

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERS MİSEL SİSTEMİ KULLANARAK GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Leyla BUDAMA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2011

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERS MİSEL SİSTEMİ KULLANARAK GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Leyla BUDAMA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez konusu 2010.02.0121.027 nolu tez projesi olarak Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından desteklenmiştir.

2011

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERS MİSEL SİSTEMİ KULLANARAK GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Leyla BUDAMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez/...../ 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından(.....) not takdir edilerek Oybirliği/ Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ: Yrd. Doç. Dr. Numan HODA (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖZET

TERS MİSEL SİSTEMİ KULLANARAK GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Leyla BUDAMA

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Numan HODA

Temmuz 2011, 69 Sayfa

Bu çalışmada, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemiyle farklı uzunlukta poliakrilikasit (PAA) bloğuna sahip polistren-*b*-poliakrilikasit (PS-*b*-PAA) diblok kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerler toluen içerisinde çözülerek poliakrilikasit (PAA) bloğu çekirdek, polistiren (PS) bloğu saçak olacak şekilde ters miseller oluşturmaları sağlanmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin yapıları GPC (gel permeation chromatography) ve NMR (nükleer manyetik rezonans) spektroskopisi ile tanımlanmış, elde edilen miseller ise TEM (transmission electron microscopy) ve DLS (dynamic light scattering) teknikleriyle karakterize edilmiştir. Oluşturulan misellerin çekirdekleri nanoreaktör olarak kullanılarak Ag⁺ iyonlarının misel çekirdeklerindeki fonksiyonel gruplarla kompleksleştirilmiş ve değişik indirgeyici ajanlarla indirgenerek gümüş (Ag) nanopartiküllerin oluşması sağlanmıştır. Nanopartiküllerin boyutu üzerine hem metal/polimer oranı hem de indirgeyici ajanların etkisi incelenmiştir. Sabit polimer fraksiyonuna karşı misellere yüklenen metal öncüsünün artırılmasının ortalama partikül boyutu üzerine etkisinin olmadığı görülmüştür. Kullanılan NaBH₄ ve N₂H₄ indirgeyici ajanları kıyaslandığında daha yavaş indirgeyici olduğu bilinen N₂H₄'nin kullanılması daha homojen partikül boyutu dağılımı sağlamıştır. Sentezlenen Ag nanopartiküller, TEM ve X-ışını kırınımı (XRD) teknikleriyle karakterize edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Nanoreaktör, ters misel, kopolimer, Ag nanopartikülü

JÜRİ: Yrd. Doç. Dr. Numan HODA (Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Günseli TURGUT CİN

Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES USING REVERSE MICELLE SYSTEM

Leyla BUDAMA

M.Sc. Thesis in Chemistry

Advisor: Asst. Prof. Dr. Numan HODA

July, 2011, 69 pages

In this study, PS-*b*-PAA diblock copolymers with different PAA chain lengths have been synthesized via atom transfer free radical polymerization (ATRP) method. The synthesized copolymers have been dissolved in toluene to form reverse micelles with PS cores and PAA coronas. The synthesized copolymers have been characterized by gel permeation chromatography (GPC), nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry whereas the reverse micelles have been characterized by means of transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS). Crystal silver nanoparticles were synthesized within these micelles so called nanoreactors by reducing Ag⁺ ions associated with functional groups in core with different reducing agents. It has also been investigated the size change of silver nanoparticles depending on reducing agent and metal/polymer ratio. Silver nanoparticles have been characterized by TEM and X-ray diffraction (XRD).

KEYWORDS: Nanoreactor, reverse micelle, block copolymer, Ag nanoparticle.

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Numan HODA (Advisor)

Asst. Prof. Dr. Günseli TURGUT ÇİN

Asst. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖNSÖZ

Bu tez konusu uzun yıllardır hayatımızda olan ve günümüzde ülkelerin gelişmişliğinin ölçütü haline gelen nanoteknoloji ve uygulamalarının bir örneğini teşkil eden nanopartikül sentezi ile ilgilidir. Tez çalışması Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne "Ters misel sistemi kullanarak gümüş nanopartikül sentezi ve karakterizasyonu" başlığı altında sunulmuş ve aynı birim tarafından desteklenmiştir.

Yüksek Lisans Tez çalışmamın ortaya çıkarılması için verdiği destek, sağladığı katkılardan ve sunduğu imkanlardan dolayı Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi'ne, bana bu çalışmayı gerçekleştirme fırsatı veren, beni yönlendiren ve destekleyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Numan Hoda' ya, çalışmalar sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Dr. Önder Topel'e ve arkadaşım Burçin Acar'a, imkanlarından faydalanmamızı sağlayan hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul Arpaç'a ve çalışma ekibine, geçirgenlik elektron mikroskobu ölçümlerinde çok emeği olan hocam Sayın Hakan Er'e, ¹H- NMR analizlerinin yapıldığı Bilkent UNAM'a, jel geçirgenlik kromatografi ölçümlerini gerçekleştiren Tübitak Ankara Test Analiz Laboratuvarı (ATAL)'na, çalışma arkadaşlarım ve hocalarıma, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen çok kıymetli aileme, özellikle babam Mustafa ve annem Hacer Budama'lara sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Blok Kopolimerlerin Yapısı ve Sentez Yöntemleri.....	3
1.2. Diblok Kopolimerlerde Miselleşme, Misel Tipleri ve Karakterizasyonu	10
1.3. Diblok Kopolimer Misellerinin Kullanım Alanları.....	17
1.4. Diblok Kopolimer Misellerinde Nanopartikül Sentezi.....	21
2. MATERYAL VE METOT	29
2.1. Materyal.....	29
2.1.1. Kullanılan Kimyasallar	29
2.1.2. Kullanılan Cihazlar	29
2.2. Metot.....	30
2.2.1. PS- <i>b</i> -PAA Diblok Kopolimerinin Sentezi	30
2.2.2. PS- <i>b</i> -PAA Kopolimerlerin Değişik Çözücüler İçerisindeki Misel Yapılarının Belirlenmesi.....	34
2.2.3. PS- <i>b</i> -PAA Diblok Kopolimerlerin Misellerini Kullanılarak Ag Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	36
3.1. PS- <i>b</i> -PAA Diblok Kopolimerinin Sentezi.....	36
3.1.1. PSBr Sentezi	36

3.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile PS- <i>b</i> -PtBA Sentezi	37
3.1.3. PS- <i>b</i> -PtBA'nın Hidrolizi ile PS- <i>b</i> -PAA Sentezi	38
3.2. PS- <i>b</i> -PAA Kopolimerlerin Değişik Çözücüler İçerisindeki Misel Yapılarının Belirlenmesi	42
3.3. PS- <i>b</i> -PAA Diblok Kopolimerlerin Misellerini Kullanılarak Ag Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu	47
4. SONUÇ	56
5. KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μl Mikrolitre, hacim birimi

$^{\circ}\text{C}$ Celcius, sıcaklık birimi

${}^1\overline{M}_w$ Ağırlık ortalama molekül ağırlığı

Å Angström, uzunluk birimi

a/h Ağırlık/hacimce konsantrasyon

g Gram, kütle birimi

g/mol Moleküler ağırlık birimi

kw Kilowatt, elektrik güç birimi

MA Moleküler ağırlık

mL Mililitre, hacim birimi

\overline{M}_n Sayı ortalama molekül ağırlığı

nm Nanometre, uzunluk birimi

ppm Milyonda kısım

δ Çözünürlük parametresi

ε Dielektrik sabiti

R_g Jirasyon çapı

R_{core} Çekirdek çapı

R_h Hidrodinamik yarıçap

¹ Tezin ilerleyen bölümlerinde anlatım kolaylığı açısından “ağırlık ortalama molekül ağırlığı” yerine kısaca “molekül ağırlığı” ifadesi kullanılmıştır.

Kısaltmalar

¹ H- NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans
ATAL	Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CMC	Critic micelle consantration (Kritik Misel Konsantrasyonu)
CMT	Critic micelle temperature (Kritik Misel Sıcaklığı)
CRP	Kontrollü Radikal Polimerizasyonu
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DMF	N,N-dimetilformamit
dNbpy	4,4'-di(5-nonil)-2,2'-Bipiridin
EDS	Elektrodinamik
FDA	Food and Drug Administration (Gıda ve İlaç Kurumu)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
GTP	Grup Transfer Polimerizasyonu
HMTETA	N,N,N',N'',N''',N''''-Heksametiltrietilentetraamin
İYTE	İzmir Yüksek Teknoloji Entsitüsü
NMRP	Nitroksit-Ortamlı Radikal Polimerizasyonu
P2VP	Poli2vinilpiridin
P4VP	Poli4vinilpiridin
PAA	Poliakrilikasit
PDI	Polidispersite İndeksi
PDMAEMA	N,N-dimetilaminoetilmetakrilat
PDMS	Polidimetilsiloksan
PEG	Polietilenglikol
PEI	Polietilenimin
PEO	Polietilenoksit
PI	Poliizopren
PIB	Poliizobutilen
PLA	Polilaktikasit
PMAA	Polimetakrilikasit
PMDETA	N,N,N',N'',N'''-Pentametildietilentriamin

PMeVE	Polimetilvinileter
PMMA	Polimetilmetakrilat
PnBMA	Poli(n-butil metakrilat)
PPO	Polipropiylenoksit
PS	Polistiren
PS- <i>b</i> -PAA	Polistiren-blok-poliakrilikasit Diblok Kopolimeri
PS- <i>b</i> -PI	Polisitiren-blok-poliizopiren
PS- <i>b</i> -PtBA	Polistiren-blok-politersiyerbutilakrilat Diblok Kopolimeri
PSBr	Polistirenbromür
PtBMA	Poli(tertio-butil metakrilat)
PVP	Polivinilpirolidon
RAFT	Tersinir Ekleme- Bölme Transfer Polimerizasyonu
SANS	Small-angle neutron scattering (Küçük- açı Nötron Saçılımı)
SAXS	Small-angle scattering (Küçük- açı Saçılımı)
SFRP	Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu
SLS	Statik Işık Saçılımı
tBA	Tersiyerbutilakrilat
TEM	Geçirgenlik Elektron Mikroskopu
TEMPO	2,2,6,6- tetrametilpiperidin-N-oksi
THF	Tetrahidrofur
TREN	Alkillenmiş tris(2-aminoetil)amin
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
UNAM	Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi
UV-görünür	Ultraviyole -Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS	X-ışını fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X- ışını Kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Gümüş nanopartiküllerin üretiminin şematik gösterimi	3
Şekil 1.2. ATRP yönteminin mekanizması (Davis ve Matyjaszewski 2000)	8
Şekil 1.3. PAA blok kopolimerinin sentezinde kullanılan kimyasalların yapıları.....	9
Şekil 1.4. Polimer sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar	9
Şekil 1.5. Misellerin tersinir morfolojik geçişleri gösteren TEM görüntüsü	15
Şekil 1.6. Çeşitli PDI değerlerinde ve zincir uzunluğunda PS- <i>b</i> -PAA diblok kopolimerlerine ait TEM görüntüsü (Terreau vd. 2004)	16
Şekil 1.7. Diblok kopolimerlerin nanoteknolojik uygulamaları (Park vd. 2003).....	20
Şekil 1.8. Tabakalı (Lamellar) yapı oluşturan PB- <i>b</i> -PS diblok kopolimerinin TEM görüntüsü (Park vd. 2003)	21
Şekil 1.9. İmogolit fiberlerine tutunan metal partikülleri (Liz- Marzan vd., 1995).....	23
Şekil 1.10. Farklı PVP konsantrasyonlarında Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumları (Huang vd. 1996) % 1 (a/h) (partikül çapı: 15,2 nm) (b) % 0,5 (a/h) (partikül çapı: 18,9 nm) (c) % 0,25 (a/h) (partikül çapı: 22,4 nm).....	25
Şekil 1.11. N ₂ H ₄ ile indiregenerek sentezlenen Au nanopartiküllerine ait TEM.....	27
Şekil 1.12. Farklı miktarda Ag ile yüklü Ag/PS- <i>b</i> -PAA kompozitlerini TEM görüntüleri (Lei vd., 2008) (a: % 0,012 (a/h) PS- <i>b</i> -PAA; b: % 0,012 (a/h) PS- <i>b</i> -PAA, 0,01 mol/L AgNO ₃ ; c: % 0,012 (a/h) PS- <i>b</i> -PAA, 0,02 mol/L AgNO ₃ ; d: % 0,012 (a/h) PS- <i>b</i> -PAA, 0,05 mol/L AgNO ₃)	28
Şekil 2.1. Stirenden ATRP metoduyla PSBr polimerinin sentezi	32
Şekil 2.2. ATRP metoduyla PSBr polimeri ve tBA monomerinden PS- <i>b</i> -PtBA diblok kopolimerinin sentezi.....	33
Şekil 2.3. PS- <i>b</i> -PtBA diblok kopolimerinin hidrolizi ile PS- <i>b</i> -PAA diblok kopolimerinin eldesi	33
Şekil 3.1. PSBr polimerinin ¹ H- NMR spektrumu (MA: 10912 g/mol)	36
Şekil 3.2. A kopolimerinin hidroliz öncesi ¹ H- NMR spektrumu.....	37
Şekil 3.3. B kopolimerinin hidroliz öncesi ¹ H- NMR spektrumu	38
Şekil 3.4. A kopolimerinin hidroliz öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	39
Şekil 3.5. B kopolimerinin hidroliz öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	39
Şekil 3.6. A kopolimerinin hidroliz sonrası ¹ H- NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.7. B kopolimerinin hidroliz sonrası ¹ H- NMR spektrumu.....	41
Şekil 3.8. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri.....	42
Şekil 3.9. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri (135 °C’de hazırlandı)	43

Şekil 3.10. %1 (a/h) A kopolimerinin THF içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri.....	43
Şekil 3.11. %1 (a/h) A kopolimerinin dioksan içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri.....	44
Şekil 3.12. %1 (a/h) A kopolimerinin DMF içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri.....	44
Şekil 3.13. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki (135°C’de hazırlanan) TEM görüntüsü (Ölçek çubuğu 100 nm’dir)	45
Şekil 3.14. %1 (a/h) B kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri (135°C de hazırlandı)	46
Şekil 3.15. %1 (a/h) B kopolimerinin toluen içindeki (135°C’ de hazırlanan) TEM görüntüsü (Ölçek çubuğu 200 nm’ dir)	46
Şekil 3.16. NaBH ₄ indirgeyici ajanı ile %1’lik (a/h) A diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerinin UV-görünür spektrumu	47
Şekil 3.17. N ₂ H ₄ indirgeyici ajanı ile %1’lik (a/h) A diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerinin UV-görünür spektrumu	48
Şekil 3.18. Farklı Ag:Polimer oranlarında NaBH ₄ ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu 0,2 µm’dir) ve ortalama partikül çapları	48
Şekil 3.19. Farklı Ag:Polimer oranlarında N ₂ H ₄ ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu 0,2 µm’dir) ve ortalama partikül çapları	49
Şekil 3.20. NaBH ₄ indirgeyici ajanı ile %1’lik (a/h) B diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumu.....	51
Şekil 3.21. N ₂ H ₄ indirgeyici ajanı ile %1’lik (a/h) B diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumu.....	51
Şekil 3.22. Farklı Ag:Polimer oranlarında NaBH ₄ ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu 0,2 µm’dir) ve ortalama partikül çapları	52
Şekil 3.23. Farklı Ag:Polimer oranlarında N ₂ H ₄ ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu 0,2 µm’dir) ve ortalama partikül çapları	52
Şekil 3.24. Kopolimer içerisinde NaBH ₄ indirgeyici ajanı ile sentezlenen Ag nanopartiküllerinin XRD grafiği.....	55
Şekil 3.25. Kopolimer içerisinde N ₂ H ₄ indirgeyici ajanı ile sentezlenen Ag nanopartiküllerinin XRD grafiği.....	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Çeşitli polimerizasyon metodları ve çeşitli yapılarıdaki polimerler (Riess 2003).....	5
Çizelge 1.2. Misel karakterizasyonu için deneysel teknikleri (Riess 2003)	13
Çizelge 1.3. Çeşitli çözümlerde elde edilen misel morfolojileri (Yu ve Eisenberg 1997)	17
Çizelge 3.1. A ve B diblok kopolimerlerinin GPC analiz sonuçları	37
Çizelge 3.2. Kopolimerlerin hidroliz edildikten sonraki GPC analiz sonuçları.....	40
Çizelge 3.3. Gümüş tuzuna karşı A ve B kopolimerlerinin çeşitli mol oranlarında NaBH ₄ ve N ₂ H ₄ indirgeyici ajanlarıyla sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin ortalama partikül çapları	53

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanopartiküller ve nanoyapılı yeni malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar çok hızlı bir şekilde artmıştır. Metaller ve yarı iletken malzemeler belirli sayıda atom içeren nanometre büyüklüğündeki partiküllere (nanopartiküller) indirgendiklerinde kimyasal, katalitik, manyetik, optik, elektronik ve biyolojik özellikleri büyüklüğe bağlı olarak tamamen değişebilmekte ve yep yeni özelliklere sahip yeni maddeler ortaya çıkmaktadır. Elde edilen yeni nano yapıları malzemeler yeni katalizörlerin sentezi, fotoelektron teknolojisi, yarıiletken teknolojisi, plastik, kozmetik, iletişim, bilgi depolama ve kaplama gibi birçok alanda yeniliklere yol açmaktadır.

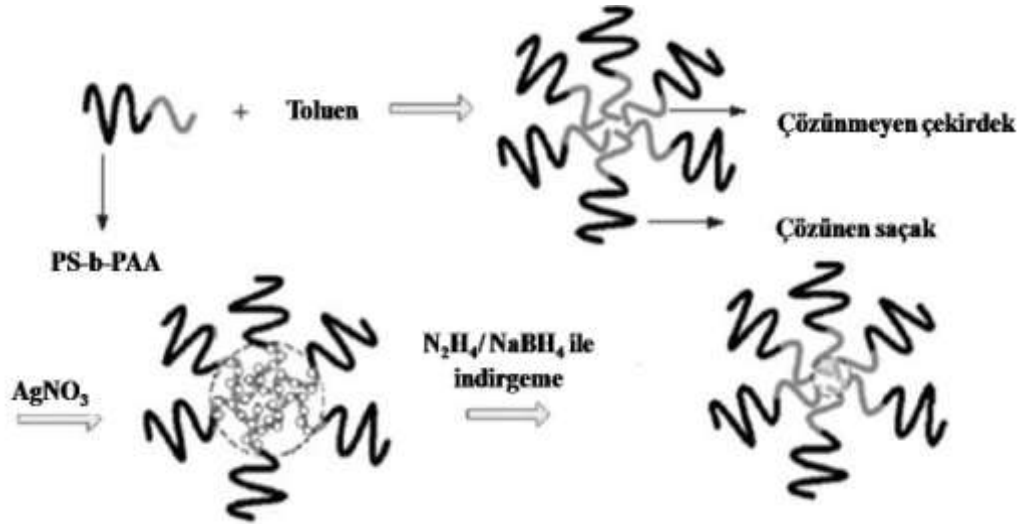
İstenilen özelliklere sahip nanopartiküller elde etmek için, nanopartikül büyüklüğünün, büyüklük dağılımının ve partiküller arası mesafenin dikkatli bir biçimde kontrol edilmesi gerekir. Nanopartikül büyüklüğünün dar bir büyüklük dağılımına sahip olması gereklidir. Çünkü, nanopartikülün özellikleri belli bir boyutta birdenbire değişebilmekte ve dağılımdaki küçük bir değişim maddenin özelliklerinde büyük değişimlere neden olabilmektedir. Ancak genellikle bu inanılmaz küçüklükteki (<100 nm) nesnelere kullanmak ve kontrol altına almak çok zordur. Üstelik nanopartiküller, kolaylıkla biraraya gelerek büyümelerini sağlayabilecek yüksek yüzey enerjisine sahiptirler. Ayrıca, yüzeylerinde kolayca oksitlenmesine ve kirlenmesine yol açan çok reaktif merkezlere sahiptirler. Bu nedenlerle, özelliklerini bozmadan nanopartiküllerin yayılması, dağıtılması ve dizilmesi oldukça zordur.

Nanopartiküllerin üretimi ile ilgili önemli çalışmaları olan Ollinger vd. (2002), Kopolnek ve Jonghe (1991), Igarashi vd. (2001), Fu ve Qutubuddin (2001), Pfeffer vd. (2001) gibi araştırmacılar, nanopartikül üretim yöntemlerini gaz fazı sentezi, ıslak kimyasal sentez (ko-çökeltme, sol-jel, mikro-emülsiyon) ve kuru kaplama sentezleri olarak sınıflandırmışlardır. Büyük miktarda nano-kapsüllenmiş malzeme elde etme yöntemi olan kuru kaplama sentezi, bu yöntemler içerisinde en kolaydır. Ama dezavantajı, içerisinde potansiyel olarak bulunan kirliliklerdir. Islak kimyasal sentez yönteminde ise düzenli bir yapıya ulaşmayı zorlaştıran kimyasal reaksiyon hızının kontrolünün zorluğudur. Genel olarak bu yöntemler, elde edilen nanopartikülün

morfolojisi üzerinde zayıf bir kontrol sağlamaktadır. Son yıllarda bu yöntemlere alternatif olarak nanopartikülün polimer kalıbı içerisinde üretimi yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalıp olarak blok kopolimerler, özellikle diblok kopolimerler kullanılmaktadır. Nanopartikül sentezinde kalıp olarak pek çok polimer kullanılabilir. Poliakrilik asit (PAA) taşıyan blok kopolimerlerin ilgi toplamasındaki neden, PAA zincirinin zayıf polielektrolit oluşu ve ayrışma derecesinin pH ve sulu çözeltinin iyonik gücü ile düzenlenebilmesinden kaynaklanmaktadır (Riess 2003). İlerleyen bölümlerde polimerlerle ilgili çeşitli örneklerle yer verilecektir. Bu yöntemin yukarıda anlatılan sentez yöntemlerine göre tercih edilmesinin nedeni, sentez kolaylığı ve büyüklük kontrolünde kolaylık sağlaması yanında çözelti içerisinde mikrofaz ayrımı yapabilmesindedir. Misel çekirdeklerinin nanoreaktör olarak kullanıldığı bu sentez yönteminde metal ya da yarı metal iyonları kimyasal reaksiyonlarla nanopartiküllerine dönüştürülürler.

Nanopartikül ile doldurulmuş blok kopolimer misellerinin uygulamaları birçok alanda (katalitik, biyolojik, ilaç, optik, vb.) denenmektedir (Loginova, 2004). Özellikle gümüş nanopartiküllerinin antibakteriyel aktiviteleri üzerine çok geniş sayıda çalışma ve uygulama bulunmaktadır. Bu uygulamalardan bazıları antibakteriyel tekstiller, bulaşık makineleri, plastik filmler, çöp kovalarında kullanımlarına kadar dayanmaktadır (Pillai, 1995).

Tezin amacı polistiren-blok-poliakrilik asit (PS-*b*-PAA) diblok kopolimerini nanoreaktör olarak kullanıp gümüş (Ag) nanopartiküllerini sentezlemek ve çeşitli Ag:kopolimer mol oranlarının ve indirgeme ajanlarının nanopartikül boyutu üzerine etkisini incelemektir. Bunun için öncelikle, ATRP yöntemi ile PS-*b*-PAA diblok kopolimeri sentezlenmiş ve sentezlenen kopolimer toluen içerisinde çözülerek ters misel oluşturulmuştur. Oluşturulan bu ters miseller içine gümüş iyonları, Ag⁺, yerleştirilerek çeşitli indirgeme ajanları ile Ag⁰ a indirgenmesi sonucunda Ag nanopartiküllerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Misel ve içerisinde nanopartikül sentezinin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir:



Şekil 1.1. Gümüş nanopartiküllerin üretiminin şematik gösterimi

Elde edilen nanopartiküllerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskopu (TEM), UV-görünür spektrometre ve X-ışını kırınımı (XRD) kullanılarak yapılmıştır.

1.1. Blok Kopolimerlerin Yapısı ve Sentez Yöntemleri

Blok kopolimerler farklı monomerlerin bir veya daha fazla bloğunun lineer ve/veya radyal düzenlenmesiyle oluşan makromoleküller olarak tanımlanırlar (Riess 2003). En basit durumda AB diblok kopolimeri iki farklı homopolimerin (A ve B) uç uca bağlanmasıyla oluşmuştur. Bu oluşum genişletilerek ABA veya BAB ve (AB)_n lineer çoklu blokları ya da üçüncü bir polimer bloğunu (C) içeren ABC polimerleri elde edilebilir. En basit radyal düzenli blok kopolimerler n blok kopolimer zincirlerinin birbirlerinin sonlarına fonksiyonel bölgelerle bağlandığı yıldız şeklinde yapılar olduğu ve diğer mümkün olan yapının ise n homopolimer sekanslarının mümkün olan bağlantı noktalarından birbirlerine eklenmesiyle oluşan hetero kollu blok kopolimerler olduğu Riess tarafından belirtilmiştir (Riess 2003).

Lineer diblok, triblok veya segmentli kopolimerlerin olduğu polimerizasyon yöntemleri iki temel reaksiyon şeması halinde incelenmektedirler. İlkinde, polimer zincirlerinden birinde α veya α/ω aktif bölgeleri oluşturulur ve buradan diğer zinciri oluşturacak monomer polimerleşmeye başlar. Böyle bir polimerizasyon serbest radikal,

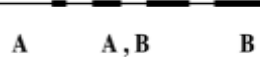

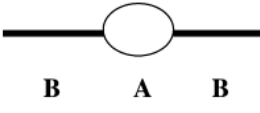

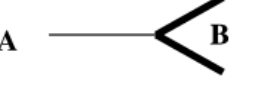

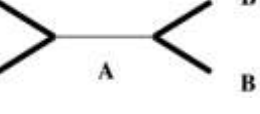
katyonik veya anyonik polimerleşme şeklinde olabilir. İkinci yöntem ise farklı polimerlerin sonlarında bulunan kimyasal fonksiyonel gruplar arasındaki reaksiyona dayanır ve genellikle kondenzasyon veya kenetlenme olarak adlandırılmaktadır. Makromoleküller ve polimerizasyon yöntemleri üzerine önemli çalışmaları olan Gerard Riess kopolimer sentez yöntemi seçiminin bağlı olduğu etmenleri 2003 yılında yayınlanan çalışmasında aşağıdaki gibi belirtmiştir:

- a) *Polimerizasyon mekanizması*: A ve B monomerlerinin her ikisi de aynı polimerleşme mekanizmasına sahip olduğunda uygundur.
- b) *Kopolimerin yapısı*: Örneğin di-, tri-, çoklu- bloklar; yıldız şeklinde kopolimerler
- c) *İstenilen moleküler ağırlık aralığı*: Kondenzasyon reaksiyonlarının düşük moleküler ağırlıklı (1000-50000) blok kopolimerler için tercih edildiği bilinmektedir.
- d) *Her blok için istenen monodisperslik ve ürünün saflığı*: Örneğin diblok kopolimerde homopolimerlerin olmayışı ya da triblok kopolimer sentezlendiğinde diblok kopolimer kalması.

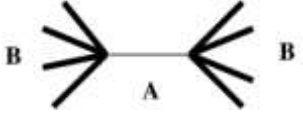
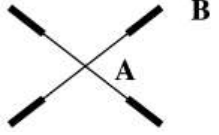
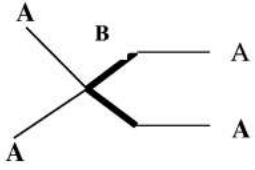
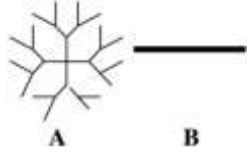
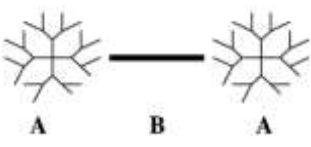
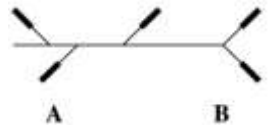

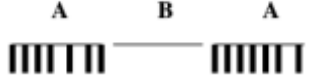
Polimerizasyon yöntemleri elde edilmesi istenen blok kopolimerin yapısına göre çeşitlilik gösterse de aşağıdaki gibi gruplandırılmaları mümkündür:

- a) *Serbest / Kontrollü radikal polimerizasyonu*
 - i) Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)
 - ii) Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
 - iii) Tersinir ekleme-bölme transfer polimerizasyonu (RAFT)
 - iv) Nitroksit-ortamlı radikal polimerizasyonu (NMRP)
- b) *Anyonik polimerizasyon*
- c) *Katyonik polimerizasyon*
- d) *Kondenzasyon Polimerizasyonu*

Çizelge 1.1. Çeşitli polimerizasyon metodları ve çeşitli yapılarıdaki polimerler (Riess 2003)

Polimerin Yapısı	Tip	A	B	Polimerizasyon Metodu
	konik, örtüşük	PS	PB	Anyonik
	Halka diblok	PEO	PBO	Anyonik
	spiral-çember-spiral	fenil-etenil	PS	Eşleşme
	zincirlenmiş diblok	PS	P2VP	Anyonik
	AB ₂ yıldız	PS	PI ₂	Anyonik
	Heterokollu	PIB (A ₂)	PMeVE (B ₂)	Katyonik
	Yıldız A _n B _n	PS (A ₂)	PB, PI (B ₂)	Anyonik
	H şekilli B ₂ AB ₂	PS	PI	Anyonik

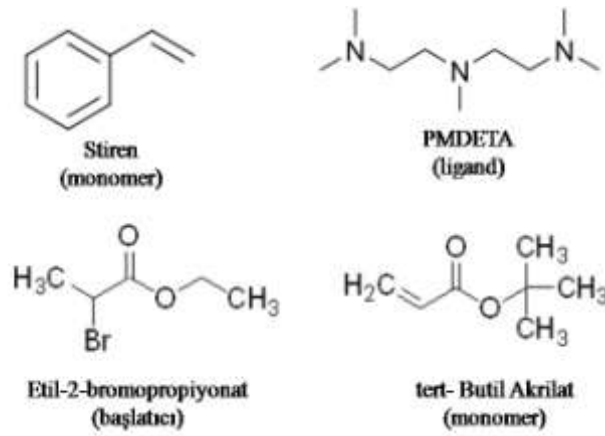
Çizelge 1.1. (devamı)

Polimerin Yapısı	Tip	A	B	Polimerizasyon Metodu
	Halter 'pon-pon'	PDMS	PS	Anyonik
	(A-B) _n	PMMA	PAA	ATRP (n=6)
	Yıldız-blok	PnBMA	PDMAEMA	ATRP (n=3)
	Yıldız-blok A ₂ (BA) ₂	PS	PB	Anyonik
	Dendrimer-	Stiren ve	Stiren ve	Nitroksit
	Doğrusal	metakrilik poliamido-amin dendrimer	metakrilik poli(2-metil- 2-oksazolin)	ATRP
	Doğrusal	PEG	Poli(kloro- metilstiren)	ATRP
	dendrimer	PEO	Poli(benzil eter)	Kenetlenme
	Ağaç-benzer	PIB	PS	Katyonik inimerler, başlatıcı-monomer
		PS	PLA metakrilik makromonomer	CRP (TEMPO)
		PMAA	POE metakrilik makromonomer	GTP
		PEO	PPO metakrilik makromonomer	ATRP

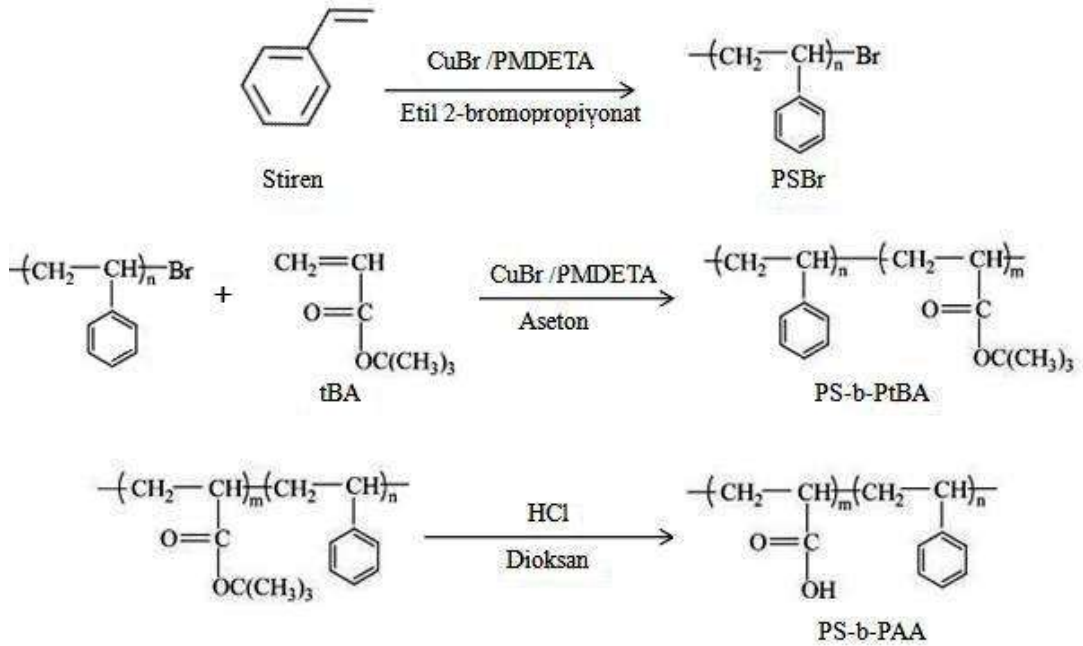
Bütün polimerizasyon yöntemlerinin anlatılması bu çalışmanın sınırlarını aşacağından diğer polimerizasyon yöntemleriyle kıyaslanarak PS-*b*-PAA diblok kopolimerinin ATRP ile sentezi kısaca açıklanmaya çalışılmıştır. Öncelikle PAA içeren blok kopolimerin mümkün olan sentez yöntemlerine kısaca değinilmiş ve ardından ATRP ile sentezi üzerinde durulmuştur.

Genellikle iyi tanımlanmış PAA segmentleri taşıyan blok kopolimerler yaşayan anyonik polimerizasyon veya monomerlerin korunduğu ve takibinde hidrolizin gerçekleştiği grup transfer polimerizasyonu ile sentezlenirler. Teyssie vd. (1990) çalışmalarında, stiren ve tersiyer bütül akrilat (tBA) monomerlerinden AB ve ABA yapısında blok kopolimerlerini, THF içinde LiCl varlığında, -78°C ' de anyonik polimerizasyon ile sentezlemiş ve katalizör olarak p-toluen sülfonik asit kullanarak hidrolizini gerçekleştirmişlerdir. Anyonik polimerizasyon ile gerçekleştirilen bir sentez için yüksek vakum, saflığı oldukça yüksek monomerler ve çözücüler gibi zorlu koşullar gerekmektedir. Nitroksit-ortamlı radikal polimerizasyonu (NMRP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve tersinir ekleme-bölme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) gibi kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerindeki ilerlemeler iyi tanımlanmış blok kopolimerlerin daha ılımlı koşullar altında sentezlenmesi için yeni yollar açmıştır. PAA taşıyan blok kopolimerler ATRP (Davis ve Matyjaszewski 2000, Davis vd 2000, Burguière vd 2003, Ma ve Wooley 2000, Vidts vd 2006, Onishi vd 2002, Bednarek vd 1999, Dayananda ve Dhamodharan 2004, Shen vd 2006, Ning vd 2002, Hou vd 2003, Abraham vd 2005), RAFT (Ishizu vd 2006, Chong vd 1999, Gaillard vd 2003) ve NMRP (Listigovers vd 1996, Benoit vd 1999) ya da bu kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin çeşitli kombinasyonları (Tunca vd 2002, Çelik vd 2003, Durmaz vd 2006) ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Li vd. (2006) yaptıkları çalışmalarında iyodür ortamlı radikal polimerizasyonu ile PAA içeren blok kopolimerler sentezlemişler ve iyodür taşıyan zincir transfer ajanının ısıya karşı çok hassas olduğunu belirtmişlerdir. ATRP yöntemiyle moleküler ağırlığın kontrollü oluşu hem aktif birimlerin konsantrasyonunu minimumda tutan deaktivasyonun, hem de bütün zincirlerin yaklaşık olarak aynı anda büyümeye başlamasını sağlayan aktivasyonun hızlı oluşundan kaynaklanmaktadır (Davis ve Matyjaszewski 2000).

Matyjaszewski 1997). Bu bilgiler ışığında tez çalışmasında, ATRP ile PS-*b*-PAA diblok kopolimeri sentezinde CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılmıştır. Sentez üç temel aşamadan oluşmaktadır. İlkinde stiren monomeri ATRP yöntemiyle polimerleştirilerek PSBr polimeri elde edilmiştir. Ardından bu polimerin başlatıcı olarak görev aldığı ikinci bir ATRP ile tBA monomerin polimerleşmesi sonucunda PS-*b*-PtBA diblok kopolimeri sentezlenmiştir. Son olarak elde edilen bu diblok kopolimerin hidrolizi sonucu PS-*b*-PAA diblok kopolimeri elde edilmiştir. Kullanılan kimyasalların yapıları Şekil 1.3.'te, sentez sırasına göre gerçekleşen tepkimeler ise Şekil 1.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 1.3. PAA blok kopolimerinin sentezinde kullanılan kimyasalların yapıları



Şekil 1.4. Polimer sentezi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar

1.2. Diblok Kopolimerlerde Miselleşme, Misel Tipleri ve Karakterizasyonu

Blok kopolimerler hem polar hem de apolar bloklara sahip olabildiklerinden pek çok çözücüde iyi bir biçimde çözünebilme özelliğine sahiptirler. Çözücü olarak bloklardan sadece birinin çözünebildiği çözücüler seçildiği zaman, yüzey aktif maddelere benzer bir biçimde kendi kendilerine düzenlenerek misel denilen öbekler oluşturarak çözünürler. Blok kopolimerlerin miselleşerek çözünmeleri doğrudan doğruya molekül yapılarındaki zincir kısımlarının farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Zincir sayılarındaki farklılıklar hem çözünürlük ve hem de birleşme (assosiyasyon) özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Uzun yıllardan beri düşük moleküler ağırlıklı yüzey aktiflerin (diğer adıyla amfifiller: hem hidrofil hem de hidrofob özellik taşıyan) “kritik misel derişimi” (CMC) olarak bilinen belirli derişimlerin üzerinde miselleşebildikleri bilinmektedir. Yüzey aktif maddelere benzer bir biçimde diblok kopolimerler çözeltilerinde de meydana gelen miseller özellikle belli bir derişimin (yani CMC) ve sıcaklığın üzerinde (kritik misel sıcaklığı, CMT) meydana gelmektedir.

Bir ucu hidrofilik diğer ucu hidrofobik olan diblok kopolimerler polar bir çözügen içerisinde çözünmeye çalışıldığında çözügenin polaritesine bağlı olarak uçlardan biri çözüne diğeri çözünmeme eğilimindedir. Böylelikle farklı polariteye sahip diblok kopolimerler çözügen içerisinde kendi kendine toplanarak misel denilen öbekler oluşturabilirler. Oluşan misellerde hidrofobik uçlar çekirdek içinde yer alırken polar çözügende çözünen hidrofilik uçlar dış tarafa doğru yönlendirilerek saçakları oluştururlar. Diblok kopolimerlerde ters misel oluşumu ise apolar bir çözügen içerisinde çözünür kısım olan hidrofobik ucun saçakta, hidrofilik ucun çekirdekte yer almasıyla gerçekleşir.

Bilimsel disiplinlerde pek çok olgu ‘kendi kendine toplanma’ olarak değerlendirilmiş ve tanımlamalar çeşitlenmiştir. Kendi kendine düzenlenme Falbe ve Regitz (1996), Anderson ve Stein (1987) tarafından sırasıyla kimya, biyoloji ve fizik disiplinleri bakış açısıyla aşağıdaki gibi tanımlamıştır:

- a) *Kimyada kendi kendine düzenlenme*; bir sistemin bileşenlerinden kovalent olmayan kuvvetlerle kendi kendine iyi tanımlanmış yapıların oluşumu. Örneğin; sıvı içinde kristallerin oluşması, miseller.

- b) *Biyolojide kendi kendine düzenlenme*; protein katlanması, çift katman lipidlerin oluşumu veya morfojeniz gibi belli bir çevresel koşul içinde sadece molekülerin kendi özellikleri nedeniyle, yani dış faktörlerin etkileri olmaksızın kompleks yapıların kendiliğinden meydana gelmesi.
- c) *Fizikte kendi kendine düzenlenme*; kompleks sistemler içinde sistem parçalarının ortak etkisi sonucu yeni üç boyutlu ve geçici yapıların kendiliğinden oluşumu. Örneğin, ferromagnetizm, süper iletkenlik.

Blokların ve aşılı polimerlerin kolloidal davranışları üzerine oldukça çok araştırma yapılmış ve geniş bir bilgi seviyesine ulaşılmıştır. Misel oluşumuyla ilgili ilk keşif 1950'lerde Merrett'in aşılı doğal kauçuğu gözlemi (Merrett 1954) ve takibinde Molau'nun 1960'lardaki çalışmalarıyla (Molau 1970) gerçekleşmiştir. Bu öncü çalışmaları izleyen yıllarda çözelti içinde blok kopolimerlerin kolloidal özellikleri pek çok bilim insanı tarafından araştırılmıştır. Özellikle, Price (1982), Piirma (1992), Tuzar ve Kratochvil (1993), Riess ve arkadaşları (1985 ve 2002), Webber ve arkadaşları (1996), Alexandridis ve Hatton (1996), Nace (1996), Hamley (1998), Alexandridis ve Lindman (2000), Xie ve Xie (1999) bu alanda önemli deneysel ve teorik katkıları olan araştırmacılar.

Diblok kopolimerler kritik misel derişimlerinden (CMC) daha düşük derişimlerde genellikle moleküler çözünme olarak da ifade edilebilen ünimerler halinde çözünürler. CMC'den daha yüksek derişimlerde ise çoklu moleküler miseller ünimerler ile denge halindedir. Kazanılan deneyim ve literatür bilgilerine göre blok kopolimer sistemlerinde dengeye ulaşılmasının şart olmadığı da görülmüştür. Ünimerler ve kendi kendine düzenlenebilir yapılar arasındaki değişimin kinetiğine bağlı olarak, "birleşme (asosyasyon)" terimi yüzey aktif miselleri için kullanılırken, blok kopolimer miselleri "agregat" olarak adlandırılırlar (Riess 2003, Yu-Jane ve Sheng 2009). Kendi kendine düzenlenebilen blok kopolimerler pek çok açıdan çözelti içinde miselleşen yüzey aktif maddelerle kıyaslandığında kompozisyonlarının farklı ancak çözelti içinde oluşturdukları yapılar birbirlerine oldukça benzerdir. Zaten bu benzerlikleri nedeniyle misel terimi hem yüzey aktif maddeler hem kolloidal agregatlar için kullanılmaktadır.

Yüzey aktif maddelerin miselleri gibi blok kopolimer misellerinin de boyut dağılımı oldukça dardır. Kopolimer zincirleri misel agregasyonları oluşturmak üzere tersinir düzenlenebilir. Bu da düşük moleküler ağırlıklı yüzey aktif maddelere benzeyen diğer bir özellikleridir. Diblok kopolimer misellerinin CMC değerleri yüzey aktif maddelere göre çok düşüktür, kararlılıkları ve miselleşme kinetikleri ise yüzey aktif maddelerden oldukça farklıdır. Misel çekirdeğinde çözünmez bloğun yüksek viskozitesine bağlı olarak blok kopolimerler için tek zincirden misele geçiş hızı oldukça yavaştır.

Blok kopolimer misel sistemlerinin hazırlanması ve çalışılması ile ilgili klasik yöntemler çoğunlukla 80'lerde ve 90'ların başında geliştirilmiştir (Riess 1985, Price 1982, Piirma 1992, Tuzar 1993, Webber vd 1996, Alexandridis ve Hatton 1996, Nace 1996, Hamley 1998, Alexandridis ve Lindman 2000). Genellikle bir kopolimerden misel elde etmek için aşağıdaki iki tekniğin kullanılması önerilmektedir:

- i) Kopolimer her iki blok için de iyi çözücü olan yaygın bir çözgen içinde moleküler olarak çözünür. Ardından sıcaklık veya çözgen bileşimi gibi koşullar değiştirilir. Bu genellikle bloklardan birisi için çöktürücü olan bir türün dereceli olarak eklenmesiyle gerçekleşir. Bu işlemden sonra var olan çözgen diyalizle ortamdan uzaklaştırılır.
- ii) Katı polimer örneği direk olarak seçici çözgen içinde çözülür. Böyle bir çözgen bloklardan biri için termodinamik olarak iyi çözücü ve diğeri için çöktürücüdür. Misel çözeltisinin tam olarak olgunlaşması için sıcaklık değiştirme, ultrasonik karıştırma gibi işlemler uygulanabilir.

Elde edilen misellerin yapısal ve termodinamik özellikleri aşağıda listelenen özelliklerdeki değişimler belirlenerek karakterize edilir:

- Ünimer \leftrightarrow misel değişimi için denge sabiti
- CMC ve CMT'nin belirlenmesi
- Misel morfolojinin belirlenmesi
- M_m , miselin moleküler ağırlığının belirlenmesi
- R_g , miselin jirasyon yarıçapının belirlenmesi
- R_h , miselin toplam hidrodinamik yarıçapının ölçülmesi

- Miselin şekli ile ilgili bilgi veren R_g/R_h oranının belirlenmesi
- R_c , misel çekirdek yarı çapının belirlenmesi
- L , çözünür blok tarafından oluşturulan kabuk (corona) kalınlığının belirlenmesi

Yukarıda listelenen değişkenlerin ölçümü için pek çok teknik kullanılmaktadır. Bir blok kopolimer misel sisteminin karakterizasyonu için kullanılabilecek fiziksel metodlar Tuzar (1996), Munk (1996), Chu ve Zhou (1996), Webber (1996) ve Hamley (1998) tarafından yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Bu araştırmacıların çalışmalarına ilaveten Mortensen'nin (2000) çalışmaları small-angle scattering (SAXS) tekniğinin, Zana'nın (2000) çalışmaları ise floresans spektrometresi tekniğinin misel karakterizasyonundaki yetkinliğini ortaya koymuştur. Bir blok kopolimer sistemindeki misellerin karakterizasyonunda kullanılabilecek karakterizasyon teknikleri ve ölçüm parametreleri Çizelge 1.2.'de özetlenmiştir (Riess 2003).

Çizelge 1.2. Misel karakterizasyonu için deneysel teknikleri (Riess 2003)

Teknik	Belirlenen Misel Özelliği
TEM	Şekil, boyut
SANS ve SAXS	Moleküler ağırlık (ağırlık ortalama), R_g , R_{core} , makroağ yapılar
SLS	Moleküler ağırlık (ağırlık ortalama) ve R_g
DLS	R_h
Ultrasantrifüj	Misel yoğunluğu, moleküler ağırlık, misel:ünimer ağırlık oranı
Floresans teknikleri	Zincir dinamikleri, CMC, misellerin hibridleşmesi
NMR	Zincir dinamikleri
Vizometri	R_h ve görünür viskozite
Durgulu akım teknikleri	Misel oluşumunun kinetiği ve dissosiyasyon

(R_g : jirasyon çapı, R_{core} : çekirdek çapı, R_h : hidrodinamik yarıçap)

Miseller, çözünür blokların esnek uzantıları ile sarılmış, az veya çok şişen çözünmez blokların çekirdeğinden meydana gelmiştir. Genellikle dar boyut dağılımına sahip küresel yapıdaki misellerin şekli ve boyut dağılımı belirli koşullar altında

değişebilmektedir. Lineer AB ve ABA tipi blok kopolimerlere örnek olan Price (1982) 80'lerin başında polistiren-blok-poliizopiren (PS-*b*-PI) üzerine yapılan çalışmalarda küresel miseller ve büyüklük dağılımındaki monodisperslikler TEM ölçümü ile gözlenmiştir. Bu gözlemlerle birlikte Esselink (1998) ve Lam vd. (1999) tarafından koloidal sistem üzerine yapılan çalışmalar TEM'in bu tip çalışmalarda çok değerli bir teknik olduğunu göstermiştir. Ayrıca, bu durum Goldraich ve Talmon (2000) tarafından yapılan cryo-TEM ölçümleri de desteklenmiştir. Benzer bir sonuç direkt seçici çözügen varlığında PS-PB-PS blok kopolimerinin çökeltme hızı analizi ile Tuzar ve Kratochvil (1993) tarafından bulunmuştur.

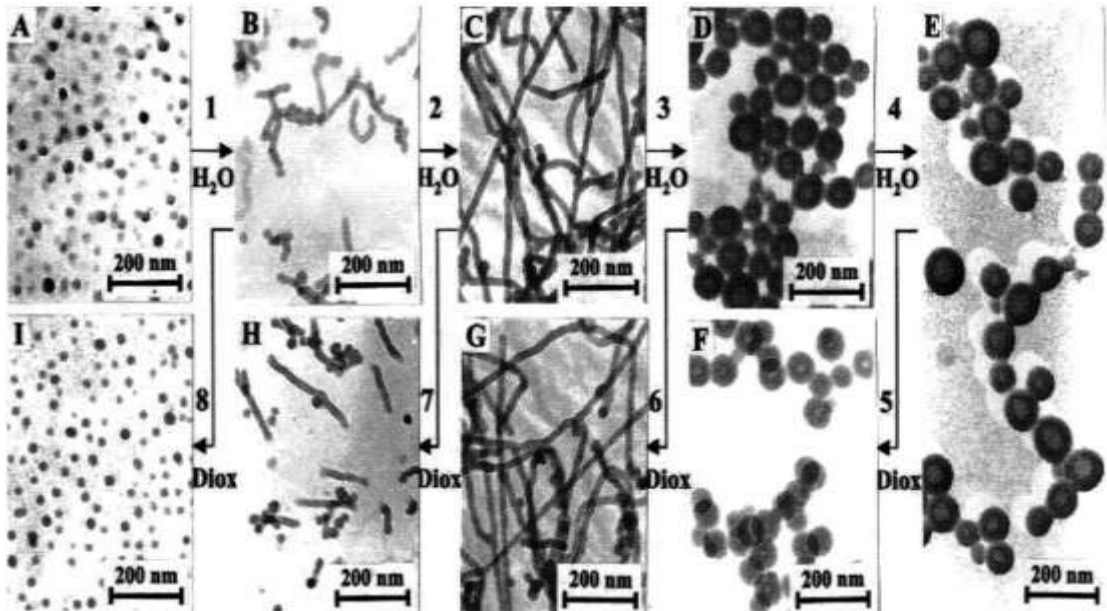
Blok kopolimer çözeltilerinde misellerin, yarı eliptik, solucan benzeri, katmanlı, çiçek benzeri miseller gibi pek çok değişik şekilde miselleşebildiği çeşitli araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Calderara 1995, Moffitt vd. 1996). Kopolimer bloklarının uzunlukları, blokların zincirdeki tekrar sayısı ve biçimi, varolan çözücüdeki çözünme farklılıkları, oluşan misellerin şekillerini belirlemektedir. Misel saçaklarında çözünür A bloklarının zincir konformasyonları göz önüne alındığında A-B, A-B-A ve B-A-B kopolimerlerinin yapıları arasında kesin bir fark vardır. Çözünmez bloğu B olan B-A-B kopolimerleri, çiçek benzeri miseller veya misel tipinde köprüler oluşturma eğilimindedir.

Farklı zincir fraksiyonlarına sahip PS-*b*-PAA diblok kopolimerlerinden çeşitli çözügen ve çözügen karışımlarında elde edilebilen farklı misel yapıları pek çok bilim insanı tarafından çalışılmıştır. Literatürde uzun hidrofobik kısa hidrofilik zincirlerden oluşan PS-*b*-PAA diblok kopolimerlerinden elde edilebilecek misel morfolojileri küreler, silindirlere, vasiküller (vesicle), solucan benzeri miseller, lamelar yapılar olarak belirtilmiştir. İnce bir PAA kabuğu tarafından çevrelenmiş PS çekirdeğinden oluşan bütün bu misel yapıları asker traş (crewcut) olarak adlandırılmıştır (Yu ve Eisenberg 1997).

Çeşitli zincir uzunluklarında PS-*b*-PAA diblok kopolimerinin çeşitli çözügen ya da çözügen karışımlarında elde edilen misel morfolojileri ile ilgili literatürden örnekler

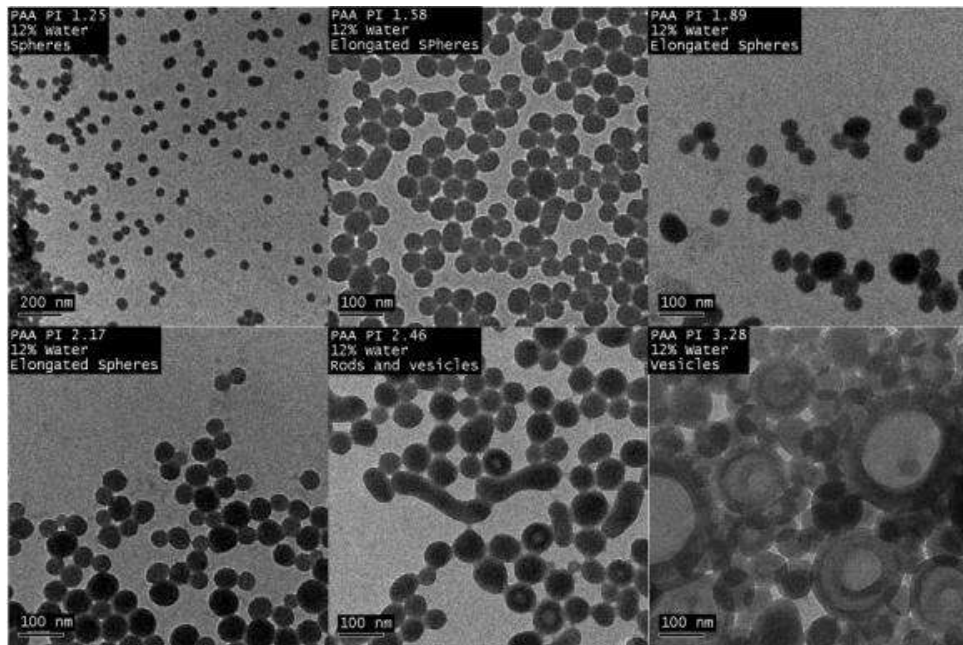
sunulmuştur. Sunulan örnek çalışmalarda hazırlanan sistemler SLS, DLS, TEM ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Shen ve Eisenberg 310 stiren, 52 akrilik asit birimlerinden oluşan $PS_{310}-b-PAA_{52}$ diblok kopolimerinden dioksan/ su karışımı içerisinde elde edilebilecek misel yapılarını ağırlıkça su içeriğine ve polimer konsantrasyonuna karşı incelemiştir. Dioksan her iki blok için çözücü iken su polistiren bloğu için çöktürücü özelliğindedir. Dioksan içerisine eklenen su miktarının artmasıyla misel yapılarının sırasıyla tek zincirden kürelere, küre ve solucan karışımına, solucanlara, solucan ve vesikül karışımına son olarak tamamen vasiküllere doğru değiştiğini gözlemlemiştir. Dioksan çözgeni artırıldığında aksi yönde değişimin gözlenmesiyle morfolojik geçişlerin tersinir olduğu gösterilmiştir. Şekil 1.5.'te morfolojik geçişleri gösteren TEM görüntüsü bulunmaktadır. Birden dörde kadar olan basamaklar su; beşten sekize kadar olan basamaklar dioksan ilavesi sonucu gerçekleşen değişimleri sırasıyla göstermektedir (Shen ve Eisenberg 1999).



Şekil 1.5. Misellerin tersinir morfolojik geçişleri gösteren TEM görüntüsü (Shen ve Eisenberg 1999) (A) % 9,1 su, küreler (B) % 11,5 su, kısa solucanlar (C) %14 su, uzun solucanlar (D) %28 su, küçük vasiküller (E) %40 su, büyük vasiküller (F) %29 su, küçük vasiküller (G)%14 su, uzun solucanlar (H) %11,8 su, kısa solucanlar (I) %9,5 su, küreler

Terreau vd. PS-*b*-PAA polimerinin misel yapıları ile ilgili yaptıkları çalışmalarında dioksan/ su karışımını çözen olarak kullanmışlar; sabit stiren birimlerine (PS₃₂₅) karşı değişen akrilik asit birimlerinin (PAA_{10, 48, 58, 124, 210}) ve akrilik asit birimlerine ait PDI değerinin morfolojiye etkisini incelemişlerdir. 1,1 ile 3,3 arasında değişen PDI değerlerinde çalışılmış ve PDI değeri arttıkça vasikül boyutunda azalmanın olduğu; bu değişimin daha kısa zincirlerin daha iç yüzeylere; uzun olanların daha dış yüzeylere tercihli olarak ayrılmalarından kaynaklandığını belirtmişlerdir. 1,85'ten büyük PDI değerlerinde küresel misel oluşumu gözlemlenmiştir. Şekil 1.6.'da elde edilen sistemlerin TEM görüntüleri verilmiştir (Terreau vd. 2004).



Şekil 1.6. Çeşitli PDI değerlerinde ve zincir uzunluğunda PS-*b*-PAA diblok kopolimerlerine ait TEM görüntüsü (Terreau vd. 2004)

Yu ve Eisenberg farklı uzunluklarda stiren ve akrilik asit birimlerinden oluşan PS-*b*-PAA diblok kopolimerlerinin DMF, THF, dioksan çözenlerine polistiren için çöktürücü olan suyun eklenmesiyle elde edilebilen misel morfolojilerini göstermişlerdir. Fraksiyonları 168-b-59, 490-b-87, 500-b-58, 420-b-21 olan PS-*b*-PAA diblok kopolimerini anyonik polimerizasyon ile sentezlemişler, başlangıçta ağırlıkça %2'lik olarak hazırladıkları polimer çözeltilerine destile suyu damla damla eklemişlerdir.

Kendi kendine düzenlenmenin DMF kullanıldığında ağırlıkça %5; dioksan kullanıldığında %11, THF kullanıldığında ise %18 su içeriğine ulaşıldığında gerçekleştiği belirtilmiştir. Çizelge 1.3.'te farklı çözen sistemlerinde çeşitli fraksiyonlardaki diblok kopolimerlerden elde ettikleri misel morfolojileri verilmiştir (Yu ve Eisenberg 1997).

Çizelge 1.3. Çeşitli çözenlerde elde edilen misel morfolojileri (Yu ve Eisenberg 1997)

PS- <i>b</i> -PAA	PAA (% mol)	DMF $\epsilon= 38,2$ $\delta= 24,8$	THF $\epsilon= 7,5$ $\delta= 18,6$	Dioksan $\epsilon= 2,2$ $\delta= 20,5$
168-b-59	26,0	Küre	küre	Küre
490-b-87	15,1	Küre	küre	Silindir
500-b-58	10,4	Küre	vasikül	Vasikül
420-b-21	4,8	Küre	LCM	LCM

ϵ : dielektrik sabiti; δ : çözünürlük parametresi [MPa]^{1/2}

1.3. Diblok Kopolimer Misellerinin Kullanım Alanları

Bu bölümde blok kopolimerlerin mümkün olan bütün uygulamalarına değinmektense, misel sistemlerinin kendi kendine düzenlenebilirlikleriyle ilgili uygulamalarına dair örnekler sunulması hedeflenmiştir. Biyomedikal uygulamalar ilaç etkinliği ya da toksikliği gibi biyolojik ve medikal açıdan değil, koloidal özellikleri sunulmaya çalışılacaktır.

Blok kopolimerler son kırk yılda oldukça yoğun bir biçimde araştırılmış ve son on yılda özellikle nanoteknoloji alandaki uygulamalarında çok ciddi bir artış göstermiştir. Nanoteknolojiye kolay uygulanabilirliği, yapılarındaki mikroalanlarının boyutu ve şeklinin molekül ağırlığı ve kompozisyonun değişimiyle kolaylıkla ayarlanabilmesinden kaynaklanmaktadır. Nanoyapılı ağlar ve membranlar, fotonik kristaller, nanolitografide maske ve ayırma proseslerinde aktif bileşen olarak kullanımları gibi alanlar uygulamalara örnek olarak verilebilir (Riess vd 1985, Nace 1996, Alexandridis ve Lindman 2000).

Blok kopolimerlerin yüzey aktifliği, onların çok sayıda endüstri alanında ve ilaç üretiminde dispersant, emülsifiye/demülsifiye edici, ıslatma ajanı, köpük düzenleyici, vizkozite düzenleyici, bulanıklaştırıcı vb. gibi geniş kullanım alanları açılmasını sağlamıştır. Ayrıca, bu tip polimerlerin kolloidal dispersiyonlarının ilaç ve tanımlama ajanlarının kontrollü salınımında ve özellikle gen terapisindeki kullanımları yoğun ilgi uyandırmaktadır. Bu biyomedikal uygulamalar Riess vd. (2002), Malmsten (2000), Arshady (2002), Torchilin'in (2001) çalışmalarında da belirttikleri gibi aktif bileşenin blok kopolimer misellerinde çözünmesi ve ilgili bölgelere taşınması prensibine dayanmaktadır. Bu alana temel katkı Kataoka ve arkadaşları (2001, 2002) ile Kabanov'un araştırma grubundan (2000, 2002) gelmiştir. Yaptıkları çalışmalar bu alanın günümüzdeki konumunu kusursuz bir şekilde örneklemiştir.

Kabanov ve Alakov'a (2000) göre blok kopolimer misellerinin ilaç salımında kullanımı için uygun partikül boyutu, biyolojik olarak uyumluluk ve bozunabilirlik gibi temel gerekliliklerin sağlanması gerekir. Bunu sağlayan aşağıda belirtilen üç temel sistem düşünülebilir:

- i) İlkinde misel oluşturan blok kopolimer zincirlerinden birine ilacın kovalent olarak bağlandığı sistemler,
- ii) Blok kopolimer misellerinin ilaç için mikro taşıyıcı olarak davrandığı sistemler (miseller ile ilaç fiziksel etkileşime sahiptir)
- iii) Polinükleotidler ve katyonik blok kopolimerler arasında polielektrolit komplekslerin oluştuğu sistemler

Riess vd. (2003), Gohy (2005) ve diğer pek çok araştırmacının çalışmalarında belirttikleri gibi blok kopolimerler, düşük molekül ağırlıklı yüzey aktiflerle kıyaslandığında, çok düşük CMC ve difüzyon katsayısı değerlerine sahiptirler. Difüzyon katsayısının düşüklüğü misellerle dengede olması gereken ünimer derişiminin bir minimumda tutulmasını sağlar. Düşük molekül ağırlıklı yüzey aktiflerin aksine nanotaşıyıcı blok kopolimerler kan akışı sırasındaki seyrelmeler esnasında ünimerlere ayrılmazlar. Böylece ilaç hedeflenen özel bölgeye ulaştırılabilir ve uygun ortamda fonksiyonunu yerine getirebilir.

İlaç salımında blok kopolimerlerin kullanımının diğer avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- a) Misel boyutu 10- 100 nm arasına kolaylıkla ayarlanabilir.
- b) Kopolimerin uç grubunun fonksiyonlanmasıyla hedefe ulaşma etkinliği artırılabilir.
- c) İlacın misel ve sulu faz arasında dağılımı çözünmüş miktarına ilaveten misel karakteristiği ile ayarlanabilir (Nagarajan ve Ganesh 1989, Kozlov vd 2000).

İlacın misel oluşturan kopolimerin bloklarından birine kovalent olarak bağlandığı ilk çalışma Ringsdorf vd. (1984) tarafından yayımlanmıştır. Bu çalışmada, polietilenoksit-blok-poli-L-lisin diblok kopolimerinin hidrofobik ucu olan L-lisin bloğuna “siklofosfoamid” ilacını kovalent olarak bağlamışlardır. Benzer bir yaklaşımla Yokoyama ve çalışma arkadaşları (1987) polietilenoksit-blok-poliaspartik asit diblok kopolimeri doksorubisin ile modifiye etmişlerdir. İlaç etkinliğini artırmak için bu kopolimerin kullanıldığı daha karmaşık yapılar da geliştirilmiştir. Örneğin, kopolimer iskeleti ile ilaç arasında disülfid bağları oluşturulmuş ve ara gruplar eklenmiştir. Bu yaklaşım, suda çözünür ilaçlar için ilgi görse de hidrofobik çözünür ilaç moleküllerinin kontrollü salımında ilaç çeşitine göre özel blok kopolimerlerin seçilmesi ve fonksiyonlanması zorunluluğu açısından sınırlayıcı bir etkiye sahiptir.

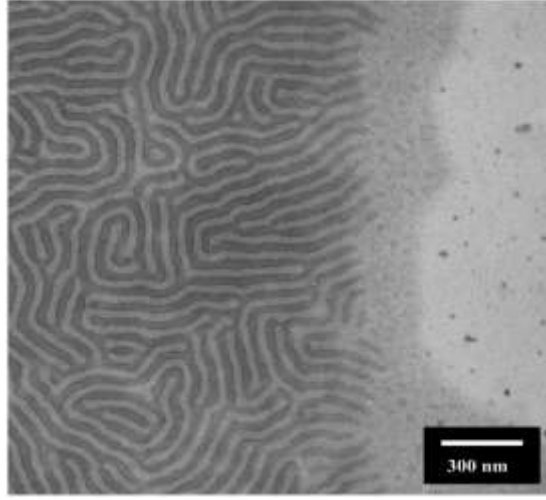
Biyomedikal uygulamalar için sıklıkla hidrofilik kısmı polietilenoksit olan hidrolitik blokların yanında enzim etkisiyle parçalanabilecek poli(amino asit), poli(ester) veya poli(anhidrit) gibi bloklarını içeren suda çözünür amfifilik blok kopolimerler kullanılır. Bu blok kopolimerlerin bu amaçla kullanımları vücuttan çabuk atılabilmesi, immunolojik zayıflamaya neden olmamaları gibi avantajları nedeniyle Amerikan Gıda ve İlaç kurumu (FDA; Food and Drug Administration) tarafından da onaylanmıştır. Örneğin ticari isimleri Pluronic, Tetronics, Poloxamer olan Poli(etilenoksit-blok-propilenoksit) di-, tri- ve çoklu blokları literatürde tanımlanan amfifilik kopolimerlerin ilk örnekleridir. Bu tip blok kopolimerlerin özellikleri ve biyomedikal uygulama olanakları Kabanov (2000, 2002) tarafından detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Park ve arkadaşlarının (2003) yayımladıkları çalışmada blok kopolimerlerin nanoteknolojideki kullanımları Şekil 1.7.'de özetlenmiştir.



Şekil 1.7. Diblok kopolimerlerin nanoteknolojik uygulamaları (Park vd. 2003)

Blok kopolimerlerin Şekil 1.7.'de da görüldüğü gibi çok çeşitli nanoteknolojik uygulamaları olsa da kullanımlarını sınırlayan temel neden kendi kendine düzenlenebilen bu yapıların şekillerinin ve özelliklerinin büyük ölçekli uygulamalarda kontrolünün zor olmasıdır. Şekil 1.8.'de, Park ve arkadaşlarının (2003) çalışmalarında kullandıkları PB-*b*-PS kopolimerinin sorunlu ve sorunsuz bölgelerini bir arada bulunduran tabakalı (lameller) yapısına ait TEM görüntüsü bu duruma güzel bir örnek sergilemektedir.



Şekil 1.8. Tabakalı (Lamellar) yapı oluşturan PB-*b*-PS diblok kopolimerinin TEM görüntüsü (Park vd. 2003)

1.4. Diblok Kopolimer Misellerinde Nanopartikül Sentezi

Nanoteknoloji, nano-ölçekli yeni materyallerin üretiminin amaçlandığı bilim ve teknolojiadaki uygulamalarıyla oldukça hızlı gelişen bir alandır. Terim olarak ilk defa 1974 yılında Tokyo Bilim Üniversitesi'nden Profesör Norio Taniguchi (Taniguchi 1974) tarafından kullanılmış; kapsamı ise çok yıllar önce fizik profesörü Richard P. Feynman tarafından bir dersinde “aşağılarda daha çok yer var” - There's plenty of room at the Bottom - sözleriyle belirtilmiştir (Feynman 1959). Nano, Yunanca' da cüce anlamına gelmekte ve büyüklük olarak 10^{-9} metreyi karşılamaktadır. Nanopartiküller, büyüklüğü 1 ile 100 nm arasında değişen atom katmanları olarak tarif edilmişlerdir (Rai vd. 2009). Kolloidal partiküllerin (nanopartiküller) geniş yüzey alanına ($100 - 3000 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olmaları onları pek çok kimyasal ve fiziksel uygulamada kullanışlı kılmaktadır. Uygulama alanlarının genişliği ise günümüzde ilgi odağı olmalarına yol açmaktadır (Fendler 1998).

Biyosentetik ve çevre dostu nanomateryallerin gelişmesi biyoteknoloji ve nanoteknoloji arasında bütünlük kurulmasına yol açmış ve biyonanoteknoloji alanının ortaya çıkmasına neden olmuştur. Dirençli saf bakteri türlerinin gelişmesi, metal iyonlarına ve antibiyotiklere karşı mikrobiyal direncin artması, yüzey alanı hacim oranının yüksek olmasına bağlı olarak iyi antibakteriyel özelliklere sahip olmayı vaad

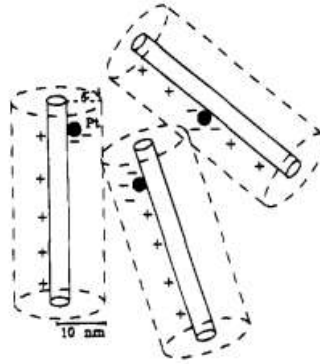
eden metal nanopartiküller, araştırmacılar tarafından en çok araştırılan konu haline gelmiştir (Gong vd. 2007). Bakır, inko, titanyum (Retchkiman- Schabes vd. 2006), magnezyum, altın (Gu vd. 2003), alginat (Ahmad vd. 2005) ve gümüş gibi pek çok farklı nanomateryalin antimikrobiyal etkinlikleri bakterilere, virüslere ve diğer ökaryotik mikro organizmalara (Gong vd. 2007) karşı araştırılmış ve en etkili olanın gümüş nanopartiküller olduğu görülmüştür. Anorganik nanopartiküller içerisinde Ag nanopartikülü kuvantum büyüklük ve yüzey etkileri nedeniyle üzerinde en çok çalışılan nanopartiküllerdendir. Kuvantum büyüklük ve yüzey etkileri mükemmel elektrik iletkenliği, kimyasal kararlılık, katalitik aktivite ve antibakteriyel aktivite sağlamaktadır. Bu özellikleriyle gümüş nanopartikülleri antibakteriyel tekstiller, bulaşık makinaları, plastik filmler, çöp kovalarında kullanımları gibi oldukça geniş uygulama alanı bulmuştur.

Son yirmi yılda belirli büyüklükte ve şekilde gümüş nanopartikülleri sentezlemek için birçok yöntem önerilmiştir. Bu yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Stabilizatör ajanlar varlığında kimyasal indirgeme (Toshima 1993; Liz-Marzan 1995; Rivas 2001; Pyatenko 2005)
- Organik özgenler içerisinde termal bozunma (Esumi 1990; Kim 2006)
- Ters misel prosesleri (Huang 1996; Egorova 2000; Mafune 2000)
- Foto-indirgeme (Zhou 2001; Jin 2001)
- Ultrasonik ışınlama (Xiong 2002)
- ⁶⁰Co-ışınlama (Henglein 1999)
- Mikrodalga ışınlama (Pastoriza-Santos 2002)

Pyatenko vd.' ne göre var olan nanopartikül sentez yolları içinde en kolayı metal tuzunun kimyasal olarak indirgenmesidir (Pyatenko vd. 2005). alışmalarında AgNO₃ sulu çözeltisinden gümüş iyonlarını sırasıyla sodyum sitrat çözeltisi, 532 nm dalga boyunda lazer kullanarak indirgemişler ve ortalama çapı 8 nm küçük küresel kararlı Ag nanopartiküllerini elde etmişlerdir. Lazer ışınlarının ilk aşamada elde edilen büyük kolloidal parçacıkları boyutunu azalttığı kaydedilmiştir.

Gümüş öncü tuzunu indirgeyerek nanopartiküllerini sentezleyen Liz- Marzan vd. 1995 yılındaki çalışmalarında $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$ kompozisyonuna sahip bir tür alüminasilikati olan imogolit içerisinde Au, Ag, Pt tek ve bimetalik nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Nanopartiküllerin sentezi için H_2PtCl_6 , AgNO_3 , HAuCl_4 öncü tuzlarını; N_2H_4 ve NaBH_4 indirgeyici ajanlarını kullanmışlardır. İmogolit 2 nm dış çapa ve 400-1000 nm uzunluğuna sahip içi boş tüpler şeklindedir. Bu yapıların geniş yüzey alanına sahip oldukları ve bunun nanopartiküllerin adhezyonuna imkan verdiği dolayısıyla sentezlenmesi hedeflenen nanopartiküllerin kararlılığını sağladığı belirtilmiştir. İmogolit çözeltisinin hazırlanmasının ardından sırasıyla çözeltiliye metal tuzunu (bimetalik sentez için tuzlarını) ve indirgeyici ajanın taze hazırlanmış çözeltisini ekleyerek oda sıcaklığında nanopartikülleri elde etmişlerdir. Şekil 1.9.'da imogolit ve metal nanopartikülünün etkileşimi şematize edilmiştir.

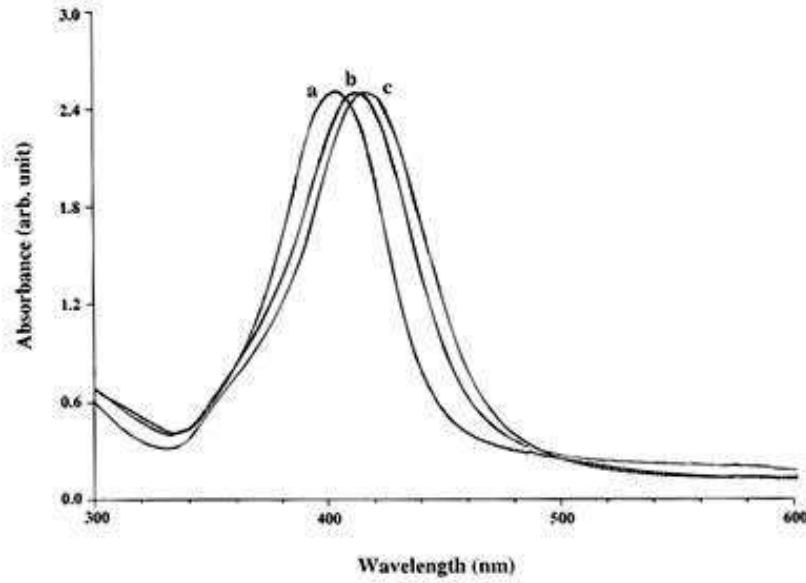


Şekil 1.9. İmogolit fiberlerine tutunan metal partikülleri (Liz- Marzan vd., 1995)

Elde ettikleri nanopartikül/imogolit yapılarını TEM ve UV-görünür ölçümleri ile incelemişlerdir. N_2H_4 indirgeyici ajanı kullanıldığı durumda nanopartiküllerin oluşumuna işaret eden renklenmenin yavaş olduğu, nanopartiküllerin boyutunun ve boyut dağılımının arttığı gözlenmiştir. Bu durum N_2H_4 indirgeyici ajanının çekirdeklenme hızını azalttığı gerçeğinden yola çıkılarak açıklanmıştır (Weiser 1933). Nanopartikülleri oluşturacak daha az çekirdeğin meydana gelmesi büyümeyi sağlayacak daha fazla metal atomunun kalmasına neden olmaktadır. Sonuçta daha büyük partikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kullandıkları metodun en önemli buldukları avantajlarını şu şekilde belirtmişlerdir:

- (i) Tozsuz çözeltiler, cam malzemeler gibi özel önlemler gerektirmediği için uygulaması kolaydır.
- (ii) Partikülleri kararlı kılmak için koruyucu polimerlerin eklenmesi gerekmemektedir.
- (iii) Oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir.
- (iv) Partiküller hazırlandıkları anda anorganik bir taşıyıcı sisteme aktarılabilirler.

Huang vd. 1996 yılında yaptıkları çalışmalarında Ag nanopartiküllerini foto-indirgeme olarak adlandırılan metodla sentezlemişlerdir. Öncü tuz olarak gümüş nitrati kullandıkları çalışmalarında indirgemeyi 254 nm dalga boyuna sahip UV ışınları ile gerçekleştirmişlerdir. Sentezledikleri nanopartiküllerin kararlılığını PVP (polivinilpirolidon) ile sağlamışlar, aynı zamanda çeşitli PVP konsantrasyonlarının partikül boyutu üzerine etkisini incelemişlerdir. Hazırladıkları her sistemi TEM ve UV-görünür spektroskopisi ölçümleri ile analiz etmişler; polimer ve metal iyonları arasındaki etkileşimi incelemek için XPS analizi yapmışlardır. Azalan polimer oranına karşı partiküllerin boyutunun arttığı ve UV-görünür spektrumlarının daha uzun dalga boylarına kaydığı gözlemlenmiştir. Şekil 1.10.'da Huang vd.'nin çalışmalarında elde ettikleri farklı PVP konsantrasyonlarına karşı farklı partikül boyutuna sahip partikül çözeltilerinin UV-görünür spektrumları bulunmaktadır.



Şekil 1.10. Farklı PVP konsantrasyonlarında Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumları (Huang vd. 1996) % 1 (a/h) (partikül çapı: 15,2 nm) (b) % 0,5 (a/h) (partikül çapı: 18,9 nm) (c) % 0,25 (a/h) (partikül çapı: 22,4 nm)

Partikül boyutuna bağlı olarak UV piklerinin konumu uzun yıllar önce Mie ve yakın zamanda Wang vd. tarafından çalışılmış partikül boyutu arttıkça spektrumun daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı bildirilmiştir (Mie 1908; Wang 1980).

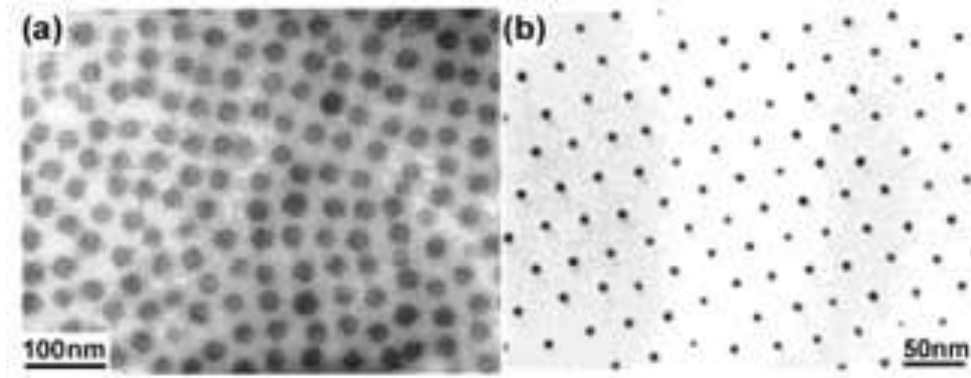
Polivinilpirolidon polimerinin kararlaştırıcı olarak kullanıldığı başka bir çalışma Santos ve Liz-Marzan (2002) tarafından gerçekleştirilmiştir. Farklı zincir uzunluklarında PVP'nin kararlaştırma ve boyut üzerine etkisi incelenmiş; *N, N*-dimetilformamid organik çözünenin kullanıldığı çalışmada reflaks ve mikrodalga ışınları indirgeyici görevini üstlenmiştir. PVP'nin zincir uzunluklarının değişimi partikül boyutunu değiştirmese de partikül dağılımını etkilediği, uzun zincirli polimerin kullanımı ile partiküllerin birbirinden uzak tutulduğu dolayısıyla toplaşmaların engellendiği sonucuna varılmıştır. Mikrodalga ışınlarının kullanımıyla çözeltinin homojen olarak ısındığı, çekirdeklenmenin homojen olduğu dolayısıyla partikül boyutu dağılımının daha homojen olduğu bildirilmiştir. Alışıldık ısıtma yöntemlerine kıyasla daha kısa zamanda sonuçlanması, ucuz oluşu ve kontrol kolaylığı metodun avantajları arasında görülmektedir.

Seçici çözen içinde blok kopolimerlerin oluşturduğu misellerde metal tuzları hapsedilerek çeşitli nanopartiküller sentezlenebilmektedir. Hapsedilen partiküller indirgenerek ya da kimyasal dönüşümlerle ilginç katalitik, optik, yarı iletken ve magnetik özelliklere sahip iyi ayrılmış kolloidal metal partiküllerine dönüştürülürler. Bir klasik olan bu yöntemde partiküller kompleksleşme veya birleşme (assosiyasyon) ile miselin çekirdeğinde yakalanır ve saçaklar yapının kararlı kalmasını sağlar. Bu miseller kimyasal dönüşümlerle metal partiküllerin oluşturulduğu küçük reaktörler olarak da düşünülebilirler. Ancak, kopolimerleri oluşturan bloklardan birinin metale veya metal tuzuna, diğer bloğun çözüne ilgisi çok olacak şekilde seçimi şarttır. Kuvvetli metal bağlayıcı olması nedeniyle poli(4-vinilpiridin) (P4VP) bloğu çok sayıda çalışmada kullanılmıştır. Bu tip çalışmalarda P4VP bloğunu tamamlayan ve ters özelliğe sahip ikinci blok olarak genellikle polistiren (PS) kullanılmıştır.

Ossenbach Sauter'in (1981) polietilenoksit (PEO) için seçici çözen olan benzen içinde poli(2vinilpiridin)-blok-polietilenoksit (P2VP-*b*-PEO) diblok kopolimeriyle Cu⁺⁺ iyonlarının kompleksleşmesi metal iyonlarının misel yapısı içinde kompleksleşmesine dair ilk örnek olarak verilebilir. Ayrıca, organik ortamda, P2VP veya P4VP (Bradley 1994, Antonietti 1995, Sulman 1999, Youk 2001, Hou 1999), PEO (Mayer 1996 ve 1997, Esswein 1996, Smith 1998), epoksida PB (Antonietti 1996), amit modifiyeli PS-*b*-PtBMA (Roescher 1996), PS-*b*-PMMA (Mayer 1997), PS-*b*-PB di-veya triblokları, amfifilik poli(oksazolin) (Nuyken 2002), polistiren-blok-poli(vinil-trifenilfosfin) (Chernyshov 2000) polimer zincirlerine dayanan blok kopolimer miselleriyle Au, Ag, Pd, Pt, Rn, Rh, Co vb. gibi çok sayıda metal nanopartiküller hazırlanmıştır.

Metal nanopartiküller sulu ortamda da sentezlenebilmektedir. Bu tip çalışmalara örnek olarak Kataoka vd. (1999) tarafından cis-diklorodiaminplatin'in polietilenoksit-blok-poli(α,β - aspartikasit) blok kopolimeriyle kompleksleşmesini konu alan çalışmalar gösterilebilir. Bunu yanında, P2VP-*b*-PEO diblok kopolimerleri ile soy metal bileşiklerinin sulu ortamda etkileşmesiyle metal Diğer yandan nanopartiküllerinin oluşumu Bronstein vd. (1999) tarafından çalışılmıştır. Her iki ucu da hidrofilik olan blok kopolimerler kullanılarak ta metal nanopartiküllerinin sentezlenebileceği, Sidorov vd. (1999)'nin PEO-*b*-PEI ile yaptığı çalışmalarla ortaya konulmuştur.

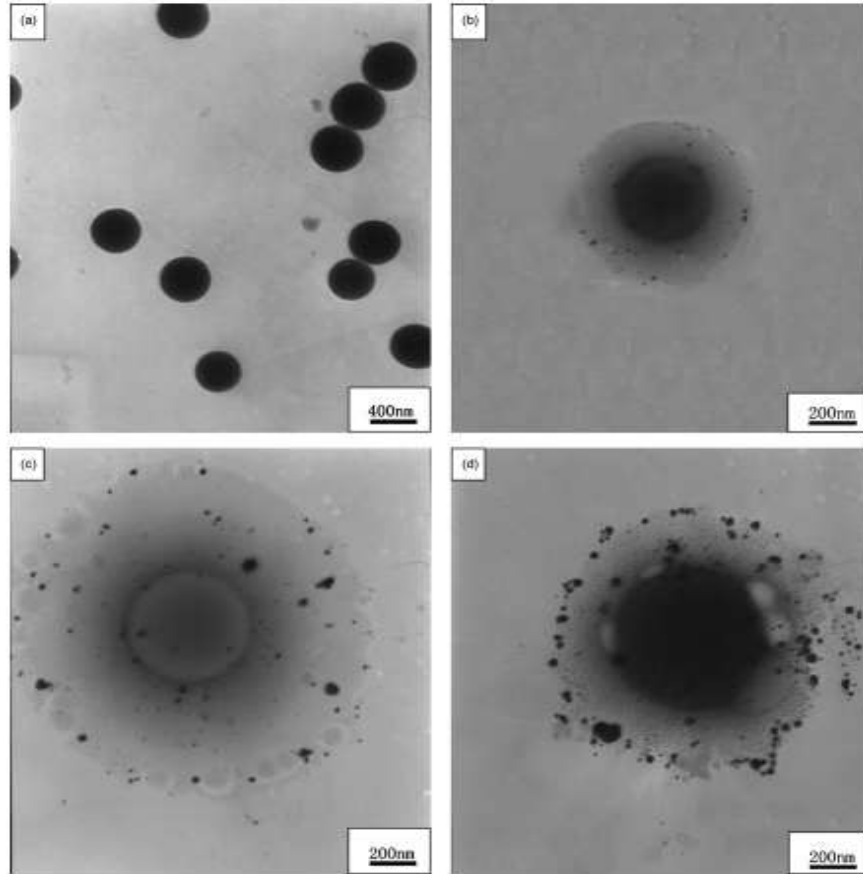
Spatz vd. (2000) çalışmalarında nanoreaktör olarak toluen içerisinde poli(stiren)-blok-poli(2-vinilpiridin) (PS-*b*-P2VP) diblok kopolimerinin küresel ters misellerini hazırlamışlar ve bu miseller içerisinde Au ve Pd nanopartiküllerini sentezlemişlerdir. Her miselde eş büyüklükte bir elementel ya da oksidik partikülün sentezinin yapılabileceğini belirtmiş ve bunun üzerine çalışmışlardır. Düz bir mika substratı, metal iyonlarıyla yüklenmiş misel çözeltisine daldırarak kaplamışlar ve oksijen plazma yöntemiyle polimeri uzaklaştırıp metal veya metal oksitler halinde nanopartiküllerin düzenli bir şekilde dağılmalarını sağlamışlardır. Metal öncüsü olarak H₂AuCl₄ ve Pd(OAc)₂ tuzlarını kullanmışlardır. Au nanopartiküllerinin oluşumu için Au iyonları ile yüklü misel çözeltisine N₂H₄ indirgeyici ajanını eklemişlerdir. Metaller arasındaki mesafeyi diblok kopolimerin değişen zincir uzunlukları vasıtasıyla çeşitlendirmişler ve 30- 140 nm arasında değişen mesafelerle nanopartikülleri substrat üzerine dizmeyi başarmışlardır. Sentezlenen metal/metaloksit nanopartiküllerinin büyüklüğününse metal öncü tuzu konsantrasyonuna bağlı olarak 1- 15 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Şekil 1.11.' de sentezledikleri Au nanopartiküllerine ait örnek TEM görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 1.11. N₂H₄ ile indirgenerek sentezlenen Au nanopartiküllerine ait TEM görüntüleri a) Au iyonları ile yüklü PS-*b*-P2VP miselleri, indirgenmeden önce b) İndirgenmeden sonra, ortalama partikül boyutu 9 nm (Spatz 2000)

Lei vd. (2008) yaptıkları çalışmada PS-*b*-PAA diblok kopolimerini atom transfer serbest radikal polimerleşme (ATRP) yöntemiyle sentezlemişler ve tetrahidrofur (THF) içerisinde miselleri elde etmişlerdir. Ag nanopartiküllerinin indirgenerek sentezlenmesi için kullanılan polietilen imin (PEI) polimeri aynı zamanda PAA

birimlerine Ag iyonlarının daha iyi bağlanmasını sağlamıştır. Nanopartikül sentezi için kullanılan AgNO_3 öncü tuzu PEI konsantrasyonuna karşı sabit tutulup misel çözeltisine karşı farklı oranlarda yüklenerek nanopartikül boyutu üzerine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan her bir sistem XRD, TEM, EDS ve UV-görünür spektroskopisi ile incelenmiştir. UV- görünür spektrumlarında 410-430 nm civarında piklerin varlığı ile Ag nanopartiküllerinin sentezlendiği, XRD sonuçlarına göre partiküllerin yüzey merkezli kübik kristaller ve TEM incelemeleriyle küresel yapıda oldukları gösterilmiştir. Artan metal iyon konsantrasyonu ile birlikte partikül boyutu dağılımının genişlediği gözlenmiştir. Şekil 1.12.' de değişen konsantrasyonlarda metal öncü tuzu eklenmesiyle misellerin yüklenme miktarının değişimini gösteren TEM görüntüleri bulunmaktadır.



Şekil 1.12. Farklı miktarda Ag ile yüklü Ag/PS-b-PAA kompozitlerini TEM görüntüleri (Lei vd., 2008) (a: % 0,012 (a/h) PS-b-PAA; b: % 0,012 (a/h) PS-b-PAA, 0,01 mol/L AgNO_3 ; c: % 0,012 (a/h) PS-b-PAA, 0,02 mol/L AgNO_3 ; d: % 0,012 (a/h) PS-b-PAA, 0,05 mol/L AgNO_3)

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Etil-2-bromopropionat, PMDETA, benzofenon, metalik sodyum, gümüşnitrat (AgNO_3), hidrazin, sodyumborhidrür, N,N-dimetilformamid (DMF), metanol, aseton, dietil eter, 1,4-dioksan, hidroklorikasit, glasial asetik asit, mutlak etanol, kalsiyumhidrür (CaH_2), DOWEX-MSK iyon değiştirici reçine, bazik ve nötral alümina Merck ve Aldrich firmalarından temin edildiği gibi kullanılmıştır.

Susuz toluen ve THF, metalik sodyum ve benzofenon üzerinden damıtılarak elde edilmiş ve damıtılan çözücüler, içinde 3 Å moleküler elek bulunan koyu renkli şişelerde saklanmıştır.

Tersiyerbutilakrilat (tBA) ve stiren monomerleri CaH_2 ile 24 saat karıştırıldıktan sonra içerisinde bulunan stabilizatörleri uzaklaştırmak için bazik alümina kolondan geçirilmiş ve elde edilen karışımdaki tBA ve stiren, vakum destilasyonu ile ayrıldıktan sonra azot atmosferi altında -4°C 'de saklanmıştır.

Bakır (I) bromür (CuBr) sırasıyla üçer kez glasial asetik asit, mutlak etanol ve eter ile ekstrakte edildikten sonra vakum altında 40°C 'de 1 gece kurutularak saflaştırılmıştır.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) tekniği ile sentezlenen PS-*b*-PAA diblok kopolimerlerinin moleküler ağırlılığının ve yapısal özelliklerinin tesbiti için gerekli GPC ve NMR ölçümleri TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuar'ında (ATAL) ve Bilkent Üniversitesi/UNAM'da; XRD ölçümleri İzmir Yüksek Teknoloji Entsitüsü'nde (İYTE) yaptırılmıştır. Polimerlerin FTIR ve nanopartikül çözeltilerinin

UV-görünür spektrumları bölümümüzde bulunan Bruker Tensor 27 marka FTIR spektrometresi ve Carry 5000 marka UV-görünür spektrofotometresiyle gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin misellerinin ve nanopartiküllerin TEM (transmission electron microscopy) görüntüleri Akdeniz Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde bulunan Zeiss Leo 906E marka cihaz ile, misel çözeltilerinin DLS (dynamic light scattering) ölçümleri ise Malvern Zetasizer Nano ZS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

2.2. Metot

PS-*b*-PAA diblok kopolimerleri ATRP tekniğiyle sentezlenmiş, elde edilen polimerlerin yapısı FTIR, GPC ve ¹H- NMR teknikleriyle aydınlatılmış ve bu polimerlerin değişik çözücülerdeki misel davranışı DLS ve TEM ölçümleriyle belirlenmiştir. Küresel misel yapısının gözlemlendiği çözgen kullanılarak bu polimerlerin %1' lik (a/h) çözeltisi hazırlanmış ve gümüş öncü tuzu olarak kullanılan AgNO₃ çeşitli metal: polimer mol oranlarına göre eklenmiştir. Gümüş iyonlarının ters misellerin çekirdeğine yerleşmesi sağlanmış, ardından çeşitli indirgeyici ajanlar eklenerek misel çekirdeğinde gümüş nanopartiküllerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Gümüş nanopartikülleri 400-500 nm arasındaki görünür bölgede karakteristik bir absorpsiyon gerçekleştirir. Bu nedenle, çözeltideki nanopartikül oluşumunu belirlemek için UV-görünür spektrofotometresi kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin varlığını doğrulamak için nanopartikül çözeltilerinden kaplanan TEM gridleriyle TEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.1. PS-*b*-PAA Diblok Kopolimerinin Sentezi

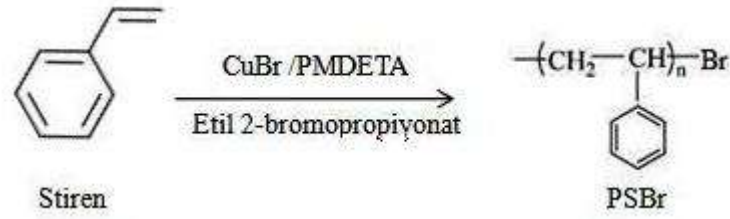
PS-*b*-PAA diblok kopolimeri ATRP tekniği ile birkaç aşamada sentezlenmektedir. Öncelikle PS-Br polimeri sentezlenir, Br ucu tBAnın polimerleşmesi için başlatıcı görevi görür ve PS-*b*-PtBA diblok kopolimeri sentezlenir. PtBA ucunun PS-*b*-PAA diblok kopolimeri sentezlenmiş olur.

Ağırlık ortalama molekül ağırlığının \overline{M}_w tesbiti için GPC tekniği, polimerin kompozisyonun belirlenmesi için ^1H - NMR tekniği, hidrolizin takibi için tekrar ^1H -NMR ve FTIR teknikleri kullanılmıştır.

2.2.1.1. PSBr Sentezi

Çift musluklu bir şilenk balonu (250 ml) bir ısıtıcı mantoya yerleştirilerek 270 °C'de 3 saat boyunca vakum altında ısıtılmıştır. Balon soğuduktan sonra içine saflaştırılmış stiren ($1,28 \times 10^{-3}$ mol; 23 ml) eklenip sıvı azotta dondurduktan sonra yaklaşık 5 dakika vakumlanarak ve sabit kalması sağlanarak erimesi için beklenmiştir. Tekrar dondurulup vakumlamaya erime sırasında gaz çıkışı gözlenmeyinceye kadar devam edilmiştir. Son kez sıvı azotta dondurulduğunda CuBr ($1,28 \times 10^{-3}$ mol; 0,182 g) ve PMDETA ($1,28 \times 10^{-3}$ mol; 267 μl) eklenerek balon kapatılmış ve sonra kısa süreli vakum yapılmıştır. İçerik eridikten sonra sıvı azotta dondurulup vakum yapma-eritme işlemi gaz çıkışı gözlenmeyinceye kadar tekrarlanmıştır. Balonun içinden azot gazı geçirilirken şırınga ile septumdan etil-2-bromopropionat ($1,28 \times 10^{-3}$ mol; 167 μl) ilavesinin ardından eritme-dondurma-vakumlama döngüsüne gaz çıkışı gözlenmeyinceye kadar devam edilmiştir. Balon oda sıcaklığına gelince yağ banyosuna alınarak 80 °C'de 1 gece reaksiyona bırakılmıştır. Bir gece sonra balon yağ banyosundan alınarak soğuması için beklenmiş sonrasında THF eklenerek reaksiyon karışımının çözünmesi sağlanmıştır. Çözelti nötral alümina kolondan geçirilerek elde edilen sıvı evaporatorde yoğunlaştırılıp balon içeriği hacimce yaklaşık 10 katı kadar metanole dökülmüş ve bir çökelek halinde polimer elde edilmiştir. Dekantasyon yöntemi ile sıvı ve katı ayrılıp, minimum THF miktarında katı tekrar çözülmüş ve tekrar hacimce yaklaşık 10 katı kadar metanol ile çöktürülmüştür. Bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. En son elde edilen katı vakum etüvünde 60 °C de kurutulmuş GPC analizi için Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvar'ına; NMR analizi için Bilkent Üniversitesi UNAM'a örnekler gönderilmiştir.

Şekil 2.1.'de Stirenden ATRP metoduyla PSBr polimerinin sentezine ait reaksiyon gösterilmiştir.



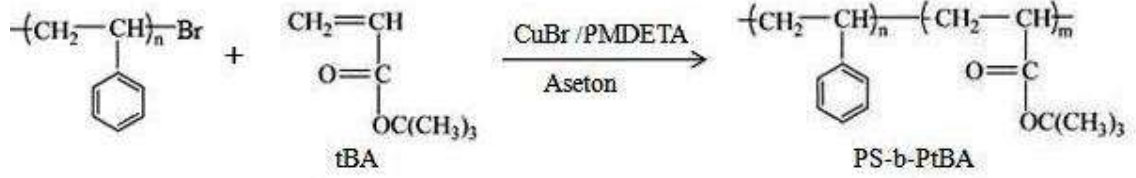
Şekil 2.1. Stirenden ATRP metoduyla PSBr polimerinin sentezi

2.2.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile PS-*b*-PtBA Sentezi

Farklı uzunlukta PAA zincirine sahip diblok kopolimer sentezi için elde edilen PSBr polimeri kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler anlatım kolaylığı olması açısından Ave B olarak kodlanmıştır.

Çift musluklu bir şilenk balonu (250 ml) bir ısıtıcı mantoya yerleştirilmiş 270 °C’de 3 saat boyunca vakum altında ısıtılmıştır. Balon soğutulduktan sonra içine, sentezlenecek kopolimerlerin istenen uzunluğuna bağlı olarak A ve B kopolimerleri için sırasıyla hesaplanan miktarda PSBr (30,00g; 15,71 g) ve CuBr (0,39 g; 0,21 g) eklenmiştir. Tepkime balonu vakumlandıktan sonra yüksek saflıkta azot gazı ile birkaç kez doldurup boşaltılarak inert atmosfer oluşturulmuştur. Saflaştırılmış ve oksijeni giderilmiş tBA (28,00 ml; 8,86 ml) ve oksijeni giderilmiş aseton (7 ml; 5,00 ml) ardından PMDETA (574 µl; 301 µl) septumdan şırınga ile eklenip oksijen giderme işlemi PSBr sentezinde anlatıldığı gibi yapılmıştır. Tepkime balonu 60°C’de yağ banyosuna yerleştirilerek 22 saat karışmaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra balona yaklaşık 100 ml aseton ilave edilip karışımın çözünmesi sağlanmıştır. Ardından dowex iyon değiştirici reçine eklenip ve 1 saat karıştırılmıştır. Reçine süzgeç kağıdı ile süzülerek karışımdan ayrılmıştır. Elde edilen yeşil bulanık çözelti nötral alümina kolondan geçirilmiş ve berrak çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltideki kopolimer metanol/su (hacimce %50) karışımına dökülerek çökmesi sağlanmıştır. Ayrılan polimer az miktarda dietileterde çözülüp yeniden metanol:su (hacimce %50) karışımında çöktürülerek saflaştırılmıştır. Elde edilen son ürünlerin vakum etüvünde 45°C’de kurutulmalarının ardından molekül ağırlıkları GPC analizi ile belirlenmiştir. Polimerizasyonun ilerleme derecesi ise FTIR ve NMR ölçümleriyle kontrol edilmiştir.

Şekil 2.2.'de ATRP metoduyla PSBr polimeri ve tBA monomerinden PS-*b*-PtBA diblok kopolimerinin sentezine ait reaksiyon gösterilmiştir.

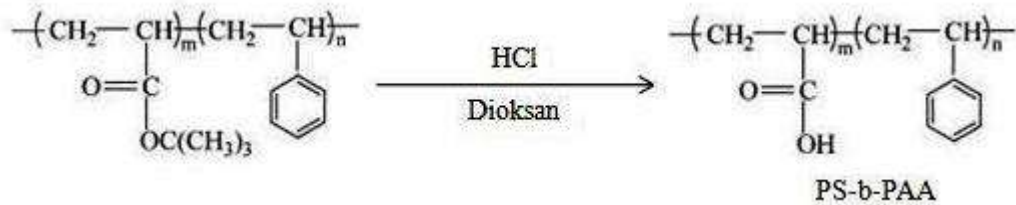


Şekil 2.2. ATRP metoduyla PSBr polimeri ve tBA monomerinden PS-*b*-PtBA diblok kopolimerinin sentezi

2.2.1.3. PS-*b*-PtBA'nın Hidrolizi ile PS-*b*-PAA Sentezi

Sentezlenen PS-*b*-PtBA kopolimerinin 15 gramı üzerine 30 mL 1,4-dioksan eklenip çözünmesi sağlanmıştır. Çözeltiye 19,5 mL derişik HCl ilave edilip 20 saat geri soğutucu altında ısıtılmış ve koyu sarı çözelti elde edilmiştir. Asidin fazlası çözgenle birlikte buharlaştırıldıktan sonra iki gün süreyle 60 °C deki bir vakum etüvünde kurutulmuştur. Hidrolizin tam olup olmadığı KBr pellet yöntemiyle FTIR ve ¹H NMR spektrumları alınarak saptanmıştır. Elde edilen diblok kopolimerin GPC analizi yapılmış ve moleköl ağırlığı tespit edilmiştir.

Şekil 2.3.'te PS-*b*-PtBA diblok kopolimerinin hidrolizi ile PS-*b*-PAA diblok kopolimerinin eldesine ait reaksiyon verilmiştir.



Şekil 2.3. PS-*b*-PtBA diblok kopolimerinin hidrolizi ile PS-*b*-PAA diblok kopolimerinin eldesi

2.2.2. PS-*b*-PAA Kopolimerlerin Değişik Çözücüler İçerisindeki Misel Yapılarının Belirlenmesi

A ve B kopolimerlerinin değişik çözücülerde %1(a/h)'lik çözeltileri hazırlanmış, DLS ve TEM ölçümleriyle küresel misel oluşumunu sağlayan çözücüler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla toluen, tetrahidrofur (THF), *N,N*-dimetilformamid (DMF) ve dioksan çözücüler kullanılmıştır. DLS ölçümlerinde PDI değerleri göz önüne alınarak misel morfolojisi belirlenmeye çalışılmıştır. DLS ölçümünde elde edilen partiküllerin boyut dağılım grafiklerinden faydalanarak hem en iyi dağılımı hem de küresel misel oluşumunu sağlayan çözücüler belirlenmiş ve bu çözücüler kullanılarak TEM analizi için örnekler hazırlanmıştır.

TEM ölçümü için örnekler incelenecek çözücülerden grid üzerine enjektörle 1 damla bırakılıp çözücülerin fazlası süzgeç kağıdının ucuyla emdirilerek hazırlanmıştır. Kaplanmış grid oda sıcaklığında 1 gece kurutulduktan sonra TEM görüntüleri tıp fakültesi morfoloji bölümünde bulunan TEM cihazı (Zeiss Marka Leo 906E Modeli) ile alınmıştır.

DLS ve TEM ölçümleri ile ilgili veriler “Bulgular ve Tartışma” bölümünde sunulmuştur.

2.2.3. PS-*b*-PAA Diblok Kopolimerlerin Misellerini Kullanılarak Ag Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu

PS-*b*-PAA diblok kopolimeri ters misellerinin oluşumu için en uygun çözücülerin toluen olduğunun DLS ve TEM ölçümleri ile anlaşılmasının ardından bu polimerin miselleri içerisinde farklı oranlarda ve farklı indirgeyici ajanlarla Ag nanopartikül sentezleme çalışmalarına başlanmıştır.

PS-*b*-PAA kopolimerlerinin toluen içerisinde miselleri oluşturulduktan sonra çözücülerde Ag:polimer mol oranları (2:1), (3:1), (5:1) olacak şekilde AgNO₃ tuzu

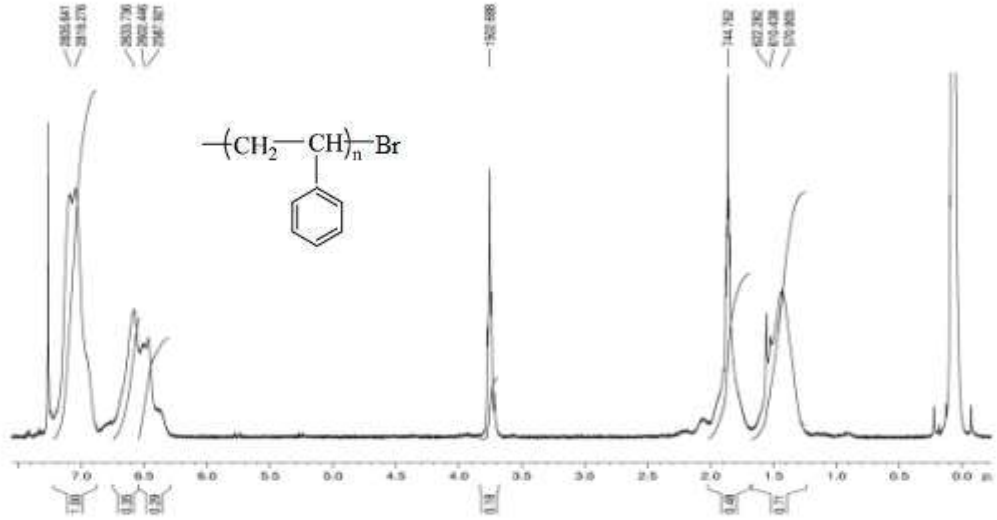
eklenmiştir. Böylece gümüş iyonları ters misellerin içine yerleştirilmiş ve iki günlük karışmadan sonra çözeltiye NaBH_4 ve N_2H_4 eklenerek gümüş iyonlarının misel çekirdeklerinin içinde indirgenmesi sağlanmıştır. Gümüş nanopartikülleri 400-500 nm arasındaki görünür bölgede karakteristik bir absorpsiyon gerçekleştirir. Bu nedenle, çözeltideki nanopartikül oluşumunu belirlemek için UV-görünür spektrometresi kullanılmıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin varlığını doğrulamak için nanopartikül çözeltilerinden kaplanan TEM gridleriyle TEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen yöntemle sentezlenen gümüş nanopartiküllerin kristal yapıya sahip olduğu XRD ölçümleri ile belirlenmiştir. XRD ölçümü için hazırlanan nanopartikül çözeltilerinden 3 ml kadarının çözenleri uçurulmuş macunsu bir toz haline gelen örnekler analiz için İYTE'ye gönderilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. PS-*b*-PAA Diblok Kopolimerinin Sentezi

3.1.1. PSBr Sentezi

Bölüm 2.2.1.1.'de anlatıldığı gibi sentezlenen PSBr polimerinin GPC analizi sonucunda molekül ağırlığının 10912 g/mol, PDI değerinin ise 1,30 olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen PSBr polimerinin ¹H- NMR spektrumu Şekil 3.1.' de verilmektedir.



Şekil 3.1. PSBr polimerinin ¹H- NMR spektrumu (MA: 10912 g/mol)

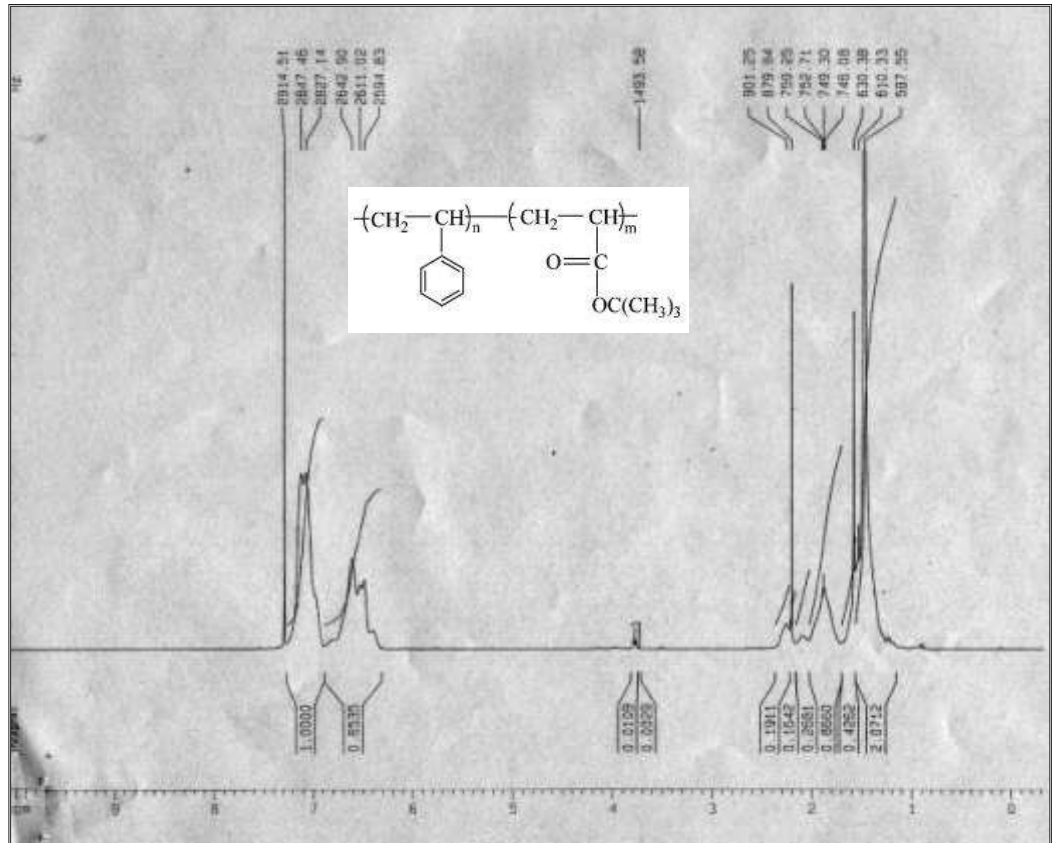
¹H- NMR spektrumunda 3,76 ppm'deki keskin pik çözen olan THF'a aittir. Bu pikin varlığı polimerin iyi kurumadığını göstermektedir. 7,28 ppm de görülen pik CDCl₃ pikidir. Polistirende bulunan aromatik protonlardan kaynaklanan pikler 6,42–7,09 ppm arasında görülmektedir. 1,43–1,86 ppm arasındaki pikler ise PS iskeletindeki –CH₂CH- protonlarından gelmektedir.

3.1.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile PS-*b*-PtBA Sentezi

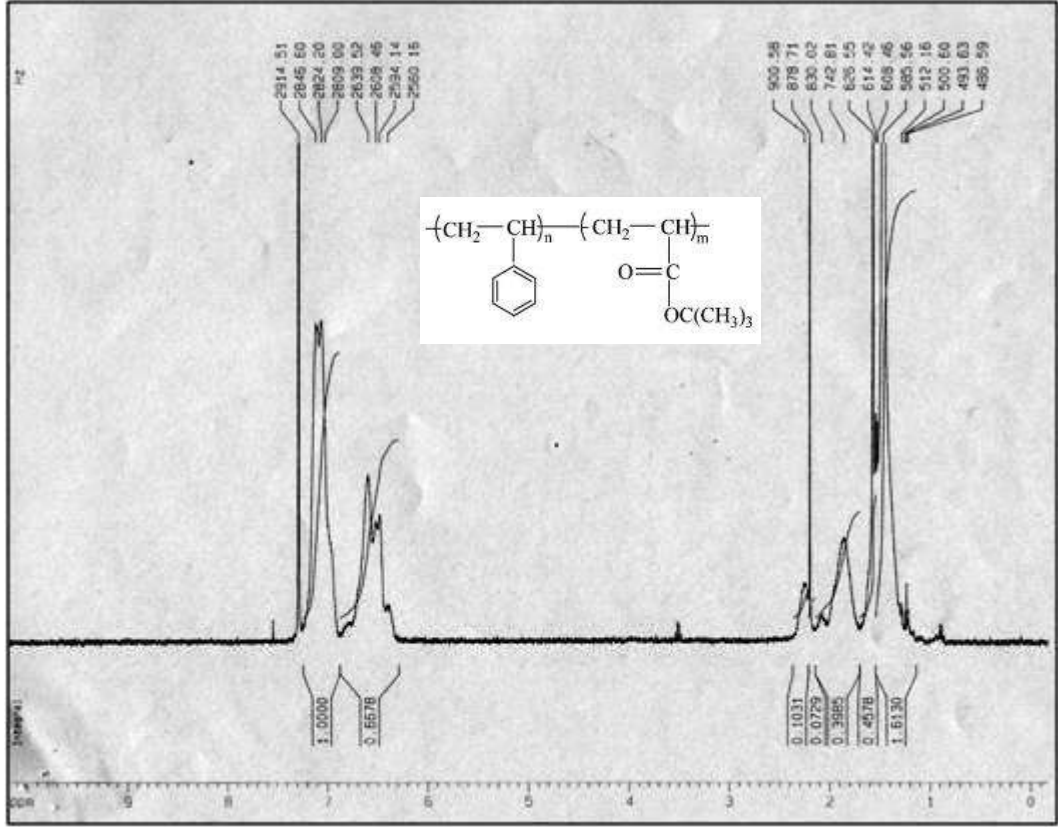
GPC ve ¹H- NMR analizleri gerçekleştirilen PS-Br polimerinden PS-*b*-PtBA diblok kopolimerleri bölüm 2.2.1.2.'de anlatıldığı gibi sentezlenmiştir. Sentezlenen diblok kopolimerler için GPC analiz sonuçları Çizelge 3.1.'de; ¹H- NMR spektrumları Şekil 3.2.'de ve Şekil 3.3.'te verilmiştir.

Çizelge 3.1. A ve B diblok kopolimerlerinin GPC analiz sonuçları

Polimer	M _w g/mol	PDI (M _w /M _n)	Polimer Fraksiyonları
A	19004	1,30	PS ₍₁₀₉₁₂₎ - <i>b</i> -PtBA ₍₈₀₉₂₎
B	21181	1,32	PS ₍₁₀₉₁₂₎ - <i>b</i> -PtBA ₍₁₀₂₆₉₎



Şekil 3.2. A kopolimerinin hidroliz öncesi ¹H- NMR spektrumu

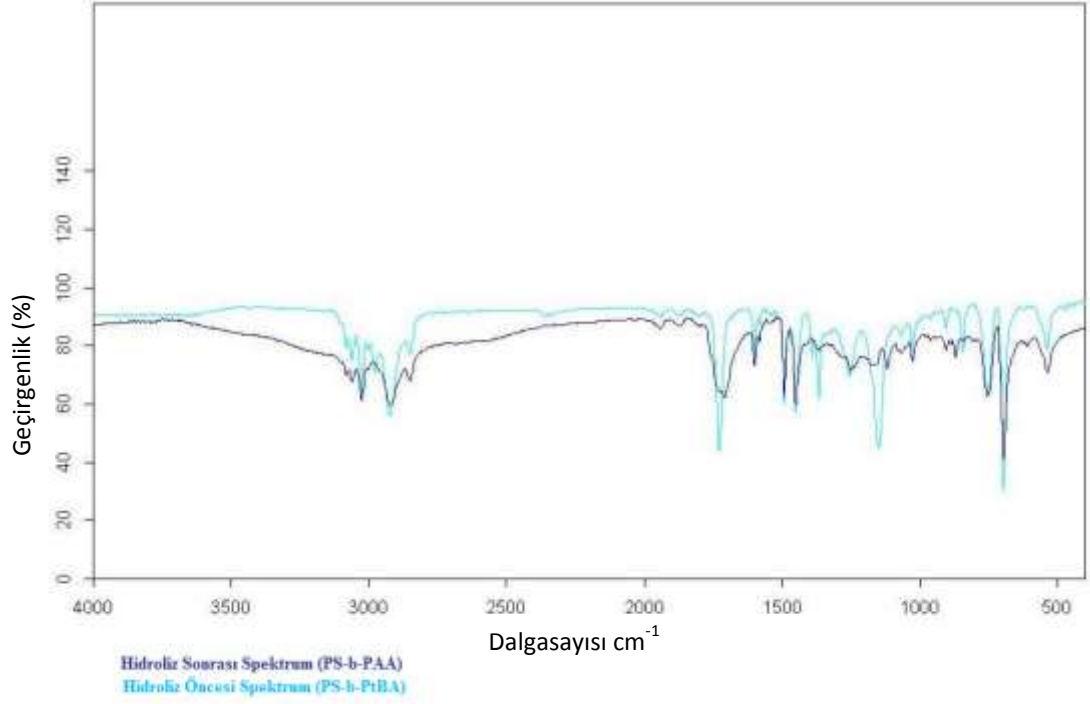


Şekil 3.3. B kopolimerinin hidroliz öncesi ^1H - NMR spektrumu

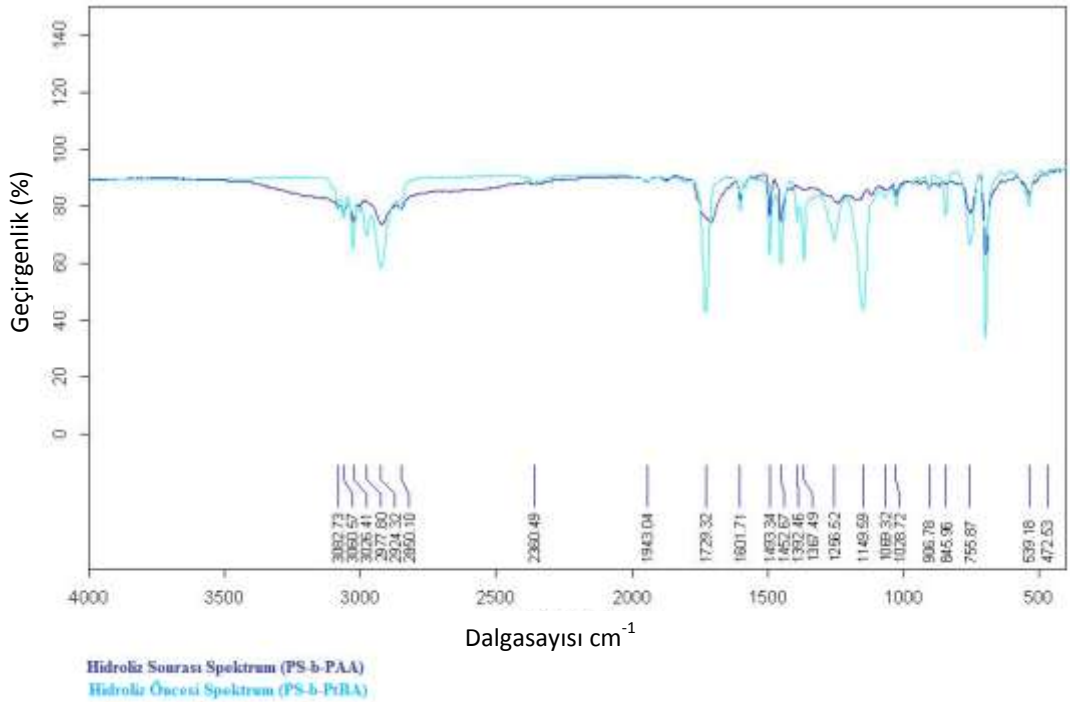
Spektrumda 1,47 ppmdeki keskin pik ise tersiyer butil gruplarındaki metil protonlarından gelmektedir. 1,58–1,87 arasındaki diğer pikler kopolimerlerin $-\text{CH}_2\text{CH}-$ iskeletindeki protonlardan gelmektedir. 7,28 civarındaki pik ise çözügen olarak kullanılan CDCl_3 'a aittir.

3.1.3. PS-*b*-PtBA'nın Hidrolizi ile PS-*b*-PAA Sentezi

Bölüm 2.2.1.3.'te de belirtildiği gibi PS-*b*-PtBA diblok kopolimerinin hidrolizi ile PS-*b*-PAA diblok kopolimeri sentezlenmiştir. Hidrolizin takibi FTIR ölçümleri KBr pellet yöntemi ile yapılmıştır. Kopolimerlerin hidroliz öncesi ve sonrası FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.4. ve Şekil 3.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. A kopolimerinin hidroliiz öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 3.5. B kopolimerinin hidroliiz öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

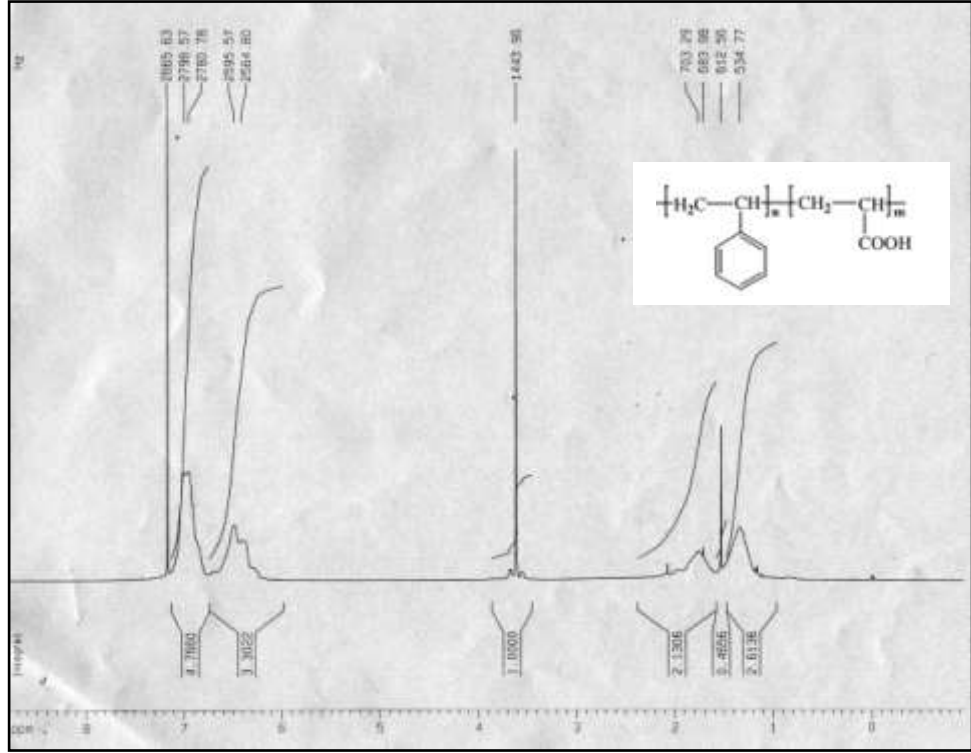
Kopolimerin hidroliz sonrası FTIR spektrumunda 2800–3600 cm^{-1} arasında karboksilik asit grubundaki –OH gerilmesinden kaynaklanan geniş pik oluşumu hidroliz için önemli bir kanıt oluşturur. Buna ilaveten, hidroliz öncesi spektrumlarında tersiyer butil ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) grubuna ait 1367 ve 1392 cm^{-1} ’de görülen düzlem içi eğilme piki ile 2978 cm^{-1} ’de görülen düzlem içi gerilme piklerinin hidroliz sonrası spektrumlarında kaybolması hidrolizi desteklemektedir (Wu 2007).

Hidroliz edilen kopolimerlerin GPC analizi sonuçları Çizelge 3.2.’de verilmiştir. Elde edilen PS-*b*-PAA polimerinin ^1H - NMR spektrumları Şekil 3.6.’da ve Şekil 3.7.’de verilmektedir.

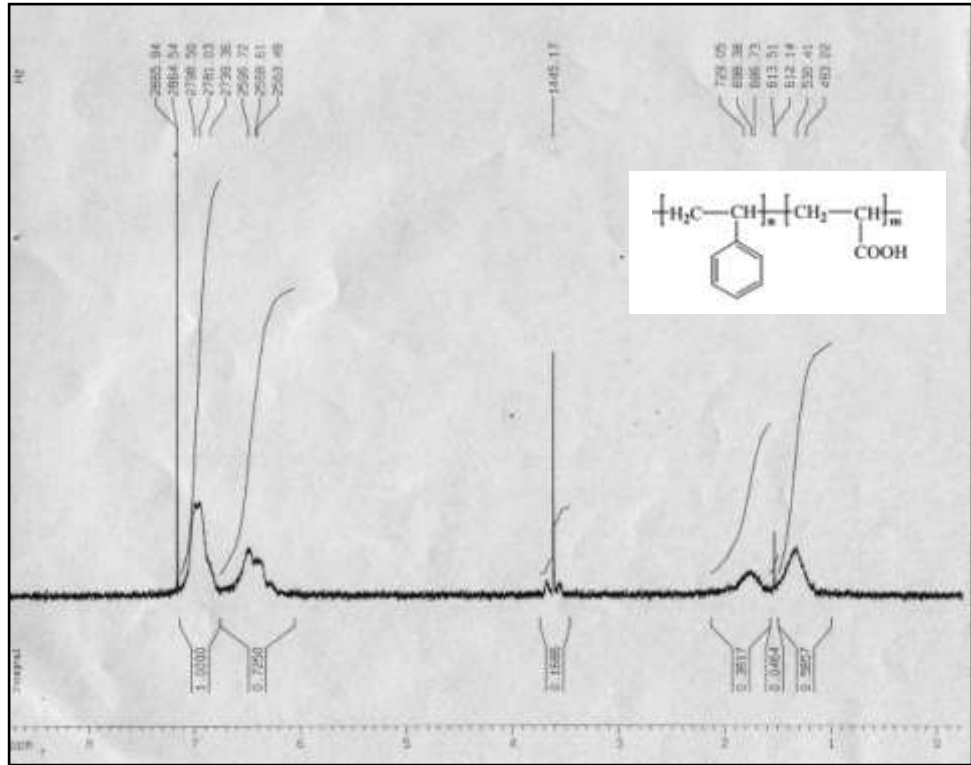
Çizelge 3.2. Kopolimerlerin hidroliz edildikten sonraki GPC analiz sonuçları

Polimer	M_w (g/mol)	PDI (M_w/M_n)	Polimer Fraksiyonları
A	15754	1,33	$\text{PS}_{(10912)}\text{-}b\text{-PAA}_{(4842)}$
B	14550	1,31	$\text{PS}_{(10912)}\text{-}b\text{-PAA}_{(3638)}$

Kopolimerlere ait hidroliz öncesi ve sonrasındaki ^1H - NMR spektrumları incelendiğinde, hidroliz öncesi spektrumlarında 1,47 ppm’de bulunan tBA’daki metil protonlarına ait pik kaybolmuştur (Bkz Şekil 3.2., 3.6. ve Şekil 3.3., 3.7.). Bu da bize hidroliz işleminin tam olduğunu göstermektedir. Spektrumlarında polistrende bulunan aromatik protonlardan kaynaklan pikler 6,42–7,09 ppm arasında görülmektedir. 1,58–1,87 ppm arasındaki pikler ise hem PAA hem PS iskeletindeki $-\text{CH}_2\text{CH}-$ protonlarından gelmektedir. 3,61 ppm’de bulunan keskin pik hidroliz sırasında çözen olarak kullanılan dioksana aittir. Bu pikin spektrumda çıkması polimerin kurutma işleminin tam yapılmadığını işaret etmektedir.



Şekil 3.6. A kopolimerinin hidroliz sonrası ^1H - NMR spektrumu

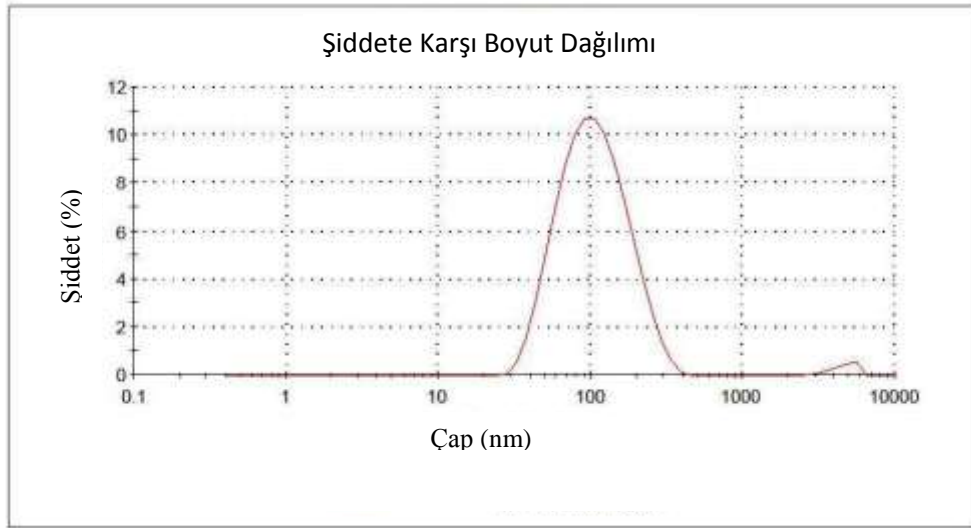


Şekil 3.7. B kopolimerinin hidroliz sonrası ^1H - NMR spektrumu

3.2. PS-*b*-PAA Kopolimerlerin Değişik Çözücüler İçerisindeki Misel Yapılarının Belirlenmesi

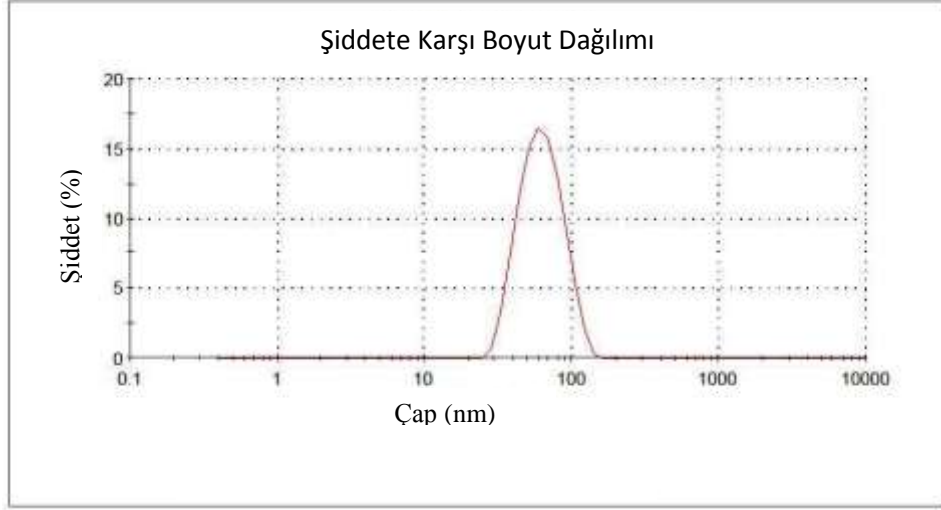
Şekil 3.8.- 3.12.'de her bir çözücü için elde edilen sonuçlar ve partikül dağılım grafikleri verilmiştir. Şekiller incelendiğinde toluen içerisinde hazırlanan çözeltilerde partikül dağılımının homojen olduğu ve miselleşmenin gerçekleştiği; THF, dioksan ve DMF içinde ise homojen bir dağılımın gerçekleşmediği görülmektedir. Dolayısıyla, toluen içerisinde hazırlanan çözeltilerde misel oluşumunun daha düzgün olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Toluen içerisinde hazırlanan çözeltideki misel oluşumu ayrıca çözeltideki agregatları tamamen dağıtmak ve homojen bir çözelti elde edebilmek için 135 °C de 20 dakika ısıtılarak hazırlanmıştır. Bu biçimde hazırlanan çözeltilere ait DLS sonuçları çok daha düzgün bir partikül dağılımının olduğunu göstermektedir (Bkz. Şekil 3.9.).

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 94,5	Pik 1: 115	98,3	59,2
PDI: 0,218	Pik 2: 4650	1,7	809



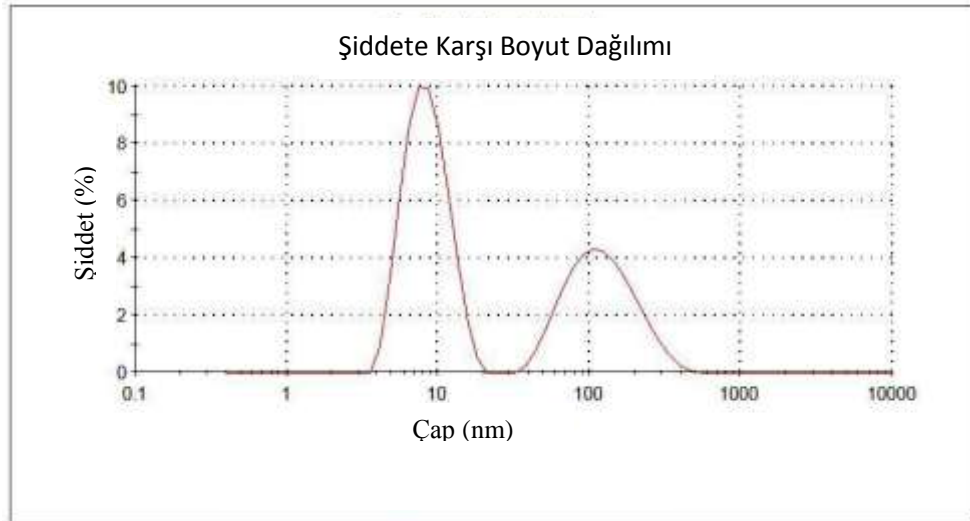
Şekil 3.8. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 58,0	Pik 1: 64,3	100,0	21,0
PDI: 0,092	Pik 2: 0,00	0,0	0,00



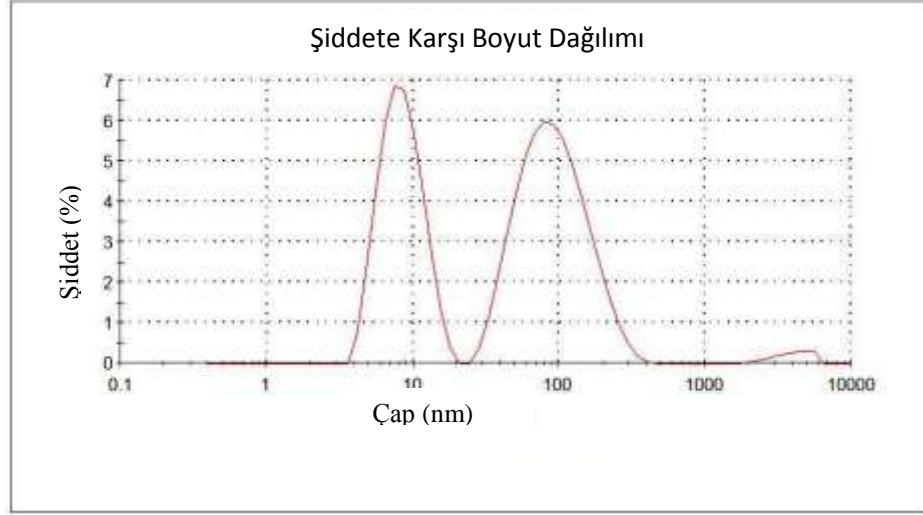
Şekil 3.9. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri (135 °C'de hazırlandı)

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 16,2	Pik 1: 8,73	60,1	2,85
PDI: 0,373	Pik 2: 131	39,9	69,5



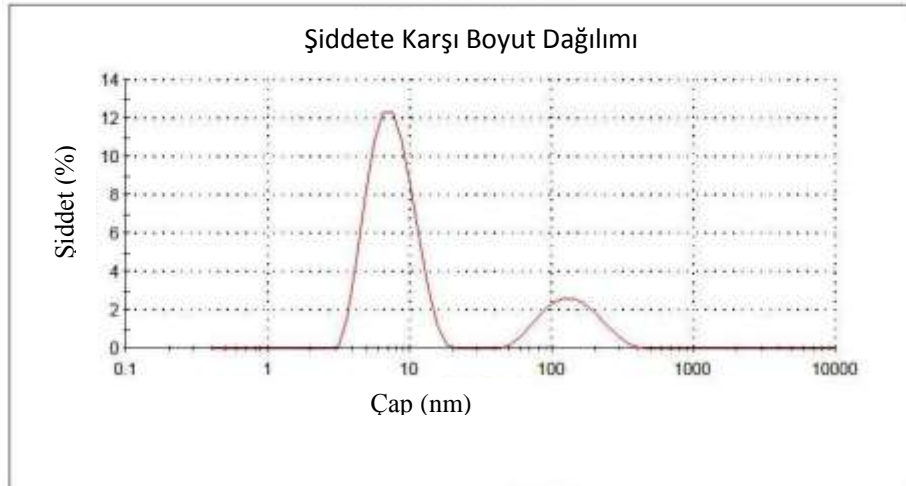
Şekil 3.10. %1 (a/h) A kopolimerinin THF içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 18,6	Pik 1: 101	57,1	55,5
PDI: 0,682	Pik 2: 8,680	41,4	2,85
	Pik 3: 4110	1,5	1040



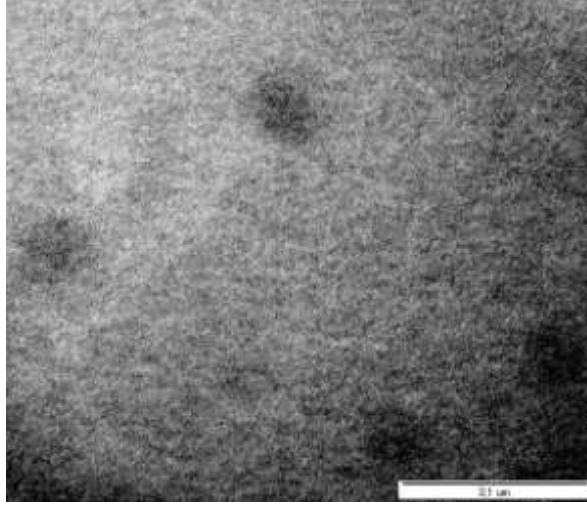
Şekil 3.11. %1 (a/h) A kopolimerinin dioksan içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 8,87	Pik 1: 7,69	78,8	2,68
PDI: 0,318	Pik 2: 145	21,2	63,7



Şekil 3.12. %1 (a/h) A kopolimerinin DMF içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri

Sonuç olarak, A kopolimer çözeltisinin, toluen içerisinde 135°C 'de ısıtılarak hazırlanması çözeltide misel oluşumunu garantiye almak için en uygun yol olarak belirlenmiştir. Bu yolla hazırlanan çözeltiden bir TEM gridi üzerine kaplama yapılarak TEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.13.'te A kopolimerinin TEM görüntüsü görülmektedir. TEM görüntüsü DLS verisi ile uyumlu olup küresel miseller görüntülenmiştir.

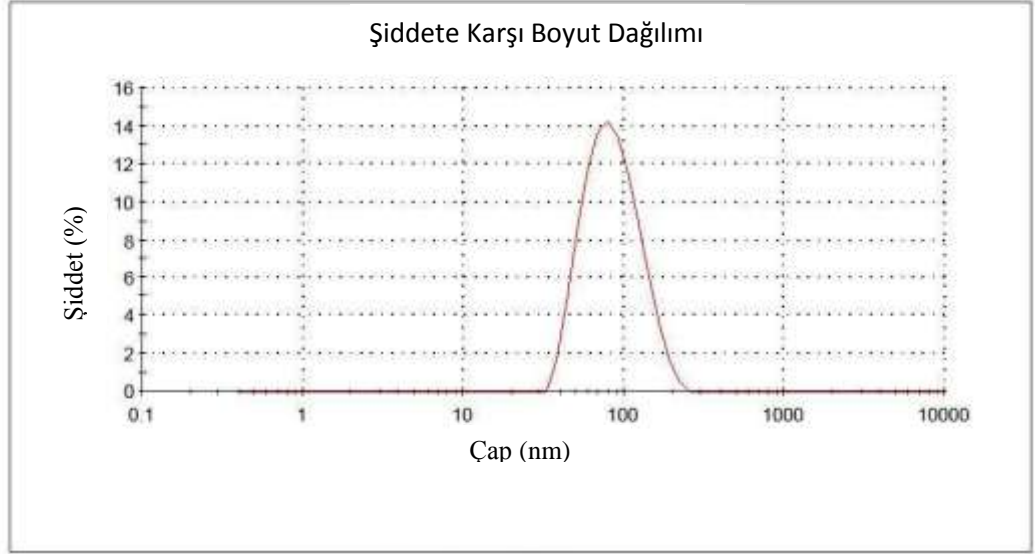


Şekil 3.13. %1 (a/h) A kopolimerinin toluen içindeki (135°C 'de hazırlanan) TEM görüntüsü (Ölçek çubuğu 100 nm'dir)

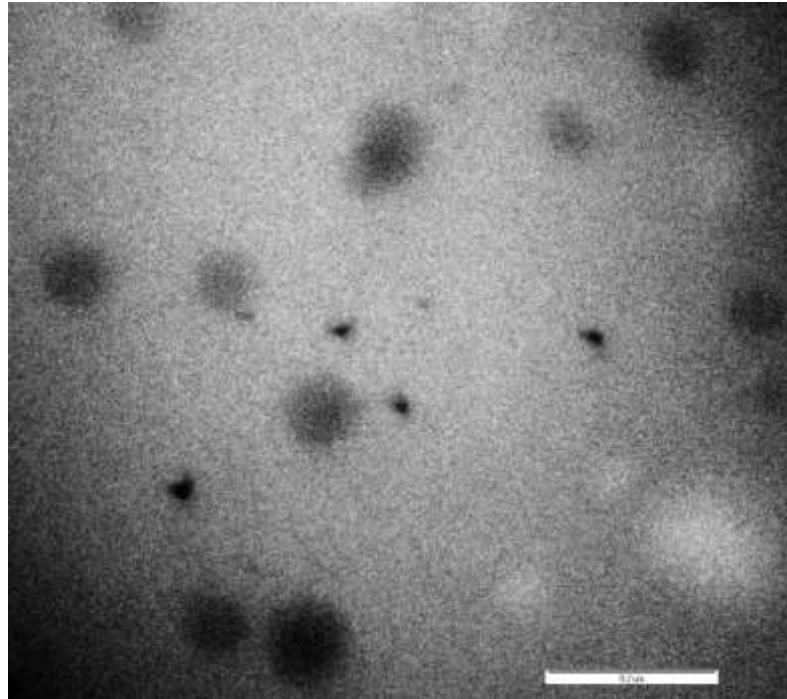
B kopolimerinin misel oluşumunun belirlenmesi için A kopolimeri için kullanılan çözücüler kullanıldı. Hazırlanan %1 (a/h)'lik B kopolimer çözeltileri için yapılan DLS ölçümleri A polimerine benzer sonuç vermiştir. B kopolimeri için de en uygun çözücünün toluen olduğu görülmüştür ve 135°C 'de 20 dakika ısıtmak kopolimer çözeltilerinin hazırlanması için de en uygun yol olarak belirlenmiştir. Toluene içerisindeki %1 (a/h) B kopolimer çözeltileri için elde edilen partikül dağılım grafiği Şekil 3.14.'te görülmektedir.

DLS ölçümlerini doğrulamak için %1 (a/h) B kopolimerinin toluen içerisinde 135°C de hazırlanan çözeltisi üzerine TEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.15.'te B kopolimerinin küresel misellerinin TEM görüntüsü görülmektedir.

	Çap (nm)	% Şiddet	Genişlik (nm)
Z- Ortalama (çap- nm): 77,9	Pik 1: 88,5	100,0	34,8
PDI: 0,133	Pik 2: 0,00	0,0	0,00



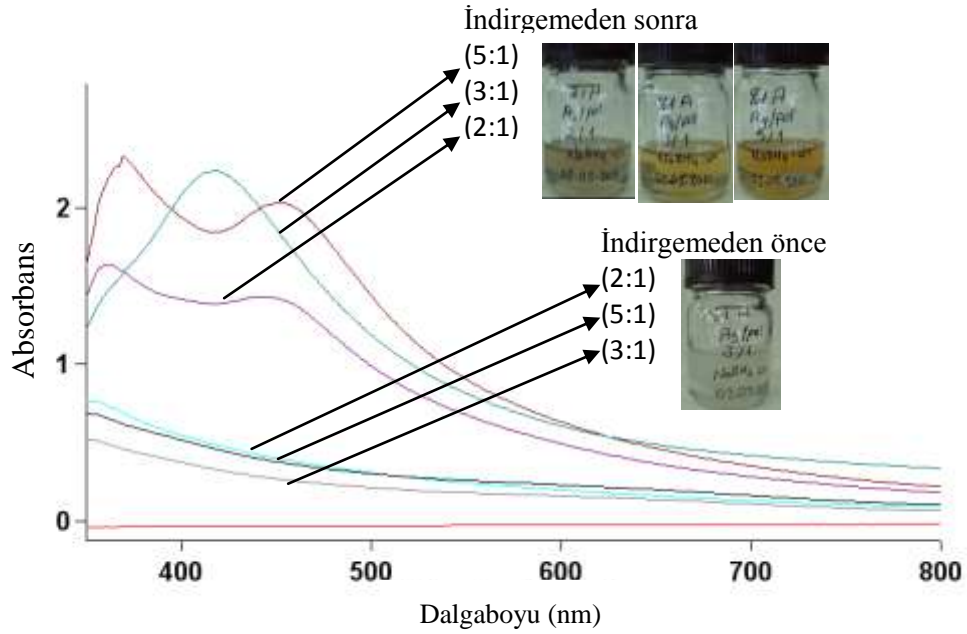
Şekil 3.14. %1 (a/h) B kopolimerinin toluen içindeki DLS ölçümlerinden elde edilen şiddet dağılım grafikleri (135°C de hazırlandı)



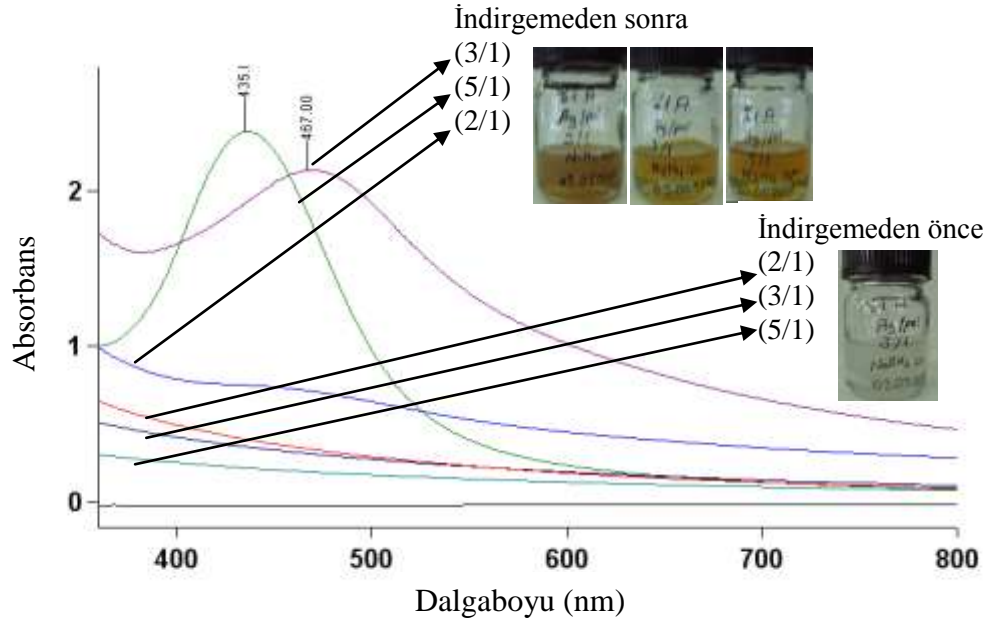
Şekil 3.15. %1 (a/h) B kopolimerinin toluen içindeki (135°C' de hazırlanan) TEM görüntüsü (Ölçek çubuğu 200 nm' dir)

3.3. PS-*b*-PAA Diblok Kopolimerlerin Misellerini Kullanılarak Ag Nanopartikül Sentezi ve Karakterizasyonu

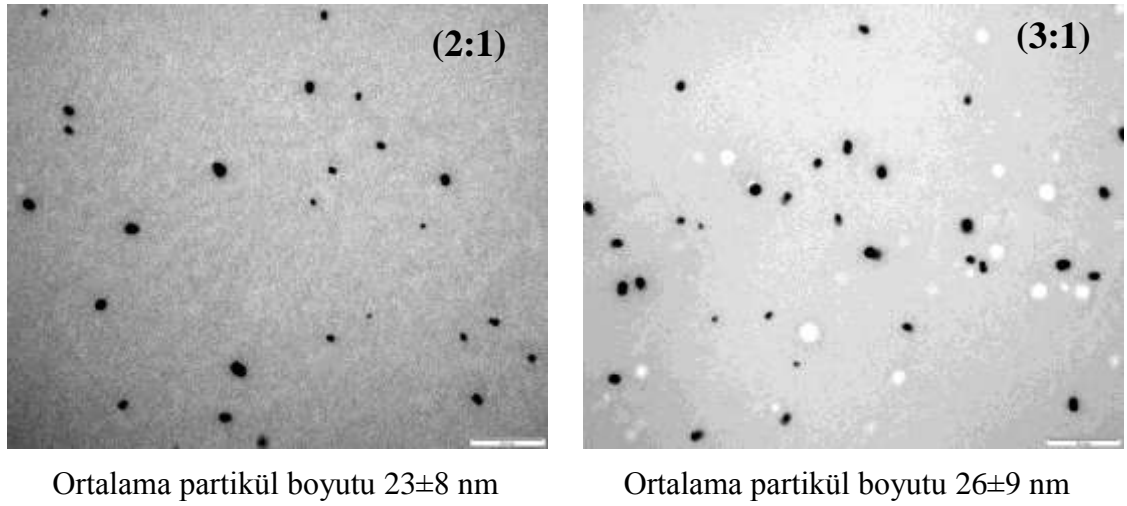
Materyal ve metot bölümünde de belirtildiği gibi misel çözeltilerine gümüş öncü tuzu eklendikten iki gün sonra NaBH_4 ve N_2H_4 indirgeyici ajanları aynı çözeltiliye eklenerek A ve B kopolimerleri ile (2:1), (3:1), (5:1) oranlarında nanopartiküller sentezlenmiştir. A kopolimeri ile hazırlanan gümüş nanopartikül çözeltilerine ait UV-görünür spektrumları sırasıyla Şekil 3.16.'da ve Şekil 3.17.'de; TEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.18.'de ve Şekil 3.19.'da görülmektedir.



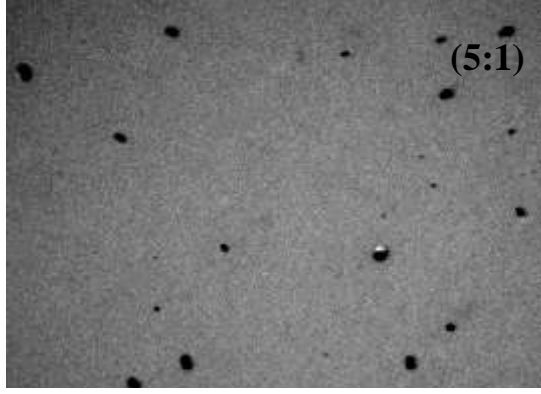
Şekil 3.16. NaBH_4 indirgeyici ajanı ile %1'lik (a/h) A diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerinin UV-görünür spektrumu



Şekil 3.17. N_2H_4 indirgeyici ajanı ile %1'lik (a/h) A diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerinin UV-görünür spektrumu

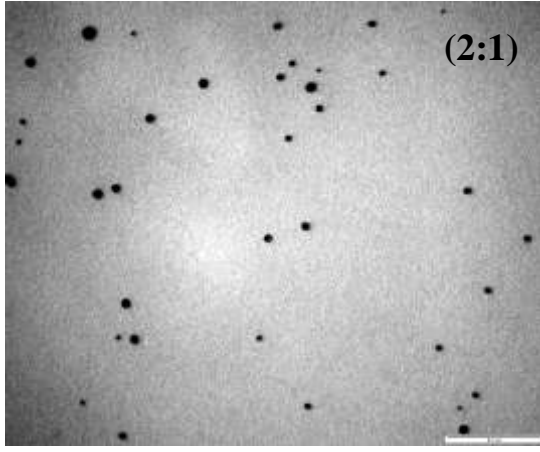


Şekil 3.18. Farklı Ag:Polimer oranlarında $NaBH_4$ ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu $0,2 \mu m$ 'dir) ve ortalama partikül çapları

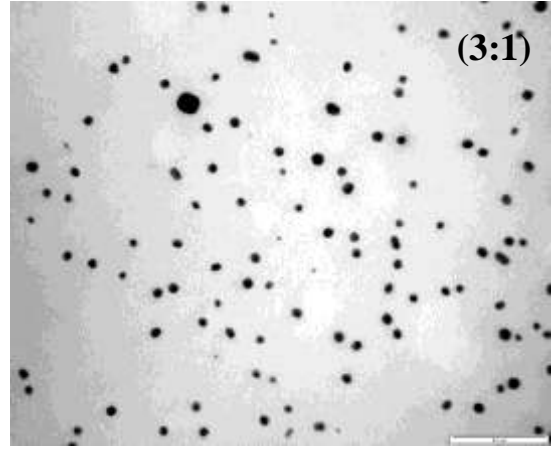


Ortalama partikül boyutu 27 ± 12 nm

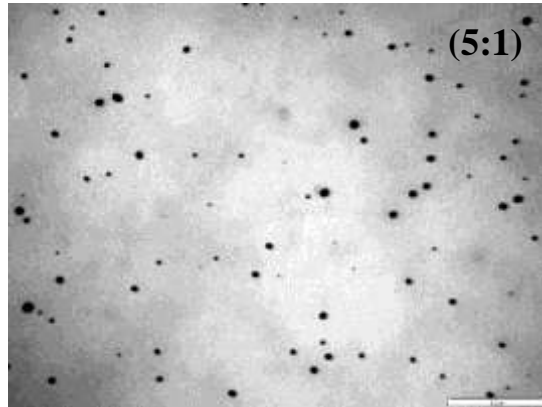
Şekil 3.18. (devamı)



Ortalama partikül boyutu 18 ± 5 nm



Ortalama partikül boyutu 16 ± 6 nm



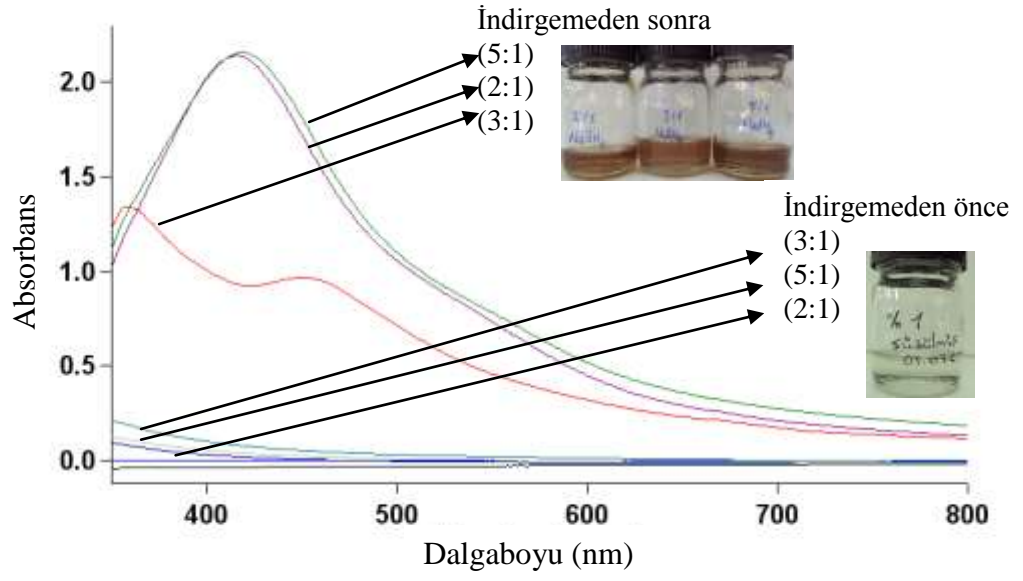
Ortalama partikül boyutu 14 ± 5 nm

Şekil 3.19. Farklı Ag:Polimer oranlarında N_2H_4 ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu $0,2 \mu m$ 'dir) ve ortalama partikül çapları

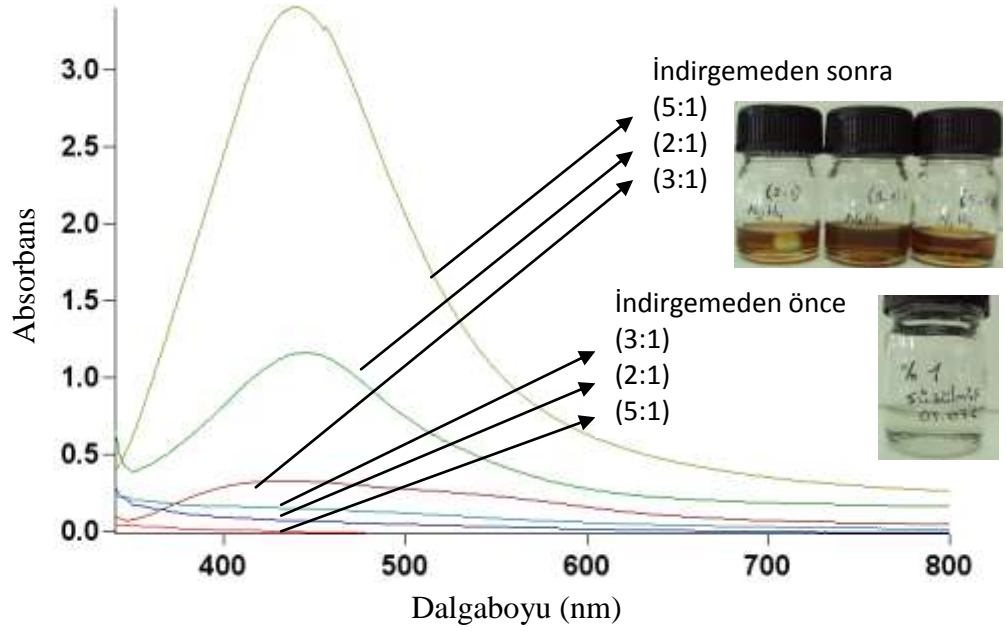
Şekil 3.16.'da ve Şekil 3.17.'de bulunan NaBH_4 ve N_2H_4 indirgeyici ajanları ile (2:1), (3:1), (5:1) Ag:polimer oranlarında hazırlanan çözeltilerin indirgmeden önce ve sonra UV-görünür spektrumları incelendiğinde indirgmeden önce (Ag^+) çözeltilere ait absorbans pikleri gözlenmez iken; indirgmeden sonra Ag nanopartiküllerine işaret eden absorbans piklerinin oluştuğu görülmektedir. Gümüş gibi metal nanopartiküllerde, iletkenlik ve valens bantlarının birbirine yakın olması nedeniyle elektronlar serbest olarak dolaşırlar. Bu serbest elektronlar ışın dalga boyu ile gümüş nanopartiküllerinin elektronlarının salınımının rezonansından dolayı yüzey plazmon rezonans absorpsiyon bandında yükselmeye neden olurlar (Taleb 1998, Nogiov 2006, Link 2003). Şekil 3.18.'deki ve Şekil 3.19.'daki TEM fotoğrafları UV-görünür ölçümleriyle uyum halindedir. Metal:polimer oranının değişmesiyle UV piklerinde bir korelasyon gözleneceği düşünülmüştür. Bu durum N_2H_4 indirgeyici ajanı için gerçekleşse de NaBH_4 indirgeyici ajanı için tekrarlanabilirlik ve uyum sağlanamamıştır.

NaBH_4 indirgeyici ajanı kullanıldığında (5:1) Ag:polimer oranında 400-450 nm arasında Ag nanopartiküllerine ait karakteristik pik kararlı bir nanopartikül oluşumuna işaret ederken (2:1) ve (3:1) Ag:polimer oranlarında ise 350-400 ve 450-500 arasında ikili pikler gözlenmesi Ag nanopartikül oluşumunun tamamlanmadığı ya da gerekli konsantrasyona ulaşmadığını işaret etmektedir. Şekil 3.18.'de ise aynı örneklerin TEM fotoğrafları bulunmaktadır. Her üç oranda da nanopartiküllerin gözlenmesi UV-görünür spektrumlarını destekler niteliktedir. TEM ve UV-görünür spektrum sonuçları karşılaştırıldığında (5:1) oranında hiçbir sorun gözlenmezken; (3:1) ve (2:1) oranlarında nanopartikül oluşumunun tamamlanmadığı düşünülmektedir.

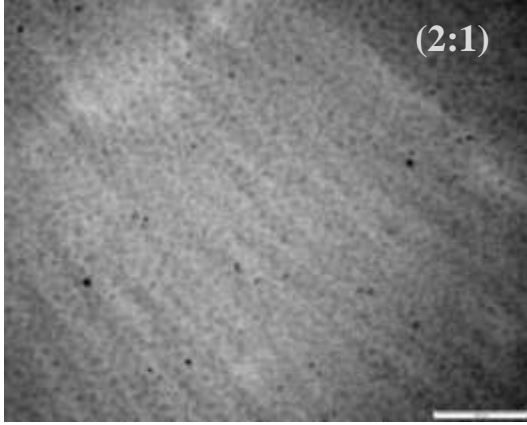
NaBH_4 ve N_2H_4 indirgeyici ajanları kullanılarak A kopolimeri ile çalışılan gümüş nanopartikül sentezi B kopolimeri ile de çalışılmış çözeltilerin UV-görünür spektrumları sırasıyla Şekil 3.20. ve Şekil 3.21.'de; TEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 3.22.'de ve Şekil 3.23.'te verilmiştir. Benzer sonuçlar B kopolimeri için de gözlenmiştir. Çizelge 3.3.'te ortalama partikül çaplarına ilişkin sonuçlar, kıyaslama kolaylığı sağlayacağı düşüncesiyle, toplu olarak sunulmuştur.



Şekil 3.20. NaBH_4 indirgeyici ajanı ile %1'lik (a/h) B diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumu

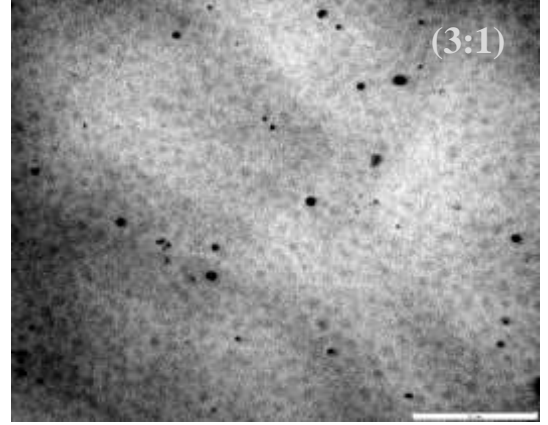


Şekil 3.21. N_2H_4 indirgeyici ajanı ile %1'lik (a/h) B diblok kopolimeri içerisinde hazırlanan Ag nanopartiküllerin UV-görünür spektrumu



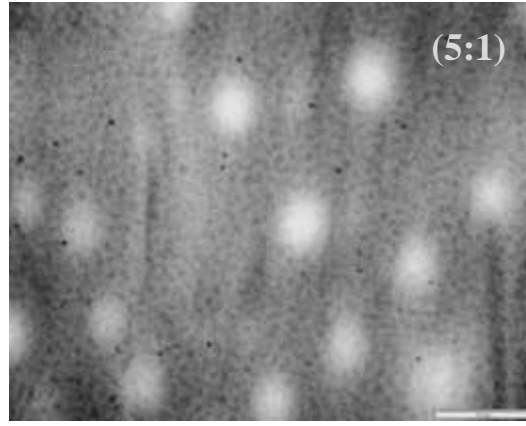
(2:1)

Ortalama partikül boyutu 10 ± 5 nm



(3:1)

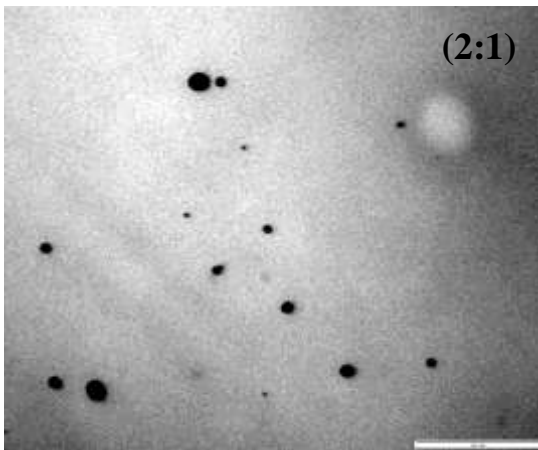
Ortalama partikül boyutu 9 ± 4 nm



(5:1)

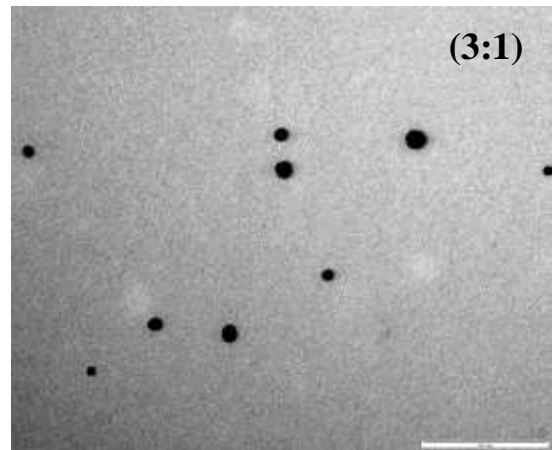
Ortalama partikül boyutu 9 ± 2 nm

Şekil 3.22. Farklı Ag:Polimer oranlarında NaBH_4 ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu $0,2 \mu\text{m}$ 'dir) ve ortalama partikül çapları



(2:1)

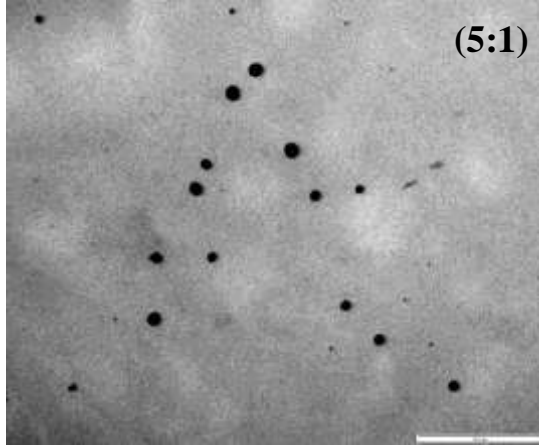
Ortalama partikül boyutu 22 ± 6 nm



(3:1)

Ortalama partikül boyutu 19 ± 8 nm

Şekil 3.23. Farklı Ag:Polimer oranlarında N_2H_4 ile indirgenmiş örneklerin TEM görüntüleri (Ölçek çubuğu $0,2 \mu\text{m}$ 'dir) ve ortalama partikül çapları



Ortalama partikül boyutu 18 ± 5 nm

Şekil 3.23. (devamı)

Çizelge 3.3. Gümüş tuzuna karşı A ve B kopolimerlerinin çeşitli mol oranlarında NaBH_4 ve N_2H_4 indirgeyici ajanlarıyla sentezlenen gümüş nanopartiküllerinin ortalama partikül çapları

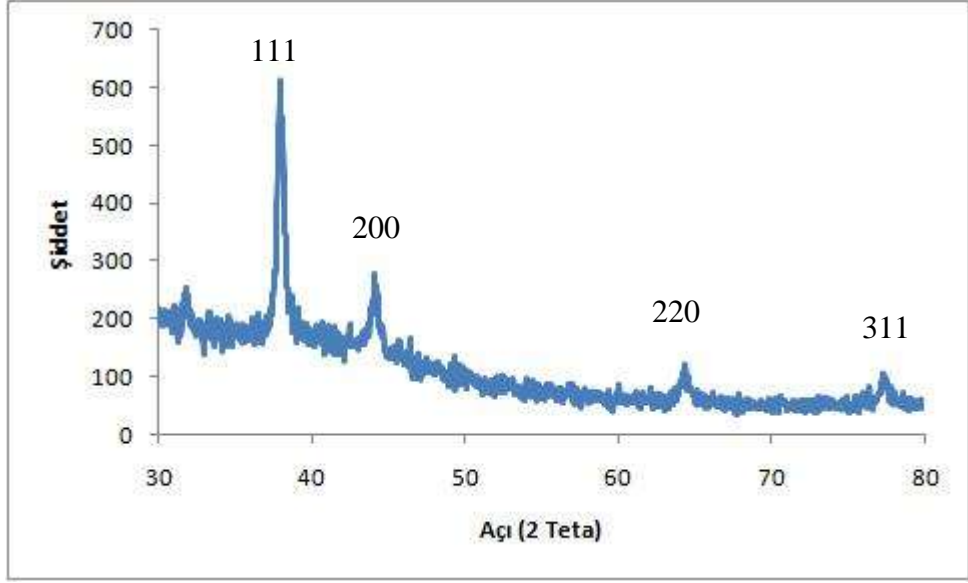
Polimer Fraksiyonları		A		B	
		$\text{PS}_{(10912)}\text{-}b\text{-PAA}_{(4842)}$		$\text{PS}_{(10912)}\text{-}b\text{-PAA}_{(3638)}$	
İndirgeyici Ajanlar		NaBH_4	N_2H_4	NaBH_4	N_2H_4
		Ortalama partikül çapı (nm)			
Ag tuzu: polimer mol oranları	(2/1)	23±8	18±5	10±5	22±6
	(3/1)	26±9	16±6	9±4	19±8
	(5/1)	27±12	14±5	9±2	18±5

Çizelge 3.3.'te de görüldüğü gibi öncü oranını arttırmak, misel içerisinde oluşan nanopartikül boyutunu etkilememiştir. Buradan yola çıkarak, öncü oranını arttırmakla misel içerisinde bulunan nanopartikül sayısının artırıldığı; ancak büyüklüğünün arttırmadığı sonucuna varılmaktadır.

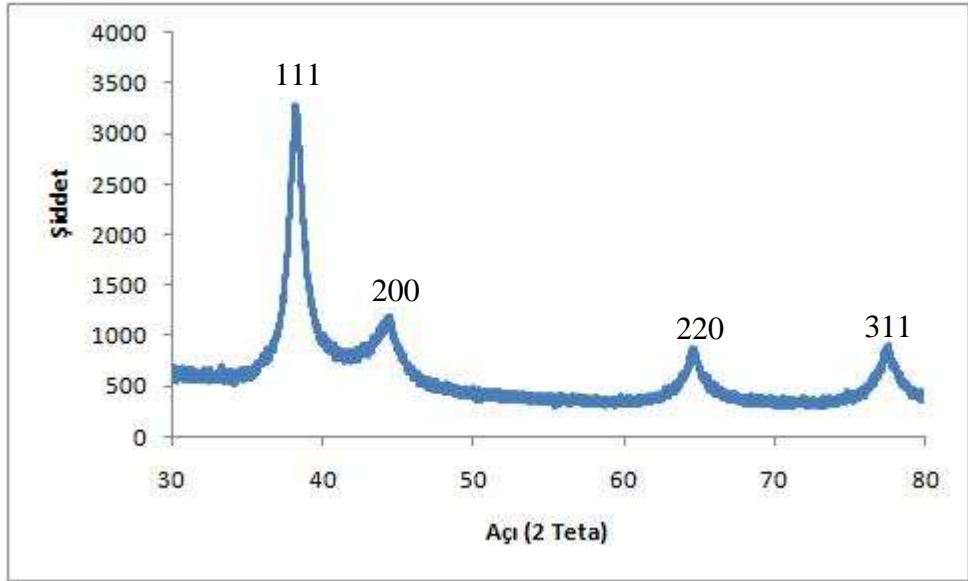
A polimerinde NaBH_4 indirgeyici ajanı kullanılarak sentezlenen Ag nanopartiküllerinin ortalama çapı N_2H_4 kullanılarak indirgenenlerden daha büyüktür. B

kopolimeri kullanıldığında tam tersi bir durum söz konusudur. Aradaki bu farka hem polimer fraksiyonları hem de indirgeyici ajanların kuvveti etki etmektedir. A polimerinin PAA biriminin daha uzun olması daha fazla Ag iyonlarının bağlanabileceği daha fazla birim anlamına gelmektedir. Her iki indirgeyici ajan için A polimerinde sentezlenen Ag nanopartiküllerinin ortalama çapları B polimerinde sentezlenenden daha büyüktür. NaBH₄ 'ün N₂H₄ 'den daha kuvvetli bir indirgeyici ajan olduğu bilinmektedir. Kararlılığa ulaşmamış bir sistemde bir miselden diğer misele metal iyonlarının aktarımı söz konusudur. Herhangi bir anda bir misel diğerinden daha fazla metal iyonları bulunabilir. Bu anda indirgeyici ajanın eklenmesiyle elde edilen nanopartiküller, dolayısıyla daha heterojen boyut dağılımına sahip olurlar. Bu durum UV- görünür ölçümlerinde geniş ya da omuz yapmış pikler olarak karşımıza çıkmaktadır. İndirgeyici ajanın güçlü olması misellerin bozulmasına yol açarak yine partikül boyutu dağılımının artmasına/ genişlemesine sebep olabilmektedir. Çizelge 3.3.' te A polimeri ve NaBH₄ indirgeyici ajanı kullanıldığında elde edilen ortalama partikül boyutlarına ait standart sapma değerlerindeki büyüklük heterojen partikül boyutu dağılımını destekler niteliktedir.

Kopolimer içerisinde her iki indirgeyici ajanın kullanılmasıyla üretilen Ag nanopartiküllerinin ayrıca XRD'leri alınarak, kristal oluşumları belirlenmiştir. Elde edilen XRD grafiği NaBH₄ ve N₂H₄ indirgeyici ajanları için sırasıyla Şekil 3.24. ve Şekil 3.25.'te verilmektedir. Grafikteki pikler ile literatürdeki pikler karşılaştırıldığında Ag nanopartikülünün kristal yapıda ve yüzey merkezli kübik olduğu belirlenmiştir (Mandal, 2005).



Şekil 3.24. Kopolimer içerisinde NaBH₄ indirgeyici ajanı ile sentezlenen Ag nanopartiküllerinin XRD grafiği



Şekil 3.25. Kopolimer içerisinde N₂H₄ indirgeyici ajanı ile sentezlenen Ag nanopartiküllerinin XRD grafiği

4. SONUÇ

Pek çok polimerizasyon metoduyla sentezlenmesi mümkün olan farklı akrilik asit zincir uzunluklarına sahip PS-*b*-PAA diblok kopolimerleri, deney koşullarının daha yumuşak, muhtemel safsızlıklara toleransı daha geniş olan ve moleküler ağırlık kontrolünün daha kolay sağlandığı ATRP metoduyla sentezlenmiştir. ATRP metodunda kullanılacak başlatıcı ve ligandların seçimi de oldukça çeşitlidir. Cu- ortamlı sentezlerde üç veya dört dişli ligandların polimerizasyonun kontrolünde daha etkili olması nedeniyle PMDETA gibi bir üç dişli amin, ligand olarak kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonları GPC, ¹H-NMR analizleri ile yapılmıştır. Yapılan jel-geçirgenlik kromatografisi analizi sonucuna göre kütle ortalama moleküler ağırlıklarının sırasıyla PS₍₁₀₉₁₂₎-*b*-PAA₍₄₈₄₂₎, PS₍₁₀₉₁₂₎-*b*-PAA₍₃₆₃₈₎ oldukları bulunmuştur.

Blok kopolimerlerin Ag nanopartiküllerinin sentezinde kalıp olarak kullanılması için düzenli ve kararlı miseller oluşturmaları gerekmektedir. THF, DMF, dioksan ve toluen çözümlerinde kararlı miseller oluşturulmaya çalışılmıştır. Hazırlanan çözeltiler DLS ölçümleri ile incelenmiştir. DLS ölçümlerinden elde edilen yüzde şiddet- boyut grafikleri incelendiğinde diblok kopolimer misellerinin hazırlanması ve kararlılığının sağlanmasında en uygun çözümlerin toluen olduğu görülmüştür. Ancak polimerin direk olarak toluende çözülmesinden önce, çözünmenin ardından ısı işlem uygulanmasıyla DLS ölçümlerinde elde edilen yüzde şiddet- boyut grafiğinin daha dar ve şiddetinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla daha homojen dağılıma sahip misellerin elde edilmesi için toluen içerisinde 135°C’ de 20 dk ısıtılması yolu benimsenmiştir.

Elde edilen misellerde farklı metal tuzu:polimer Ag nanopartikülleri N₂H₄ ve NaBH₄ indirgeyici ajanları kullanılarak sentezlenmiştir. Her seferinde misel çözeltisinin konsantrasyonu sabit tutulup [%1 (a/h)] eklenen tuzun miktarı artırıldığında misel başına düşen iyon miktarının artması dolayısıyla yüksek oranda öncü tuz eklendiğinde en büyük ortalama partikül çapına ulaşılacağı düşünülmüştü. Ancak aynı indirgeyici ajan için oranlar arasında ortalama partikül boyutunda önemli bir değişim olmadığı saptanmıştır.

Tez çalışmasının amaçlarından biri olan indirgeyici ajan türünün ortalama partikül boyutuna etkisi N_2H_4 ve $NaBH_4$ indirgeyici ajanları kullanılarak incelenmiştir. $NaBH_4$ indirgeyici ajanına kıyasla daha yavaş indirgen olduğu bilinen N_2H_4 indirgeyici ajanının A blok kopolimeri için kullanılması ortalama partikül boyutunun daha küçük olmasına neden olmuştur (Bkz. Çizelge 3.3.). B blok kopolimerinde tam tersi durum gözlenmiştir. Her iki blok kopolimer için her iki indirgeyici ajanın kullanıldığı durumda elde edilen nanopartiküllerin, yüzey merkezli kübik kristal yapıda olduğu yapılan XRD ölçümleri ile anlaşılmıştır.

Partikül boyutu ve misel yapıları üzerine dış etkenlerin rolü merak konusudur. pH değimi, tuz ilavesi, ısıtma- soğutma, buharlaştırma ve bu gibi pek çok etkinin partikül boyutu ve dağılımı üzerine etkileri araştırılmakta ve bulunan sonuçlara göre hem partiküller hem misel yapıları için yeni uygulama alanları keşfedilmektedir.

5. KAYNAKLAR

- ABRAHAM, S., HA, C., and KIM, I. 2005. Synthesis of poly(styrene-*block-tert*-butyl acrylate) star polymers by atom transfer radical polymerization and micellization of their hydrolyzed polymers. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 43: 6367-6378.
- ALEXANDRIDIS, P., HATTON, T. A. 1996. Block copolymers. Polymer materials encyclopedia 1, Boca Raton: CRC Press; p. 743–54.
- ALEXANDRIDIS, P., LINDMAN, B. 2000. Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications. Amsterdam: Elsevier; p. 1–435.
- ANDERSON, P. W., STEIN, D. L. In Self-organizing systems (Eds.: I. Yates, F. Eugene), Plenum, New York, 1987.
- ANTONIETTI, M., FORSTER, S., HARTMANN, J., OESTREICH, S. 1996. Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metals salts and metal colloids. *Macromolecules*, 29, 3800–6.
- ANTONIETTI, M., WENZ, E., BRONSTEIN, L., SEREGINA, M. 1995. Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles. *Adv. Mater.*, 12, 1000–5.
- ARSHADY, R. editor. 2002. Polymers in medicine and biotechnology. The PMB series, vols 1 and 2. London: Citus Books.
- BADER, H., RINGSDORF, H., SCHMIDT, B. 1984. Water-soluble polymers in medicine. *Angew. Makromol. Chem.*, 123/124, 457–85.
- BEDNAREK, M., BIEDROŃ, T., and KUBISA, P. 1999. Synthesis of block copolymers by atom transfer radical polymerization of *tert*-butyl acrylate with poly(oxyethylene) macroinitiators. *Macromol Rapid Commun* 20: 59–65.
- BENNETT, R. D., MILLER, A. C., KOHEN, N. T., HAMMOND P. T., IRVINE, D. J., COHEN, R. E. 2005. Strategies for Controlling the Planar Arrangement of Block Copolymer Micelles and Inorganic Nanoclusters. *Macromolecules* 38, 10728.
- BENOIT, D., CHAPLINSKI, V., BRASLAU, R., and HAWKER, C. J. 1999. Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations. *J Am Chem Soc* 121:3904-3920.
- BRADLEY, J. S. 1994. In: Schmid G, editor. Cluster and colloids. From theory to application. Weinheim: Wiley/VCH.

- BURGUIÈRE, C., CHASSENIEUX, C., and CHARLEUX, B. 2003. *Polymer* 44:509-518.
- BURGUIÈRE, C., PASCUAL, S., BUI, C., VAIRON, J. P., and CHARLEUX, B. 2001. Block Copolymers of Poly(styrene) and Poly(acrylic acid) of Various Molar Masses, Topologies, and Compositions Prepared via Controlled/Living Radical Polymerization. Application as Stabilizers in Emulsion Polymerization. *Macromolecules* 34: 4439-4450.
- CALDERARA, F. 1995. Synthesis and characterization of vinylpyridine containing block copolymers. Temporary protecting coatings and lubricants for metallic substrates. PhD Thesis. University Upper Alsace, France.
- CELİK, C., HİZAL, G., and TUNCA, U. 2003. Synthesis of miktoarm star and miktoarm star block copolymers via a combination of atom transfer radical polymerization and stable free-radical polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 41: 2542–2548.
- CHEN, D., FU, Z., SHI, Y. 2008. Synthesis of amphiphilic diblock copolymers by DPE method. *Polymer Bulletin*, 60, 259–269.
- CHONG, Y. K., LE, T. P. T., MOAD, G., RIZZARDO, E., and THANG, S. H. 1999. A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The raft process. *Macromolecules* 32: 2071-2074.
- CHU B, ZHOU Z. Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants. In: Nace VM, editor. Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers. Surfactant science series 60, New York: Marcel Dekker; 1996. p. 67–143.
- COCA, S.; JASZIECZEK, C. B.; BEERS, K. L.; MATYJASZEWSKI, K. 1998. Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. homopolymerization of 2-hydroxethyl acrylate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 36, 1417.
- DAVIS, K. A. and MATYJASZEWSKI, K. 2000. Atom transfer radical polymerization of tert-butyl acrylate and preparation of block copolymers. *Macromolecules*, 33, 4039 – 4047.
- DAVIS, K. A., CHARLEUX B., and MATYJASZEWSKI, K. 2000. Preparation of block copolymers of polystyrene and poly (*t*-butyl acrylate) of various molecular

- weights and architectures by atom transfer radical polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 38: 2274-2283.
- DAVIS, K.; PAIK, H.; MATYJASZEWSKI, K. 1999. Kinetic investigation of atom transfer radical polymerization of methyl acrylate. *Macromolecules*, 32, 1767.
- DAYANANDA, K., and DHAMODHARAN, R. 2004. ATRP of methyl methacrylate using a novel binol ester-based bifunctional initiator. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 42: 902–915.
- DURAN, N., MARCATO, P.D., DE SOUZA, G. I. H., ALVES, O.L., ESPOSITO, E., 2007. Antibacterial effect of silver nanoparticles produced by fungal process on textile fabrics and their effluent treatment. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 3, 203–8.
- DURMAZ, H., KARATAS, F., TUNCA, U., and HIZAL, G. 2006. Preparation of ABC miktoarm star terpolymer containing Poly(ethylene glycol), Polystyrene, and Poly(tert-butylacrylate) arms by combining Diels–Alder Reaction, atom transfer radical, and stable free radical polymerization routes. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 44: 499-509.
- ESSELINK, F. J., DORMIDONTOVA, E., HADZIIOANNOU, G. 1998. Evolution of block copolymer micellar size and structure evidenced by cryo electron microscopy. *Macromolecules*, 31, 2925–32.
- ESSWEIN, B., SPATZ, J. P., MÖLLER, M. 1996. Application of phosphoranimine bases for the preparation of amphiphilic block copolymers. *ACS Polym Prepr (Div. Polym. Chem.)*, 37, 2, 647–8.
- FALBE, J., REGITZ, M., Römpp Lexikon Chemie, Thieme, Stuttgart, 1996.
- FALLETTA, E., BONINI, M., FRATINI, E., LO NOSTRO, A., PESAVENTO, G., BECHERI, A., LO NOSTRO, P., CANTON, P., BAGLIONI, P. 2008. Clusters of Poly(acrylates) and Silver Nanoparticles: Structure and applications for antimicrobial fabrics. *J. Phys. Chem. C*, 112: 11758–11766.
- FEI, B., DENG, Z., XIN, J.H., ZHANG, Y., PANG, G., 2006. Room temperature synthesis of rutile nanorods and their applications on cloth, *Nanotechnology*, 17, 1927-31.
- FENDLER, J. H. editor. 1998. Nanoparticles and nanostructured films. Weinheim: Wiley/VCH.

- FU, X., QUTUBUDDIN, S. 2001. Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using ono-ionic water-in-oil..*Colloids Surf. A*, 179, (65): 151 – 156.
- GAILLARD, N., GUYOT, A., and CLAVERIE, J. 2003. Block copolymers of acrylic acid and butyl acrylate prepared by reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization: Synthesis, characterization, and use in emulsion polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 41: 684-698.
- GOHY, J. F. 2005. Block Copolymer Micelles. *Adv. Polym. Sci.*, 190, 65–136.
- GOLDRAICH, M., TALMON, Y. 2000. Direct-imaging cryo-transmission electron microscopy in the study of colloids and polymer solutions. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications. Amsterdam: Elsevier; p. 253–80.
- GUO, L., YANG, S. 2000. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chem. Mater.*, 12, 2268-2274.
- HADDLETON, D.; KUKULJI, D.; DUNCALF, D. J.; HEMING, A. M.; SHOOTER, A. J. 1998. Low-temperature living “radical” polymerization (atom transfer polymerization) of methyl methacrylate mediated by copper(I) *n*-alkyl-2-pyridylmethanimine complexes. *Macromolecules*, 31, 5201.
- HADJICHRISTIDIS, N., PITSIKALIS, M., IATROU, H. 2005. Synthesis of block copolymers. *Adv Polym Sci.*, 189, 1–124.
- HAMLEY, I. W. 1998. In: Hamley IW, editor. The physics of block copolymers, 4. Oxford Science Publication. p. 131–265. chapters 3 and 4.
- HAUTEKEER, J. P., VARSHNEY, S. K., FAYT, R., JACOBS, C., JEROME, R. and TEYSSIE, P. 1990. Anionic polymerization of acrylic monomers 5. synthesis, characterization, and modification of polystyrene-poly(tert-butylacrylate) di- and triblock copolymers. *Macromolecules*, 23, 3893-3898.
- HONGWEI, S., and EISENBERG, A., 1999. Morphological phase diagram for a ternary system of block copolymer PS310-b-PAA52/ Dioxane/ H₂O. *J. Phys. Chem. B*, 103, 9473 – 9487.
- HOU, S. and CHAN, W. K. 1999. Polymer aggregates formed by poly-styrene–poly(4-vinylpyridine) functionalized with rhenium(I)2,2'-bipyridyl complexes. *Macromol Rapid Commun.*, 20, 440–3.

- HOU, S., CHAIKOF, E. L., TATON, D., and GNANOU, Y. 2003. *Macromolecules* 36:3874-3881
- IGARASHI, T., KUSUNOKI, T., OHNO, K., ISOBE, T., SENNA, M., 2001. Degradation prof modification of ZnS-based phosphors with ZnO nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, 36: 1317- 1324.
- ISHIZU, K., KATSUAHRA, H., and ITOYA, K. 2006. Synthesis of amphiphilic star block copolymers via diethyldithiocarbamate-mediated living radical polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 44:3321-3327.
- KABANOV, A.V. and ALAKHOV, V.Y. 2000. Micelles of amphiphilic block copolymer as vesicles for drug delivery. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier, p.347–76.
- KABANOV, A.V., BATRAKOVA, E. V., ALAKHOV, V. Y. 2002. Pluronic block copolymers as novel therapeutics for drug and gene delivery. *J. Controlled Release*, 82, 189–212.
- KAKIZAWA, Y. and KATAOKA, K. 2002. Block copolymer micelles for delivery of gene and related compounds. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 54, 2, 203–22.
- KAPOLNEK, D., DE JONGHE, C. 1991. Particulate composites from coated powders. *Journal of the European Ceramic Society.*, 7 (6): 345- 351.
- KATAOKA, K., HARADA, A., NAGASAKI, Y. 2001. Block copolymer micelles for drug delivery: design, characterization and biological significance. *Adv Drug Deliv Rev*, 47, 113–31.
- KOZLOV, M. Y., MELİK-NUBAROV, N. S., BATRAKOVA, E. V., KABANOV, A. V. 2000. Relationship between pluronic block copolymer structure, critical micellization concentration and partitioning coefficients of low molecular mass solutes. *Macromolecules*, 33, 3305–13.
- LAM, Y. M., GRIGORIEFF, N., GOLDBECK-WOOD, G. 1999. Direct visualization of micelles of Pluronic block copolymers in aqueous solution by cryo-TEM. *Phys Chem Chem Phys*, 1(14): 3331–4.
- LEI, Z., WEI, X., ZHANG, L., BI, S. 2008. Amphiphilic core–shell particles as carrier systems for metallic nanoparticle. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 705.

- LEI, Z, FAN, Y. (2006) *Materials Letters*, 60, 2256–2260.
- LEI, Z, ZHANG, L., WEI, X. (2008) *Journal of Colloid and Interface Science*, 324, 216–219.
- LETCHEFORD, K., BURT, H. 2007. A review of the formation and classification of amphiphilic block copolymer nanoparticulate structures: micelles, nanospheres, nanocapsules and polymersomes. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 65, 259–269.
- LI, B. Y., SHI, Y., ZHU, W. C., FU, Z. F. and YANG, W. T. 2006. Synthesis of amphiphilic polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) diblock copolymers by iodide-mediated radical polymerization. *Polymer Journal*. 38, 387-394.
- LIANG, H., WANG, W., HUANG, Y., ZHANG, S, WEI, H., XU, H. 2010. Controlled synthesis of uniform silver nanospheres. *J. Phys. Chem. C*, 114, 7427–7431.
- LIN, C. M., CHEN, Y. Z., SHENG, Y. J., TSAO, H. K. 2009. Effects of macromolecular architecture on the micellization behavior of complex block copolymers. *Reactive & Functional Polymers*. 69, 539–545.
- LISTIGOVERS, N. A., GEORGES, M. K., ODELL P. G., and KEOSHKERIAN, B. 1996. *Macromolecules* 29:8992-8993.
- LOGINOVA, T.P., KABACHII, Y.A., SIDOROV, S.N., ZHIROV, D.N., VALETSKY, P.M., EZERNITSKAYA, M. G., DYBROVINA, L.V., BRAGINA, T.P., LEPENDINA, O.L., STEIN, B., BRONSTEIN, L. M. 2004. Molybdenum sulfide nanoparticles in block copolymer micelles: synthesis and tribological properties. *Chemistry of Materials*, 16, 2369-78.
- MA, Q. and WOOLEY, K. L. 2000. The preparation of t-butyl acrylate, methyl acrylate, and styrene block copolymers by atom transfer radical polymerization: precursors to amphiphilic and hydrophilic block copolymers and conversion to complex nanostructured materials. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 38: 4805-4820.
- MAL'TSEVA, N. N.; STERBYADKINA, Z. K.; ERUSALIMCHIK, J. G.; MIKHEWA, V. I. 1977. *Russ. J. Inorg. Chem.* 24, 459.
- MALMSTEN, M. 2000. Block copolymers in pharmaceutics. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Elsevier, p. 319–46, Amsterdam.

- MATYJASZEWSKI, K., NAKAGAWA, Y., JASIECZEK, C. B. 1998. Polymerization of n-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. The Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents, *Macromolecules*, 31, 1527.
- MAYER, A. B. R. and MARK, J. E. 1996. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers. *ACS Polym. Prepr. (Div. Polym. Chem.)*, 6, 37, 1, 459–60.
- MAYER, A. B. R. and MARK, J. E. 1997. Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems. *Colloid Polym. Sci.*, 275, 4, 333–40.
- MERRETT, F. M. 1954. Interaction of polymerizing systems with rubber and its homologs. Polymerization of MMA and styrene. *Trans Faraday Soc.*, 50:759–67.
- MIE, G. *Ann. Phys.* 1908, 25, 377.
- MOFFITT, M., ZHANG, L., KHOUGAZ, K., EISENBERG, A. 1996. Micellization of ionic block copolymers in three dimensions. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: Applied Sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; p. 53–72.
- MOLAU, G. E. 1970. Colloidal and morphological behavior of block and graft copolymers. In: Aggarwal SL, editor. Block copolymers. New York: Plenum Press; p. 79–106.
- MORTENSEN K. 2000. Small angle scattering studies of block copolymer micelles, micellar mesophases and networks. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications. Amsterdam: Elsevier. p. 191–220.
- MUNK, P. Classical methods for the study of block copolymer micelles. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; 1996. p. 367–81.
- NACE, V. M. 1996. Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers. Surfactant science series 60, New York: Marcel Dekker; p. 1–266.
- NAGARAJAN, R. and GANESH, K. 1989. Block copolymer self-assembly in selective solvents: theory of solubilization in spherical micelles. *Macromolecules*, 22, 4312–25.

- NING, F., JIANG, M., MU, M., DUAN, H., and XIE, J. 2002. Synthesis of amphiphilic block-graft copolymers [poly(styrene-*b*-ethylene-co-butylene-*b*-styrene)-*g*-poly(acrylic acid)] and their aggregation in water. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 40: 1253–1266.
- OLLINGER, M., CRACIUN, V., SINGH, R. K., 2002. Nanoencapsulation of ZnS:Ag particulates with indium tin oxide for field emission displays. *Applied Physics Letters*, 80 (11), 1927- 1930.
- ONISHI, I., BAEK, K., KOTANI, Y., KAMIGAITO, M., and SAWAMOTO, M. 2002. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 40:2033–2043
- OSSENBACH-SAUTER, M. 1981. Emulsifying properties of block copolymers water-in-water polymeric emulsions (in French). PhD Thesis. University of Haute Alsace, France.
- PARK, C., YOON, J., THOMAS, E. L. 2003. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 44, 6725–6760.
- PATTEN, T. E.; XIA, J.; ABERNATHY, T.; MATYJASZEWSKI, K. 1996. Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, *Science*, 272, 866.
- PERCEC, V., KIM, H. J., BARBOIU, B. 1997. *Macromolecules*, 30, 6702.
- PFEFFER, R., DAVE, R. N., WEI, D., RAMLAKHAN, M. 2001. Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating. *Powder Technology*, 117 (1): 40- 67.
- PIIRMA, I. 1992. Polymeric surfactants. Surfactant science series 42, New York: Marcel Dekker; p. 1–285.
- PRICE, C. 1982. Colloidal properties of block copolymers. In: Goodman I, editor. *Developments in block copolymers 1*. London: Applied Science; p. 39–79.
- QI, K., CHEN, X., LIU, Y., XIN, J. H., MAK, C. L., DAOUD, W. A., 2007. Facile preparation of anatase/SiO₂ spherical nanocomposites and their application in self cleaning textiles, *Journal of Material Chemistry*, 17, 3504-8.
- RAI, M., YADAV, A., GADE, A. 2009. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, 27, 76–83.
- RIESS, G. 2003. Micellization of Block Copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1107–1170

- RIESS, G., DUMAS, Ph., HURTREZ, G. 2002. Block copolymer micelles and assemblies. MML series 5, London: Citus Books; p. 69–110.
- RIESS, G., DUMAS, Ph., HURTREZ, G. 2002. Block copolymer micelles and assemblies. MML series 5, London: Citus Books; p. 69–110.
- RIESS, G., HURTREZ, G., BAHADUR, P. 1985. Block copolymers, 2nd ed. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 2. New York: Wiley; p. 324–434.
- ROESCHER, A., HEMPENIUS, M., KLOK, H. A., MÖLLER, M. 1996. Stabilization of colloidal palladium particles by a block copolymer of polystyrene and a block containing amide sidegroups. *Acta. Polym.*, 47, 481–4.
- SATO, H., IKEYA, M., 2004. Organic molecules and nanoparticles in inorganic crystals: vitamin C in CaCO₃ as an ultraviolet absorber, *Journal of Applied Physics* 95, 3031-6.
- SHEN, Z., CHEN, Y., BARRIAU, E., and FREY, H. 2006. *Macromol Chem and Phys* 207:57–64
- SMITH, T. W., LUCA, D. J., KAPLAN, S., ABKOWITZ, M. A. 1998. Processible environmentally stable conducting polymer composites. *ACS Polym. Prepr. (Div Polym Chem)*, 39, 1, 58–9.
- SPATZ, J. P., MÖSSMER, S., HARTMANN, C., MÖLLER, M. 2000. Ordered Deposition of Inorganic Clusters from Micellar Block Copolymer Films. *Langmuir*, 16 (2): 407–415.
- SPATZ, J., MÖSSMER, S., MÖLLER, M., KOCHER, M., NEHER, D., GERHARD WEGNER, G. 1997. *Advanced Materials*
- SULMAN, E., BODROVA, Y., MATVEEVA, V., SEMAGINA, N., CERVENY, L., KURTC, V., BRONSTEIN, L., PLATONOVA, O., VALETSKY, P. 1999. Hydrogenation of dehydrolinalool with novel catalyst derived from Pd colloids stabilized in micelle cores of polystyrene–poly-4- vinylpyridine block copolymers. *Appl Catal A: Gen*, 176, 1, 75–81.
- TERREAU, O., BARTELS, C., and EISENBERG, A. 2004. Effect of Poly(acrylic acid) Block Length Distribution on Polystyrene-b-poly(acrylic acid) Block Copolymer Aggregates in Solution. 2. A Partial Phase Diagram. *Langmuir*, 20 (3), 637-645.

- TORCHILIN, V. P. 2001. Structure and design of polymeric surfactantbased drug delivery systems. *J Controlled Release*, 73, p. 137–72.
- TUNCA, U., ERDOGAN, T., and HIZAL, G. 2002. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 40:2025-2032.
- TUZAR, Z. 1996. Overview of polymer micelles. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher. p. 1–17.
- TUZAR, Z., KRATOCHVIL, P. 1993. Micelles of block and graft copolymers in solution. In: Matijevic E, editor. Surface and colloid science, vol. 15. New York: Plenum Press; chapter 1, p. 1–83.
- VIDTS, K. R. M., DERVAUX, B., and DU PREZ, F. E. 2006. *Polymer* 47:6028-6037
- VIGNESHWARAN, N., KUMAR, S., KATHE, A. A., VARADARAJAN, P.V., PRASAD, V., 2006. Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites *Nanotechnology* 17, 5087-95.
- WANG, D. S., KERKER, M., CHEW, H. 1980. *Appl. Opt.* 19, 2135.
- WANG, J. S., MATYJASZEWSKI, K. 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5614.
- WANG, J. Y., LIU, Z. H., HE, Z. K., CAI, R. X., 2005. A simple new way to prepare anatase TiO₂ hydrosol with high photocatalytic activity, *Semicond. Sci. Technol*, 20, L36-L39.
- WANG, R. H., XIN, J. H., TAO, X. M., DAOUD, W. A., 2004. ZnO nanorods grown on cotton fabrics at low temperature, *Chemical Physics Letters*, 398, 250-5.
- WEBBER, S. E. 1996. Use of fluorescence methods to characterize the interior of polymer micelles. In: Webber SE, Munk P, Tuzar Z, editors. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher. p. 457–78.
- WEBBER, S. E., MUNK, P., TUZAR, Z. 1996. Solvents and self-organization of polymer. NATO ASI series, serie E: applied sciences, vol. 327. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher; p. 1–509.
- WEISER, H. B. 1933. *Inorganic Colloid Chemistry*; Wiley: New York; p 29.

- WU, T., GONG, P., SZLEIFER, I., VIC'EK, P., SYUBR, V., GENZER, J. 2007. Behavior of surface-anchored poly(acrylic acid) brushes with grafting density gradients on solid substrates: 1. Experiment, *Macromolecules* 40, 8756.
- XIA, J.; GAYNOR, S. G.; MATYJASZEWSKI, K. 1998. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature, *Macromolecules*, 31, 5958.
- XIA, J.; MATYJASZEWSKI, K. 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Homogeneous Reverse Atom Transfer Radical Polymerization using AIBN as Initiator *Macromolecules* 1997, 30, 7697.
- XIA, J.; MATYJASZEWSKI, K. 1999. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Catalyzed by Copper (I) and Picolyl Amine Complexes *Macromolecules*, 32, 2434.
- XIE, H. Q., XIE, D. 1999. Molecular design, synthesis and properties of block and graft copolymers containing PEO segments. *Prog. Polym. Sci.*; 24: 275–313.
- XIE, Y., YE, R., LIU, H. 2006. Synthesis of silver nanoparticles in reverse micelles stabilized by natural biosurfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 279: 175–178.
- XIN, J. H., DAOUD, W. A., KONG, Y. Y., 2004. A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics, *Textile Research Journal*, 74, 97-100.
- YADAV, A., PRASAD, V., KATHE, A. A., RAJ, S., YADAV, D., SUNDARAMOORTHY, C., VIGNESHWARAN, N., 2006. Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. *Bulletin of Material Science*, 29: 641–5.
- YOKOYAMA, M., INOUE, S., KATAOKA, K., YUI, N., SAKURAI, Y. 1987. Preparation of adriamycin-conjugated poly(ethyleneglycol)– poly(aspartic acid) block copolymer. *Makromol Chem, Rapid Commun.*, 8, 431–5.
- YOUK, J. H., LOCKLIN, J., PARK, M. K., YANG, J., MAYS, J., ADVINCULA, R. 2001. Controlled preparation of gold nanoparticles using well-defined block copolymers. *ACS Polym Prepr (Div Polym Chem)* 42, 2, 358–9.

- YU, Y., and EISENBERG, A. 1997. Control of morphology through polymer – solvent interactions in crew-cut aggregates of amphiphilic block copolymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 8383 – 8384.
- ZANA, R. 2000. Fluorescence studies of amphiphilic block copolymers in solution. In: Alexandridis P, Lindman B, editors. *Amphiphilic block copolymers: self assembly and applications*. Amsterdam: Elsevier. p. 221–52.
- ZHANG, L., EISENBERG, A. 1999. Thermodynamic vs Kinetic Aspects in the Formation and Morphological Transitions of Crew-Cut Aggregates Produced by Self-Assembly of Polystyrene-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers in Dilute Solution. *Macromolecules* 32, 2239.

ÖZGEÇMİŞ

23.08.1985 yılında Sivas'ta doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Antalya'da gördü. 2004 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı. 2008 yılında Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2008 yılında yüksek lisans eğitimi hakkı kazandı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.