 çözeltisinden ilave edildi. Çözücü uçuruldu. Oluşan kompozit film metanolle yıkandı ve kurutuldu. Daha sonra toluende yeniden çözülerek süzüldü ve UV-Vis analizi için kullanıldı. toluen çözeltisinden çözücü uçurularak elde edilen filmler SEM analizi için kullanıldı.

Çizelge 5.1 Altın, Gümüş, Silis ve titandioksit parçacıkları içeren hibrit polimer kompozitlerin hazırlanması (Her bir deneyde 100 mg GC-6 (PP-g-PEG2000) 'nin 100 mL'lik çözeltisi kullanılarak.).

Deney No	HAuCl_4 5mM (mL)	AgNO_3 10mM (mL)	NaBH_4 50 mM (mL)	NaSiO_3 (sıvı) (mL)	Titanat (sıvı) (g)
21	0.12	-	0.18	-	-
22	0.04	-	0.08	-	-
23	0.24	-	0.36	-	-
24	-	0.08	0.12	-	-
25	-	0.04	0.08	-	-
26	-	-	-	-	0.04
27	-	-	-	0.04	-

Çizelge 5.2 Değişik tuz nanoparçacıkları içeren hibrit polimer kompozitlerinin hazırlanması (Her bir deneyde 100 mg GC-6 (PP-gPEG2000) polimerinin 10 mL THF çözeltisi kullanıldı. Tuz çözerlileri karıştırılarak polimer çözeltisine 8 mg/ 0.3 mL H₂O çözeltisi halinde ilave edildi.).

Deney No	Tuz	Deney No	Tuz	Deney No	Tuz
29	CdCl ₂	34	NiCl ₂	39	Sb ₂ O ₃
30	CoSO ₄	35	CoS	40	As ₂ O ₃
31	CuSO ₄	36	CuS	52	MgSO ₄ **
32	NiCl ₂ *	37	NiS	54	ZnSO ₄ ***
33	CdCl ₂	38	CdS	55	(NH ₄) ₂ MoO ₄ ****

(* 8 mg Dimetil gloksin ilave edildi. ** 0.04 mL derişik NH₃ çözeltisi ve 8-hidroksikinolin ilave edildi. *** 4 mg Ditizon ilave edildi. **** 0.04 mL derişik HNO₃ ve K₃PO₄ ilave edildi.).



Şekil 5.1 Hazırlanan polimer kompozitlerinden çözeltilerinden seçilen örneklerin fotoğrafları.

5.3.2.2 Misel oluşumlarının TEM analizi için Hazırlanması

CCM-1 numunesinin hazırlanması: 100 mg GC-6 (PP-g-PEG2000) amfifilik kopolimeri 10 mL THF çözeltisi hazırlandı ve çözeltiliye karıştırarak bulanık oluncaya kadar su ilave edildi (0.8 mL). Bulanık çözeltinin TEM'i alındı.

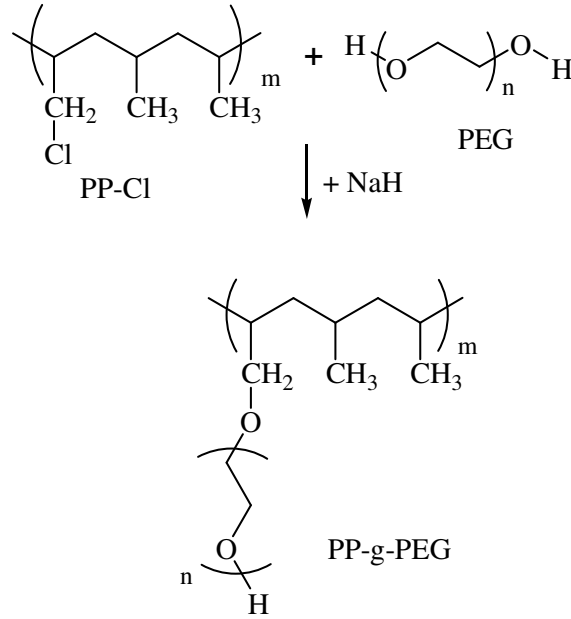
CCM-3 numunesinin hazırlanması: 100 mg GC-6 (PP-g-PEG2000) amfifilik kopolimeri 10 mL THF çözeltisi hazırlandı ve çözeltiliye karıştırarak bulanık oluncaya kadar petrol eteri ilave edildi(5 mL). Bulanık çözeltinin TEM'i alındı.

BÖLÜM 6

BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1 POLİPROPİLEN-G-POLİETİLEN GLİKOL AMFİFİLİK GRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZİ

Bu çalışmada polietilen glikol (PEG) ve klorlanmış polipropilen (PP-Cl) ile tarak tipi amfifilik graft kopolimer serileri elde edilmiştir. Polietilen glikolun hidroksil uçları bir bazın varlığında klorlanmış polipropilenin klorları arasında gerçekleşen reaksiyon şeması Şekil 6.1 gösterilmektedir. Ayrıca deneylerde kullanılan başlangıç maddelerinin oranları ve deney şartları Çizelge 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1 Amfifilik PP-g-PEG graft kopolimerin sentezi.

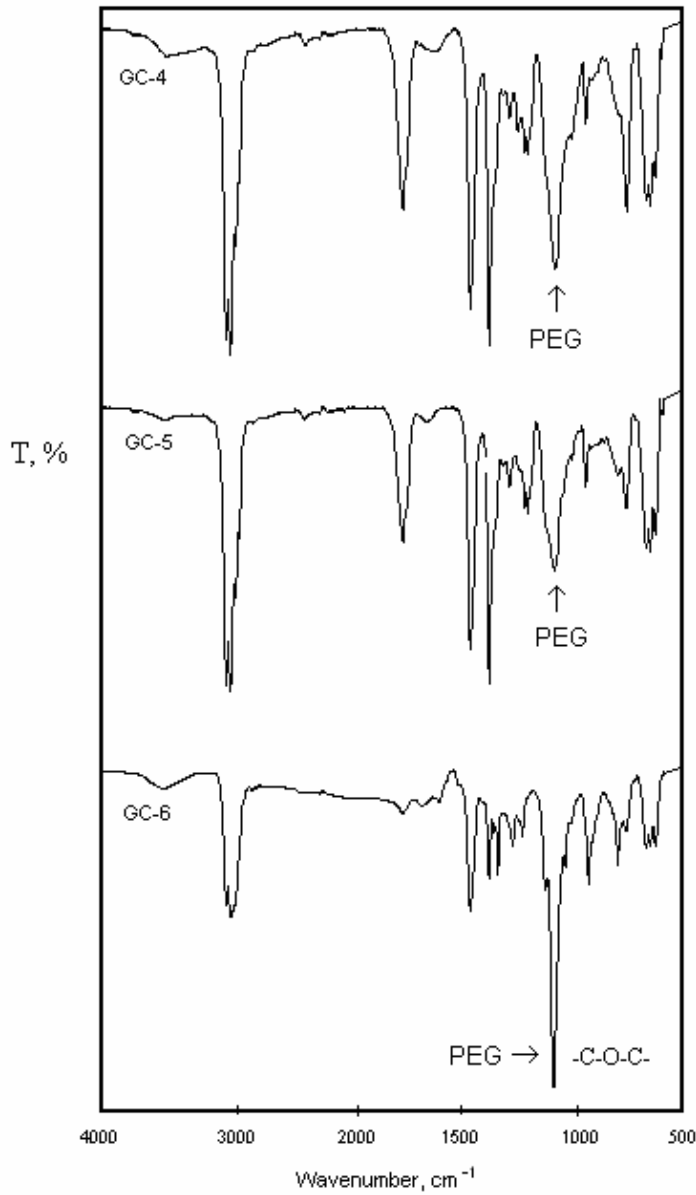
Çizelge 6.1 Amfifilik graft kopolimer serilerinin deney koşulları ve sentez sonuçları.

Deney No	PP-Cl (g)	PEG2000 (g)	NaH (g)	Ürün (g)
GC-4	1.5	1.5	0.3	0.95
GC-5	4.5	4.5	0.6	0.82
GC-6	4.5	4.5	0.6	5,28

6.2 POLİETİLEN-G-POLİETİLENGLİKOL GRAFT KOPOLİMER SERİLERİN SENTEZLERİNİN KARAKTERİZASYONU

6.2.1 FT-IR Analizleri

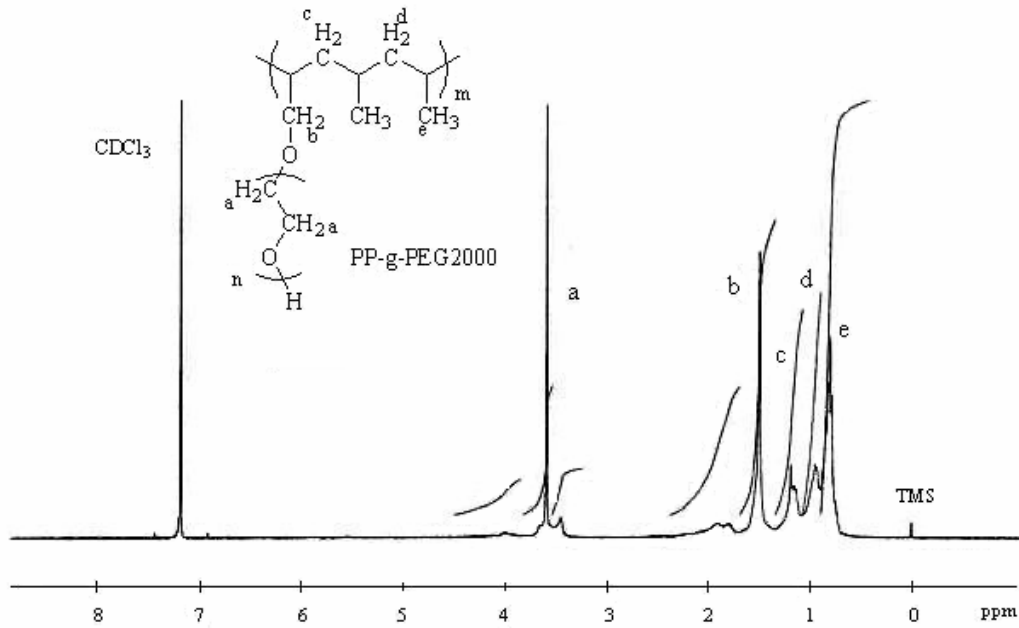
Graft kopolimerlerin kimyasal yapısını karakterize etmek için aynı zamanda FT-IR spektrumu kullanılmıştır. Tarak tipi PP-g-PEG graft kopolimer serilerinin FT-IR spektrumları Şekil 6.2’de bir arada verilmiştir. Ayrıca elde edilen amfifilik kopolimer serilerine ait FT-IR spektrumları ayrı ayrı Ek Açıklamalar B’ de sunulmaktadır. Graft kopolimer serilerinin yapısındaki PEG içeriğini doğrulayan 1100 cm^{-1} civarında güçlü bir sinyal görülmektedir.



Şekil 6.2 PP-g-PEG2000 graft kopolimer serisinin FT-IR spektrumu.

6.2.2 H-NMR Analizleri

PP-g-PEG2000 (GC-6) graft kopolimerinin karakteristik özellikleri spektroskopik yöntemlerle incelendi. Tarak tipi PP-g-PEG graft kopolimerinin ^1H NMR spektrumları Şekil 6.3’de verilmiştir. PEG segmentinin $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonuna ait kimyasal kayma değeri (δ) 3.6 ppm’ de bir keskin pik göstermektedir. Ayrıca elde edilen amfifilik kopolimerine ^1H NMR spektrumları ayrı ayrı Ek Açıklamalar A’da sunulmaktadır.



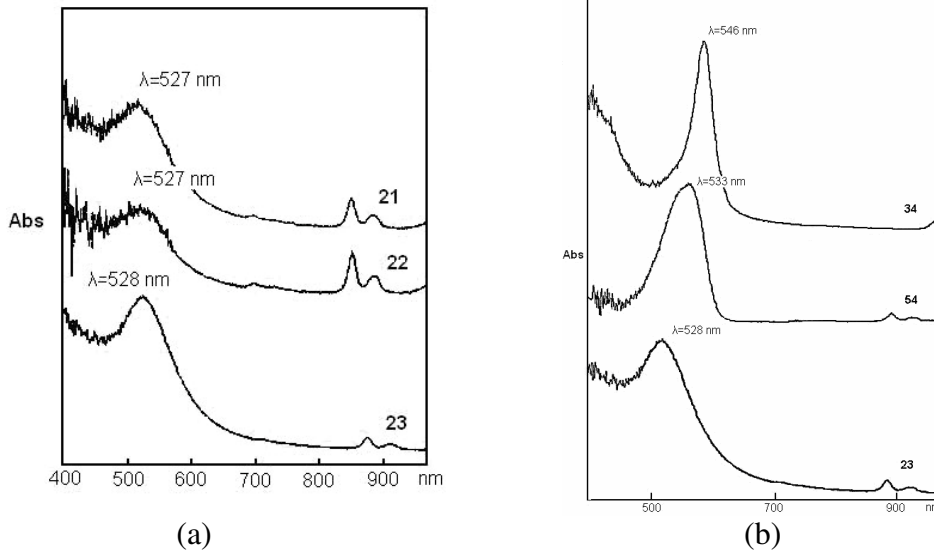
Şekil 6.3 PP-g-PEG2000 graft kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.

6.2.3 UV-Vis Analizleri

Bu çalışmada sarı, pembe, kırmızı ve koyu kırmızı renkli çözeltilerde çözeltilerin karakteristik maksimum absorpsiyon pikleri (λ_{max}) gözlemlendi. Oluşan bu hibrit polimer kompozitlerinde SPR bandları vardı. HAuCl_4 tuzlarını içeren polimer kompozit çözeltilerinin UV-Vis analizi öncesinde çekilmiş bir fotoğrafı (Şekil 6.4) ve UV-Vis analiz sonucu görülmektedir (Şekil 6.5). UV-Vis analiz sonucunda da görüldüğü gibi yaklaşık 527 nm’de bir pik görülmektedir. Bu çözeltinin renginden kaynaklanan ve beklenen bir piktir.



Şekil 6.4 21, 22, 23, 34, 54 numaralı Au, Ni, Zn nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin fotoğrafları.



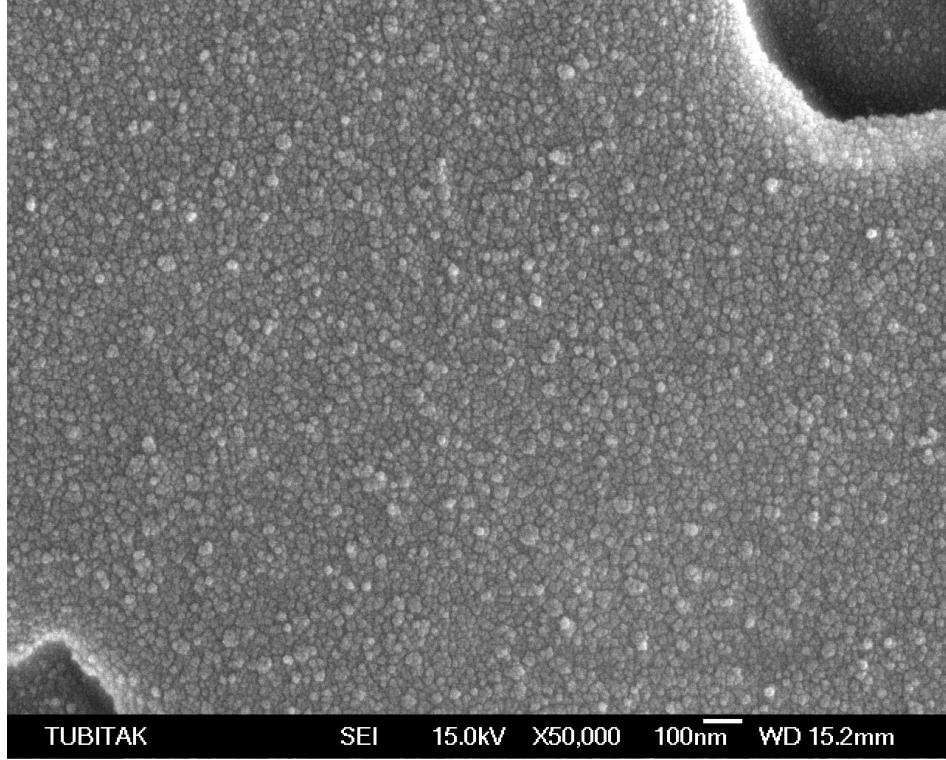
Şekil 6.5 (a) 21, 22, 23 numaralı Au nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin UV-Vis analiz sonuçlarını. (b) 23, 34, 54 numaralı Au, Ni, Zn, nanoparçacıkları içeren polimer kompozitlerinin UV-Vis analiz sonuçlarını.

HAuCl_4 , NiCl_2 , ZnSO_4 tuzlarını içeren polimer kompozit çözeltilerinin UV-Vis analizi öncesinde çekilmiş bir fotoğrafı (Şekil 6.5a) ve UV-Vis analiz sonucu görülmektedir (Şekil 6.5b). UV-Vis analiz sonucunda da görüldüğü gibi Au 528 nm, Ni 546 nm ve Zn 533 nm’de bir pik verdiği görülmektedir.

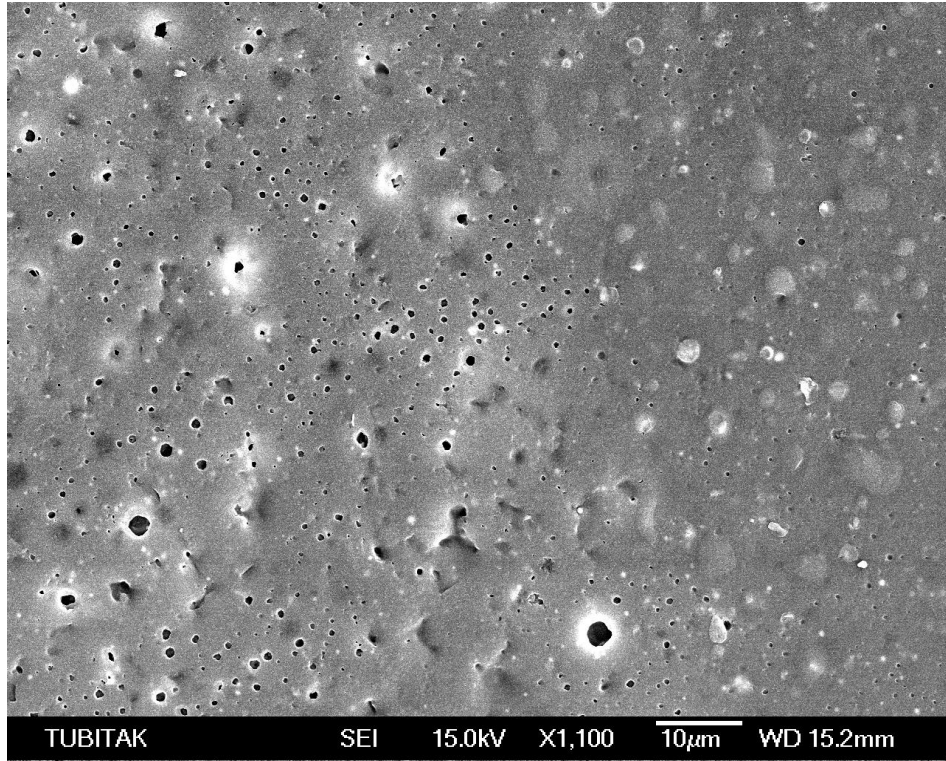
6.2.4 SEM ve TEM Analizleri

6.2.4.1 SEM Analizleri

Yapılan çalışmalarda SEM analizinin örnekleri şu şekilde sonuçlanmıştır (Şekil 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10).

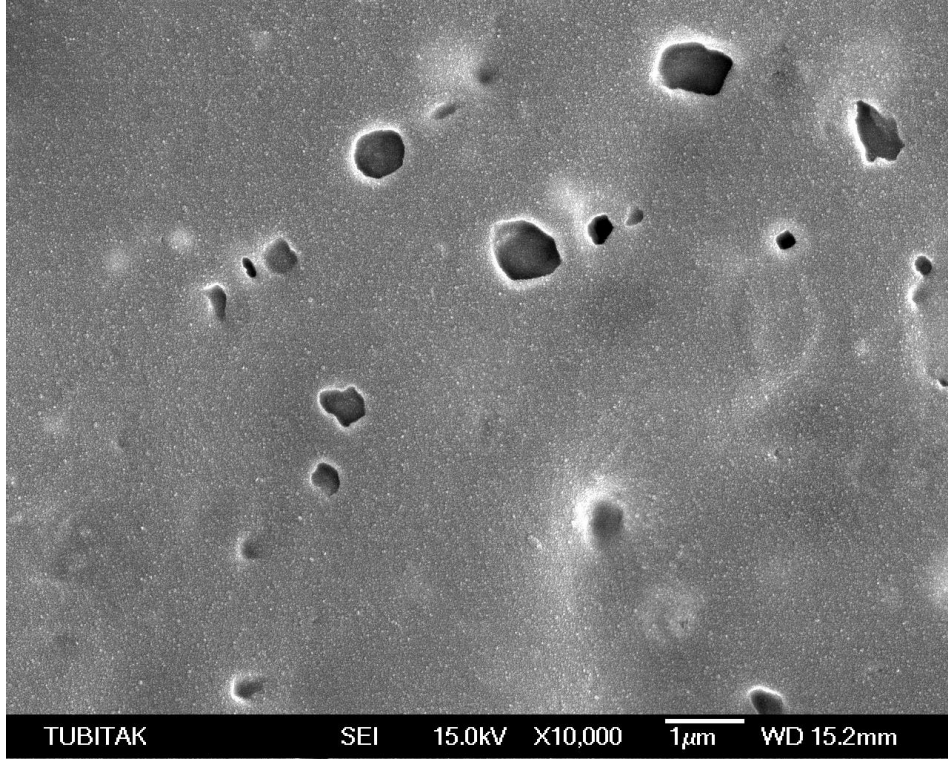


(a)

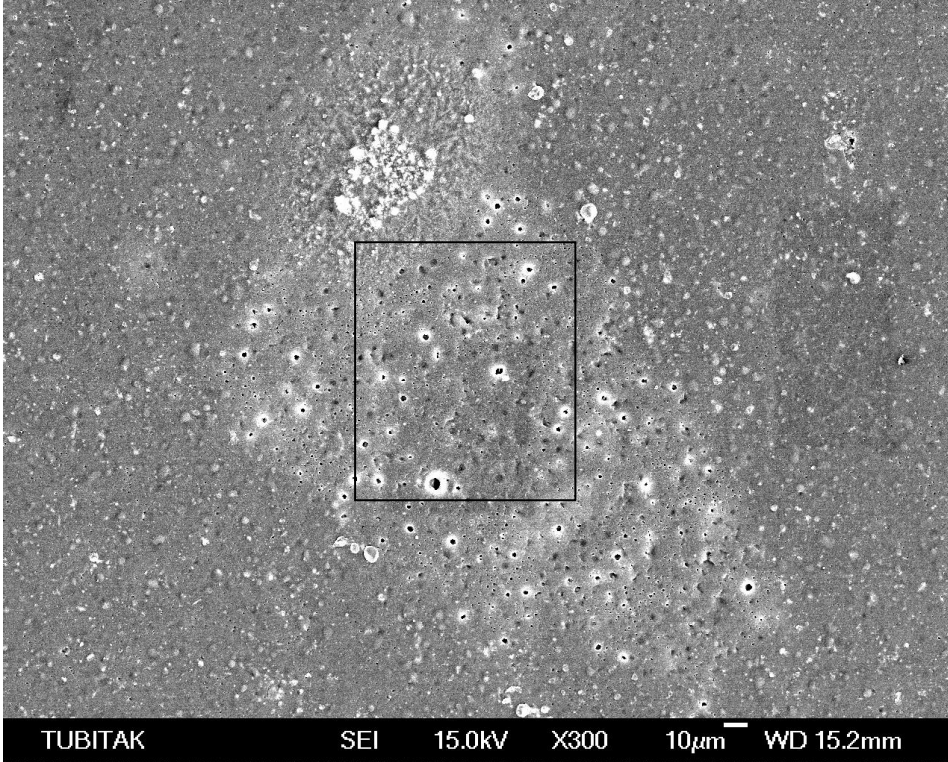


(b)

Şekil 6.6 31 numaralı CuSO_4 içeren polimer kompozitine ait 5000 (a), 1100 (b), 10000 (c) ve 300 (d) kadar büyütülmüş olarak çekilen SEM resimleri görülmektedir. (f) Bu örneğe ait olan EDS sonucu ve (e) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.



(c)

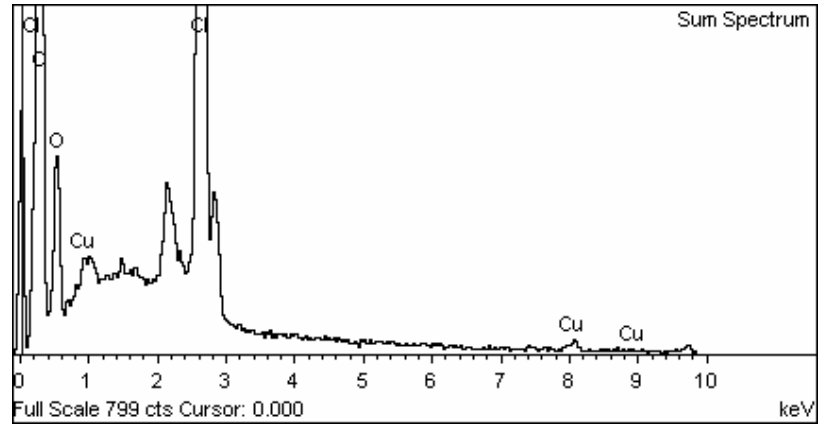


(d)

Şekil 6.6 (devam ediyor)

Element (element)	Weight% (ağırlık)	Atomic% (atom)
C K	70.40	83.77
O K	9.45	8.44
Cl K	18.31	7.38
Cu K	1.84	0.41
Totals	100.00	

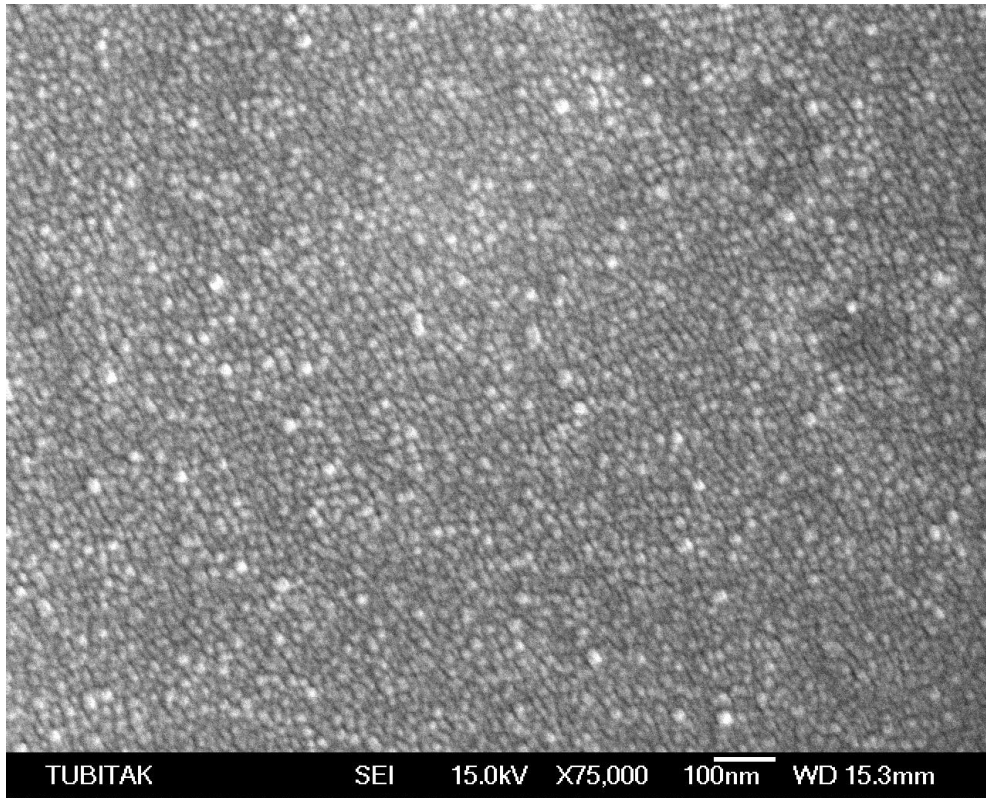
(e)



(f)

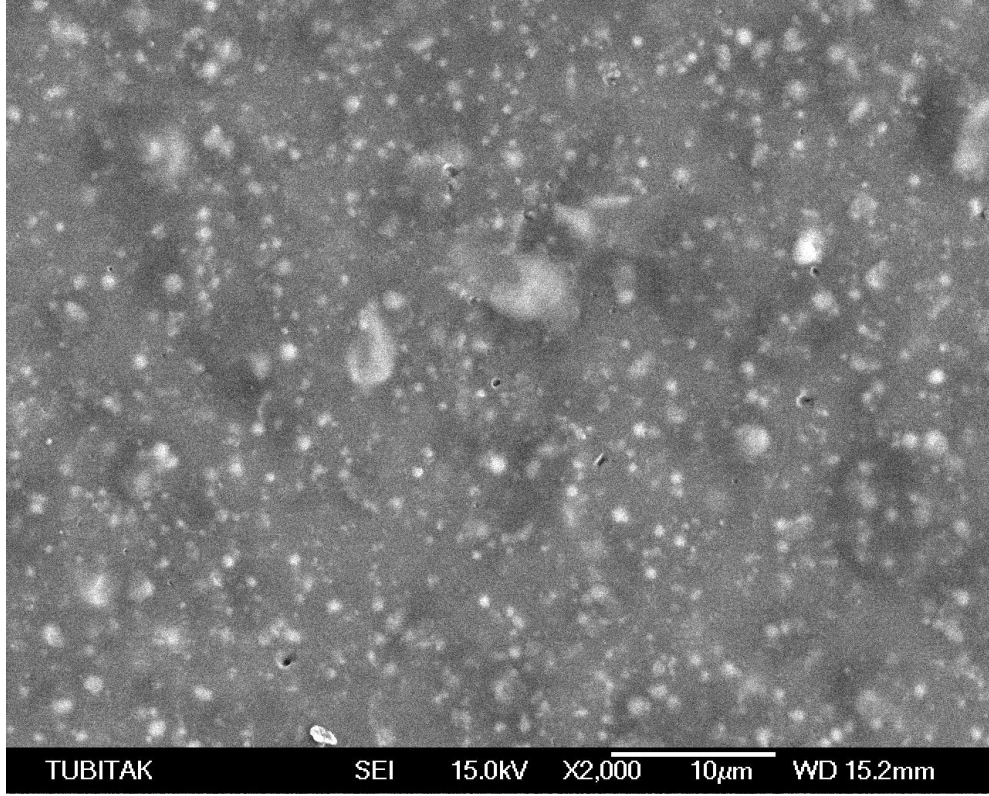
Şekil 6.6 (devam ediyor)

Bu numunede Cu nanoparçacıkları içerme yüzdesi tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık %0.64 olarak görülmektedir. Bunların boyutları da yaklaşık 20 nm olarak ölçülmüştür.

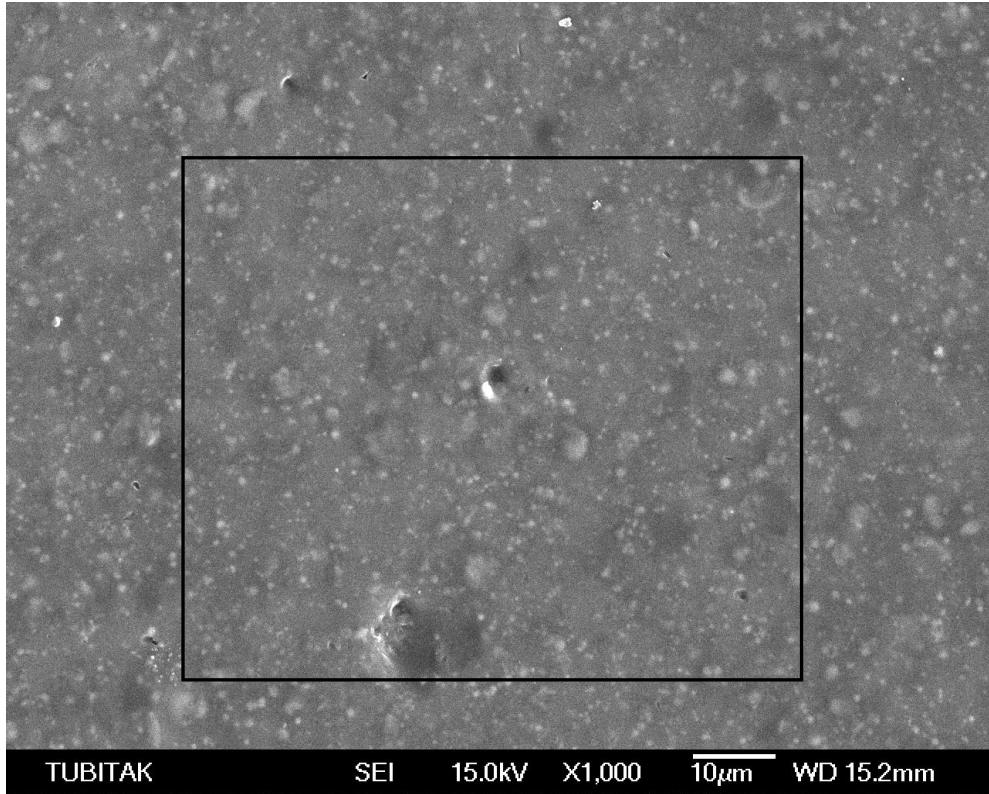


(a)

Şekil 6.7 36 numaralı CuS içeren polimer kompozitine ait 7500 (a), 2000 (b) ve 1000 (c) kadar büyütülmüş olarak çekilen SEM resimleri görülmektedir. (e) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (d) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.

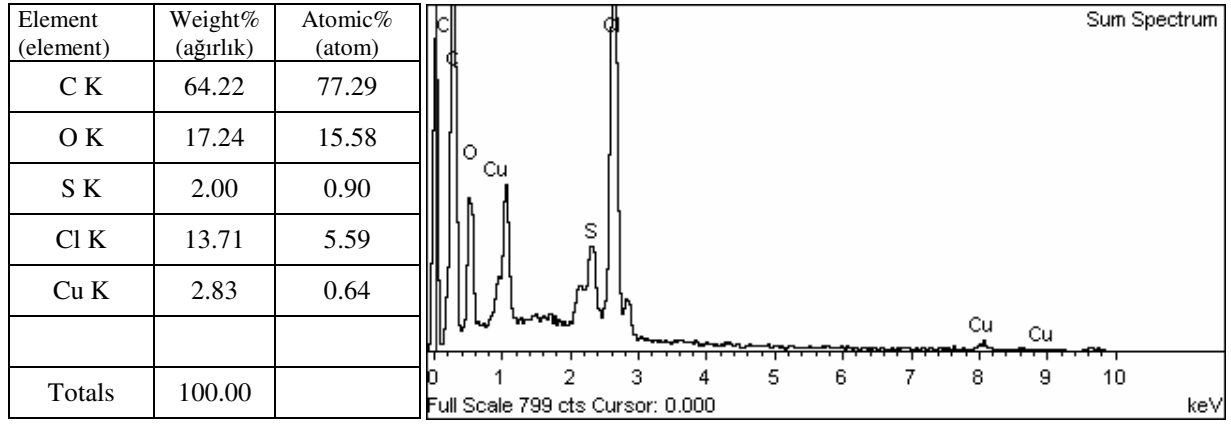


(b)



(c)

Şekil 6.7 (devam ediyor)

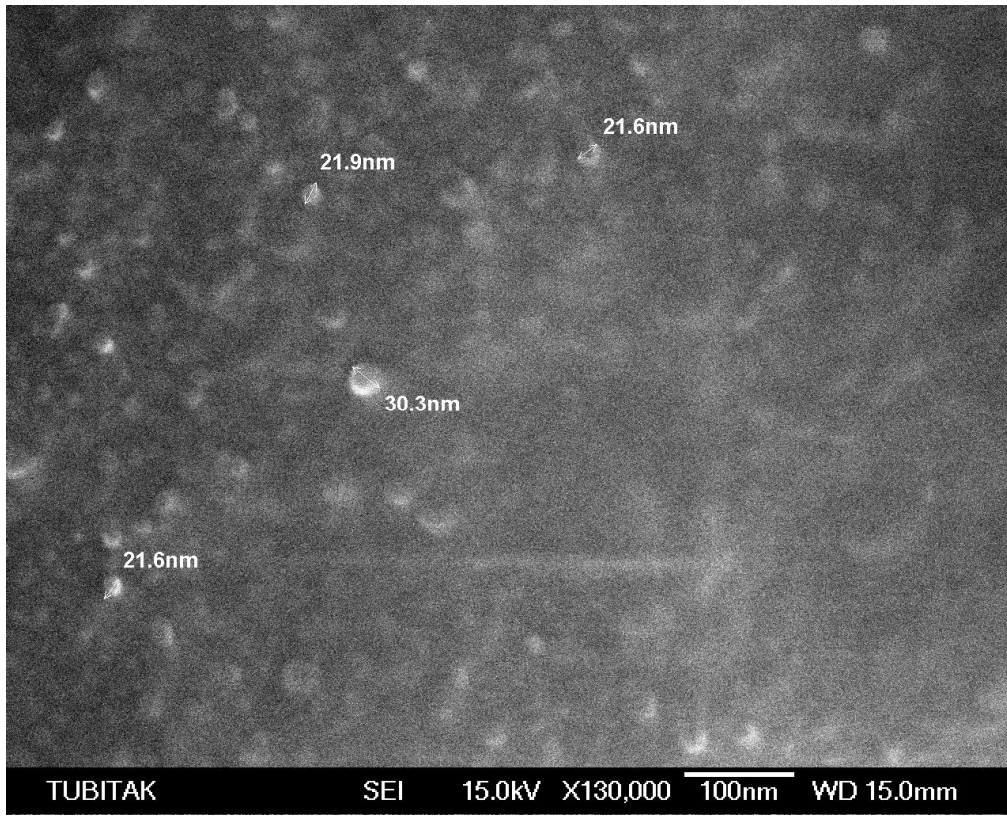


(d)

(e)

Şekil 6.7 (devam ediyor)

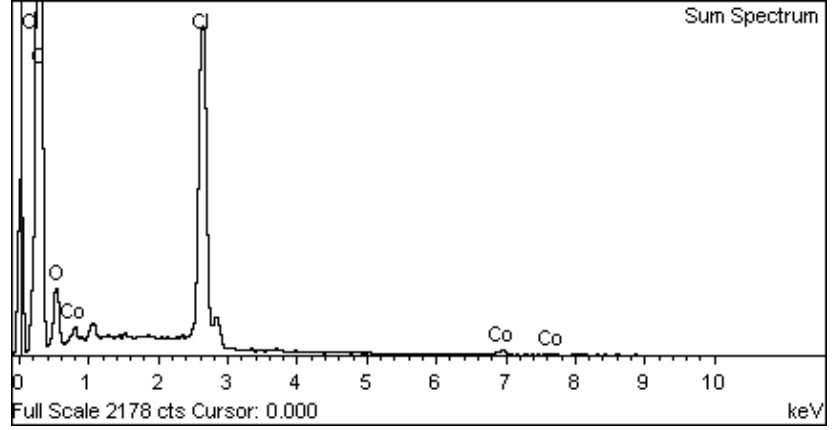
Bu numunede Cu nanoparçacıkları içerme yüzdesi tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık %0.64 olarak görülmektedir. Bunların boyutları da yaklaşık 20 nm olarak ölçülmüştür.



(a)

Şekil 6.8 (a) 30 numaralı CoSO_4 içeren polimer kompozitine ait 130.000 kadar büyütülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.

Element (element)	Weight% (ağırlık)	Atomic % (atom)
C K	78.92	88.41
O K	8.15	6.85
Cl K	11.77	4.47
Co K	1.16	0.26
Totals	100.00	

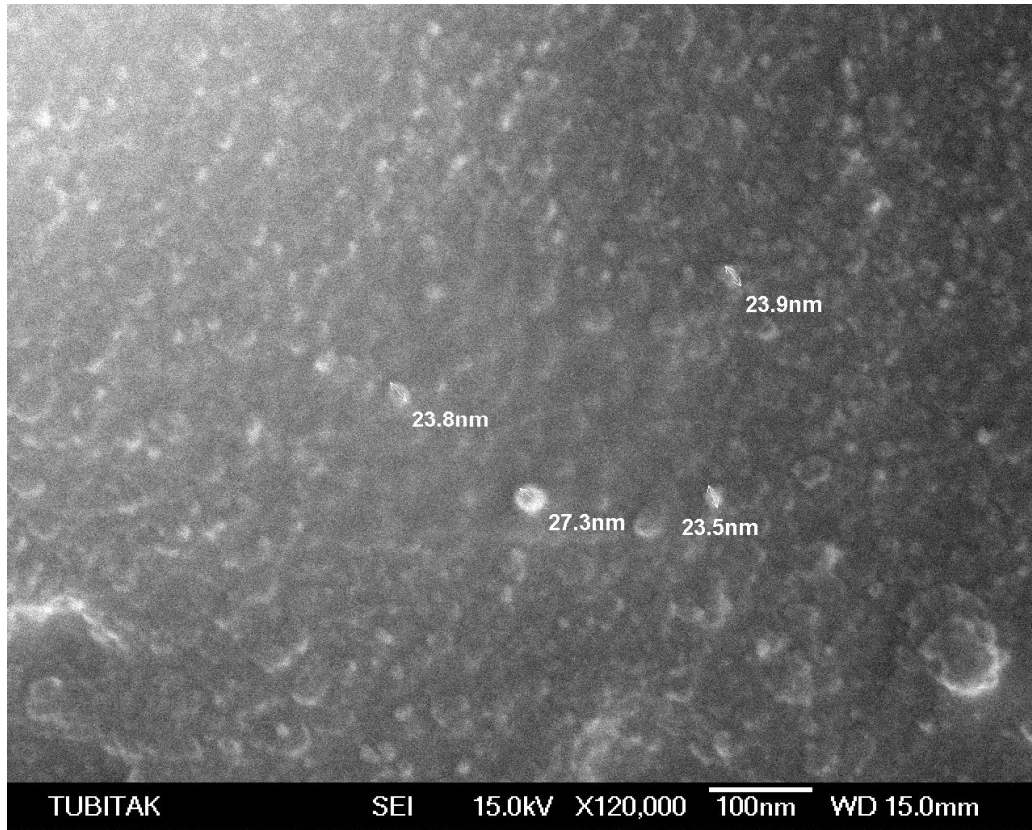


(c)

(b)

Şekil 6.8 (devam ediyor)

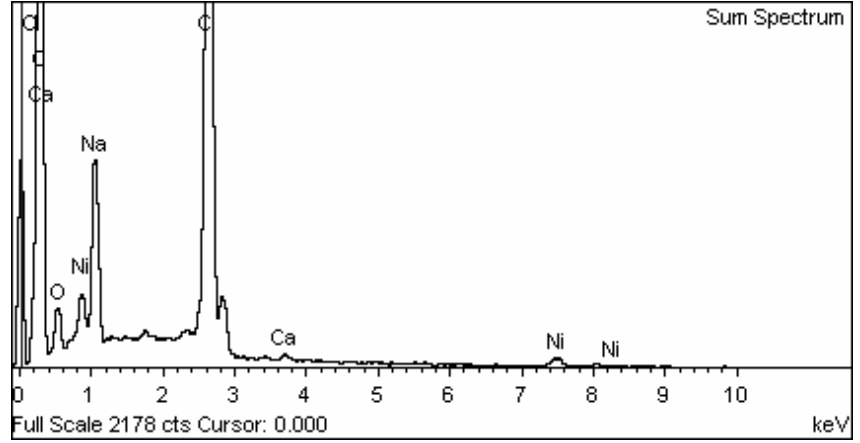
Bu numunede Co nanoparçacıkları içirme yüzdesi tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık % 0.26 olarak görülmektedir. Bunların boyutları da yaklaşık 21-30 nm olarak ölçülmüştür.



(a)

Şekil 6.9 (a) 30 numaralı NiSO_4 içeren polimer kompozitine ait 120.000 kadar büyütülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.

Element (element)	Weight% (ağırlık)	Atomic% (atom)
C K	74.01	87.12
O K	4.20	3.71
Na K	3.47	2.14
Cl K	16.39	6.54
Ca K	0.22	0.08
Ni K	1.70	0.41
Totals	100.00	

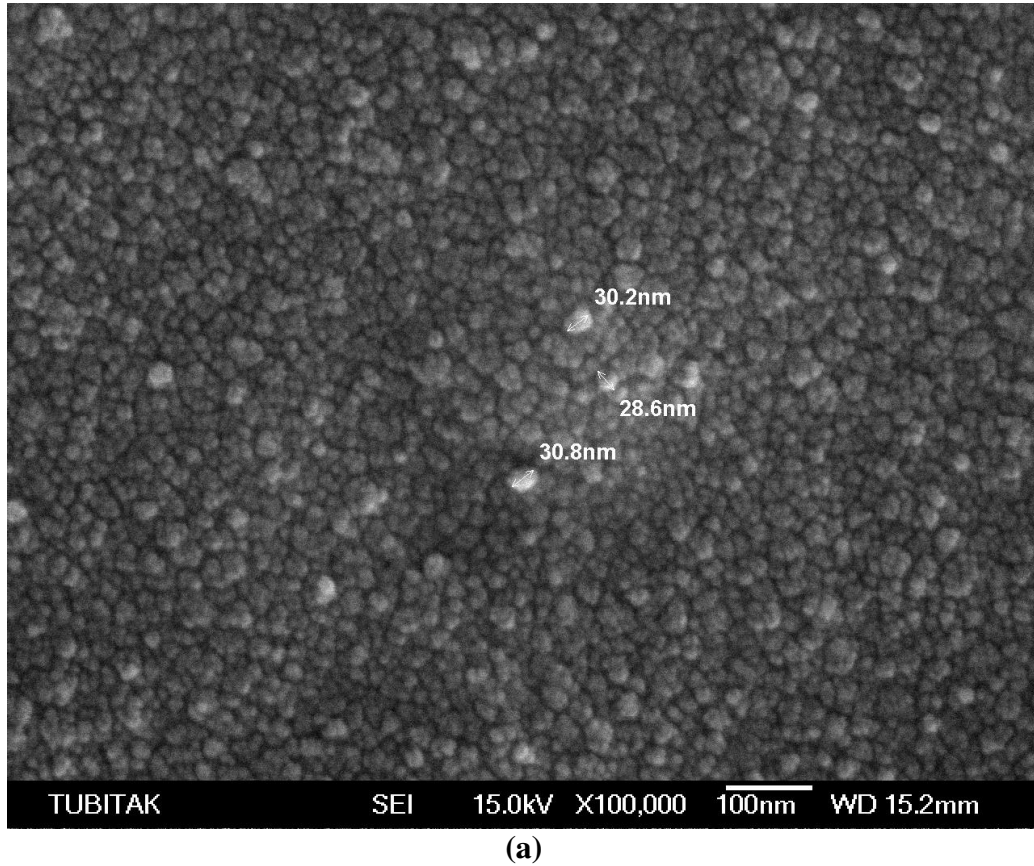


(c)

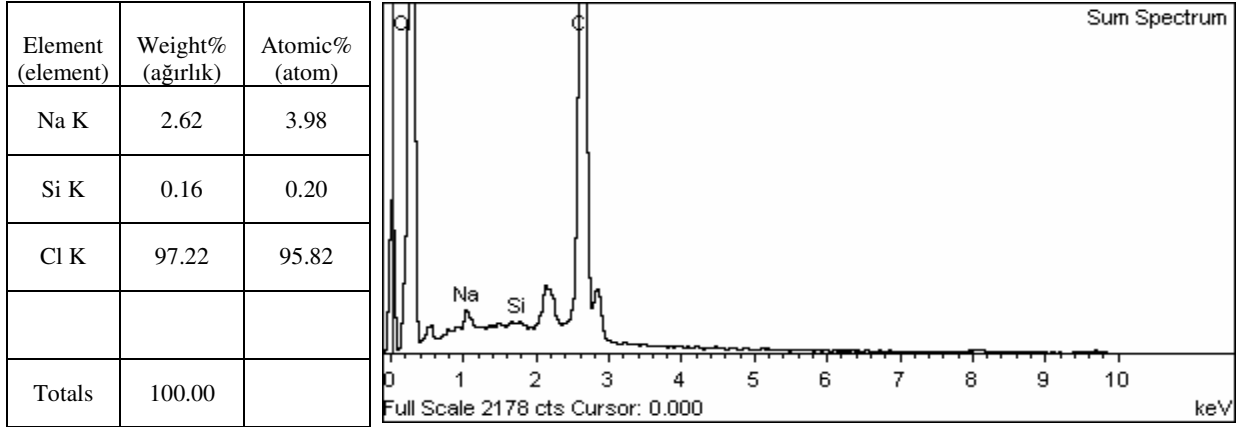
(b)

Şekil 6.9 (devam ediyor)

Bu numunede Ni nanoparçacıkları içerme yüzdesi tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık % 0.41 olarak görülmektedir. Bunların boyutları da yaklaşık 23-37 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.10 a) 27 numaralı NaSiO₃ içeren polimer kompozitine ait 100.000 kadar büyütülmüş olarak çekilen SEM resmi görülmektedir. (b) Bu numuneye ait olan EDS sonucu ve (c) içerdiği atomların yüzdesi tablo şeklinde verilmiştir.



(c)

(b)

Şekil 6.10 (devam ediyor).

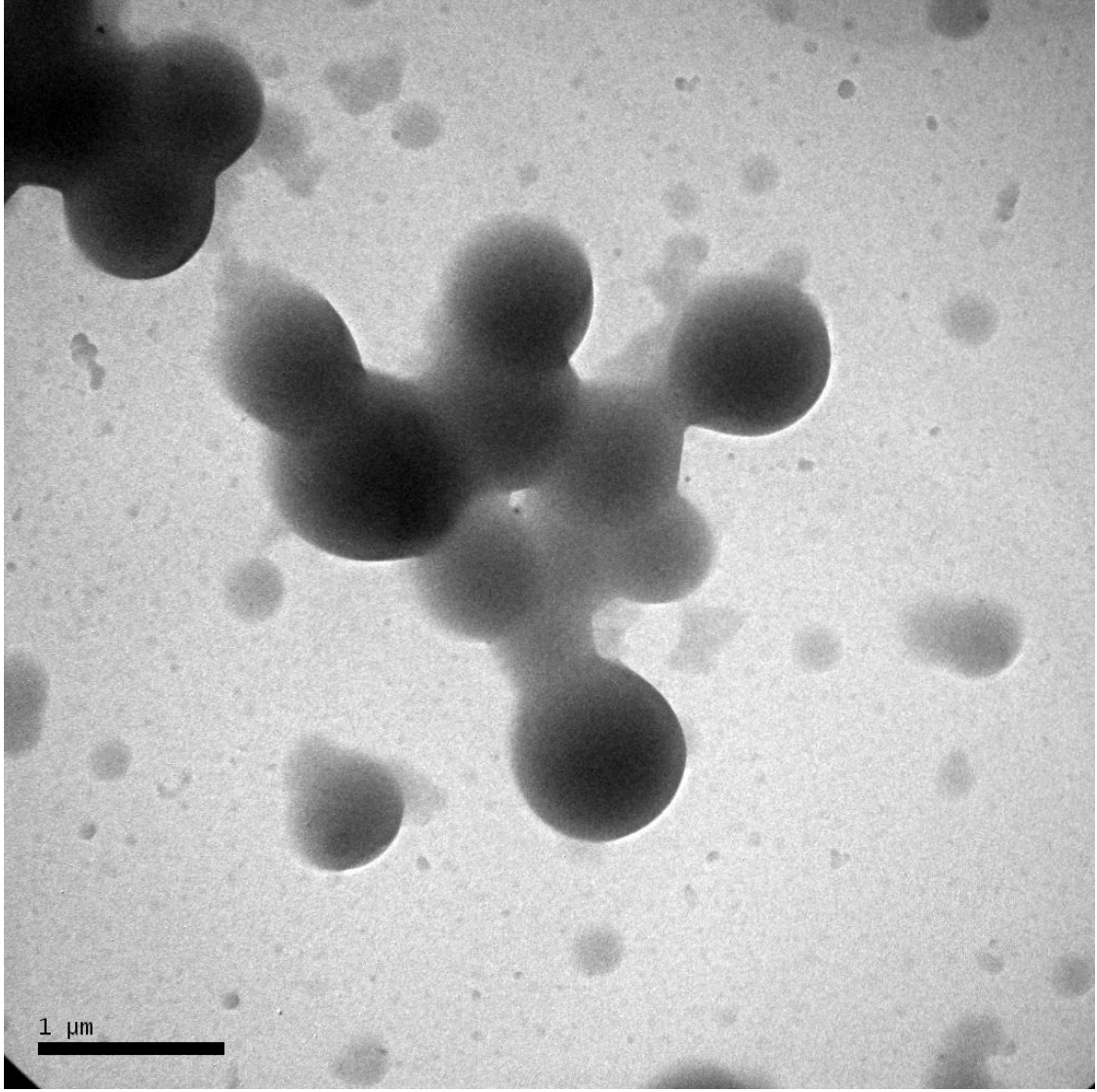
Bu numunede Si nanoparçacıkları içirme yüzdesi tablodan da görüldüğü gibi yaklaşık % 0.20 olarak görülmektedir. Bunların boyutları da yaklaşık 28-30 nm olarak ölçülmüştür.

6.2.4.2 Misel oluşumlarının TEM Analizleri ile incelenmesi

PP-g-PEG2000 amfifilik polimerlerinin misel oluşumları değişik çözücü-çöktürücü sistemleri kullanılarak incelendi.

Önce polimer THF çözeltisine su ilave edilerek sınırda bir çöktürme oluşturuldu. Bulanık çözeltinin TEM analizi gerçekleştirildi. Oluşan misellerin çekirdeğinde suda çözünmeyen ancak THF’de çözünen PP’den yani hidrofobik kısım oluşur.

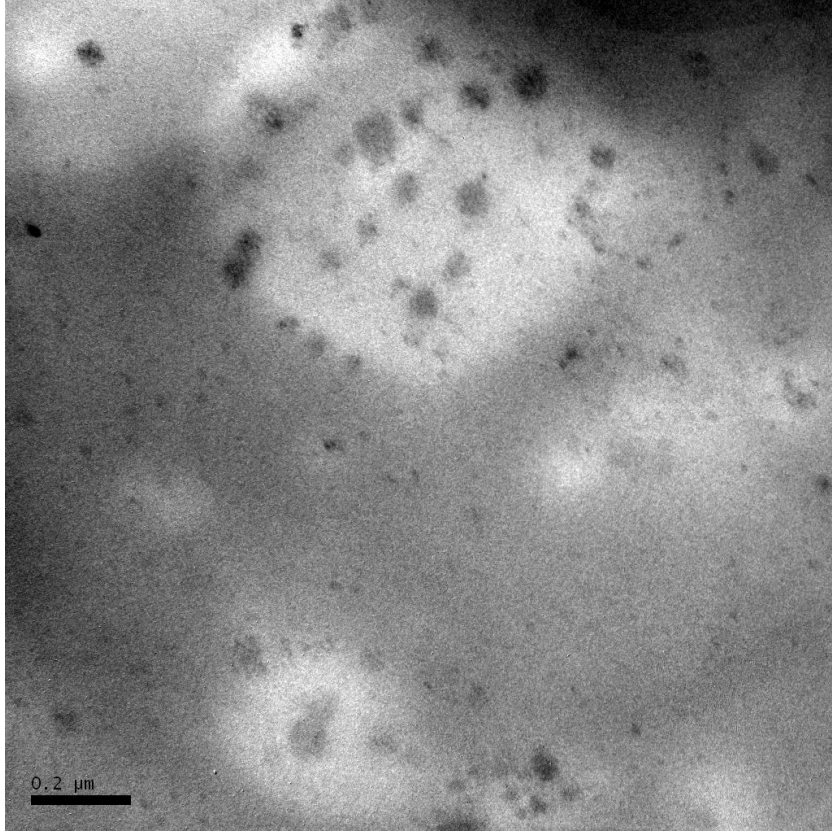
Çekirdek etrafında ise suda çözünen PEG kısımlarından yani hidrofilik oluşur. Bu şekilde küre şeklinde misel oluşumları görülmüştür (Şekil 6.11).



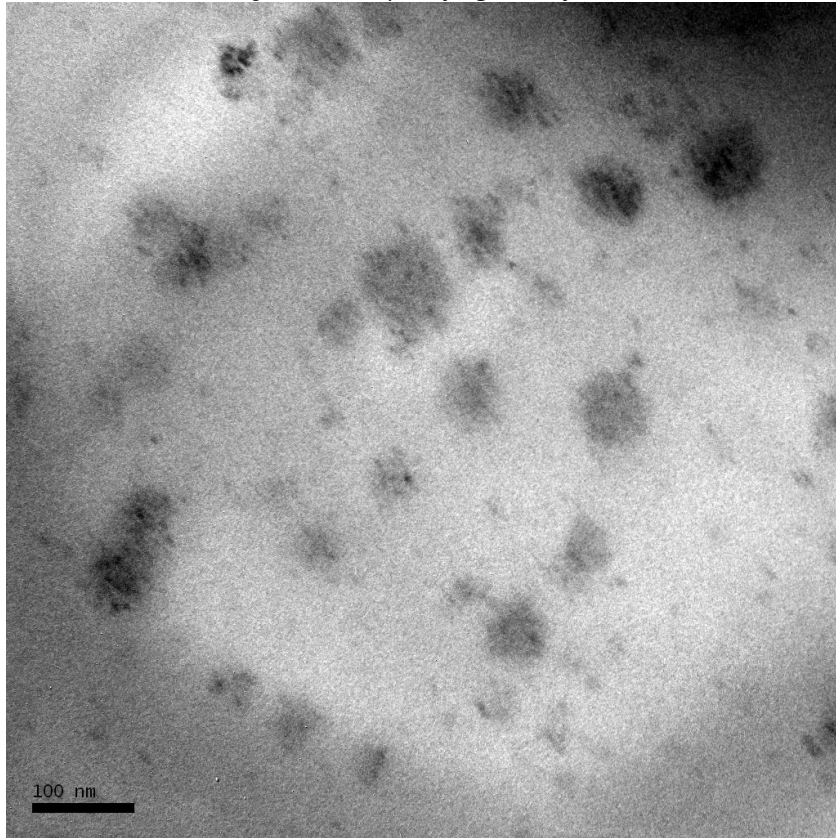
Şekil 6.11 CCM-1 örneğinin TEM görüntüsü.

İkinci durumda misel oluşumu polimer THF çözeltisine petrol eteri ilave edilerek çöktürülmesi sağlandı. Böylece Oluşan misellerin çekirdeğinde petrol eteri ilavesi ile çöken PEG zincirlerinden oluşan hidrofilik kısım oluşur.

Çekirdek etrafında ise petrol eterinde çözünen PP kısımları yani hidrofobik kısım oluşur. Bu şekilde yumak şeklinde misel oluşumları görülmüştür (Şekil 6.12a ve Şekil 6.12b).



Şekil 6.12a CCM-3 örneğinin TEM görüntüsü.
(Çubuk 0.2 μm'yi gösteriyor.)



Şekil 6.12b CCM-3 örneğinin TEM görüntüsü.
(Çubuk 100 nm'yi gösteriyor.)

6.3 SONUÇ

PP-g-PEG2000 amfifilik graft kopolimeri sentezlendi. Bu polimere Au, Ag, Ti, Cd, CdS, Co, CoS, Cu, CuS, Ni, NiS gibi metal ve tuzlarının nanoparçacıkları amfifilik graft kopolimere emdirildi. İnorganik-organik nanokompozitleri elde edildi. Nanoparçacıkları içeren bu hibrit kopolimerinin spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu yapıldı. TEM ve SEM analizleri nanoyapıların karakterizasyonunda kesin sonuç vererek inorganik parçacıkların polimer yapıda dağıldığını gösterdi. Ayrıca amfifilik polimerde misel oluşumu incelendi. Çekirdek ve kabuk yapılı değişik çözücü/çöktürücü sistemleri kullanılarak misel oluşumları TEM tekniği ile incelendi. Kabuğu PEG olan misellerin THF/su sisteminde boyutları 500 nm iken THF/petrol eteri sisteminde 50 nm boyutunda bulundu.

KAYNAKLAR

- Alivisatos AP** (1996) Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.* 100, 13226–13239.
- Arslan H and Hazer B** (1999) Ceric ion initiation of methyl methacrylate using polytetrahydrofuran diol and polycaprolactone diol. *Eur Polym J.* 35, 1451–1455.
- Balcı M, Allı A, Hazer B, Güven O, Cavicchi K and Cakmak M** (2009) Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Polym. Bull.* (In press)
- Bohren CF and Huffman DR** (1983) Absorption and scattering of light by small particles. New York. *Wiley-Interscience*. 541 pp.
- Boyes S G, Granville A M, Baum M, Akgün B, Mirous B K and Brittain W J** (2004) Polymer brushes-surface immobilized polymers, *Surface Science*, Vol. 570, pp. 1.
- Bronstein L, Kramer E, Berton B, Burger C, Forster S and Antonietti M** (1999) Successive use of amphiphilic block copolymers as nanoreactors and templates: preparation of porous silica with metal nanoparticles. *Chem Mater.* 11, 1402–1405.
- Butun V, Sonmez S, Yarlıgan S, Taktak F F, Atay A and Butun S** (2008) Micelles and ‘reverse micelles’ with a novel water-soluble diblock copolymer. *Polymer.* 49, 4057–4065.
- Cameron N S, Corbierre M K and Eisenberg A** (1998) E.W.R. Steacie Award Lecture Asymmetric amphiphilic block copolymers in solution: a morphological wonderland. *J. Chem.* Vol. 77, 1999, 1311–1326.
- Chen H, Chen C, Chang G and Lee S** (2006) *Materials Chemistry and Physics*. 96, 244 pp.
- Chen M-Q, Serizawa T and Akashi M** (1999) Graft copolymers having hydrophobic backbone and hydrophilic branches. xvi. Polystyrene microspheres with poly(N-isopropylacrylamide) branches on their surfaces: size control factors and thermosensitive behavior. *Polym Adv Technol.* 10, 120–126.
- Canham P, Lally T, Price C and Stubbersfield R B** (1980) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 76, 1857.
- Deffieux A and Schappacher M** (1999) Synthesis and characterization of star and comb polystyrenes using isometric poly(chloroethyl vinyl ether) oligomers as reactive backbone. *Macromolecules* 32, 1797–1802.
- Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C, Letsinger R L and Mirkin C A** (1997) Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science* 277, 1078–1081.
- El-Sayed M A** (2001) Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Acc Chem Res* 34, 257–264.
- Förster S and Antonietti M** (1998) Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterial hybrids. *Adv Mater.* 10, 195–217.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gao H and Matyjaszewski K** (2007) Synthesis of molecular brushes by “grafting onto” method: combination of ATRP and click reactions. *J Am Chem Soc* 129, 6633–6639.
- Gitsov I, Wooley K L and Frechet J M** (1992) Chemo-enzymatic synthesis of oligosaccharides using a dendritic soluble support. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* Vol. 31, pp. 1200-1202.
- Granville A M, Boyes G S, Akgün B, Foster D M and Brittain J W** (2004) Synthesis and characterization of stimuli-responsive semifluorinated polymer brushes prepared by Atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 2790-2796.
- Hadjichristidis N, Pitsikalis M, Pispas S and Iatrou H** (2001) Polymers with complex architecture by living anionic polymerization. *Chem Rev* 101, 3747–3792.
- Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M and Mays J** (2006) Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog Polym Sci* 31, 1068–1132.
- Halperin A, Tirrell M and Lodge T P** (1992) Tethered chains in polymer microstructures. *Adv. Polym. Sci.* 100, 31.
- Harris J M** (1985) Laboratory synthesis of polyethylene glycol derivatives. *JMS-REV Macromol Chem Phys* C25(3), 325–373.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthesis and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6), 181-208.
- Hazer B** (1991) Synthesis of styrene-tetrahydrofuran branched block copolymers. *Eur Polym J* 27, 975–978.
- Hedrick J L, Trollsas M, Hawker C J, Atthoff B, Claesson H, Heise A, Miller RD, Mecerreyes D, Jerome R and Dubois P H** (1998) Dendrimer-like star block and amphiphilic copolymers by combination of ring opening and atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 31, 8691–8705.
- Hirao A, Kawano H and Ryu S W** (2002) Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization - Part 6. Synthesis of well-defined comb-like branched polystyrenes and graft copolymers with highly branched architecture. *Polym Adv Technol* 13, 275–284.
- Hiraoka S, Harano K, Shiro M and Shionoya M** (2008) A self-assembled organic capsule formed from the union of six hexagram-shaped amphiphile molecules. *J Am Chem Soc* 130, 14368–14369.
- Hu Z, Chen L, Betts D E, Pandya A, Hillmyer M A and DeSimone J M** (2008) Optically transparent, amphiphilic networks based on blends of perfluoropolyethers and poly(ethylene glycol). *J Am Chem Soc* 130, 14244–14252.
- Jin R, Cao Y C, Hao E, Me'traux G S, Schatz G C and Mirkin C A** (2003) Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation. *Nature* 425(6957), 487–490.
- Jin R, Cao Y W, Mirkin C A, Kelly K L, Schatz G C and Zheng J G** (2001) Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science* 294, 1901–1903.

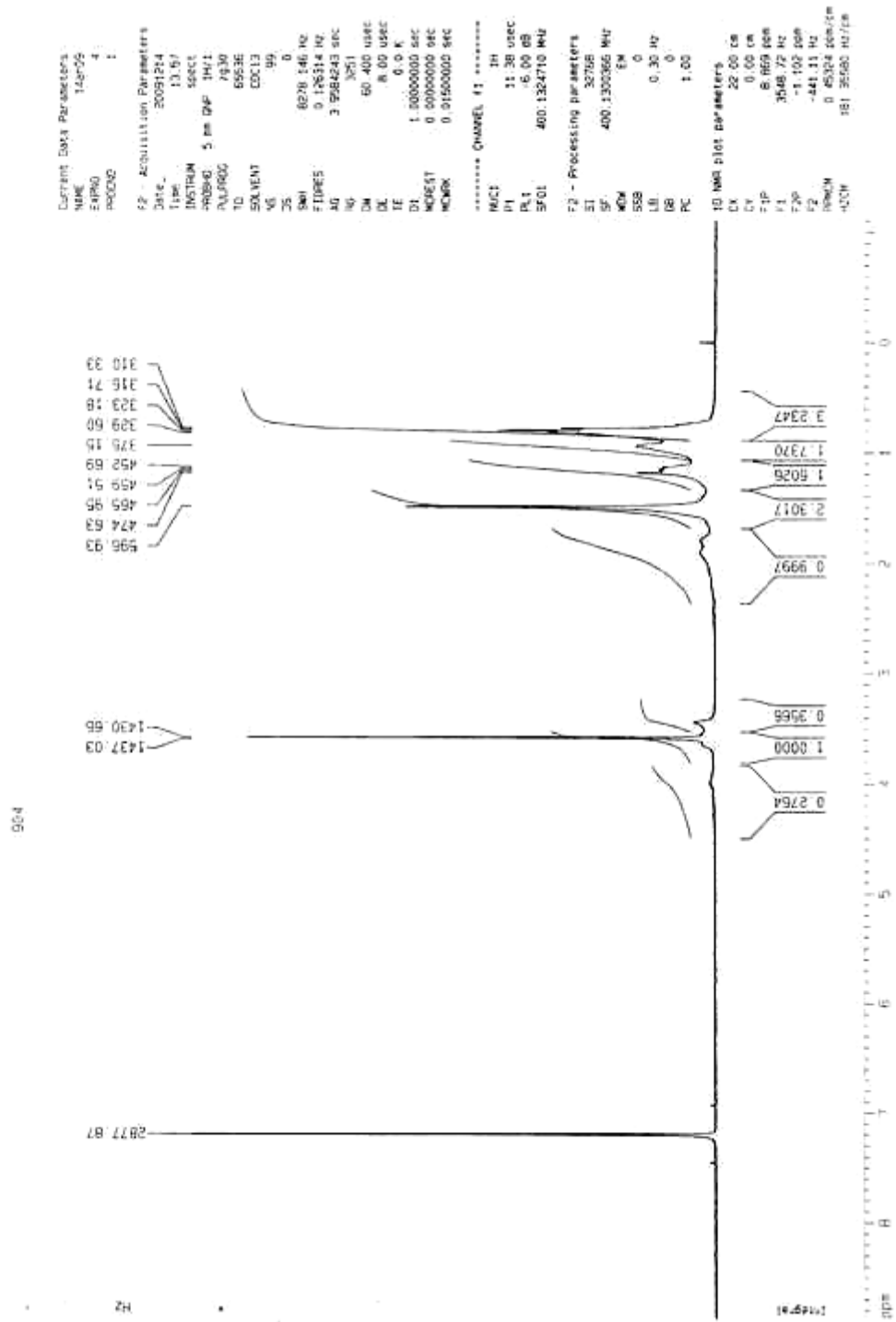
KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kabanov A V, Bronich T K, Kabanov V A, Yu K and Eisenberg A** (1998) Spontaneous Formation of Vesicles from Complexes of Block Ionomers and Surfactants. *J. Am. Chem. Soc.* 120, 9941-9942.
- Kalaycı A Ö, Cömert B F, Hazer B, Atalay T, Cavicchi A K and Cakmak M** (2009) Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers. *Polym. Bull.*
- Khayankarn O, Magaraphan R and Schwank J W** (2003) Adhesion and permeability of polyimide-clay nanocomposite films for protective coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2875.
- Lemmettyinen H and Tenhu H** (2008) Effect of the number of arms on the association of amphiphilic star block copolymers. *Macromolecules* 41, 8855–8864.
- Lessard B and Maric M** (2008) Nitroxide-mediated synthesis of poly(poly(ethylene glycol) acrylate) (PPEGA) comb-like homopolymers and block copolymers. *Macromolecules* 41, 7870–7880.
- Liu Y, Klep V, Zydrko B and Luzinov I** (2004) Polymer grafting via ATRP initiated from macroinitiator synthesized on surface, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 6710- 6718.
- Macit H, Hazer B, Arslan H and Noda I** (2009) The synthesis of PHA-g-(PTHF-b-PMMA) multiblock/graft copolymers by combination of cationic and radical polymerization. *J Appl Polym Sci* 111, 2308–2317.
- Mallia V A, Vemula PK, John G, Kumar A and Ajayan P M** (2007) In situ synthesis and assembly of gold nanoparticles embedded glass forming liquid crystals. *Angew Chem Int Ed* 46, 3269–3274.
- Meyers S R, Juhn F S, Griset A P, Luman N R and Grinstaff M W** (2008) Anionic amphiphilic dendrimers as antibacterial agents. *J Am Chem Soc* 130, 14444–14445.
- Millstone J E, Hurst S J, Metraux G S, Cutler J I and Mirkin C A** (2009) Colloidal gold and silver triangular nanoprisms. *Small* 5, 646–664.
- Müller A H E** (2008) Bis-hydrophilic block terpolymers via RAFT polymerization: toward dynamic micelles with tunable corona properties. *Macromolecules* 41, 8608–8619.
- Nastase F, Stamatin I, Nastase C, Mihaiescu D and Moldovan A** (2006) Synthesis and characterization of PAnieSiO₂ and PTheSiO₂ nanocomposites' thin films by plasma polymerization. *Progress in Solid State Chemistry*, 34, 191-199.
- Neoh K G, Kang E T and Tan K L** (1991) Structural Study of Polyaniline Films in Reprotonation/Deprotonation Cycles. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 10151.
- Neugebauer D, Zhang Y, Pakula T and Matyjaszewski K** (2003) Heterografted PEO-PnBA brush copolymers, *Polymer*, Vol. 44 (22), pp. 6863-6871.
- Neugebauer D, Zhang Y, Pakula T, Sheiko S S and Matyjaszewski K** (2003) Densely-Grafted and Double-Grafted PEO Brushes via ATRP. A Route to Soft Elastomers. *Macromolecules* Vol. 36, pp. 6746-6755.
- Novak B M** (1993) Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers, *Adv. Mater.* 5 422-433.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

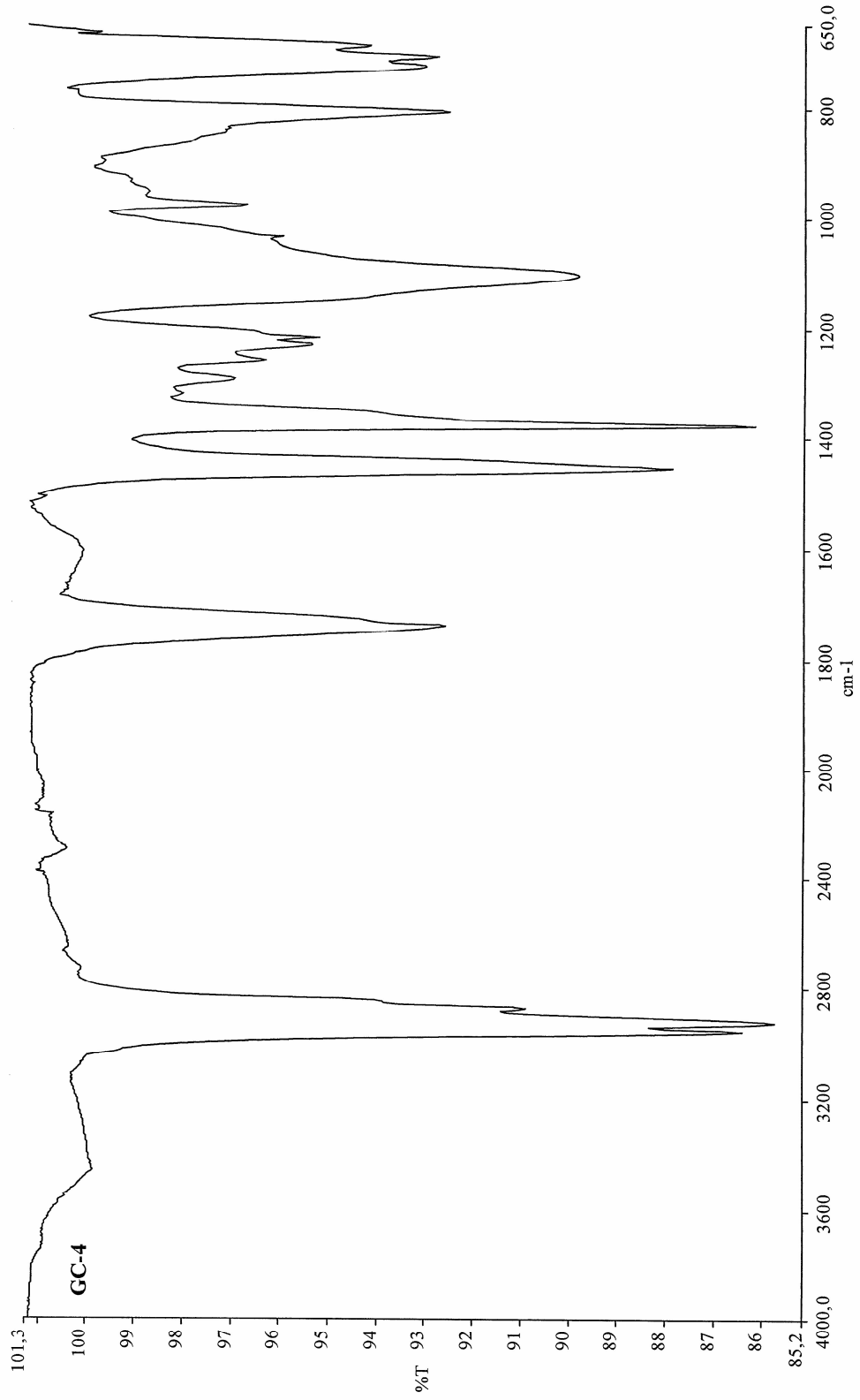
- Pakula T, Zhang Y, Matyjaszewski K, Lee H-I, Boerner H, Qin S and Berry G C** (2006) Molecular brushes as super-soft elastomers. *Polymer* 47, 7198–7206.
- Price C** (1983) Micelle formation by block co-polymers in organic-solvents. *Pure Appl. Chern.* 55, 1563.
- Price C, Chan E K M, Hudd A L and Stubbersfield R B** (1986) *Polym. Commun.* 27, 196
- Saçak M** (2008) *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, s.2-50.
- Santer W and Rühle J** (2004) Motion of nano-objects on polymer brushes, *Polymer*, Vol. 45, pp. 8279-8297.
- Satu Strandman S, Zarembo A, Darinskii A A, Laurinmaki P, Butcher S J, Vuorimaa E, Senaratne W, Andruzzi L and Ober K C** (2005) Reviews, Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current application and future perspectives, *Bio macromolecules*, Vol. 6, pp. 2427-2448.
- Shan J and Heikki T** (2007) Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications. *Chem Commun* 4580–4598.
- Shinoda H, Miller P J and Matyjaszewski K** (2001) Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method, *Macromolecules*, Vol. 34, pp. 3186-3194.
- Sun Y and Xia Y** (2002) Increased sensitivity of surface plasmon resonance of gold nanoshells compared to that of gold solid colloids in response to environmental changes. *Anal Chem* 74, 5297–5305
- URL** (2009) What Makes Nanoparticles Different? <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects/2002/etan/Webpages/theory.htm> (Erişim Tarihi: 18.12.2009).
- Velichkova RS and Christova DC** (1995) Amphiphilic polymers from macromonomers and telechelics. *Prog Polym Sci* 20, 819–887.
- Wang Y P, Pei X W, He X Y and Lei Z Q** (2005) Synthesis and characterization of surface-initiated polymer brush prepared by revers atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, Vol: 41, pp. 737-741.
- Walther A, Millard P E, Goldmann A S, Lovestead T M, Schacher F, Barner-Kowollik C, Xu R, Winnik M A, Hallet F R, Riess G and Croucher M D** (1991) Light-scattering study of the association behavior of styrene–ethylene oxide block copolymers in aqueous solution. *Macromolecules* 24, pp.87–93.
- Wesslen B and Wesslen K B** (1989) Preparation and properties of some water-soluble, comb-shaped, amphiphilic polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* Vol.27, pp. 3915-3926.
- Yuanli C, Armes S P and Zwitterionic A** (2004) ABC Triblock Copolymer That Forms a "Trinity" of Micellar Aggregates in Aqueous Solution. *Macromolecules*, Vol. 37, pp. 7116-7122.
- Yuanli C, Tang Y and Armes S P** (2004) Direct Synthesis and Stimulus-Responsive Micellization of Y-Shaped Hydrophilic Block Copolymers. *Macromolecules*, Vol. 37 pp. 9728-9737.

EK AÇIKLAMALAR A
¹H-NMR ANALİZLERİ

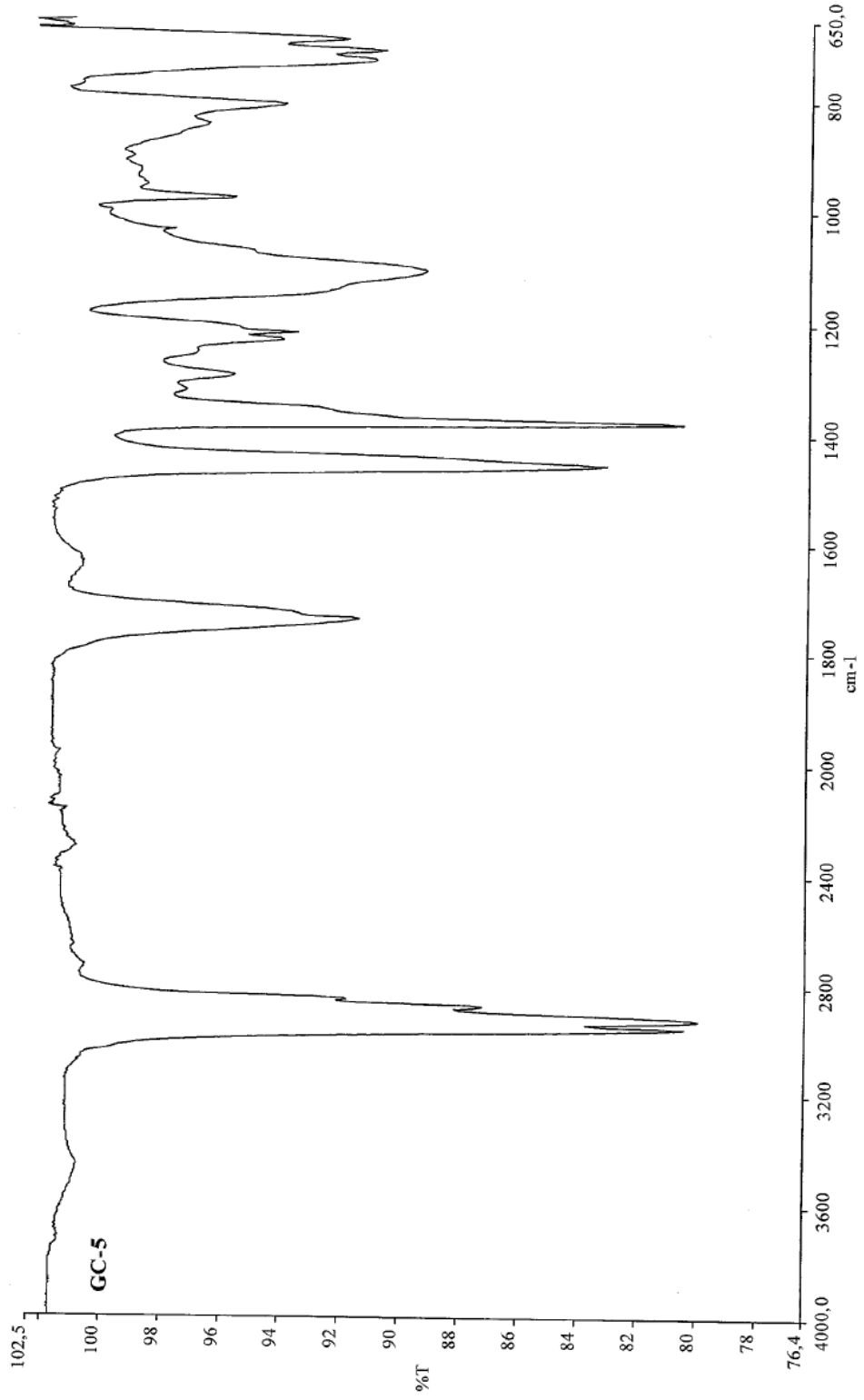


Şekil A1. PP-g-PEG2000 (GC-6) graft kopolimerinin ^1H -NMR spektrumu.

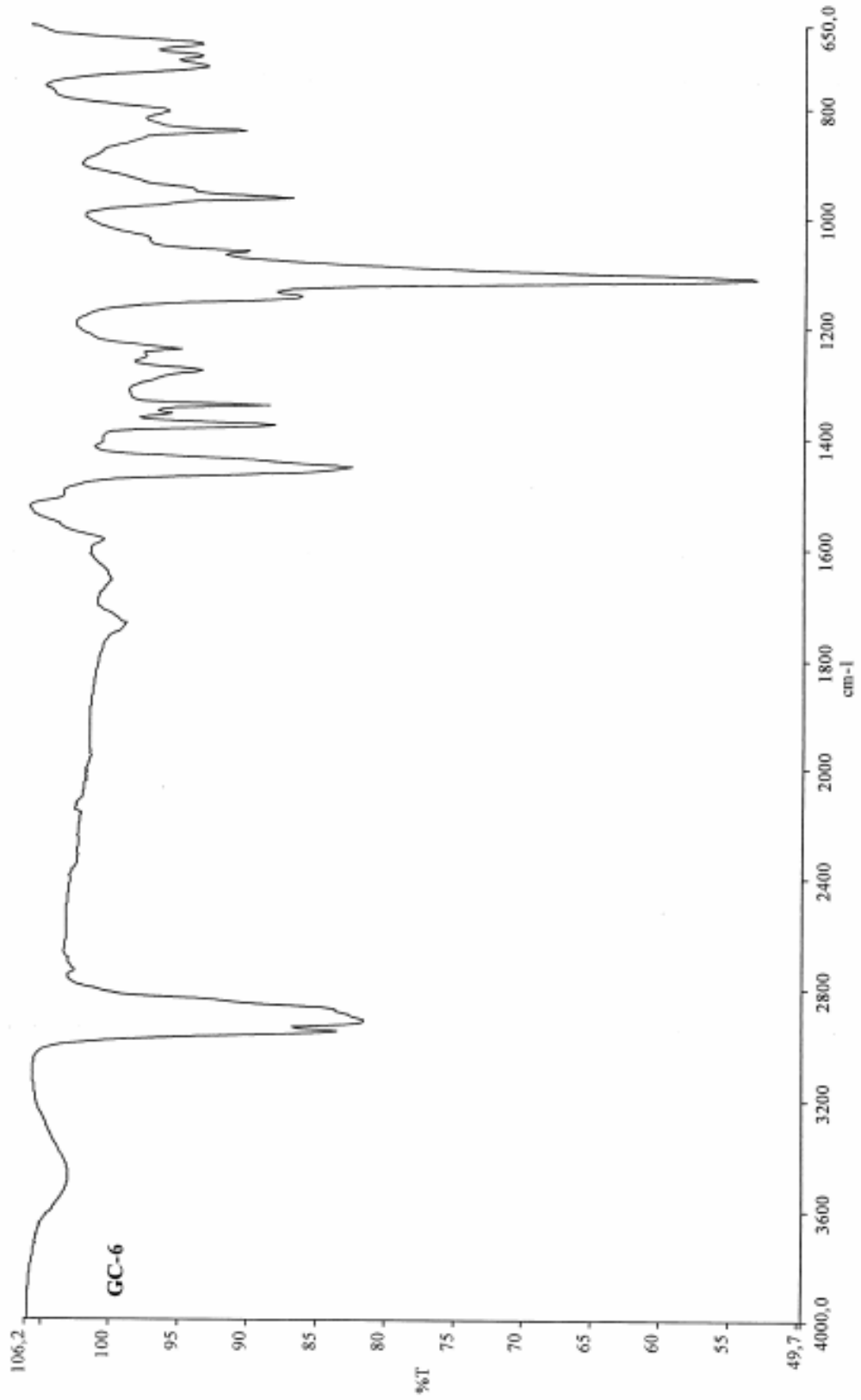
EK AÇIKLAMALAR B
FT-IR ANALİZLERİ



Şekil B1. GC-4 örneğinin FT-IR spektrumu.



Şekil B2. GC-5 örneğinin FT-IR spektrumu.



Şekil B3. GC-6 örneğinin FT-IR spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR C
UV-VİS ANALİZLERİ

DATE: 16/12/09
ID:

TIME :13:53:06
OPERATOR:

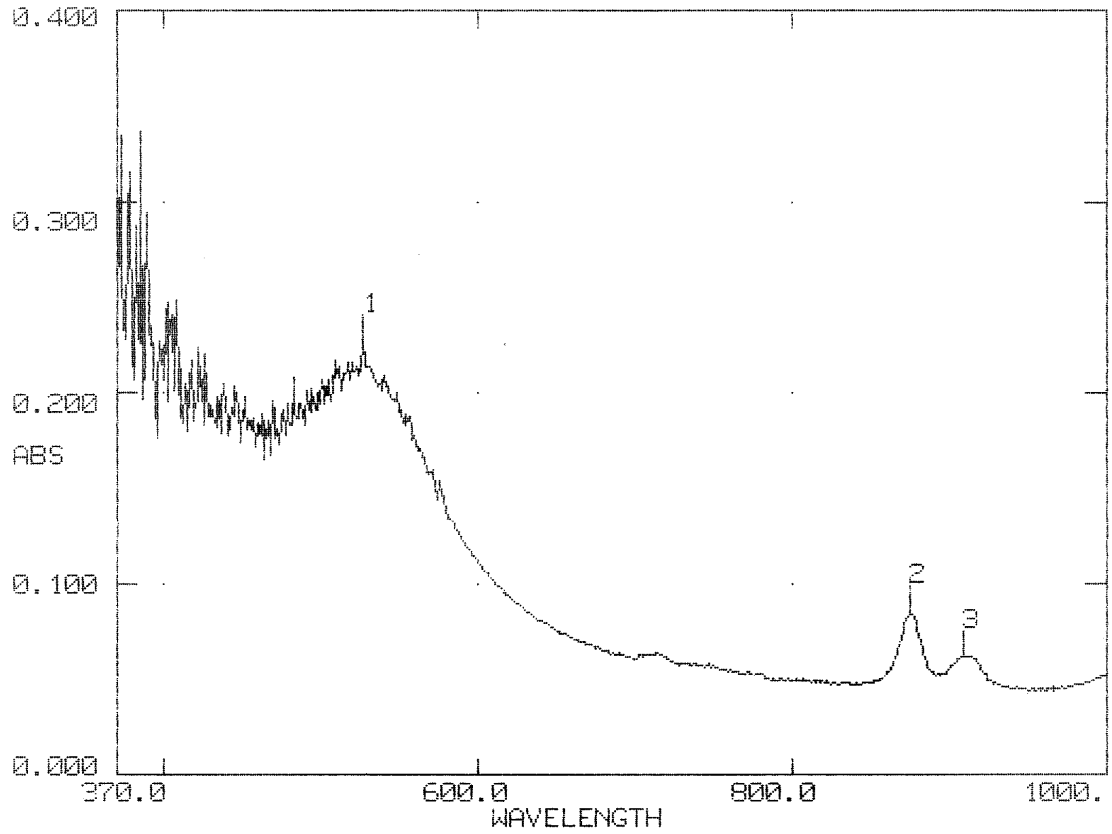
SERIAL No:041901

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USER

SPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nm

DATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

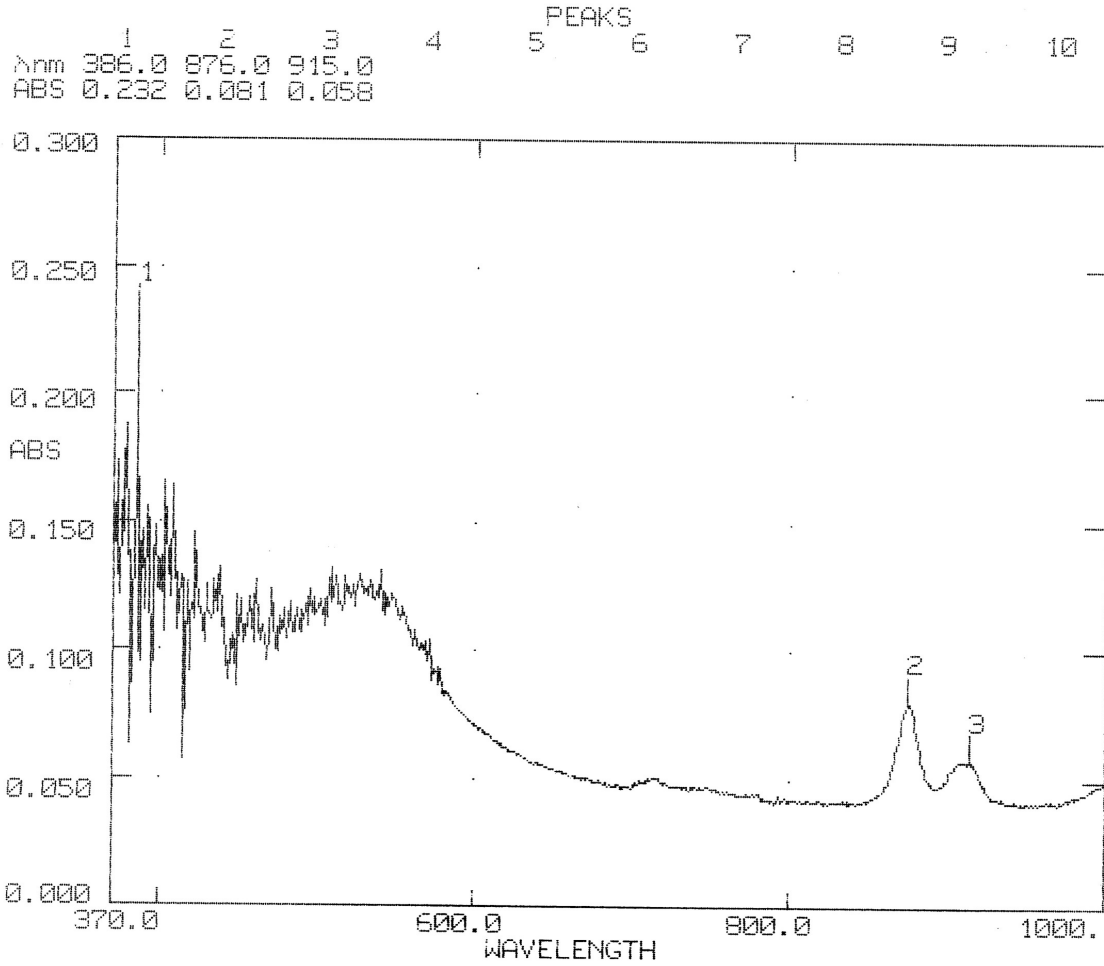
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λnm	527.0	876.0	910.0							
ABS	0.227	0.086	0.063							



Şekil C1. 21 numaralı örneğin UV-Vis spektrumu.

DATE: 16/12/09 TIME :14:01:06 SERIAL No:041901
ID: OPERATOR:

SCAN TYPE:INTELLISCAN SPEED:NORMAL DATA INT:1.0nm
BASELINE:USER BANDWIDTH:2.0nm LAMP CHANGE:325 nm



Şekil C2. 22 numaralı örneğin UV-Vis spektrumu.

DATE: 16/12/09
ID:

TIME :14:08:26
OPERATOR:

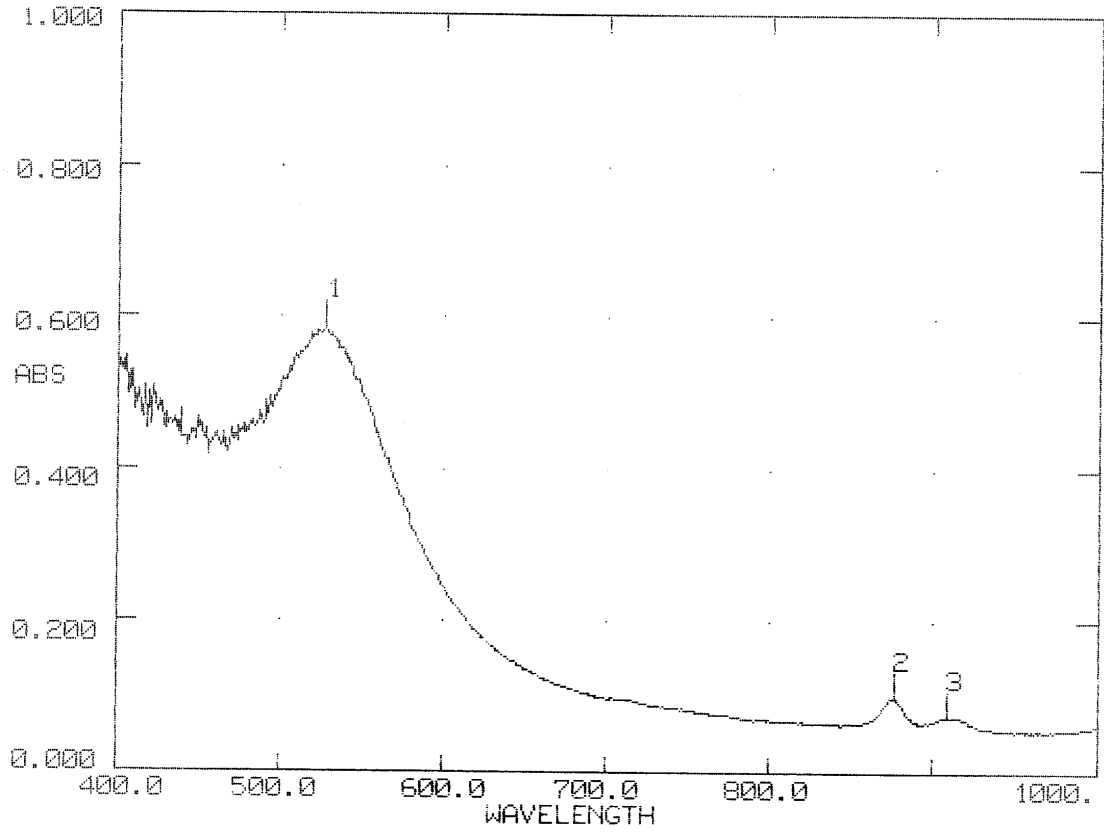
SERIAL No:041901

SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER

SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm

DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λnm	528.0	876.0	909.0							
ABS	0.587	0.100	0.076							



Şekil C3. 23 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.

DATE: 14/12/09
ID:

TIME : 16:35:58
OPERATOR:

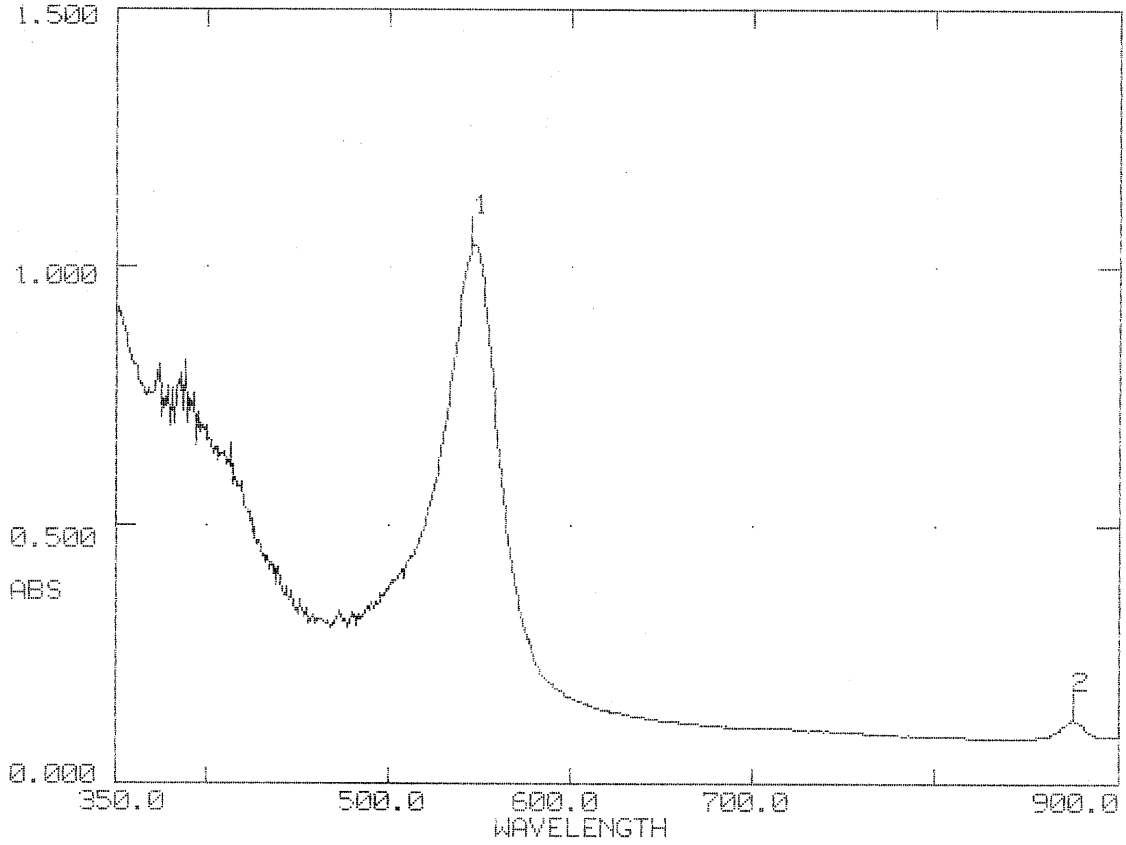
SERIAL No: 041901

SCAN TYPE: INTELLISCAN
BASELINE: USER

SPEED: NORMAL
BANDWIDTH: 2.0nm

DATA INT: 1.0nm
LAMP CHANGE: 325 nm

		PEAKS									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm		546.0	876.0								
ABS		1.050	0.127								



Şekil C4. 34 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.

DATE: 28/12/09
ID:

TIME :15:17:14
OPERATOR:

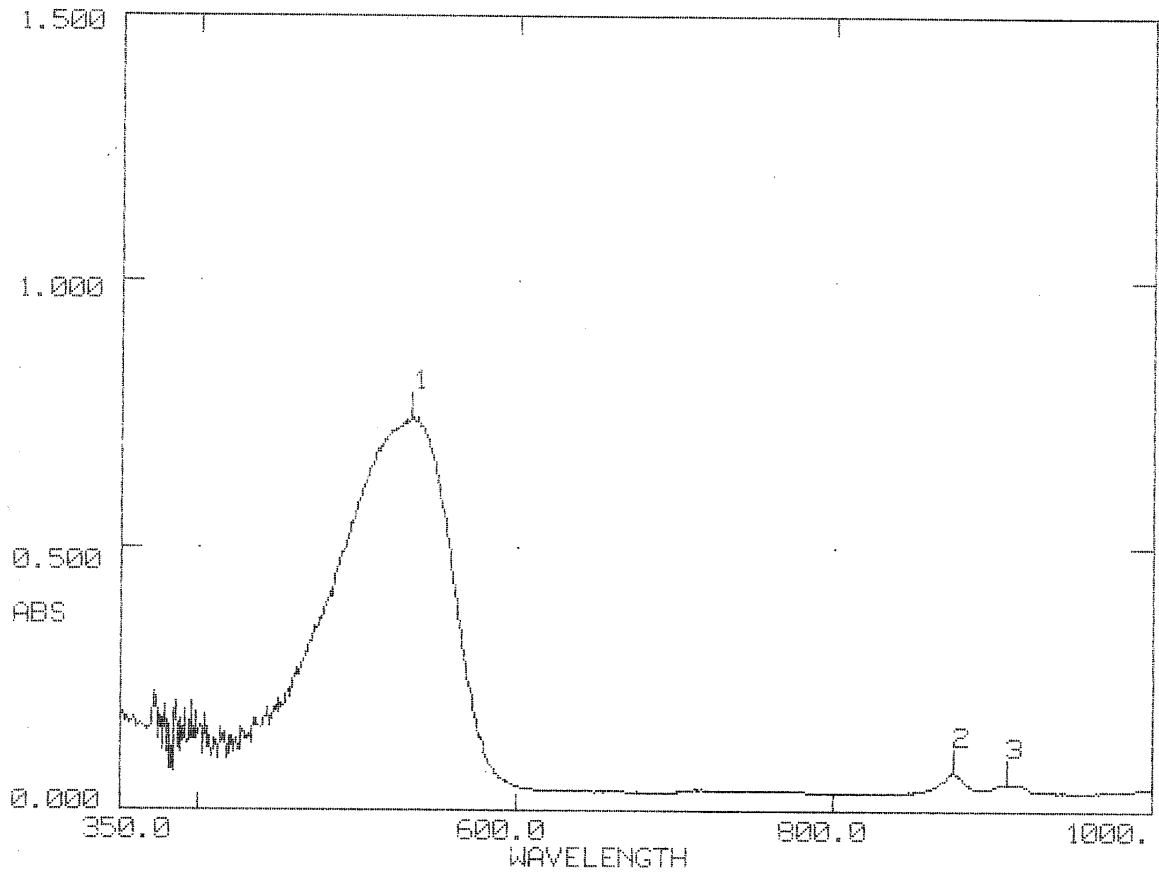
SERIAL No:041901

SCAN TYPE:INTELLISCAN
BASELINE:USER

SPEED:NORMAL
BANDWIDTH:2.0nm

DATA INT:1.0nm
LAMP CHANGE:325 nm

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
λ nm	533.0	876.0	910.0							
ABS	0.744	0.076	0.054							



Şekil C5. 54 numaralı örneğin UV-Vis Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Soner Ataman 11 Mart 1984’de Zonguldak doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2003 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (OGÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi. 2007 yılında mezun olduktan sonra ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programına başladı ve halen yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Fatih Sitesi Mah. 82 Maliye Evler
B/1 Blok D:2 Kozlu
67600 Zonguldak

Tel: 0 537 631 50 26

E-posta: atamansoner@mynet.com

Soner ATAMAN