İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABA TRİBLOK KOPOLİMERLERİNDE BLOK TİPİNİN VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERE OLAN ETKİLERİNİN KABA TANELEME YÖNTEMLERİYLE VE MD SİMÜLASYONLARIYLA İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Gülşah ONARAN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

TEMMUZ 2019

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABA TRİBLOK KOPOLİMERLERİNDE BLOK TİPİNİN VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERE OLAN ETKİLERİNİN KABA TANELEME YÖNTEMLERİYLE VE MD SİMÜLASYONLARIYLA İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Gülşah ONARAN
(509102055)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mine YURTSEVER

TEMMUZ 2019

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509102055 numaralı Doktora Öğrencisi Gülşah ONARAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "ABA TRİBLOK KOPOLİMERLERİNDE BLOK TİPİNİN VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERE OLAN ETKİLERİNİN KABA TANELEME YÖNTEMLERİYLE VE MD SİMÜLASYONLARIYLA İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Mine YURTSEVER** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Nurcan TÜZÜN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Safiye ERDEM Marmara Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Oğuz OKAY İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. İskender YILGÖR Koç Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 31 Mayıs 2019
Savunma Tarihi : 2 Temmuz 2019

ÖNSÖZ

Doktora çalışmam boyunca desteğini ve yol göstericiliğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Mine YURTSEVER'e çok teşekkür ederim.

Grup arkadaşlarıma özellikle Dr. Erol YILDIRIM'a yardımları için teşekkür ederim.

Değerli annem ve babam başta olmak üzere aileme her türlü destekleri ve her zaman yanımda oldukları için çok teşekkür ederim.

Bu çalışma; İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: 1349.

Temmuz 2019

Gülşah ONARAN
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
SEMBOLLER ..... **xi**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xiii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xv**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
2. YÖNTEM **13**
2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) 13
2.1.1 Hohenberg-Kohn teoremi 13
2.1.2 Kohn-Sham metodu 14
2.2 Flory-Huggins Etkileşim Parametresinin Hesaplanması 16
2.3 Disipatif Parçacık Dinamik (DPD) Simülasyon 17
2.4 Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon 19
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **23**
3.1 Polimerlerin ve Kopolimerlerin Modellenmesi 23
3.2 Etkileşim Parametrelerinin Hesaplanması 24
3.3 Triblok Kopolimerlerin Disipatif Parçacık Dinamik Simülasyonları 24
3.4 Triblok Kopolimerlerin Moleküler Dinamik Simülasyonları 37
3.5 AB Diblok Kopolimerlerinin Disipatif Parçacık Dinamik Simülasyonları 41
4. SONUÇLAR **49**
KAYNAKLAR **55**
EKLER **63**
ÖZGEÇMİŞ **67**

KISALTMALAR

CL : Kaprolakton
DLA : D-Laktik asit
DMS : Dimetilsiloksan
DPD : Disipatif Parçacık Dinamiği
EO : Etilen oksit
ESP : Elektrostatik potansiyel
FH : Flory-Huggins
HF : Hartree-Fock
KS : Kohn-Sham
LA : Laktik asit
LLA : L-Laktik asit
MC : Monte-Carlo
MD : Moleküler Dinamik
PCL : Poli(epsilon-kaprolakton)
PDMS : Poli(dimetilsiloksan)
PE : Poli(etilen)
PEG : Poli(etilen glikol)
PEO : Poli(etilen oksit)
PLLA : Poli(L-laktik asit)
PPG : Poli(propilen glikol)
PS : Polistiren
PVC : Poli(vinil klorür)
PVPh : Poli(vinil fenol)
RDF : Radyal dağılım fonksiyonu
YFT : Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi

SEMBOLLER

$\boldsymbol{\delta}$	**:** Çözünürlük parametresi
$\boldsymbol{\chi}$	**:** Flory-Huggins parametresi
$\boldsymbol{\sigma}$	**:** Gürültü genliği
E	**:** Enerji
$\boldsymbol{\xi}$	**:** Rassal gürültü terimi
G	**:** Serbest enerji
$\boldsymbol{\hat{H}}$	**:** Hamiltonyen operatörü
T	**:** Sıcaklık
$\boldsymbol{\gamma}$	**:** Sürtünme katsayısı
$\mathbf{r_c}$	**:** Kesme yarıçapı
$\mathbf{R_g}$	**:** Jirasyon yarıçapı
$\boldsymbol{\rho}$	**:** Yoğunluk

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Monomerlerin etkileşim parametreleri. **24**
Çizelge 3.2 : A ve B bloklarının molekül ağırlığı ve tipine göre boncuk sayısındaki değişim[91]. **25**
Çizelge 3.3 : MD simülasyonları süper hücre modelleri. **38**
Çizelge 3.4 : MD simülasyonları sonrasında jirasyon yarıçapı (R_g) değerleri. **39**
Çizelge 3.5 : PCL-PDMS-PCL triblok kopolimerinin MD sistem (III) için jirasyon yarıçapı değerlerinin sıcaklıkla değişimi. **39**
Çizelge 3.6 : Diblok kopolimerlerin etkileşim parametreleri. **41**
Çizelge 3.7 : Diblok kopolimerlerin karşılaştırmalı morfolojileri. **42**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : AB tipi diblok kopolimer sistemlerinde gözlenen morfolojilerin şematik gösterimi[9]. **3**
Şekil 1.2 : Kaba taneleme modelleri (a) paklitaksel (PTX1, PTX2, PTX3), (b) su (W), (c) N,N-dimetilformamid (DMF), (d) PEO-PDLA, (e) PEO-PLLA [76]. **12**
Şekil 2.1 : Disipatif parçacıkların şematik gösterimi[21]. **18**
Şekil 3.1 : PCL, PDMS, PLLA ve PEO polimerlerinin kimyasal yapıları. **23**
Şekil 3.2 : Polimer birimlerinin 3 boyutlu yapıları. **24**
Şekil 3.3 : PCL-PDMS-PCL kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PCL kırmızı, PDMS yeşil renkli fazlar[91]. **26**
Şekil 3.4 : PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PLLA beyaz, PDMS yeşil renkli fazlar[91]. **27**
Şekil 3.5 : PCL-PEO-PCL kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PCL kırmızı, PEO mavi renkli fazlar[91]. **27**
Şekil 3.6 : PCL-PDMS-PCL kopolimerinin PCL eş yüzey görüntüleri. **28**
Şekil 3.7 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL (1-1-1) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri. **29**
Şekil 3.8 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA (3-9-3) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri. **29**
Şekil 3.9 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri. **30**
Şekil 3.10 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PCL-PEO-PCL (6-12-6) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri. **30**
Şekil 3.11 : ABA tipi kopolimerde A polimerinin faz değişimi. PCL-PEO-PCL (en düşük χ), PLLA-PDMS-PLLA (en yüksek χ)[91]. **31**
Şekil 3.12 : PCL-PDMS-PCL kopolimerindeki blok molekül ağırlığına göre PCL fazlarının değişim diyagramı[91]. **32**
Şekil 3.13 : PCL-PDMS-PCL, PCL-PEO-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinin radyal dağılım fonksiyonları. **33**
Şekil 3.14 : Triblok kopolimerinin bazı kodlarının deneysel görüntülerle karşılaştırmalı gösterimi. **35**
Şekil 3.15 : Triblok kopolimerinin bazı kodlarının DPD görüntüleri. **37**
Şekil 3.16 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) kopolimer (III) sisteminin farklı sıcaklıklarda yapılan MD simülasyonları sonrası görüntüleri. **40**
Şekil 3.17 : PLLA-PCL ve PLLA-PS AB diblok (1-1) kopolimerlerinin (a) DPD, (b) A polimeri eş yüzey görüntüleri. PLLA: beyaz, PCL: kırmızı, PS: mor renkli fazlar. **43**
Şekil 3.18 : PLLA-PCL diblok (3-3) kopolimerinin (a) DPD, (b) PCL eş yüzey görüntüleri. **43**

Şekil 3.19 : PLLA-PCL diblok (5-5) kopolimerinin (a) DPD, (b) PCL eş yüzey görüntüleri. **44**
Şekil 3.20 : PLLA-PCL diblok (12-12) kopolimerinin (a) DPD, (b) PCL eş yüzey görüntüleri. **44**
Şekil 3.21 : Diblok (1-3) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri. **45**
Şekil 3.22 : Diblok (2-2) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri. **45**
Şekil 3.23 : Diblok (8-2) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri. **46**
Şekil 3.24 : Diblok (9-1) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri. **46**
Şekil 3.25 : PLLA-PS diblok (4-6) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri. **47**
Şekil 3.26 : PLLA-PS diblok (6-4) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri. **47**
Şekil 3.27 : PLLA-PS diblok (7-3) kopolimerinin (a) DPD, (b) eş yüzey görüntüleri. **48**
Şekil 3.28 : PLLA-PS diblok (9-9) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri. **48**
Şekil A.1 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te; 300K NVT sonrası görüntüsü. **64**
Şekil A.2 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te; 350K NVT sonrası görüntüsü. **64**
Şekil A.3 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te; 400K NVT sonrası görüntüsü. **65**
Şekil A.4 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te; 450K NVT sonrası görüntüsü. **65**

ABA TRİBLOK KOPOLİMERLERİNDE BLOK TİPİNİN VE MOLEKÜL AĞIRLIKLARININ YAPISAL VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERE OLAN ETKİLERİNİN KABA TANELEME YÖNTEMLERİYLE VE MD SİMÜLASYONLARIYLA İNCELENMESİ

ÖZET

Blok kopolimerler, birbirine kovalent bağlı, farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içeren; doğrusal diblok, triblok, pentablok, multiblok ve yıldız dibloklar gibi çeşitli mimari yapılara sahip yapılardır. Moleküler ağırlığa, segment büyüklüğüne ve Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) ile ifade edilen bloklar arasındaki etkileşim gücüne bağlı olarak, nano-ölçekte bir yapı oluşturmak için kendiliğinden bir araya gelebilme özelliğine sahip olmaları blok kopolimerlerin nanoteknoloji alanında ilgi çekmelerine sebep olmuştur. Blok kopolimerlerde moleküler yapıdaki bir değişiklik, mikrofaz ayrılmasına ve böylece fiziksel özelliklerde değişikliğe neden olmaktadır; blokların büyüklük ve şeklini kontrol edebilmek fiziksel özelliklerin ayarlanmasında önemli avantajlar sağlamaktadır. Blok kopolimerler makromoleküler kimya ve fizikte, mühendislik, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp alanlarında, moleküler mimariden ileri teorik ve hesaplamalı yöntemlere kadar geniş bir araştırma alanında kullanılmaktadırlar. Sentetik blok kopolimerlerin 1950'lerde keşfedilmesi sonrasında ABA triblokları geliştirilmiş ve bu yapı endüstriyel malzemelerin çoğunluğunu oluşturmuştur. 1990'lı yıllardan itibaren sentetik gelişmeler, özellikle yaşayan radikal metotlar gibi kontrol edilen polimerizasyon teknikleri, makromoleküler mühendislikte yeni gelişmelere yol açmıştır.

AB-tipi blok kopolimerler çeşitli mimari yapılara sahip olsalar da sonuçta lamel, silindirik, küresel ve giroid yapıları gibi aynı yaygın düzenli morfolojileri gösterirler.

Blok kopolimerlerin faz davranışları üzerine yapılan çalışmalar Öz-Uyumlu Alan Teorisi ile başlamış, sonrasında Dinamik Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DYFT), Disipatif Parçacık Dinamiği (DPD) gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. DPD metodu sonrasında da çoklu gövde DPD, enerji koruyucu DPD, akışkan parçacık modeli gibi metotlar da geliştirilmiştir.

Bu tez çalışmasında, ABA tipi, doğrusal, simetrik, PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerlerinin mezo-ölçekte Disipatif Parçacık Dinamiği (DPD) simülasyonları yolu ile blok tiplerinin ve kopolimer bileşiminin değişmesinin kopolimerlerin morfolojileri üzerine etkileri çalışılmış ve bu kopolimer sistemlerinin Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları ile de polimer zincirlerinin davranışları incelenmiştir. Ayrıca, PLLA-PCL ve PLLA-PS diblok kopolimerlerinin de DPD simülasyonları yapılmıştır.

Tüm çalışılan sistemlerde mikrofaz ayrılması görülmüş; polimer bloklarının tiplerinin ve kopolimer bileşiminin morfolojilerdeki etkileri gözlenmiştir. Çalışılan

sistemler için, A polimerinin faz değişimini gösteren, χ değeri ile B bloğunun molekül ağırlık kesri (f_B) arasında bir faz diyagramı oluşturulmuştur. A ve B blokları arasındaki uyumsuzluk arttıkça A fazlarının lamelden küresel morfolojiye geçişi daha yüksek f_B değerlerinde gözlenmiştir. Ayrıca, PCL-PDMS-PCL triblok kopolimerinde, PCL ve PDMS molekül ağırlıklarına göre PCL faz geçişini gösteren bir faz diyagramı da oluşturulmuştur. Morfolojideki değişimin, sadece blok molekül ağırlıkları kesrine değil, toplam molekül ağırlığına (χN) da bağlı olduğu faz diyagramlarında gösterilmiştir. En dikkat çekici sonuç ise A ve B polimerlerinin düşük molekül ağırlığında olduğu durumlarda, blok uzunluklarındaki ufak değişikliklerin morfolojik özellikleri etkilediğinin gözlenmesi olmuştur. Tüm triblok kopolimer sistemleri için faz sınırlarını gösteren A polimerine ait eş yoğunluk yüzey görüntüleri de çalışmada sunulmuştur. Blokların molekül ağırlığına bağlı olarak değişen faz davranışları ve morfolojik yapıları üç boyutlu olarak, renkli DPD görselleriyle verilmiş ve bu sonuçlar, deneysel çalışmalardaki AFM resimleriyle de desteklenmiştir. PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerler için sunulan radyal dağılım fonksiyonları (RDF) grafiği de kopolimerlerin faz ayrılma davranışları ve χ değerlerini destekler niteliktedir.

PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerlerinin MD simülasyonları da, 3 farklı başlangıçta periyodik süper hücrede 6'şar kopolimer zinciri alınarak yapılmıştır. Ayrıca, PCL-PDMS-PCL triblok kopolimerinin (3x2) süper hücre sisteminde ise 300K ile 450K sıcaklık aralığında kopolimer zincirlerinin davranışları da incelenmiştir. Tüm sistemler için, jirasyon yarıçapı (R_g) analizleri de yapılmış ve sıcaklığın değiştirilerek incelendiği sistemde R_g değerlerinde 400K'den başlayarak azalma görülmüştür.

Diblok kopolimerlerinin DPD sonuçlarında ise PLLA-PCL kopolimeri için χ değeri düşük olduğundan karışmanın fazla olduğu morfoloji gözlenirken PLLA-PS kopolimerinde net mikrofaz ayrılmaları görülmüştür.

EXAMINING THE EFFECT OF BLOCK TYPE AND MOLECULAR WEIGHT ON STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES IN ABA TRIBLOCK COPOLYMERS WITH COARSE GRAINED METHODS AND MD SIMULATIONS

SUMMARY

Block copolymers, having various architectures such as linear diblocks, triblocks, pentablocks, multiblocks and star diblocks, are composed of different homopolymers covalently bonded to each other. Block copolymers have attracted increasing interest in nanotechnology thanks to their self-assembling property in order to form a nano-scale structure depending on molecular weight, segment size and interaction strength between the blocks which is represented with Flory-Huggins interaction parameter (χ). In block copolymers, a change in molecular structure leads to change in microphase separation and accordingly in physical properties, therefore to control the size and shape of the blocks provides significant advantages on configuring the physical properties. Block copolymers have a wide research area of chemistry, physics, engineering, materials science, biology and medical, as well as molecular architecture and advanced theoretical and computational methods. After the discovery of synthetic polymers in 1950's, ABA triblocks were improved and this structure has become greater part of the industrial materials. Starting from 1990's, the improvements in synthetic materials especially controllable polymerization techniques such as living radical methods have led to new developments in macromolecular engineering.

Even through AB-type block copolymers have various architectures, they possess common morphologies such as lamellar, cylindrical, spherical and gyroidal structures.

The studies about the phase behavior of block copolymers started with Self Consistent Field Theory (SCFT) and after that several methods have been developed such as Dynamic Density Functional Theory (DDFT), Dissipative Particle Dynamics (DPD). And after DPD method, multi-body DPD, energy conserving DPD, fluid particle model (FPM) methods were also developed.

In this thesis, the effect of the change of block types and copolymer composition on the morphology was studied using Dissipative Particle Dynamics (DPD) simulations at mesoscale for linear, symmetric PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA and PCL-PEO-PCL triblock copolymers. The molecular weights vary between 1000-35000 g/mol for the polymers and 3000-96000 g/mol for the copolymers. The DPD simulations were carried out in a $25r_c x 25r_c x 25r_c$ cubic box. A DPD length unit is equal to cut-off radius (r_c) which has pyhsical value of 0.8 nm. Simulations continued 3×10^5 time steps with the step size of 0.05 DPD reduced time unit. The units are reduced DPD units and they are defined for length, mass, time and energy as $r_c = 1$, $m = 1$, $t = r_c\sqrt{(m/k_BT)} = 1$ and $k_BT = 1$, respectively. The respulsion

parameter for the self interactions, $a_{ii}=25k_BT$ for all systems. The mesoscale density, ρ, was taken as 3 in accordance with the literature and determined in such a way that the noise is set to maximum for polymers.

The triblock copolymers studied in this thesis include biocompatible and biodegradable polymers. Among them, only PDMS is not a biodegradable polymer. Biodegradable polymers can be degraded into its their compounds of low molecular weight in the body and under physiological conditions and provide significant advantages in comparison to non-biodegradable polymers. Thanks to these advantages they are widely used in biomedical fields. They do not need to be removed from the body after their tasks are completed. They do not cause long term toxicity since their degraded parts are metabolized and removed. Sustainable release of drugs can be provided through their degradable mechanisms. Thereby, biodegredable polymers are widely used in many fields such as drug delivery systems, tissue engineering and other applications. Among these polymers, PLLA has good mechanical properties such as high tensile strength, high modulus, also it is a semi-crystalline, biocompatible, hydrophobic, rigid, and brittle polymer with low cost and low toxicity. PDMS is an amorphous, birocompatible, hydrophobic, flexible polymer with high gas permeability and low toxicity. PCL is a semi-crystalline, biocompatible, hydrophobic and biodegradable polymer, and PEO is semi-crystalline, biocompatible, hydrophilic polymer with no toxicity and it is soluble in water.

Moreover, after DPD simulations, the behavior of polymer chains were studied through Molecular Dynamics (MD) of these copolymer systems. In addition, the morphological properties of PLLA-PCL and PLLA-PS diblock copolymers were examined through DPD simulations.

Microphase separation was observed for all studied systems and the effect of the polymer block types and copolymer composition were examined. Two phase diagrams were presented which indicate respectively the following: i) the phase changes of the A polymer in the studied three triblock copolymers based on χ values and molecular weight fraction of B block (f_B), ii) the phase change of PCL polymer in the PCL-PDMS-PCL triblock copolymer based on the change in molecular weigths of PCL and PDMS polymers (MW_{PCL} and MW_{PDMS}). In the phase diagrams, it was shown that the change in the morphology does not only depend on the block molecular weight ratio but also the total molecular weight (χN). The most remarkable result was that in the systems where A and B polymers have low molecular weights, the small changes in the block lengths have an impact on the morphological properties. Iso-density surface images were presented in the study for all triblock copolymer systems. Iso-density surface of a component A is the dividing surface between the two separated phases where the density of the component A is halfway between the maximum value in one phase (rich in A) and the minimum value in the other (poor in A).

The phase behavior and morphological structures which changed depending on the molecular weights were submitted with coloured DPD images and these results were supported with the AFM images of the experimental studies.

For all the studied triblock copolymer systems, radial distribution function graph was prepared which supports the phase separation behavior of the copolymers and the χ values. RDF is a pair correlation function, which describes how the atoms in a system are radially packed around each other. RDF provides an effective way of

describing the average structure of disordered molecular systems such as polymeric materials.

In MD simulations, PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA and PCL-PEO-PCL copolymers were studied with three different periodical cell systems for each of them. For the (3x2) super cell system including PCL-PDMS-PCL triblock copolymers, MD simulations in the range of 300K to 450K were also carried out and the behavior of the copolymer with the increase in temperature was examined. For all the sytems, radius of gyration (R_g) analyses were carried out and in the system where the temperature is increasing, R_g values had a decreasing trend after 400K temperature. Radius of gyration is the root-mean-square distance of the segments of the molecule from its center of mass for a polymer chain.

In the results of diblock copolymer DPD simulations, mixing of PLLA-PCL copolymer is higher since it has low χ value, while clear microphase separations were seen in PLLA-PS copolymer.

1. GİRİŞ

Blok kopolimerler, birbirine kovalent bağlı, farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içeren kopolimer yapılardır. İçerdikleri blokların sayısına ve yerleşme düzenine bağlı olarak sınıflandırılırlar. İki farklı A ve B polimeri içeren blok kopolimerler, doğrusal diblok (AB), triblok (ABA), pentablok (ABABA), multiblok, bölümlenmiş kopolimerler $(AB)_n$ ve yıldız dibloklar $(AB)_nX$ gibi çeşitli mimari yapılara sahiptirler[1].

Blok kopolimerler, moleküler ağırlığa, segment büyüklüğüne ve Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) ile ifade edilen bloklar arasındaki etkileşim gücüne bağlı olarak, nano-ölçekte bir yapı oluşturmak için kendiliğinden bir araya gelebilen *(self-assembling)* yapılardır[2-6].

Blok kopolimerde toplam polimerizasyon derecesi N ile ifade edilir ve moleküler ağırlık ile orantılıdır. Birbirinden farklı herhangi iki monomer arasındaki termodinamik etkileşim, χ ile ifade edilir ve sıcaklıkla ters orantılıdır. Teorik χ tam anlamıyla enerjik bir miktardır ve birbirinden farklı iki monomerin yer değiştirmesi için gerekli değişim enerjisinin, termal enerji kT'ye bölümü ile ifade edilir. Deneysel χ parametresinin ise bazı deneysel gözlemlerin teorik bir ilişkiye dayandırılması ile elde edilen bir parametre olduğu ifade edilmektedir[1].

Blok kopolimerler, kendiliğinden bir araya gelebilme özellikleri sayesinde nanoteknoloji alanında fazlaca ilgi çekmiştir. Blok kopolimerler gibi yumuşak malzemelerin geniş bir aralıkta nano-ölçek periyodik malzeme oluşturabilme yeteneği; veri saklama, elektronikler, moleküler ayrılma ve DNA görüntüleme gibi alanlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Tipik bir periyodiklik 10-200 nm aralığındadır. Morfoloji, χ ve bileşen bloklardan birinin hacim kesri ile parametrize edilen kopolimer kompozisyonuna bağlıdır[6,7].

Blok kopolimerlerin,

a. uzunluk skalasının tam kontrolü
b. morfoloji kontrolü

c. çevre alandaki fonksiyonellik özelliklerin kontrolü
d. denge yapıların kantitatif tahmini
e. polimerik malzemelerin geleneksel avantajlarını sürdürmesi

gibi özellikleri nedeniyle, üstün, kendi kendilerine kurulabilen malzemeler olduğu düşünülmektedir[1].

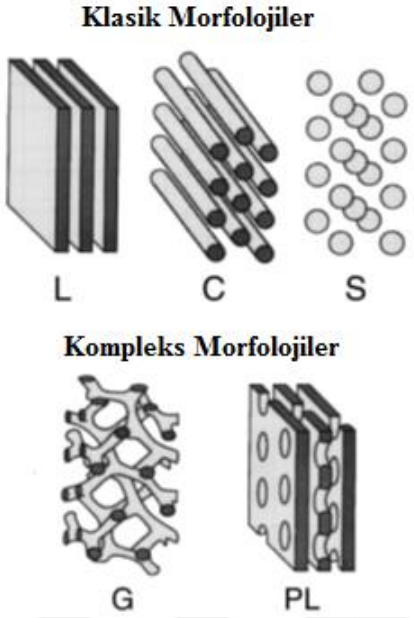
Blok kopolimerlerde sabit zincir uzunluğunda ve bileşiminde moleküler yapıdaki bir değişiklik mikrofaz ayrılmasında ve böylece fiziksel özelliklerde değişikliğe neden olmaktadır. Blokların büyüklük ve şeklini kontrol edebilmek fiziksel özelliklerin ayarlanmasında önemli avantajlar sağlamaktadır[8].

Sentetik blok kopolimer alanı, yaşayan anyonik polimerizasyon metotlarının 1950'lerdeki keşfedilmesine dayanmaktadır. Szwarc öncü çalışmasıyla, ABA tribloklarını genişletmeyi başarmıştır ve bu yapı endüstriyel malzemelerin çoğunluğunu oluşturmaktadır. 1990'lardan itibaren sentetik gelişmeler, özellikle yaşayan radikal metotlar gibi kontrol edilen polimerizasyon teknikleri, makromoleküler mühendislikte yeni gelişmelere yol açmıştır. Sonuç olarak, blok kopolimerler makromoleküler kimya ve fizikte, mühendislik, malzeme bilimi, biyoloji ve tıp alanlarında, moleküler mimariden ileri teorik ve hesaplamalı yöntemlere kadar geniş bir araştırma alanında kullanılmaktadırlar[1].

AB-tipi blok kopolimerler; tribloklar, doğrusal multibloklar, tarak, diblok kollu yıldızlar ve hetero-kollu yıldızlar, H-şekilli kopolimerler ve çeşitli farklı mimariler oluşturmak için sentezlenirler[3]. Sonuçta, AB-tipi kopolimerlerin bu çeşitliliğine rağmen şekil 1.1'deki lamel (L), silindirik (C), küresel (S) ve dönel (giroid) (G) yapıları gibi aynı yaygın düzenli morfolojileri göstermektedirler[9].

Blok kopolimer faz davranışı üzerinde çalışmak için ilk teorik yaklaşım Öz-Uyumlu Alan Teorisi (*Self-Consistent Field Theory - SCFT*) olmuştur[10-13]. Öz-Uyumlu alan teorisinde, polimer zincirleri arasındaki etkileşimler, matematiksel olarak bir alanla gösterilen, polimerlerin bağımsız olarak hareket ettiği homojen olmayan bir ortamla uzaysal olarak yakınlaştırılır. Bu teori, olası yapıların serbest enerjilerini tahmin etmeyi sağlar ve böylece belirli bir moleküler parametre seti için tercih edilen morfolojiyi gösteren faz diyagramını oluşturur. Matsen ve Thompson, öz uyumlu alan teorisi kullanarak ABA triblok ve AB diblok kopolimerlerinin denge davranışını incelemiştir, çok benzer faz davranışı göstermelerine rağmen, ABA tribloklarının ayrı

A-zengini alanlar arasında köprü kurabildiği için, dibloklar ve triblokların birbirinden farklı mekanik özellikler gösterdiğini tespit etmişlerdir[9].



Şekil 1.1 : AB tipi diblok kopolimer sistemlerinde gözlenen morfolojilerin şematik gösterimi[9].

AB diblok ve ABA triblok kopolimerleri benzer faz davranışları göstermelerine rağmen, bu kopolimerler arasında, kendi kendine bir araya gelen nanoyapılarında bazı önemli farklılıklar bulunmaktadır. Doğrusal blok kopolimerlerin kendi kendine bir araya gelme davranışları blok sayısı, blok tipi ve blok sıralamasından etkilenmektedir. Örneğin, ABA triblokun moleküler yapısı, diblok sistemlerinde elde edilemeyen moleküler konformasyonlar verir. Bu moleküler konformasyonlar, mekanik özelliklerde de farklılıklara neden olurlar. ABA triblok kopolimer eriyiklerinde her bir molekülün moleküler konformasyonu ya bir köprü (her bir A-uç bloğu farklı bir A faz bölgesinde yer alır), ya bir ilmek (her iki A-uç bloku aynı faz bölgesinde yer alır), ya asılı yapı (*dangle*) (bir uç blok mikrofaz bölgesinde diğeri matriste yer alır) ya da karışık (her iki uç blok ayrılmamış ve matriste kalır) olabilmektedir. Bu farklılıklar, triblok kopolimerin bazı blokları çubuk haline geldiğinde daha da belirginleşmektedir. Ayrıca, orta bloğun rijidliği arttıkça, köprü fraksiyon konformasyonu artmaktadır.

Matsen, kısa bir süre sonra öz uyumlu alan teorisi ile asimetrik triblok kopolimerleri üzerinde çalışmış ve uç bloklardaki asimetrinin küçük olduğu durumda A bloklarının

elastik enerjisinde düşme ve asimetrinin büyük olduğu durumlarda ise kısa A bloklarının bir fraksiyonunun B alanının içine çekildiğini bulmuştur[15].

Öz uyumlu alan teorisinden esinlenerek, Dinamik Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DYFT)[16], Disipatif Parçacık Dinamiği (DPD)[17,18] gibi çeşitli metotlar geliştirilmiştir. Bu metotlar basit ve kompleks polimerlerin yapısal ve dinamik özelliklerini kalitatif ve yarı-kantitatif düzeyde tanımlamada başarılı olmuşlardır[13]. Polimerik sistemler için, hariç tutulmuş hacim etkilerinin[19,20] bu metotlarda ihmal edilmesinin deneylere kantitatif kıyaslamayı zorlaştırdığını ifade eden Chremos, Nikoubashman ve ekibi ise, blok kopolimerlerde mezoölçek davranışı bir kafes boncuk-yay modeli ile kopyalamayı amaçlayan yeni bir kaba taneleme modeli geliştirmiş, tek serbest parametre olarak çapraz etkileşim gücü alınarak, her tip monomer tipi için, aynı büyüklükte Lennard-Jones boncuklarına bir grup monomeri eşleştirmişlerdir[14].

Español ve Warren, DPD yönteminin yıllar boyunca gelişimine bir perspektif tutup, orjinal DPD metodundaki majör kavramsal gelişmeleri özetlemişlerdir[21]. Geliştirilen metotlar arasında, çoklu gövde DPD (*multi-body* DPD, MDPD)[22,23] enerji-koruyucu DPD (EDPD)[24,25], ve akışkan parçacık modeli (*fluid particle model* - FPM)[26,27] gibi metotlar bulunmaktadır.

Blok kopolimerler ilaç iletimi, mikroreaktörler gibi çeşitli alanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Blok kopolimerler çözelti ortamında küreler, silindirler, kabarcıklar, halkalar ve çok bölümlü miseller gibi çeşitli nano-ölçek misellere kendiliğinden organize olabilmektedirler. Literatürde Monte Carlo (MC) yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada, ABA triblok kopolimerlerinin self-organize olabilmeleri, çözelti ortamında araştırılmış, blok zincir uzunluğu, B blokları için çözelti kalitesi, A ve B blokları arasındaki uyumun misel morfolojilerine etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Çözelti kalitesi arttırıldığında B blokları çeşitli fazlara dönüşmüştür. B blok uzatıldıkça A ve B blokları eşit solvent kalitesinde iken B bloklar daha fazla solvente maruz kalırken, A ve B bloklarının solvent kaliteleri farklı olduğu durumda toplulukların iç yapısı küreden silindire ve sonra konsantre lamele doğru dönüşüm göstermiştir. A ve B arasındaki uyum arttıkça kendiliğinden organize yapının morfolojisi de değişmiştir çünkü A ve B bloklarının birbirinden daha fazla kaçma eğilimi gösterdikleri bulunmuştur[28].

Moleküler dinamik (MD) metodu kullanılarak, ABA triblok kopolimerlerinde statik ve dinamik mekanik özellikler araştırılmış, A bloklarının hacim fraksiyonu arttırıldığında sırasıyla küresel, silindirik ve lamel fazlar oluşmuş, kendi kendine toplanma sırasında düzenli yapıların oluşumu ile çekme dayanımı davranışında aşamalı olarak gelişme görülmüştür[29].

MD simülasyonları kullanılarak polilaktit karışımlarının, polistiren (PS) ve poli(vinil fenol) (PVPh) ile karışabilirlik durumu araştırılan çalışmada, hem poli(laktik asit) PLA/PS hem PLA/PVPh sistemleri için faz davranışı araştırılmış, polilaktit/PS karışımlarında karışmazlık bulunmuşken, polilaktit/PVPh karışımlarının sonucu karışabilirlik olmuştur, her ikisinin de deneyselle uyumlu olduğu ifade edilmiştir[30].

Kısmen ayrılmış olan triblok kopolimerlerin, kendi kendine organize olabilme ve ağ kurabilme özelliklerinin DPD simülasyonları yapılarak araştırıldığı bir çalışmada, triblok kopolimerlerde orta bloğun köprü kurma, ilmek kurma, asılı kalma ve ayrılmama fraksiyonları incelenmiş ve bu orta blok konformasyonlarının, zincir uzunluğuna, moleküler kompozisyona, boncuk itmesine duyarlı olduğu gösterilmiştir[31].

ABA triblok kopolimerlerinin sulu ortamda bir araya toplanma karakteristik özelliklerini araştırmak için DPD simülasyonları yapılmıştır[32].

Yüksek χ/düşük N'e sahip poli(laktit-b-1,4-bütadien-b-laktit) (LBL) triblok kopolimerlerinde, B segmentinin molekül ağırlığı geniş bir skalada alınmış, f_B ve sıcaklık değişiminin etkilerinin SAXS (S*mall-Angle X-ray Scattering*) ve TEM (*Transmission Electron Microscopy*) ile analizleri yapılmış ve sonucunda lamel, silindirik ve çift geçişli (*bicontinuous*) faz ayrılmaları gözlenmiştir[33].

Polietilen oksit – Polipropilen oksit – Polietilen oksit (PEO-PPO-PEO) triblok kopolimerinn çoklu faz geçişi çalışılmış, kopolimer konsantrasyonu ve sıcaklığın değiştirilmesi ile oluşan fazlar incelenmiş ve unimer, misel, katı jel ve sıvı jel bölgelerine göre sınıflandırma yapılarak bir faz diyagramı belirlenmiştir[34].

Başka bir ABA tipi triblok kopolimer çalışmasında, florlanmış A blok ve likit-kristalin B blok olan bir yapıda, A bloğunun hacim fraksiyonu ve sıcaklık değişiminin morfoloji değişimleri incelenmiştir[35].

PEO/poli(vinil klorür) (PVC) karışımlarının karışabilirliği, MD ve DPD simülasyonları ile araştırılmıştır. Saf PEO'nun camsı geçiş sıcaklığı en düşük iken

saf PVC'nin camsı geçiş sıcaklığı en yüksek olduğu ve üç farklı moleküler ağırlıkta PEO/PVC karışımlarında ise PVC oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının da arttığı gözlenmiştir. Florry-Huggins parametresi, χ, 50/50 karışımı için tüm sıcaklık aralığında pozitif ve sıcaklık azalışıyla artmış iken, 30/70 ve 70/30 karışımları için χ negatif ve sıcaklıkla az değişim göstermiştir. Moleküller arası karbon atomlarının radyal dağılım fonksiyonları ve DPD simülasyonları ile elde edilen morfolojiler 50/50 karışımının 30/70 ve 70/30 karışımlarına göre daha az karıştığını göstermiş, PVC artışıyla PEO'nun dinamikleri azalmış ve bunun da, deneydeki saf PEO'ya kıyasla PEO/PVC karışımlarında kristallenme oranının azalması ile uyum gösterdiği bulunmuştur[36].

Bu tez çalışmasında, tamamı biyouyumlu ve PDMS hariç tamamı biyobozunabilir polimerlerden oluşan doğrusal, simetrik ABA tipi triblok kopolimerler ile çalışılmıştır. Biyobozunabilir polimerler, vücutta veya fizyolojik koşullar altında düşük moleküler ağırlıkta bileşiklere ayrıştırılabilen polimerlerdir ve bozunmayan polimerlere kıyasla önemli avantajlar sağlamaktadırlar. Bu avantajları sebebiyle, biyomedikal alanlarda kullanımları oldukça yaygındır. Avantajları şu şekilde özetlenebilir:

i. Görevleri tamamlandıktan sonra vücuttan uzaklaştırılmaları gerekli değildir.
ii. Bozunan kısımlar metabolize edilir ve atılır ve böylece uzun dönem toksisiteye neden olmazlar.
iii. Bozunan mekanizmalar ile ilaçların sürdürülebilir salınımı sağlanabilir.

Biyobozunabilir polimerler ilaç iletim sistemleri, doku mühendisliği gibi alanlarda ve diğer uygulamalarda olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir[37].

Polilaktik asit (PLA), medikal dikişlerde, ilaç iletim sistemlerinde, farmasötik alanlarda ve diğer biyomedikal uygulamalarda en çok tercih edilen polimerlerden biridir. PLA, poli-D-laktik asit, (PDLA), poli-L-laktik asit, (PLLA), izomerler ve Poli(D,L-laktit asit) içerir. Bu tezde çalışılan, PLLA, oldukça yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve düşük toksisiteye sahip olan bir biyouyumlu ve yarı-kristalin polimerdir ve oldukça yüksek gerilme direnci, yüksek modülüs gibi mükemmel mekanik özellikleri vardır. Diğer taraftan, PLLA'nın kırılganlık, katılık ve hidrofobiklik özellikleri, uygulamalarda onun saf bir polimer olarak kullanımını kısıtlamaktadır, bu nedenle, araştırmaları ve kullanım alanlarını genişletmek için

diğer polimerler ile kopolimerler veya polimer karışımları yapılmaktadır. Ayrıca, PLLA uzun sürede bozunan ve bozunma oranı zor bir polimerdir. Bu bahsedilen modifikasyonlar ile PLLA'nın nispeten kontrol edilebilir bozunma oranları elde edilebilmektedir[38].

PLLA'nın implantasyonu, sınırlı gerilme özellikleri nedeniyle zordur. Kopolimerizasyon, elastik gerilme özelliklerini elde etmek için yararlı bir araçtır[39].

Poli (dimetilsiloksan), PDMS, PLLA'nın özelliklerini geliştirmek için uygun bir polimerdir[40]. Düşük camsı geçiş sıcaklığı, T_g, (−120°C), düşük dielektrik sabiti, yüksek gaz geçirgenliği, 15,5 $(J/cm^3)^{1/2}$ olan düşük çözünürlük parametresine, ayrıca -50°C civarında olan erime noktası ile kristallenme özelliğine sahiptir[41] ve biyouyumlu bir polimerdir. PDMS biyobozunmayan ve hidrofobik bir polimerdir, ayrıca çok düşük yüzey enerjisine ve düşük toksisiteye sahiptir[42].

Poli(epsilon-kaprolakton) (PCL) ise iyi çözünebilirlik ve uyumluluk özellikleriyle ve 59-64°C ile düşük erime sıcaklığı sayesinde biyomedikal alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. PCL, yarı-kristalin ve hidrofobik bir polimerdir[43,44] ve uzun dönemde hidrolitik biyobozunabilirlik özelliğine sahiptir[45]. PCL, doku mühendisliği alanında, mükemmel reolojik ve viskoelastik özellikleri sayesinde çok sayıda yapı iskelesinde[45-49] ve cildin, sinirin, kıkırdağın, kemiğin ve diğer dokuların yenilenmesi için de kullanılabilmektedir[37]. PCL, ayrıca, biyouyumluluğu ve birçok ilaca yüksek geçirgenliği nedeniyle ilaç iletiminde kullanılır. PCL uzun sürede biyobozunabilirliğe sahiptir, bu nedenle diğer polimerleri kullanarak uyumlu karışımlar oluşturmak, bozunma kinetiklerini kontrol etmeye yarayan bir yol olmuştur[43,50]. PCL'nin düşük biyobozunurluk oranının nedeni, olefin karakterde ve yarı-kristalin olmasıdır. PCL, cam geçiş sıcaklığının (T_g) oda sıcaklığının altında olması (yaklaşık -40°C) ve düşük gerilme gücü[51] özellikleriyle esnek bir malzemedir, bu nedenle oda sıcaklığında katı bir plastik davranışı gösterir. Her iki polimerin de sunduğu gelişmiş sinerjik özelliklerin avantajlarından yararlanmak için, PLLA ve PCL kullanılarak kompozitler, karışımlar ve kopolimerler geliştirildiği çalışmalar mevcuttur. Homopolimerlerin karışmazlık özellikleri nedeniyle, kopolimerizasyon karışıma göre daha iyi bir yoldur. Ayrıca, PLLA-PCL kopolimerleri şekil hafıza özellikleri sunarlar[52].

Bu tezde çalışılan diğer bir polimer, polietilen oksit (PEO**)** ise antijenlik ve immunojenliğin olmaması, toksisitesinin olmaması, hidrofiliklik ve suda çözünürlük gibi iyi biyolojik ve fizikokimyasal özelliklere sahiptir[44].

Literatürdeki deneysel bir çalışmada, ABA triblok fırça polimerlerin graft-polistirenle (PS) (A blok) ve PEO (B blok) sentezi, self-organize olabilmesi, iletkenliği ve reolojik özellikleri incelenmiştir. İki farklı moleküler ağırlıkta triblok polimer ve karşılaştırmak için graft-PEO fırça homopolimerleri sentezlenerek, lityum bis(triflorometan)-sülfominid yüklemesi yapılarak polimer-iyon etkileşimleri araştırılmış, PEO camsı geçiş sıcaklığında (T_g) artış gözlenmiş ve bazı EO:Li oranlarında PEO kristallenmesinin engellendiği, lityum iyonunun difüzyonunun da, genellikle amorf PEO bölgelerinde (kristal olmayan bölgeler) olduğu gözlenmiştir. Bu durumun, polimer elektrolit membranları uygulamalarında kristalleşmeyi önlemek açısından istenilen bir durum olduğu belirtilmiştir. Graft ve blok yapıları bir araya getirmenin, kristalleşmeyi önleme ve iletkenliği ve mekanik özellikleri ikiye katlamak gibi avantajları bir arada sağladığı bildirilmiştir[53].

Yarı kristalin poli(etilen oksit- propilen oksit- etilen oksit) (PEO-PPO-PEO), triblok kopolimeri sınıfından olan polaksomerlerin ve poli(etilen glikol) (PEG) ve poli(propilen glikol) (PPG) polimerlerinin ilaç/polimer katı dağılım faz davranışları araştırıldığında, PEG veya polaksomerin ilaç taşıyıcı olarak kullanılmasına uygun olduğu bulunmuştur[54].

Polimer kompozisyonu ile PDMS ve PCL bloklarının moleküler ağırlıklarının; kopolimer morfolojisi ve mikrofaz ayrılmasının derecesi, PCL segmentlerinin kristalleşmesi, kopolimerlerin yüzey özellikleri üzerine etkileri araştırılmış, blok uzunluklarından bağımsız olarak, tüm PCL-PDMS-PCL kopolimerleri iyi mikrofaz ayrılma morfolojileri göstermiş, mikrofaz ayrılmasının derecesinin ise sonuçta oluşan morfolojinin ve mikrofazların büyüklüğünün kopolimer kompozisyonuna ve PCL ve PDMS segmentlerinin blok uzunluklarına bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca, tüm kopolimerlerde kristalin PCL mikrofaz gözlenmiş, PCL içeriği ve moleküler ağırlığı artırıldıkça da bunun arttığı; PDMS moleküler ağırlığı arttıkça da kopolimer yüzey hidrofobikliğinin arttığı bulunmuştur. Sonuç olarak, bu kopolimerlerin poliüretanlar ve polyesterler gibi sistemlerin hazırlanması için reaktif oligomer olarak kullanılabileceği bildirilmiştir[55].

PCL-PDMS-PCL kopolimerinin iltihabi tepkilerini azaltıcı ajan olduğu bulunmuş; polimer karışımında kopolimer katkısının, biyomalzemelerin biyouyumluluğunu geliştirmede yararlı bir araç olduğu sonucuna varılmıştır[56].

Katı segment olarak poli(butilen tereftalat) bazlı ve yumuşak segment olarak PCL-PDMS-PCL triblok kopolimeri çeşitli kütle fraksiyonlarda alarak bir dizi yeni termoplastik elastomer sentezlendiği bir çalışmada, triblok kopolimerin eklenmesi ile reaksiyon karışımının karışabilirliğinde artış yaşandığı, triblok kopolimerin katı segmentlerin kristalleşmesini azalttığı, erime sıcaklığını değiştirdiği ve yüzey özelliklerini de modifiye ettiği gözlenmiştir[57].

PLLA'nın PDMS ile modifiye edildiği az sayıda çalışma bulunmaktadır. Çeşitli türlerde yumuşak segment içeren ABA tipi triblok kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonunun yapıldığı bir çalışmada, B blok olarak PDMS alınmış, ortaya çıkan blok kopolimerin kristalleşmesine eşlik eden farklılıklar incelenmiştir[58]. PLLA zincirlerine PDMS'nin katılmasıyla oluşturulan PLLA-PDMS-PLLA triblok kopolimerinde, PDMS/PLLA mol oranı arttıkça, T_g, T_m ve kristalleşmenin azaldığı ve termal dayanıklılığın geliştiği gözlenmiştir[59].

PLLA-PDMS-PLLA triblok kopolimeri ile yapılan kristalleşme ve morfolojinin incelendiği bir çalışmada, çeşitli kompozisyonlarda hazırlanan amorf-yarı kristalin PLLA-PDMS-PLLA triblok kopolimerlerinin morfolojilerinin gelişimi üzerinde izotermal kristalleşmenin etkisi araştırılmış, triblok kopolimerlerin moleküler ağırlıkları arttıkça, erime morfolojilerinin, triblok kopolimerdeki PLLA hacim kesrine bağlı olarak, lamel yapıdan küresele doğru değiştiği gözlenmiştir[60].

PLLA-PDMS-PLLA triblok kopolimeri kullanılarak hazırlanan, $(AB)_n$ tipi multiblok kopolimerinin sentezlendiği çalışmada, infrared ve NMR analizleri yapılmış ve aşırı esnek PDMS segmentinin katılmasının, kopolimerde kopma noktasına kadar uzamayı geliştirdiği, gerilme direncinde ve gerilme modülünde ise bu segmentlerin içsel elastikiyeti nedeniyle azalma olduğu bulunmuştur[61].

PLLA'nın esnekliğini geliştirmek ve kırılganlığını azaltmak için yumuşak segment olarak PDMS'in eklendiği çalışmada multiblok kopolimerler hazırlanmış, dimetil siloksan birimlerinin multiblok segmentler olarak eklenmesinin PLLA'nın esnekliğini arttırdığı teyid edilmiştir[40].

Son yıllarda, çevreye uyumluluğu ve biyomedikal malzeme olarak kullanılabilirliği nedeniyle oldukça ilgi gören PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin ilaç yükleme ve iletim özelliklerini araştırmak ve desteklemek için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Biyobozunabilirliğin ve ilaç iletiminin kristalleşmeye bağlı olduğu bulunmuştur. Hem PEO hem PCL kristalleşebilir polimerlerdir, fakat bu iki bloktan bir kopolimer oluşturulduğunda kristalleşme özelliği sadece blok uzunluk oranına bağlıdır. Blok uzunluk oranı üç veya daha yüksek ise sadece uzun blok kristalleşecektir. PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinde, PEO bloklarının çok düşük miktarda alınması ve triblokun PCL açısından zengin olması, PEO'nun kristalleşmemesi, PCL'nin ise kristalleşme prosesi boyunca PEO bloklarını daha sıkı ve düzenli bir yapıya geçirmesine yol açmıştır[62].

Özellikle hidrofilik bileşen olarak PEO'nun kullanıldığı amfifilik blok kopolimerler biyomedikal uygulamaları nedeniyle yaygın çalışma alanı bulmuşlardır. Örneğin PEO-PCL blok kopolimerleri, PEO ve PCL'nin biyouyumluluğu ve PCL'nin biyobozunurluğu nedeniyle ilaç iletim sistemlerinde kullanılmışlardır. Suda çözünmeyen PCL-PEO-PCL triblok kopolimeri, sulu çözeltide çekirdek olarak hidrofobik PCL ve kabuk olarak hidrofilik PEO bloklarından yapılı olduğu çekirdek-kabuk benzeri polimerik miseller oluşturabildiği gözlenmiştir. Bu kopolimer misellerinin bozunmasının enzim lipaz varlığında yığın (*bulk*) PCL veya PCL ince filminden daha hızlı gerçekleştiği bulunmuştur[63-65]. PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin ilaç yükleme ve salınımı davranışları da gözlenmiştir[66,67].

Kopolimerin PEO/PCL oranı; misel büyüklüğü, ilaç yükleme içeriği ve ilaç salınım davranışının kontrolünde temel faktördür ve PCL ağırlık oranı arttıkça misel büyüklüğü ve ilaç yüklemesi artarken ilaç salınımı ise azalmaktadır[68].

PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin morfolojisinde su ve sıcaklığın etkisi araştırıldığında, oda sıcaklığında kopolimere su eklenmesi ile PEO'nun hidrofilikliğinden dolayı blok kopolimerin mikrofaz ayrılmasını etkilenmiş, polimer konsantrasyonunun %100'den %60'a düşürülmesi ile morfolojide silindirden lamele değişim gözlenmiştir. Su eklenmesi ile PEO kristalleşmesi azalmış fakat PCL kristalleşmesi sabit kalmıştır. PEO ve PCL bloklarının erime noktalarının üzerinde ısıtılıp çevre atmosferde oda sıcaklığına kadar soğutulduğunda morfoloji silindirden lamele dönmüştür[69].

Farklı PEO ve PCL zincir uzunluklarında bir dizi sentezlenen PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin L-lizindiizosiyanat (LDI) ile reaksiyonu sonucunda sentezlenen poliüretanlarda; farklı PCL ve PEO zincir uzunlukları olan triblokların kullanımı ile farklı hidrofilik özellikler elde edilmiş ve bu da şişme, degradasyon oranı, termal ve mekanik davranışı gibi çok geniş bir aralıkta özellikleri içeren PEO, PCL ve LDI bazlı yeni biyo-yeniden absorbe edebilir malzemelerin hazırlanmasına imkân sağlamıştır[44].

PCL-PEO-PCL triblok kopolimerleri kullanılarak sentezlenen nano yapıda ve gözenekli PEO hidrojellerin, biyomedikal ve farmasötik uygulamalarda kullanılabilir malzemeler olduğu bildirilmiştir[70].

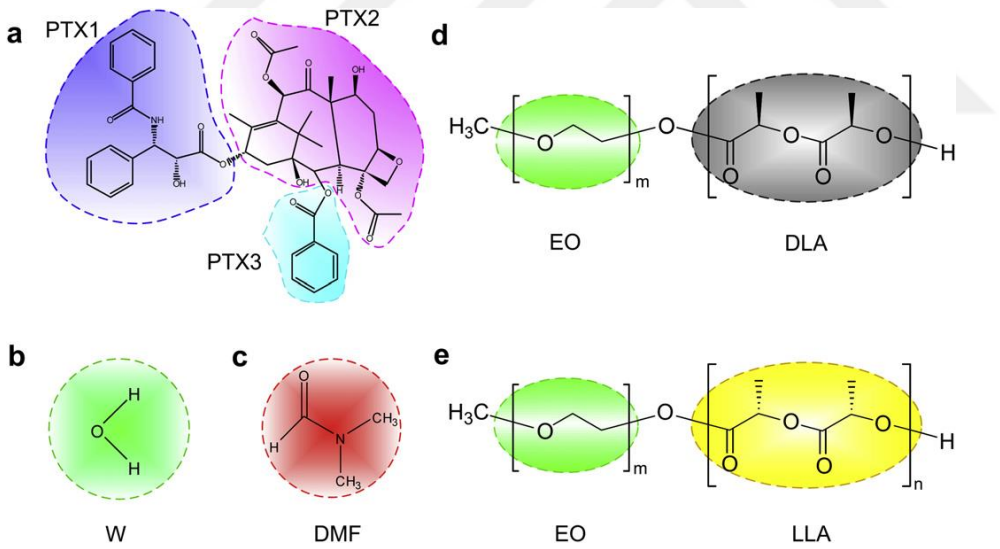
Yukarıda sözü geçen ABA triblok kopolimerleri ile yapılan çalışmaların yanı sıra, farklı yapıdaki triblok kopolimerleri ile yapılan deneysel[71-73] ve teorik çalışmalar[74,75] artarak devam etmekte ve kullanım alanları genişlemektedir.

Diblok kopolimer çalışmalarından birinde ise, diblok kopolimer eriyiklerinin mikroyapılarını çalışmak için DPD simülasyonları yapılmış ve şu şekilde sonuçlar elde edilmiştir: Diblok kopolimerin kararlı yapıda olması blokların uzunluk oranına bağlıdır; sıcaklık aniden düşürüldüğünde, dengeye ulaşılana kadar yarı kararlı faz dizisi oluşabilir; polimer daha asimetrik olduğunda, lamel, perfore lamel, hekzagonal çubuklar ve miseller sırasında denge faz yapıları gözlenmiştir. Bu sonuçların, kalitatif olarak, deneysel sonuçlarla ve mevcut ortalama-alan teorisi (*mean-field theory*) ile uyumlu olduğu fakat faz geçişi noktalarının tam pozisyonlarının sınırsız uzun polimer için teoride çelişkili olduğu ifade edilmiştir. Teori, sınırlı polimer uzunluğu için yaklaşık olarak düzeltildiğinde, faz geçişlerinin bölgeleri için daha yakın bir kantitatif uyum bulunmuştur. Düşük f ve χN'de simülasyonlar misel için sıvı benzeri bir davranış gösterirken, yüksek χN'de yarı-kristalin faz gözlenmiş, bu da, belirli bir χ değerinde katı sıvı faz geçişinin varlığını göstermiştir. Ortalama alan teorisi dönel (giroid) fazının kararlı olduğunu tahmin ettiğinde, simülasyonlar hekzagonal perfore lamel faza doğru değişim göstermiştir[17].

DPD simülasyonu yapılarak, birbirine karışmayan polietilen (PE)/PLLA polimer karışımı ve PE-PLLA diblok polimer sisteminde, zincir uzunluğunun ve hacim fraksiyonunun yapısal özellikler üzerine etkisi araştırılmış, jirasyon yarıçapı kullanılarak yapısal özellik gözlemlenmiş, PE ve PLLA'nın karışmazlık özelliğinin

faz ayrılmasını başlatmasıyla farklı hacim kesirlerinde silindir, perfore lamel ve lamel yapıları gibi farklı mimariler gözlenmiş ve zincir uzunluğu arttıkça zincirin; lamel, perfore (delikli) lamel ve silindirik konfigürasyonlarda daha iyi gerilme davranışı gösterdiği bulunmuştur[38].

Kendiliğinden biraraya gelebilen paklitaksel yapılar kullanılarak, blok kopolimer düzenekleri ve sürdürülebilir ilaç salınımı için oluşturulan şablonlarda, farklı kirallik ve farklı moleküler ağırlıklarında PLA segmentleri kullanıldığında paklitaksel yüklü poli(etilen oksit)-poli(laktit) (PEO-PLA) sistemlerinin fiber yapılara farklı özelliklerde birleştiği gözlenmiştir. PLA'nın kiralliği ve uzunluğu paklitaksel moleküllerinin mikrofiberlerde dağılımını etkilemiştir. Steryokompleks formülasyonda paklitaksel molekülleri fiberin iç PLA steryokompleksinde konsantre olmuş ve paklitakselin daha yavaş salınımı ile sonuçlandığı bildirilmiştir. Pür paklitaksel ve paklitaksel yüklü PEO-PLA sistemlerinin mikroyapılarının DPD simülasyonlarındaki DPD-boncuk gösterimi Şekil 1.2'dedir[76].



Şekil 1.2 : Kaba taneleme modelleri (a) paklitaksel (PTX1, PTX2, PTX3), (b) su (W), (c) N,N-dimetilformamid (DMF), (d) PEO-PDLA, (e) PEO-PLLA[76].

2. YÖNTEM

2.1 Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT)

Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi 1964'te Hohenberg ve Kohn[77] tarafından, başlangıç noktası olarak, elektronik dalga fonksiyonu yerine elektronik yoğunluk fonksiyonu alınarak geliştirilmiştir. Bu teorinin arkasındaki temel fikir, elektronik yoğunluğun bir sistem hakkında tüm bilgiyi verip vermediğidir ve bu, fonksiyonel denilen yoğunluk fonksiyonu fonksiyonlarına bağlıdır. Elektron yoğunluğu atomların x,y,z pozisyonlarının bir fonksiyonudur ve molekülün enerjisi E=F[ρ(x,y,z)] olarak ifade edilir ve YFT'nin amacı fonksiyonel E'yi bulmaktır. Elektronik özellikleri hesaplamak için PW91, B3LYP, B3PWS gibi bir dizi fonksiyoneller geliştirilmiştir. Diğer taraftan YFT, atomu tek tip bir elektron gaz olarak sunar fakat atomik gaz tek tip değildir ve tüm Kohn-Sahm orbitalleri aynı dış potansiyele tabi tutulur. Reaksiyon bariyerlerinde, van der Waals etkileşimlerinde, hidrojen bağlamada, uyarılmış seviyelerde problemlidir. Ama hesaplama süresi açısından *ab initio* metotlarından daha etkilidir ve bu sayede moleküler mekanik ve moleküler dinamik simülasyonu hesaplamalarında daha kullanışlıdır.

2.1.1 Hohenberg-Kohn teoremi

Molekülün temel hal enerjisi E, elektron yoğunluğu ρ(x,y,z)'nin bir fonksiyonelidir ve YFT'de moleküler dalga fonksiyonu hesaplanmaya çalışılmaz, elektron yoğunluğu ρ(x,y,z) ile çalışılır. Fakat, Hohenberg-Kohn teoremi ρ'dan temel hal enerjisinin nasıl hesaplandığını söylemez bunun için 1965 yılında Kohn-Sahm metodu geliştirilmiştir.

2.1.2 Kohn-Sham metodu

Kohn-Sham (KS) metodu, molekül ile aynı sayıda elektron içeren (N) ve molekülü taklit eden bir referans sistemi kullanır;

$$N = \int \rho(r).dr \tag{2.1}$$

Fakat molekülden şu yönleriyle farklılık gösterir:

1) Referans sistemindeki elektronlar birbirleri üzerine güç uygulamazlar.

2) Referans sistemindeki her bir elektron (i=1,2,3, … N) bir υ_s (x_i,y_i,z_i) potansiyel enerjiye maruz kalır, υ_s her bir elektron için aynı fonksiyondur ve pozitif yüklenen çekirdekler nedeniyle bir dış alan potansiyeli içerir. Bu dış alan potansiyeli, elektron-çekirdek çekimleri ile bir ek değişim-korelasyon (*exchange-correlation,xc*) potansiyelinin toplamıdır:

$$V_{ext} = V_{ni} + V_{xc} \tag{2.2}$$

Referans sistemin potansiyel enerjisi:

$$\upsilon_s(x_i,y_i,z_i) = V_{ext} + g_{ij} = V_{ni} + V_{xc} + g_{ij} \tag{2.3}$$

ve bunun hamiltonyeni, her bir elektron Kohn-Sham hamiltonyenlerinin toplamıdır.

$$\hat{h}_i^{KS} = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \nu_s\left(\mathbf{x_i}, \mathbf{y_i}, \mathbf{z_i}\right) \tag{2.4}$$

$$H = \sum_{i=1}^{N} | h_i^{KS}| \tag{2.5}$$

Bir elektron hamiltonyenini sağlayan orbitaller KS uzaysal orbitalleridir:

$$\hat{h}_i^{KS}.\Phi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} + \Phi_i^{KS} \tag{2.6}$$

Her bir KS orbitali karşılıklı spinlerde elektronlar içerir. Ayrıca, olasılık yoğunluğu, her bir orbitalin olasılık yoğunluklarının toplamıdır:

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} | \Phi_i^{KS}|^2 \tag{2.7}$$

KS elektronik enerjisi :

$$E_e = \langle T_e \rangle_s + \langle V_{ne} \rangle + V_{nn} + J + E_{xc}[\rho] \tag{2.8}$$

İlk üç terim sırasıyla; elektronların kinetik enerjilerinin ortalaması, çekirdek-elektron çekimleri ve çekirdek-çekirdek itmeleridir. J ise elektriksel itmenin klasik enerjisidir ve ρ(x,y,z)'den hesaplanabilir. $E_{xc}[\rho]$, değişim-korelasyon enerjisi fonksiyonelidir.

$$E_{xc}[\rho] = \langle T_e \rangle - \langle T_e \rangle_s + \langle V_{ee} \rangle - J \qquad (2.9)$$

Burada $\langle T_e \rangle$ moleküldeki, $\langle T_e \rangle_s$ referans sistemdeki ortalama elektronik kinetik enerjidir. Referans sistem, molekülü taklid ettiği için $\langle T_e \rangle - \langle T_e \rangle_s$ ve $\langle V_{ee} \rangle - J$ farklarının küçük olması beklenir, böylece $E_{xc}[\rho]$ oldukça küçüktür.

$E_{dk}[\rho]$ foksiyoneline belirli bir form önermek için, lokal yoğunluk yaklaşımı (*Local Density Approximation, LDA)*; genelleştirilmiş gradiyent yaklaşımı (*Generalized gradient Approximation, GGA*) ve hibrid fonksiyonelleri olmak üzere üç temel yaklaşım bulunmaktadır. LDA sadece ρ(x,y,z)'yi kullanırken; GGA hem ρ(x,y,z)'yi hem de onun gradiyentini kullanır. Böylece, GGA genel anlamda daha iyi bir $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli seçimidir. GGA ifadesine, E_x^{HF} HF değişim enerjisi katkısı da eklenirse, hibrid fonksiyonelleri elde edilir ve bu üç yaklaşım içinde en iyi olanıdır.

Genel formu ile, $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli, LDA'daki değişim ve korelasyon fonksiyonelleri toplamıdır:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \qquad (2.10)$$

GGA'da,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho, \nabla\rho] + E_c[\rho, \nabla\rho] \qquad (2.11)$$

Ve son olarak hibridde,

$$E_{xc}[\rho] = a.\, E_{xc}[\rho] + b.E_x^{HF} \qquad (2.12)$$

Bazı yaygın değişim, korelasyon ve hibrid fonksiyonelleri aşağıda verilmiştir:

Değişim fonksiyonelleri: S, B, PW91, MPW, G96, PBE

Korelasyon fonksiyonelleri: LYP, PL, P86, PW91, B95, LSDA, VWN

Hibrid fonksiyonelleri: B3LYP, B3P86, B1B95, MPW1PW91, B971

Sonuç olarak, yoğunluk fonksiyoneli teorisi, varyasyonel, özgün, HF bazlı olmayan, deneysel olmayan bir metottur ve *ab initio* değildir. Yaklaşık bir $E_{xc}[\rho]$ değeri kullandığından, YFT varyasyonel olmasına rağmen temel hal enerjisinden daha düşük bir enerji verir. Genellikle *ab initio'*dan daha az bir bilgisayar zamanı

gerektirir; fakat 6-31G*'dan daha az bir set baz alınmamalıdır. Sonuçların kalitesi $E_{xc}[\rho]$'nin ne kadar iyi olduğuna bağlıdır. Daha iyi fonksiyonellerin geliştirilebilmesi için sistematik bir yol yoktur, keyfidir. Reaksiyon bariyerlerinde biraz sorunludur. Malzemelerin modellenmesinde ve büyük sistemlerde iyi sonuç verir. Zamana bağlı YFT tekniğinde ve UV-VIS spektrası ile ilgilenilen sistemlerde iyi çalışan bir metottur.

Bu tez kapsamında PCL, PDMS, PLLA ve PEO polimerleri çalışılacağından bu polimerleri oluşturan monomerler e-kaprolakton, dimetilsiloksan, laktik asit ve etilenoksit monomerler, uç kısmda kesilen gruplar metil ile doyurularak geometri optimizasyonlarına tabi tutulmuşlardır. Monomerlerin geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) ile B3LYP (*Becke's 3-term correlation functional; Lee, Yang, Parr electron exchange functional*) fonksiyoneli ve 6-311G(2df) baz seti seçilerek gerçekleştirilmiştir. Atomlar üzerindeki elektrostatik potansiyel yükler (ESP) CHELP metodu ile Gaussian 2003 [78] yazılım paketinde hesaplanmıştır.

2.2 Flory-Huggins Etkileşim Parametresinin Hesaplanması

Polimer morfolojisinde önemli etkisi bulunan segmentlerin karışım davranışı, karışım enerjileri (E_{mix}) ve Flory-Huggins (FH) etkileşim parametresi χ hesaplanarak çalışılır. Eğer χ pozitifse o zaman faz ayrılmasının var olacağı anlaşılır[79] Karışım enerjileri (E_{mix}) Flory-Huggins model ve moleküler simülasyon tekniklerinin birleştirildiği bir metotla hesaplanır. Atomistik simülasyonlar öncesinde segmentlerin geometrileri optimize edilir ve atomik yükler hesaplanır. Moleküller düzenli bir latis (kafes) olarak dizilmeyip rassal konumlanır. Koordinasyon sayısı Z_{ij}, dışlanan hacim kısıtlamaları içinde i bileşeninin tek bir molekülü etrafında sarılı olabilen bileşen j'nin molekül sayısı olarak tanımlanır. Bileşen i'nin tek bir molekülü ile bileşen j'nin Z_{ij} molekülü birlikte küme (*cluster*) olarak adlandırılır. Segmentleri birbirine bağlı tekrar eden birimler olarak dikkate alarak her bir olası molekül çifti için rassal olarak oluşturulan 10^5 küme kullanarak koordinasyon numaraları hesaplanır. Bu kümelerde tüm hacim oturana kadar en yakın moleküller merkezi molekülün etrafına sarılır ve ilave sarılım için hiçbir hacim kalmaz. Her bir birimin son atomları hesaplamalarda dikkate alınmaz ve sürekli bir polimer zinciri temsil edebilmesi için serbest bırakılır. Sonra sıcaklık ortalamalı bağlama enerjisi E_{ij} 10^7 konfigürasyonlarının grup

ortalaması olarak, dağılımı Boltzman faktörü (exp(-E_{ij}/RT) ile ağırlıklandırarak hesaplanır. T sıcaklığında i ve j arasındaki ortalama bağlanma enerjisi, ağırlıklandırılmış dağılım fonksiyonunun ortalaması P_{ij} eşitlikte verilmiştir.

$$\left\langle E_{ij} \right\rangle_T = \frac{\int E\, P_{ij}(E) e^{-E/RT} dE}{\int P_{ij}(E) e^{-E/RT} dE} \tag{2.13}$$

Bağlanma enerjileri ve koordinasyon sayıları elde edildikten sonra sıcaklığa bağlı karışım enerjisi ΔG(T) belirlenir. ΔG(T), eşitlikte belirtildiği üzere, karışım durumunda etkileşim nedeniyle farklılaşan serbest enerji ile saf durumdaki serbest enerji farkı olarak tanımlanır.

$$\Delta G(T) = \frac{1}{2}(Z_{ij} \left\langle E_{ij} \right\rangle_T + Z_{ji} \left\langle E_{ji} \right\rangle_T - Z_{jj} \left\langle E_{jj} \right\rangle_T - Z_{ii} \left\langle E_{ii} \right\rangle_T) \tag{2.14}$$

Etkileşim parametresi χ, ΔG(T)'den aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanır:

$$\chi_{ij} = \frac{\Delta G(T)}{RT} \tag{2.15}$$

2.3 Disipatif Parçacık Dinamik (DPD) Simülasyon

Disipatif parçacık dinamiği (DPD), Hoogerbrugge and Koelman tarafından 1992'de ortaya atılan[80,81], birkaç yıl sonrasında Español ve Warren tarafından istatistik mekanik modeli formüle edilen[82] ve Groot ve ekibi tarafından geliştirilen[83]; polimerler, kopolimer sistemleri, polimer karışımları vb. geniş sistemleri mezoskopik ölçekte simüle etmekte kullanılan yararlı bir metottur. Bu metodun temel avantajı, polimer sistemlerinin kendi kendine toplanma (*self-assembly*) ve reolojilerini çalışmadaki kolaylığı ve hidrodinamik etkileşimleri doğru tanımlamasıdır[81].

Bu metotta, parçacıklar sıvı elementlerin içine kaba tanelenmiştir ve bunlara dpd-parçacıklar ya da boncuklar (*bead*) adı verilmiştir. Boncuklar, kütlelerine (M_i), pozisyon vektörüne (r_i) ve momentuma (p_i) göre tanımlanmıştır. Hareket eşitlikleri modifiye edilmiş *velocity-Verlet* algoritması ile çözülmüştür. Boncuklar (i ve j) arasındaki etkileşim kuvveti, eşitliklerde verildiği üzere, konservatif (koruyucu)

(F_{ij}^{C}), disipatif (dağıtıcı) (F_{ij}^{D}) ve rassal (olasılıksal ya da stokastik) kuvvetler (F_{ij}^{R}) toplamı olarak tanımlanmıştır.

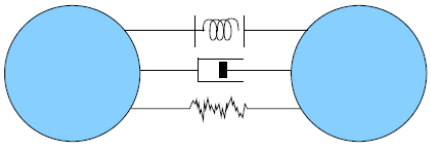
$$F_{ij}^{C} = a_{ij}(1 - r_{ij})e_{ij} \tag{2.16}$$

$$F_{ij}^{D} = -\gamma w_{D}(r_{ij})(e_{ij}.p_{ij})e_{ij} \tag{2.17}$$

$$F_{ij}^{R} = \sigma\xi w_{R}(r_{ij})\Delta t^{1/2}e_{ij} \tag{2.18}$$

Partikül i üzerinde t zamanındaki toplam kuvvet, $F_i(t)$, bu eklenen üç ikili kuvvetler toplanarak hesaplanır.

$$F_{i}(t) = \sum_{j \neq i} F_{ij}^{C} + \sum_{j \neq i} F_{ij}^{D} + \sum_{j \neq i} F_{ij}^{R} \tag{2.19}$$



Şekil 2.1 : Disipatif parçacıkların şematik gösterimi[21]

DPD modelindeki bu üç tip kuvvet; bir potansiyelden türeyen konservatif kuvvet, parçacıklar arasındaki radyal hız farklarını azaltmaya çalışan disipatif kuvvet ve parçacıkların merkezine katılan hat boyunca olan rassal (stokastik) kuvvettir. Bu son iki kuvvet "ikili Brownian pistonu" (Şekil 2.1) olarak ifade edilir ve Langevin ve Brownian dinamiklerine karşın, momentum koruyucudur. Brownian pistonu, disipatif parçacıklar ile gösterilen atom grupları arasındaki viskoz kuvvetleri ve termal gürültüyü temsil eden minimal bir modeldir. Momentum koruma nedeniyle, sistemin davranışı yeterli büyük ölçeklerde hidrodinamiktir [84-86].

Boncuk etkileşim parametresi a_{ij}, etkileşim çiftleri arasındaki maksimum itmeyi tanımlayan önemli bir parametredir. Boncuk çiftleri arasındaki uzaklık faktörü $r_{ij} = | r_i - r_j |$ ve $e_{ij} = \hat{r}_{ij}/r_{ij}$'dir. γ parametresi sürtünme katsayısıdır ve polimerler için genellikle 4,5 olarak seçilir. Eğer $(e_{ij} . p_{ij}) > 0$ ise, disipatif (dağıtıcı) kuvvetin fiziksel yorumu şudur ki, i parçacığı j parçacığından uzaklaştıkça j'ye doğru bir sürtünme kuvveti hisseder. σ parametresi gürültü genliğidir ve $\sigma w_R =$

$(2\gamma k_B T)^{1/2}$olarak tanımlanır. Δt zaman adımıdır ve ξ_{ij} ortalaması sıfır ve birim varyansı olan rassal gürültü terimidir. Bu şartlar polimerler için gürültünün maksimum olması için konulur. Español ve Warren, simülasyonlar için DPD metodunun geçerli olabilmesi için, DPD eşitlikleri ile mevcut özdeş mezoskopik parçacık hareketi arasında bir bağlantı olduğunu varsaymışlardır[82]. Rassal ve disipatif kuvvetler için ağırlık fonksiyonları w_R ve w_D'nin ile kesme yarıçapı (*cut-off radius*) r_c arasında aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi bir ilişki olduğunu göstermişlerdir.

$$\omega_D(r) = \omega_R^2(r) = (1 - \frac{r}{r_c})^2 \tag{2.20}$$

Çapraz etkileşimler için itme parametresi a_{ij} Flory-Huggins etkileşim parametresi kullanılarak eşitlikteki gibi hesaplanır.

$$a_{ij} = \frac{\chi_{ij}}{0.286} + a_{ii} \tag{2.21}$$

Polimer zincirleri birden fazla boncuk ile temsil edilir ve boncuk sayısı, n_{DPD}, polimerin molar kütlesi M_p ve monomerlerin molar kütlesi M_m ve polimerin karakteristik oranı ile bulunur.

$$n_{DPD} = \frac{M_p}{M_m C_n} \tag{2.22}$$

Bu tez çalışmasındaki DPD simülasyonları, Materials Studio 5.0[87] yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Simülasyonlar $25r_c x 25r_c x 25r_c$ kübik hücrelerde gerçekleştirilmiştir (Bir DPD uzunluk birimi, boncuk etkileşim aralığı olan kesme yarıçapına (r_c) eşittir ve kesme yarıçapının fiziksel değeri 0,8 nm'dir.). Zaman adımı 3×10^5 ve adım boyutu 0.05 DPD indirgenmiş zaman birimi ve indirgenmiş DPD birimleri uzunluk $r_c=1$; kütle $m=1$; zaman $t=r_c\sqrt{(m/k_BT)}=1$ ve enerji $k_BT=1$ olarak ve itme parametresi $a_{ii}=25k_BT$ olarak alınmıştır. Literatürle uyumlu olarak ve polimerler

için gürültünün maksimum olarak ayarlanması ile, orta ölçek skala yoğunluğu ρ=3 olarak alınmıştır[82,88,89].

2.4 Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon

Moleküler dinamik simülasyon[90] bir moleküler sistemin zamana bağlı davranışının simülasyonudur. Newton'un ikinci hareket eşitliğinin nümerik ve adım adım çözümünü içerir.

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} \tag{2.23}$$

$$r_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t)) \tag{2.24}$$

Burada r_i i. parçacığın pozisyon vektörü, m_i i parçacığının kütlesi ve F_i i parçacığına t zamanında etki eden kuvveti ifade etmektedir. Newtonun hareket eşitliklerinin amacı, $r_i(t+\Delta t)$ pozisyonlarının $t+\Delta t$ zamanda, t zamanda halihazırda bilinen pozisyonuna göre tanımlayan bir eşitlik bulmaktır. MD simülasyonlarında yaygın olarak Verlet algoritması kullanılır. Bu algoritmanın temel formülü $r_i(t)$ pozisyonları için Taylor genişlemelerinden türetilebilir:

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + (\frac{dr_i}{dt})_t + \frac{1}{2}(\frac{d^2 r_i}{dt^2})_t (\Delta t)^2 + \ldots \tag{2.25}$$

$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - (\frac{dr_i}{dt})_t + \frac{1}{2}(\frac{d^2 r_i}{dt^2})_t (\Delta t)^2 + \ldots$$

Üçüncü derece ve daha yüksek terimler ihmal edilince şu sonucu verir:

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + (\frac{d^2 r_i}{dt^2})_t (\Delta t)^2 \tag{2.26}$$

Bu Verlet algoritması olarak bilinir. İvme, i parçacığının t zamanında maruz kaldığı güçten elde edilir.

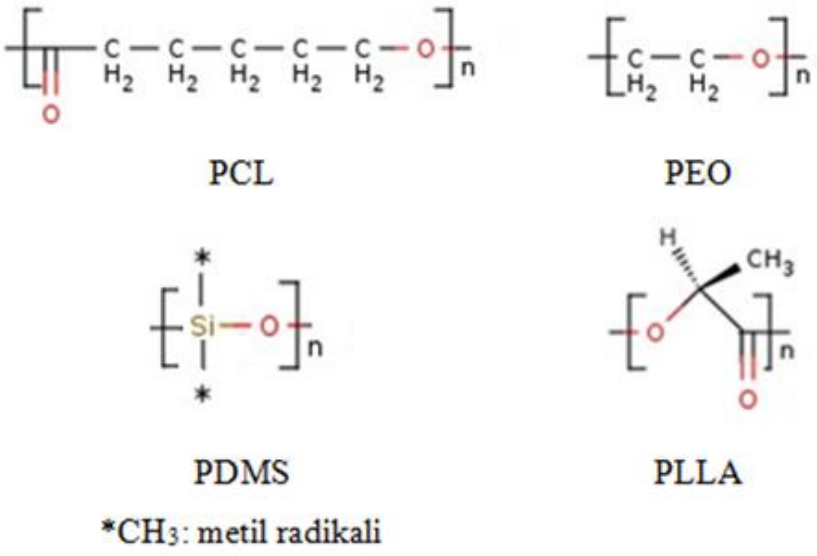
Bir denge sistemindeki moleküler dinamik simülasyon adımlarını şu şekildedir: Atomlar için başlangıç pozisyonu seçilir. Bir molekül için optimize edilmiş bir geometriye sahip olma zorunluluğu yoktur. Atomların hızları için bir başlangıç kümesi seçilir. Bunlar, bazı sıcaklıklar için genellikle bir Boltzman dağılımına uymak için seçilir ve normalleştirilir ve böylece tüm sistemin net momentumu sıfırdır. Her bir atomun momentumu hız ve kütlesinden hesaplanır. Her atom

üzerindeki kuvvet enerjiden hesaplanır. Bu genellikle dinamik simülasyonlarda kullanılacak olan bir moleküler mekanik kuvvet alanıdır. Zaman adımı denilen kısa bir süre sonra yeni pozisyonlar hesaplanır. Bu önceki adımlardan elde edilen Newton'un hareket eşitliklerinin nümerik bir entegrasyonudur. Atomlar için yeni hızlar ve ivmeler hesaplanır. Son üç adım tekrarlanır. Sistem dengeye ulaşana kadar bu yinelemeye devam edilir ve bu durumda denge en düşük enerji konfigürasyonu değildir; belirli bir enerji içi makul bir konfigürasyondur. Sistem dengeye ulaştığında her yinelemede atomik koordinatlar kaydedilmeye başlanır. Bu bilgi her 5-25 yinelemelerde kaydedilir ve zaman içinde koordinatlar listesine yol (*trajectory*) adı verilir. Arzu edilen doğruluğa ulaşana kadar yinelemeler ve bilgi kayıtlarına devam edilir. Sistem hakkında bilgi toplamak için yollar analiz edilir. Hareket eşitliğini nümerik entegrasyonunun yapılması için birçok algoritma bulunmaktadır. Verlet algoritmasının yaygın olarak kullanılmasının nedeni minimum bilgisayar hafızası ve CPU süresi gerektirdiği içindir. Verlet algoritması atomların pozisyon ve ivmelerini mevcut zaman adımında ve önceki adımdaki pozisyonları bir sonraki adımdaki pozisyonları hesaplamak için kullanır. Velocity-Verlet algoritması Verlet algoritmasından daha doğru bir entegrasyondur çünkü pozisyon, hız ve zamanları mevcut zaman adımında hesaplar. Beeman algoritması ise pozisyon, hız ve ivmeleri önceki zaman adımından hesaplar. Gear tahmin edici-doğrulayıcı algoritma sonraki pozisyon ve ivme kümelerini tahmin ederek adım için bir doğrulama hesaplamak için tahmin edilenlerle ivmeleri karşılaştırır. Tahmin edici-doğrulayıcı algoritma doğru bir entegrasyon verir ancak geniş bilgisayar hesaplamaları nedeniyle az kullanılır. Zaman adımı seçimi de önemlidir. Çok geniş bir zaman adımı atomların belirli bir yoldan çok uzağa hareket etmesine ve hareketin simülasyonun çok zayıf olmasına neden olurken, çok kısa bir zaman adımı ise daha çok yineleme yapmaya ve simülasyonu çalıştırmak için daha uzun süre harcanmasına neden olur. Zaman adımı en kısa hareketten daha az büyüklükte olmalıdır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

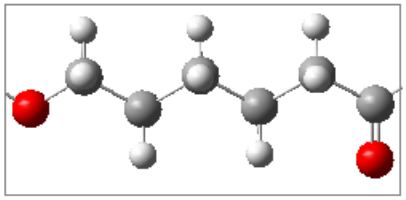
3.1 Polimerlerin ve Kopolimerlerin Modellenmesi

Bu çalışmada; farklı moleküler ağırlıklara sahip, birer seri PCL, PDMS, PLLA ve PEO polimerleri ve bu homopolimerlerden yine farklı moleküler ağırlıklara sahip, birer seri, simetrik, doğrusal, ABA tipi PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerleri modellenmiştir.

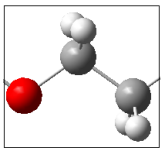


Şekil 3.1 : PCL, PDMS, PLLA ve PEO polimerlerinin kimyasal yapıları.

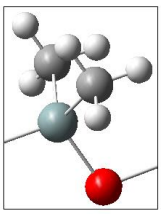
Polimerlerin moleküler ağırlıkları 1000-35000 g/mol, kopolimerlerin moleküler ağırlıkları ise 3000-96000 g/mol aralıklarında alınmıştır. Şekil 3.1'de polimerlerin kimyasal yapıları, Şekil 3.2'de polimer birimlerinin üç boyutlu yapıları verilmiştir.



Kaprolakton



Etilenoksit



Dimetilsiloksan



Laktikasit



Şekil 3.2 : Polimer birimlerinin 3 boyutlu yapıları.

3.2 Etkileşim Parametrelerinin Hesaplanması

Flory-Huggins modeli ve moleküler simülasyon tekniklerinin uygulandığı Materials Studio 5.0 içindeki Blends modülü kullanılarak Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ) ve formül (2.21) kullanılarak da itme parametresi (a_{ij}), DPD simülasyonu girdi parametreleri olarak kullanılmak üzere hesaplanmıştır(Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1: Monomerlerin etkileşim parametreleri.

i	j	χ_{ij}	a_{ij}
CL	DMS	2,75	34,64
LLA	DMS	7,99	52,95
CL	EO	1,75	31,12

3.3 Triblok Kopolimerlerin Disipatif Parçacık Dinamik Simülasyonları

Farklı moleküler ağırlıklara sahip, PCL-PDMS-PCL; PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL kopolimerleri için, gerekli parametreler hesaplanarak DPD simülasyonları

Materials Studio 5.0 yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 3.2'de ise triblok kopolimerlerin A ve B bloklarının molekül ağırlığı ve tipine göre boncuk sayısındaki değişim verilmiştir. Boncuk sayıları şekil 3.3-3.5'teki kopolimer sistemlerine ait olup faz diyagramlarındaki tüm molekül ağırlıkları için de hesaplamalar benzer şekilde yapılmıştır.

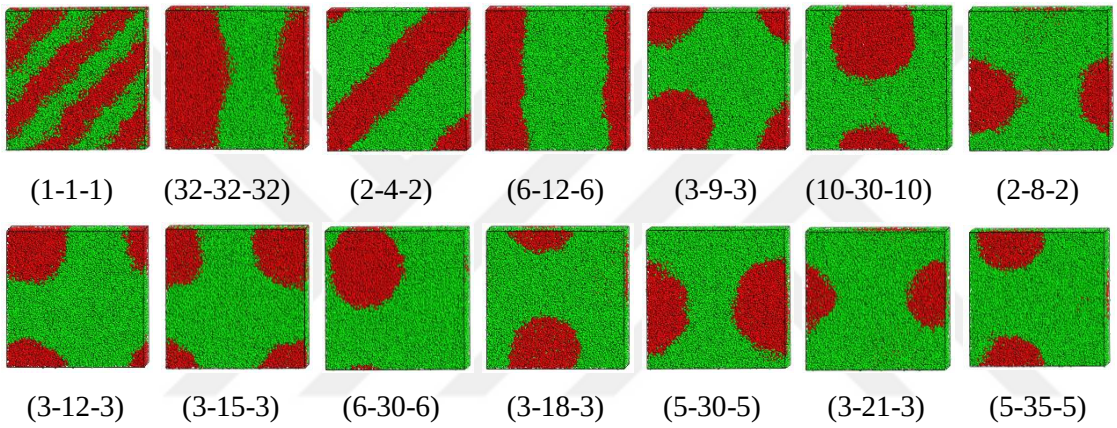
Çizelge 3.2: A ve B bloklarının molekül ağırlığı ve tipine göre boncuk sayısındaki değişim[91].

MA (x1000 g/mol)	**PCL-PDMS-PCL**		**PLLA-PDMS-PLLA**		**PCL-PEO-PCL**	
A-B-A	**CL**	**DMS**	**LLA**	**DMS**	**CL**	**EO**
1-1-1	18	14	22	14	18	22
32-32-32	560	431	718	431	560	695
5-10-5	88	135	112	135	88	217
2-4-2	36	54	44	54	36	87
6-12-6	108	162	134	162	108	261
3-9-3	54	121	66	121	54	195
10-30-10	176	404	224	404	176	651
2-8-2	36	108	44	108	36	174
3-12-3	54	162	66	162	54	261
3-15-3	54	202	66	202	54	326
6-30-6	108	404	134	324	108	651
3-18-3	54	243	66	243	54	391
5-30-5	88	404	112	404	88	651
3-21-3	54	283	66	283	54	456
5-35-5	88	472	112	472	88	760

Belirlenen boncuk sayılarının, daha önce yöntem kısmında anlatılmış olan simülasyon parametrelerinin ve etkileşim parametrelerinin seçilmesi ve hesaplanmasıyla yapılan DPD simülasyonları sonrası, elde edilen morfolojiler ile, blok uzunluklarının ve blok tiplerinin değiştirilmesi neticesinde zincirlerin yapısal davranışlarında meydana gelen değişikliklerin morfolojiyi nasıl değiştirdikleri anlaşılmaya çalışılmıştır. Görüntülerin tamamında, polimer molekül ağırlıkları 1000g/mol:1 şeklinde belirtilmiştir; örneğin (1-1-1) kodu ile ifade edilen kopolimerin toplam molekül ağırlığı 3000g/moldür.

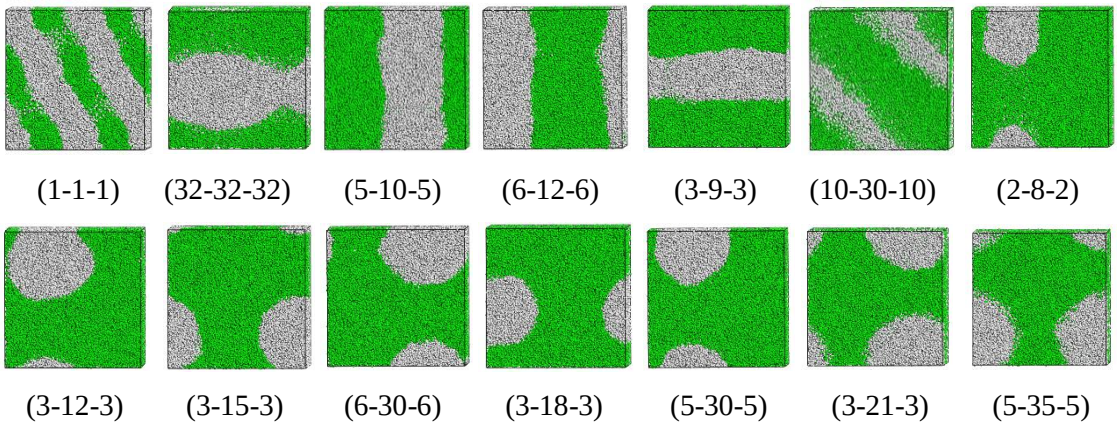
Şekil 3.3'te verilmiş olan PCL-PDMS-PCL kopolimerlerinin DPD hücre görüntülerinde mikrofaz ayrılması net bir şekilde görülmektedir. CL-DMS monomer çifti için χ parametresinin 2,75 değeri ortalama bir faz ayrılmasını belirtmekle beraber; PCL yarı-kristalin, PDMS amorf ve polar olmayan yapıda polimerler olduklarından mikrofaz ayrılmaları kolaylıkla gerçekleşmektedir. Polimer kodları (1-

1-1) ve (32-32-32) olan kopolimerlerin DPD sonuçlarında görüldüğü üzere molekül ağırlığı yüksek olan kopolimerde daha kalın lamel fazlar oluşmuştur. Aynı durum (2-4-2) ve (6-12-6) kopolimerleri için de geçerlidir. Kopolimer molekül ağırlığının artması sebebiyle lamel fazlar da kalınlaşmıştır. (3-9-3) ve (10-30-10) için PCL polimeri fazları silindirik forma dönüşmüş olup faz kalınlığı yine molekül ağırlığı artışı ile doğru orantılıdır. (2-8-2) ve (3-12-3) kopolimerleri de silindirik PCL fazlarına; (3-15-3) ve (6-30-6) kopolimerleri ise küresel PCL fazlarına sahiptir. (3-18-3) ve (5-30-5) kopolimerinin her ikisi için de yine küresel PCL fazları oluşmuştur ve yine molekül ağırlığı büyük olan kopolimerin PCL fazları daha kalındır(Şekil 3.3).



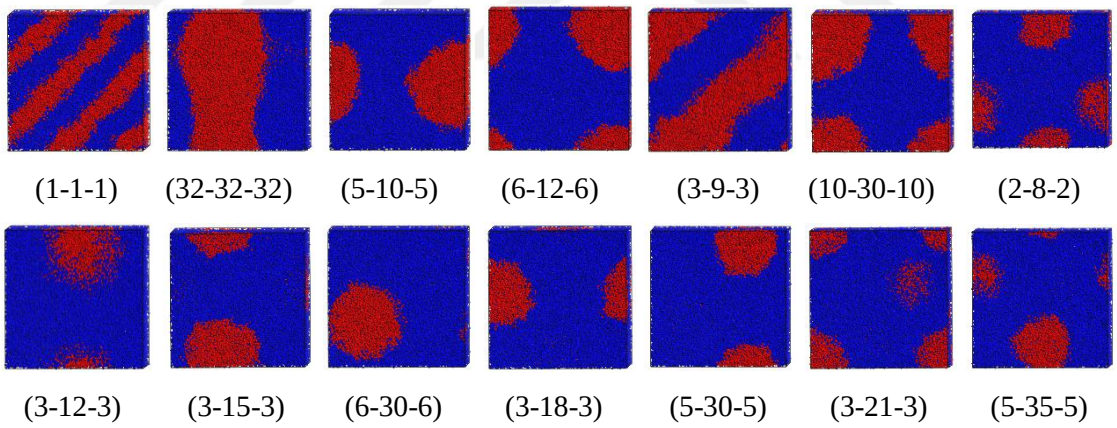
Şekil 3.3 : PCL-PDMS-PCL kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PCL kırmızı, PDMS yeşil renkli fazlar[91].

ABA triblok kopolimerinde 2. kopolimer sistemi olarak, uç blok A polimerinin PLLA olarak alınması ile modellenen PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinin DPD simülasyon sonuçları da şekil 3.4'te verilmiştir. PCL-PDMS-PCL kopolimerinin DPD morfolojileri ile PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinin morfolojileri arasında bazı yapılar farklılık göstermiştir. (3-9-3) yapısı için PCL-PDMS-PCL kopolimerinde silindirik PCL fazları, PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde ise lamel PLLA fazları; (3-15-3) ve (3-18-3) yapıları için de PCL-PDMS-PCL kopolimerinde küresel PCL fazları; PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde silindirik PLLA fazları oluşmuştur. PLLA ve PDMS polimerlerindeki metil gruplarının sterik engel etkisinden dolayı da faz ayrılması PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde daha güçlü olarak gerçekleşmektedir. χ parametrelerinin CL-DMS için 2,75 ve LLA-DMS için ise 7,99 değerlerinde olması da bunu sayısal olarak göstermektedir.



Şekil 3.4 : PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PLLA beyaz, PDMS yeşil renkli fazlar[91].

Orta blok polimerinin PEO olarak değiştirilmesi ile modellenen PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin DPD morfolojileri ise şekil 3.5'te verilmiştir. PCL-PDMS-PCL kopolimeri, (6-12-6) yapısında lamel PCL fazları verirken; PCL-PEO-PCL kopolimeri silindirik PCL fazları vermiştir. (2-8-2) ve (3-12-3) yapılarında ise PCL-PDMS-PCL kopolimerinde silindirik PCL fazları mevcutken; PCL-PEO-PCL kopolimerinde küçük boyutlarda küresel PCL fazları oluşmuştur(Şekil 3.5).

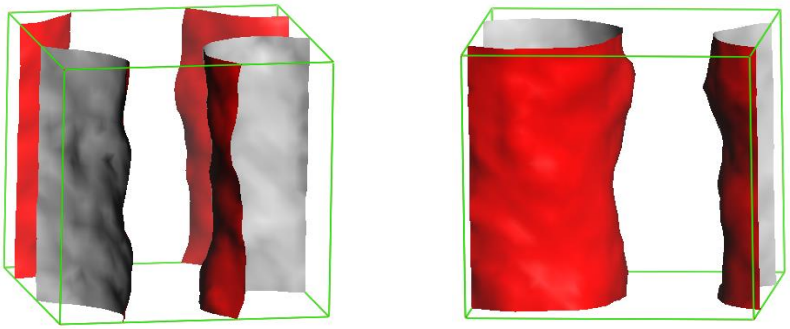


Şekil 3.5 : PCL-PEO-PCL kopolimerinin mikrofaz morfolojileri-PCL kırmızı, PEO mavi renkli fazlar[91].

Yılgör ve ekibi, PCL-PDMS-PCL kopolimerlerini sentezlemişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmalarındaki bazı AFM görüntüleri ile bu tez çalışmasının üç boyutlu DPD görüntülerinin uyumlu olduğu görülmüştür[55].

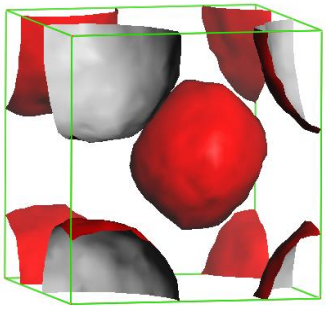
Şekil 3.6'da, PCL-PDMS-PCL kopolimerinin bazı yapılarındaki silindirik ve küresel PCL fazlarının eş yüzey görüntüleri verilmiştir. Bir A komponentinin eş yoğunluk yüzeyi, A komponenti bakımından zengin faz ile, A komponentince fakir olan fazı bölen yüzey olarak tanımlanır. (3-9-3) ve (10-30-10) yapılarında silindirik PCL

fazlarının faz sınırları; (3-15-3), (6-30-6), (3-18-3) ve (5-30-5) yapılarında ise küresel PCL fazlarının sınırları, PCL fazlarının kopolimer molekül ağırlığının artışıyla kalınlaşmış olduğunu net olarak göstermektedir.

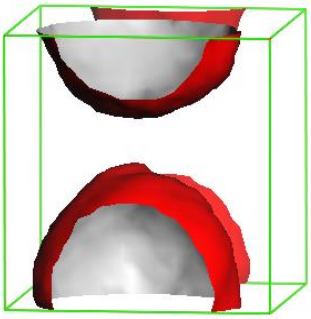


(3-9-3)

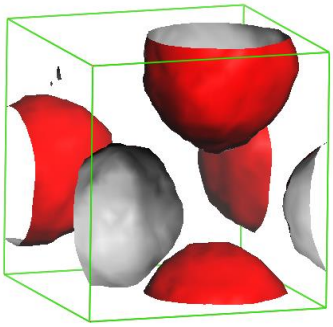
(10-30-10)



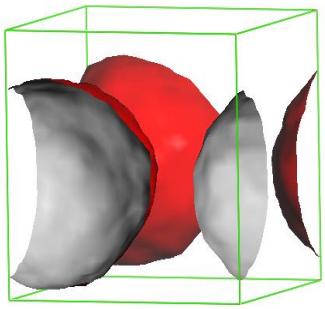
(3-15-3)



(6-30-6)



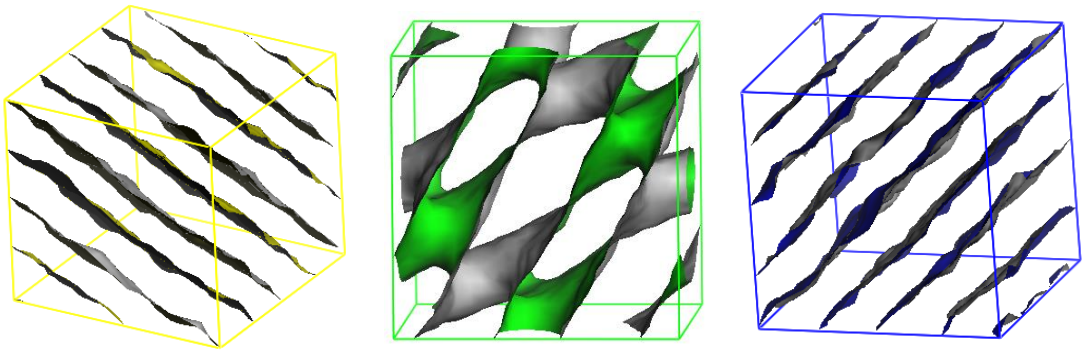
(3-18-3)



(5-30-5)

Şekil 3.6 : PCL-PDMS-PCL kopolimerinin PCL eş yüzey görüntüleri.

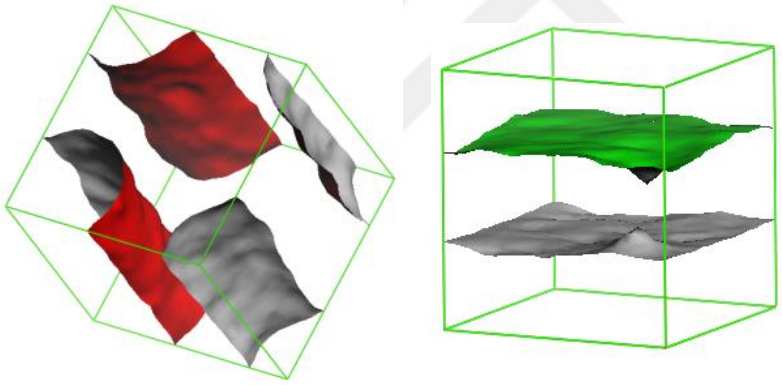
Triblok (1-1-1) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri de şekil 3.7'de verilmiştir. PCL-PDMS-PCL kopolimerinde lamel PCL, PCL-PEO-PCL kopolimerinde lamel PEO, PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde ise delikli (perfore) lamel PLLA fazları oluşmuştur.



PCL-PDMS-PCL PLLA-PDMS-PLLA PCL-PEO-PCL

Şekil 3.7 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL (1-1-1) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri.

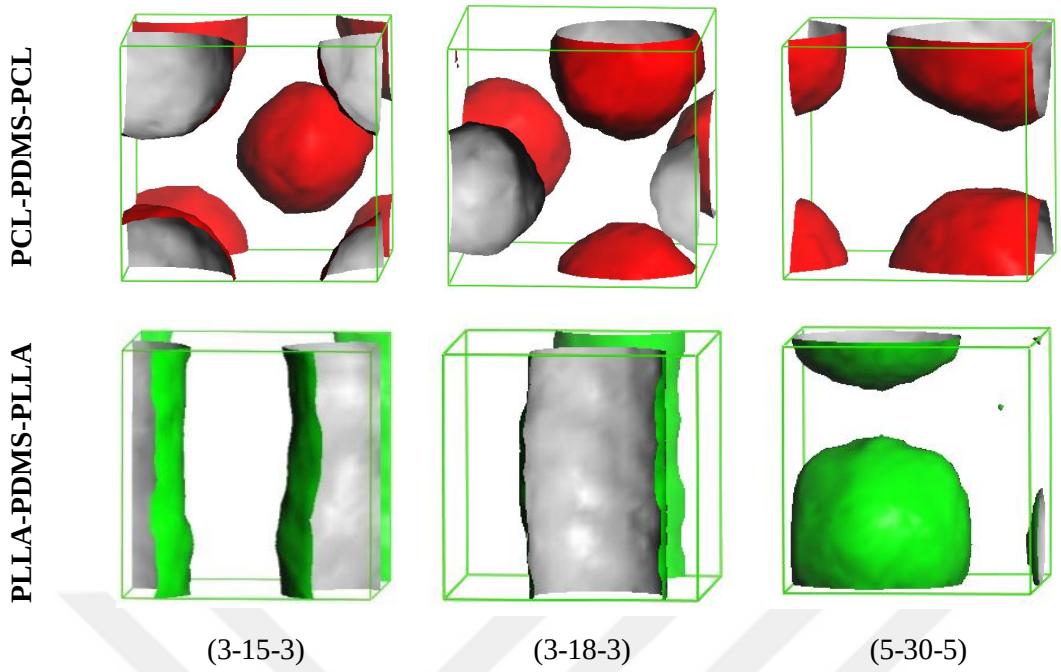
Şekil 3.8, PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinde PCL ve PLLA fazlarının eş yüzey görüntülerini vermektedir. (3-9-3) için, PCL-PDMS-PCL silindirik PCL fazları; PLLA-PDMS-PLLA ise lamel PLLA fazları vermiştir.



PCL-PDMS-PCL PLLA-PDMS-PLLA

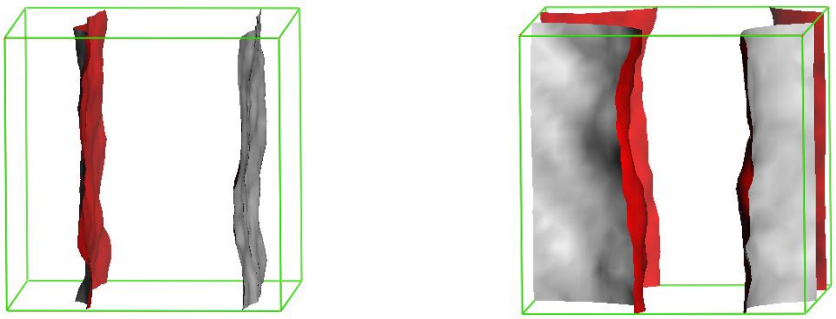
Şekil 3.8 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA (3-9-3) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri.

Şekil 3.9'da da yine PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinde PCL ve PLLA fazlarının eş yüzey görüntüleri verilmiştir. Eş yüzey görüntülerinde (3-15-3), (3-18-3) ve (5-30-5) yapılarındaki PCL-PDMS-PCL kopolimerlerinde küresel PCL fazları; PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde (3-15-3), (3-18-3) yapılarında silindirik, (5-30-5) yapısında küresel PLLA fazların oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.9 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri.

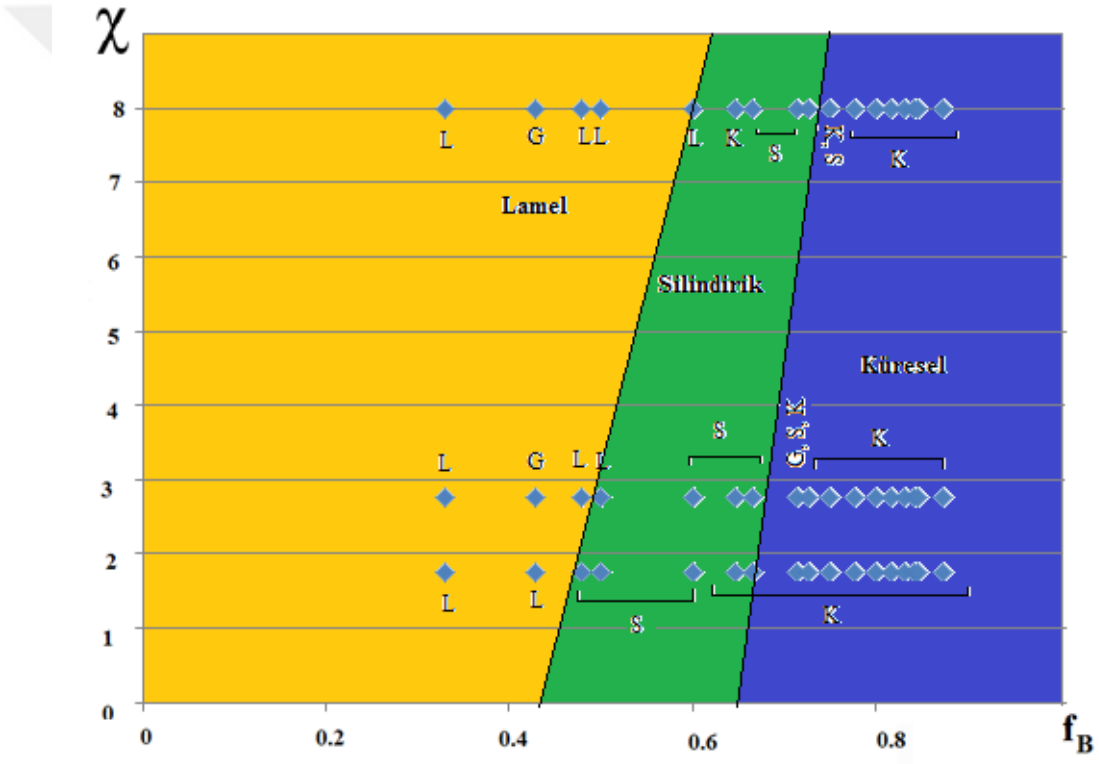
Şekil 3.10'da ise PCL-PDMS-PCL ve PCL-PEO-PCL (6-12-6) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri verilmiştir. PCL-PDMS-PCL kopolimerinde lamel fazlar; PCL-PEO-PCL kopolimerinde ise silindirik PCL fazlarının sınırları görülmektedir.



Şekil 3.10 : ABA tipi triblok PCL-PDMS-PCL ve PCL-PEO-PCL (6-12-6) kopolimerlerinin A polimeri eş yüzey görüntüleri.

Tüm sistemlerde küresel fazların faz büyüklükleri, molekül ağırlığının etkisiyle 5 ila 15 nm arasında değişmiştir. B polimeri molekül ağırlığının artışı ile küresel A fazlarının boyutları da küçülmüştür. En hızlı şekilde küresel A polimeri fazlarına geçiş, PCL-PEO-PCL kopolimerinde gerçekleşmiştir.

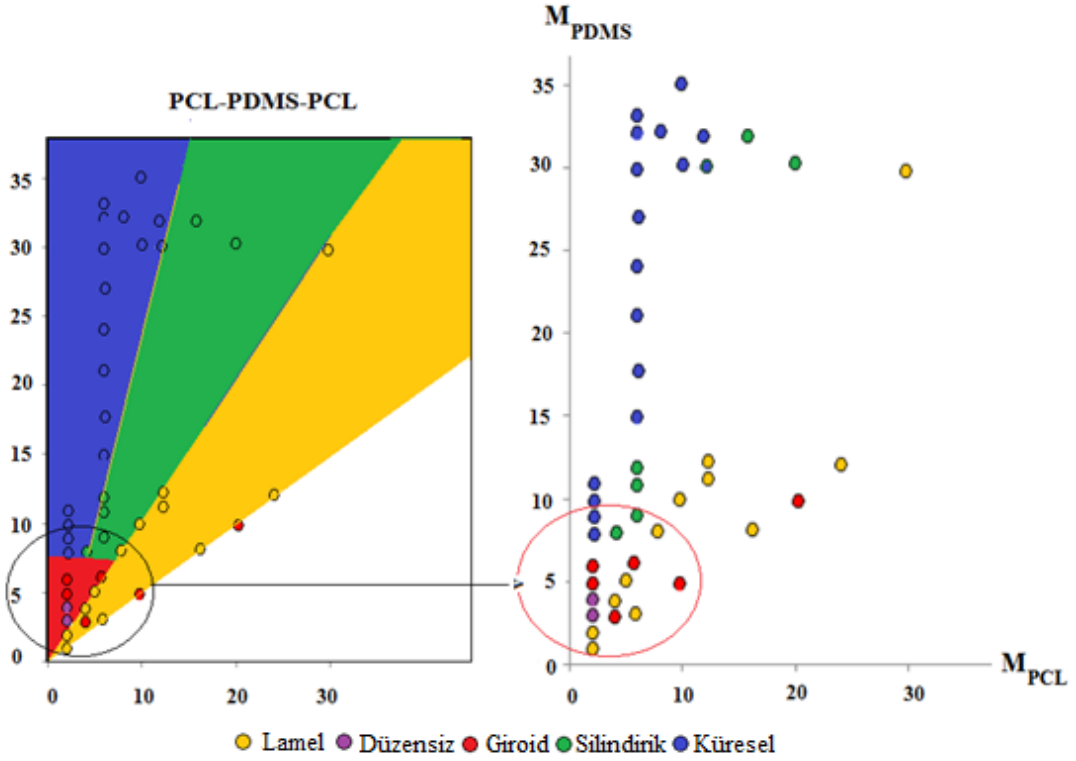
Şekil 3.11, tez kapsamında çalışılan PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA, PCL-PEO-PCL triblok kopolimerlerinin, Flory-Huggins parametreleri (χ) ile B polimerinin ABA kopolimerindeki molekül ağırlık kesri (f_B) arasındaki genel fazları gösteren faz diyagramını göstermektedir. Diyagramda L: Lamel, G: Giroid (dönel), S: Silindirik, K: Küresel fazları temsil etmektedir. En yüksek χ değerine ve böylece en güçlü faz ayrımına sahip PLLA-PDMS-PLLA triblok kopolimeri; En düşük χ değerine ve böylece en zayıf faz ayrımına sahip PCL-PEO-PCL triblok kopolimeridir. f_B değeri arttıkça fazlar lamelden küresele doğru değişmiştir. PCL-PEO-PCL triblok kopolimerinin DPD görüntüleri de incelendiğinde daha küçük boyutlara sahip PCL faz bölgeleri daha hızlı küresele kayma göstermiştir.



Şekil 3.11 : ABA tipi kopolimerde A polimerinin faz değişimi. PCL-PEO-PCL (en düşük χ), PLLA-PDMS-PLLA (en yüksek χ)[91].

ABA tipi kopolimerlerde A polimeri faz geçişleri, χ parametresine ve kopolimer bileşimine ve kopolimerin toplam molekül ağırlığına bağlıdır. Genel olarak faz geçişleri sırasıyla lamel, silindirik ve küresel şeklinde olmakla birlikte triblok kopolimerlerin toplam molekül ağırlıkları değişmesi ile yani blok uzunluklarının değişmesiyle, düzensiz, dönel (giroid), silindirik, küresel şeklinde farklı fazlar da görülmektedir. Şekil 3.12, PCL-PDMS-PCL kopolimerinin PCL uç blok polimerinin

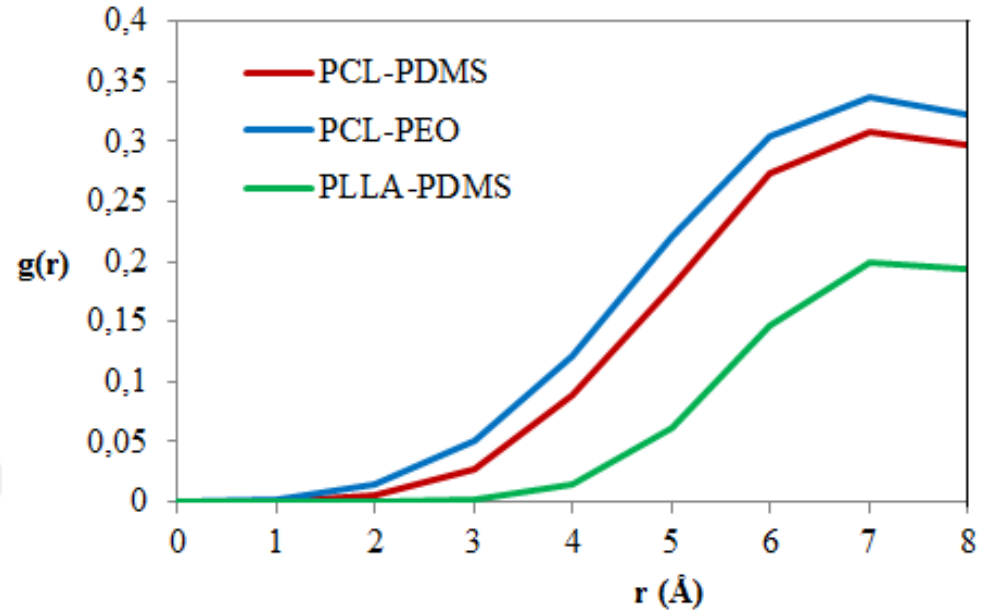
molekül ağırlığının, PDMS orta blok molekül ağırlığına göre oluşturulan faz diyagramını göstermektedir. Faz diyagramının polimer molekül ağırlıklarının düşük olduğu bölgede lamel, giroid ve düzensiz fazların olduğu bir çeşitlilik varken molekül ağırlıkları arttıkça lamel, silindirik ve küresel fazlar belirginleşmiştir. PCL polimerinin molekül ağırlığının düşük olduğu bölgede PDMS (B blok) molekül ağırlığı arttıkça mavi renkli küresel PCL fazları bölgesi oluşmuş ve PCL blok molekül ağırlığı arttıkça sırasıyla yeşil renkli silindir ve sarı renkli lamel bölgeler oluşmuştur.



Şekil 3.12 : PCL-PDMS-PCL kopolimerindeki blok molekül ağırlıklarına göre PCL fazlarının değişim diyagramı[91].

Şekil 3.13'te incelenen triblok kopolimerler için, PCL-PDMS, PCL-PEO ve PLLA-PDMS etkileşimlerini veren radyal dağılım fonksiyonları (RDF) gösterilmiştir. RDF, bir sistemdeki atomların birbirleri etrafında radyal olarak nasıl sıkıştırılmış olduğunu anlatan bir korelasyon çifti fonksiyonudur. RDF, polimerik malzemeler gibi düzensiz molekül sistemlerinin ortalama yapısını etkili bir şekilde tanımlar. Burada, RDF eğrileri, PLLA-PDMS için en zayıf etkileşimi gösterirken, PCL-PEO için en yüksek ve PCL-PDMS için ise ortalama etkileşim olduğunu ortaya koymaktadır. Bu

sonuçlar, triblok kopolimerlerin faz ayrılma davranışlarını ve χ parametreleri değerlerini desteklemektedir.



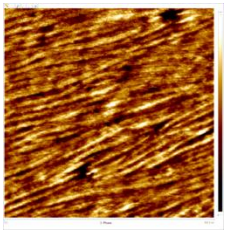
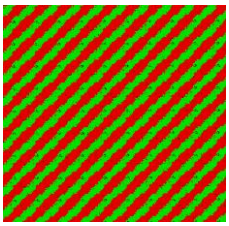
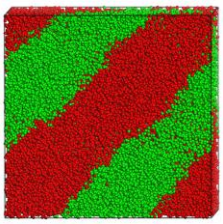
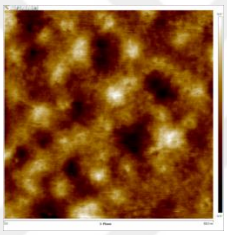
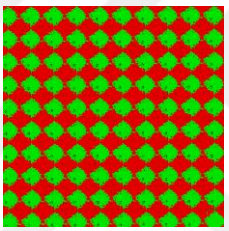
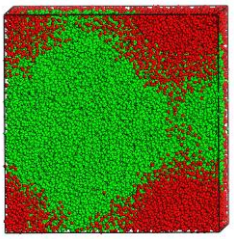
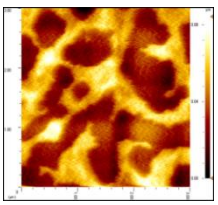
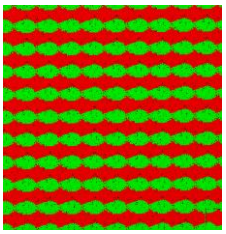
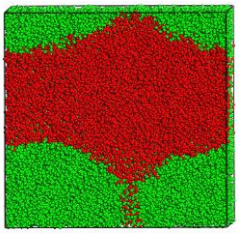
Şekil 3.13 : PCL-PDMS-PCL, PCL-PEO-PCL ve PLLA-PDMS-PLLA kopolimerlerinin radyal dağılım fonksiyonları.

Polimer zincirleri arasında genel olarak van der waals, H bağı, dipol ve iyonik etklişimler gibi etkileşimler mevcut olup, zincirler birbirlerinden bağımsız hareket edemezler. Yinelenen birimler arasındaki bu etkileşimler, zincirlerin rastgele hareketleri sonucunda yeterince birbirlerine yaklaştıklarında gerçekleşmektedir. Belli bir hacme sahip olduklarından bu etkilerden dolayı zincir şişer. Bu etki, dışlanmış hacim etkisidir. Dışlanmış hacim etkisi, aynı zincirdeki ve farklı zincirler üzerindeki türler arasındaki uzun erişimli etkileşimleri içermektedir. Bu etkileşimler Van der Waals çekimleridir. Buradaki polimerlerde C-O-C ve C=O grupları içeren polimer zincirleri arasında dipol-dipol etkileşimleri mevcuttur. İki polar grubun birbirine yaklaşmasıyla birinin pozitif kutbu ile diğerinin negatif kutbu arasındaki elektrostatik etkileşimler gerçekleşmektedir. Benzer yükler arasında ise itme kuvvetleri oluşmaktadır. PCL ve PEO arasındaki etkileşimler diğer polimerlere oranla daha fazla gerçekleşmiştir. FH parametresi (χ) değeri de en düşük olan 1,75 ile PCL-PEO-PCL kopolimeridir.

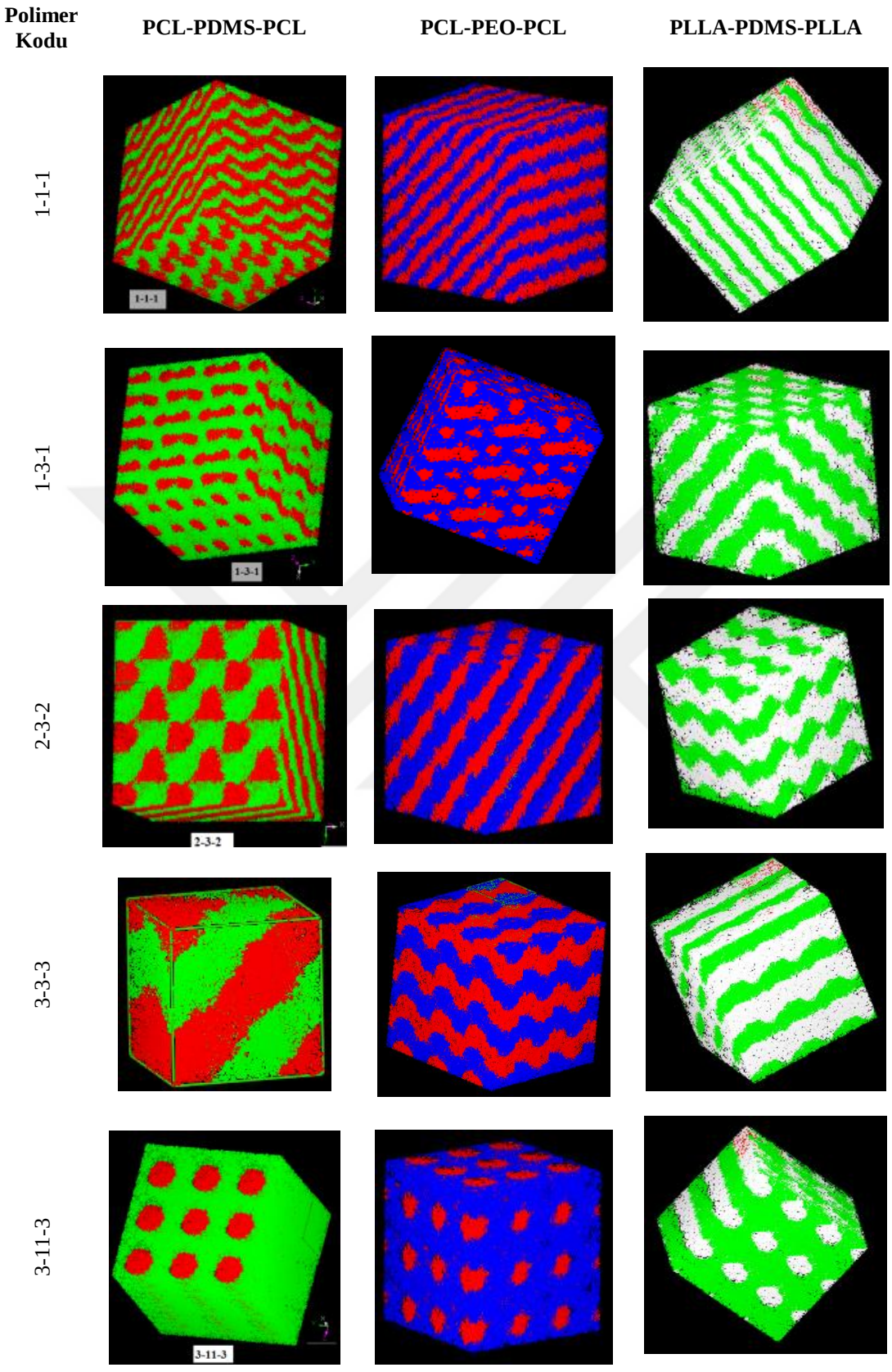
Şekil 3.14'te triblok kopolimerlerin bazı kodlarının deneysel görüntülerle karşılaştırmalı görüntüleri sunulmuştur. (3-3-3) yapısındaki PCL-PDMS-PCL triblok kopolimeri lamel fazlara sahip olup, DPD ve AFM görüntüleri benzerdir. (6-11-6) ve

(16-32-16) yapılarının küme fazlarına sahiptir. AFM görüntüleri μm, DPD görüntüleri ise nm boyutlarında olduğundan; büyütülmüş DPD hücre görüntüleri ile bu fazlar büyütülmüş hücrelerle daha net görebilmekte ve AFM resimleri karşılaştırabilmektedir.

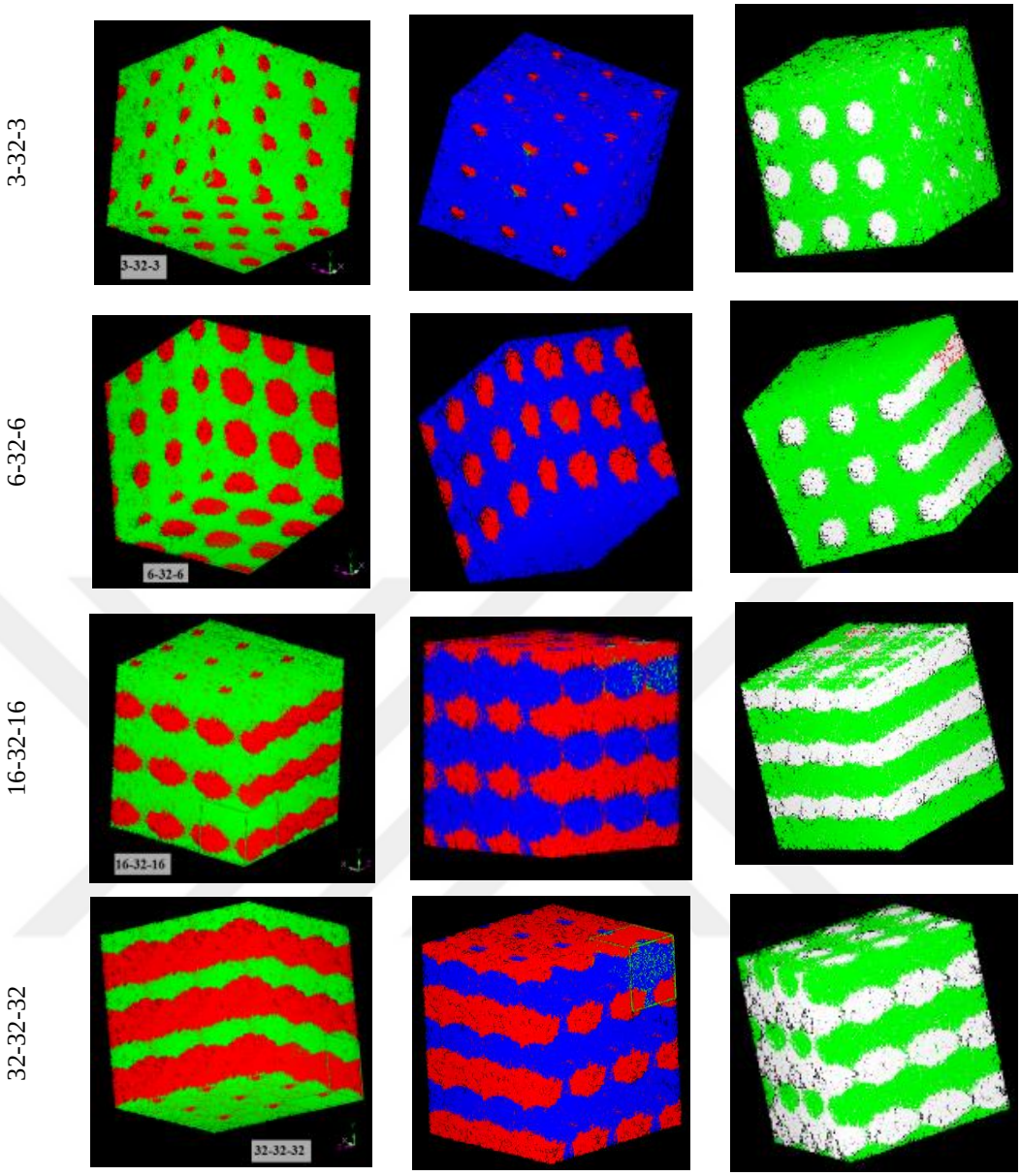
Şekil 3.15'te (3-3-3) triblok yapısı lamel görüntüye sahipken; (6-11-6) ve (16-32-16) yapılarının küme fazlara sahip olduğu, hem deneysel hem teorik sonuçlarda görülmektedir. Çizelge 3.8'deki x, y, z eksenleri boyunca 10x10x10 hücre şeklinde büyütülmüş DPD görüntülerinde ise, kopolimer (1-1-1) için üç sistem de lamel fazlara sahip; triblok (1-3-1) yapısı için ise PCL-PDMS-PCL ve PCL-PEO-PCL kopolimerleri düzensiz fazlar verirken, PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinde lamel fazlar mevcuttur. (2-3-2) için PCL-PEO-PCL kopolimeri lamel diğer iki sistem giroidal fazlar vermiştir. (3-3-3) için PCL-PEO-PCL giroidal, diğer iki sistem lamel fazlara sahiptir. (3-11-3) için PCL-PEO-PCL küresel diğer iki sistem silindirik fazlara sahiptir. (3-32-3) için tüm sistemler küresel fazlara sahiptir. (6-32-6) için PLLA-PDMS-PLLA silindirik diğer iki sistem küresel fazlara sahiptir. (16-32-16) için PCL-PDMS-PCL küme fazlara sahip, PLLA-PDMS-PLLA lamel fazlara sahip ve PCL-PEO-PCL silindirik fazlara sahiptir. (32-32-32) yapısı için ise üç sistem de lamel fazlara sahiptir.

ABA Kodu	AFM Görüntüsü	AFM Açıklaması [91]	DPD Görüntüsü (10 defa büyütülmüş)	DPD Görüntüsü $25r_c x 25r_c x 25r_c$ kübik hücre	DPD Açıklaması
3-3-3		0,5 μm² Lamel			Lamel
6-11-6		0,5 μm² PCLve PDMS fazları birbiri içine dağılmış (koyu renkli bölgeler PDMS fazları)			Küme fazlar
16-32-16		3x3 μm² Koyu renkli bölgeler PDMS fazları			Küme fazlar

Şekil 3.14 : Triblok kopolimerlerin bazı kodlarının deneysel görüntülerle karşılaştırılmalı gösterimi.



Şekil 3.15: Triblok kopolimerlerin bazı kodlarının DPD görüntüleri.

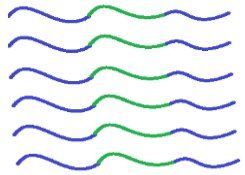
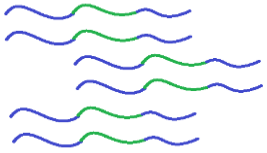
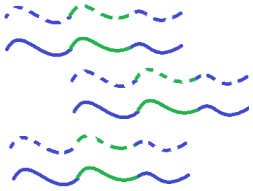


Şekil 3.15 : (devam) Triblok kopolimerlerin bazı kodlarının DPD görüntüleri.

3.4 Triblok Kopolimerlerin Moleküler Dinamik Simülasyonları

PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerlerinin MD simülasyonları Materials Studio 5.0 yazılım programı ile yapılmıştır. Her bir kopolimer zinciri yaklaşık 3000 g/mol olacak şekilde ve toplam 6 kopolimer zincir içeren, 3 farklı başlangıçta hücre sistemi, 3 kopolimer sistemi için ayrı ayrı oluşturulmuştur(Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 : MD simülasyonları süper hücre modelleri.

I	II	III
		

MD simülasyonları hücre sistemleri,

(I) xy düzleminde y ekseni boyunca birbirlerine paralel kopolimer zincirleri, (1x6) süper hücre,

(II) xy düzleminde y ekseni boyunca paralel -iki zincir yana kaydırılarak- kopolimer zincirleri, (1x6) süper hücre,

(III) yz ve xz düzlemlerinde yanyana paralel -iki zincir yana kaydırılarak- kopolimer zincirleri, (3x2) süper hücre şeklinde oluşturulmuştur.

Bu sistemlerin minimizasyonu sonrası, 300 K sıcaklıkta, NPT (izotermal-izobarik kanonik topluluk) simülasyonları ile, hücre yoğunlukları minimize edilmiştir. Daha sonra yoğunluk sabit tutularak NVT (izotermal-izokorik kanonik topluluk) simülasyonları yapıldı. Kuvvet alanı COMPASS[92], sıcaklığı 300 K de sabit tutmak için, termostat olarak Nosé[93], periyodik sistemlerde uzun menzilli etkileşimlerin hesaplanabilmesi için, Ewald metodu[94] seçilerek, zaman adımı 1fs ve toplam simülasyon zamanı 5 ns alınarak çalışılmıştır.

Çalışılan sistemlerin tümünde simülasyonlar sonrası hücre içindeki düzenli kopolimer zincirleri düzenli lineer yapılarından bükülen, dağılan, dönel yapılara dönüşmüşlerdir. PCL-PDMS-PCL kopolimerinin diğerlerinden farklı olarak (3-3-3) (kopolimer toplam molekül ağırlığı: 9000 g/mol) yapısı için de MD (I) sisteminde NPT ve NVT simülasyonları yapılmış, zincirlerin düzenli istif yapılarının diğer sistemlerdekine benzer şekilde bozulduğu görülmüştür.

MD simülasyonları sonrasında tüm sistemler için jirasyon yarıçapı (R_g) değerleri kıyaslandığında, PLLA-PDMS-PLLA kopolimeri MD sistem (II) en düşük değere sahip olurken, PCL-PEO-PCL kopolimeri MD sistem (II)'nin en yüksek jirasyon yarıçapına sahip olduğu tespit edilmiştir. Jirasyon yarıçapı (R_g), genel tanım olarak

moleküldeki atomların ortak kütle merkezlerinden ortalama karekök mesafesidir. Bu değerler, PLLA-PDMS-PLLA kopolimeri MD sistem (II)'nin en fazla biraraya toplanan, PCL-PEO-PCL kopolimeri MD sistem (II)'nin ise en çok dağılma gösteren sistem olduğunu göstermektedir(Çizelge 3.4). PCL-PDMS-PCL için hem xy hem de xz düzlemindeki birbirine paralel kopolimer zincirlerinin oluşturduğu MD (III) sisteminde 300K'de yapılmış olan NPT ve NVT simülasyonları sonrası 350K - 450K sıcaklık aralığında da MD simülasyonları yapılmıştır. Her bir sıcaklıkta önce yoğunluk, NPT simülasyonları ile optimize edilmiş ardından NVT simülasyonları ile istenilen sıcaklıkta dengeye getirilmiştir. Sıcaklığın zincir davranışlarına olan etkisini anlamak için her sıcaklıkta jirasyon yarıçapı (R_g) hesaplanmıştır. 300-350 K aralığında değişmeyen R_g değeri 300 K'deki değerine göre 400 K'de 2 Å, 450 K'de 4 Å azalmıştır(Çizelge 3.5).

Çizelge 3.4 : MD simülasyonları sonrasında jirasyon yarıçapı (R_g) değerleri.

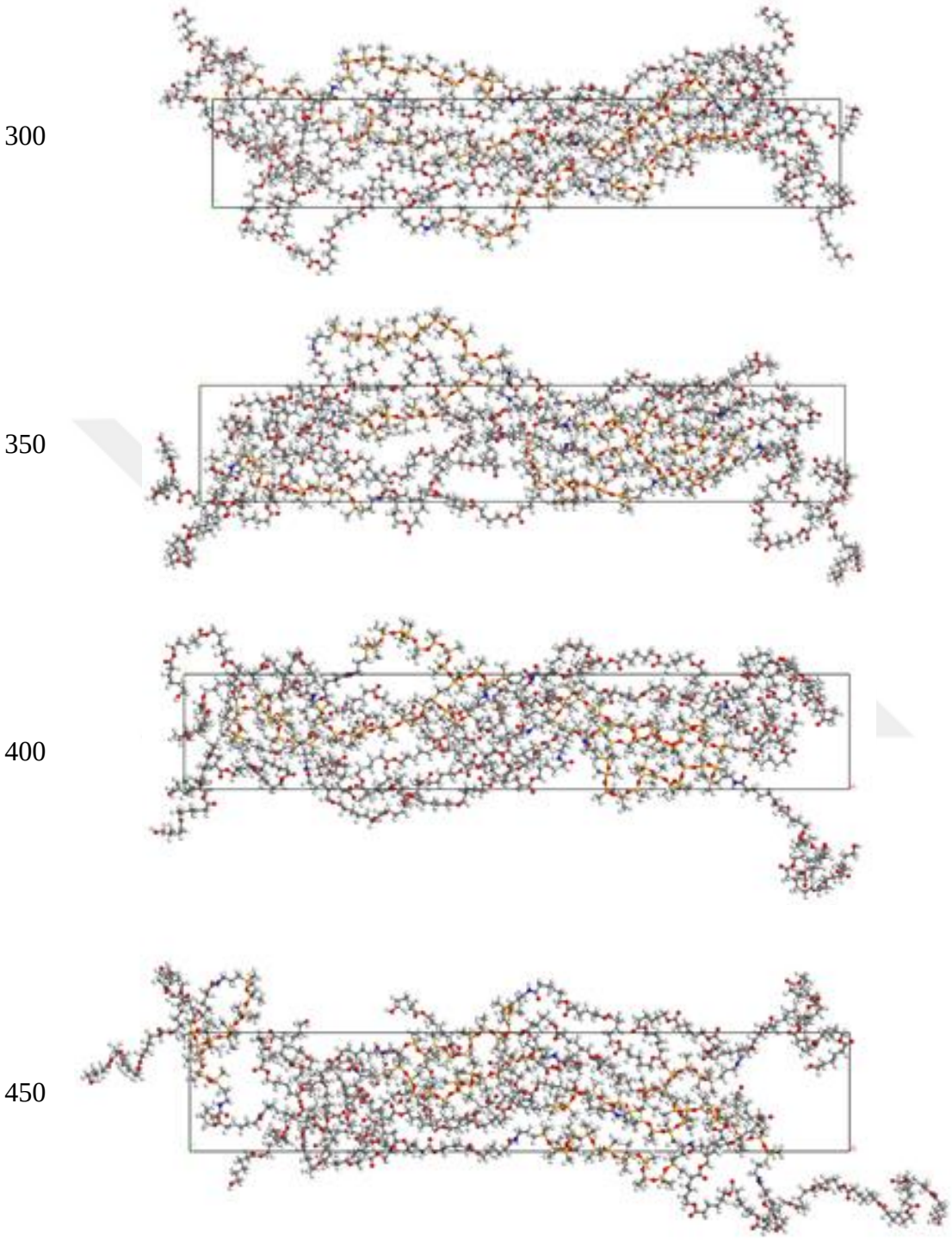
	R_g (Å), 300K		
Kopolimer	**Sistem I**	**Sistem II**	**Sistem III**
PCL-PDMS-PCL	30,1	32,8	28,4
PLLA-PDMS-PLLA	19,8	19,2	21,7
PCL-PEO-PCL	40,8	44,4	43,4

Çizelge 3.5 : PCL-PDMS-PCL triblok kopolimerinin MD sistem (III) için jirasyon yarıçapı değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

	R_g(Å)			
Kopolimer	**300K**	**350K**	**400K**	**450K**
PCL-PDMS-PCL	28,4	28,6	26,0	24,1

Şekil 3.16'da ise PCL-PDMS-PCL (1-1-1) kopolimer (III) sisteminin 300K - 450K sıcaklık aralığındaki MD simülasyonları sonrası görüntüleri verilmiştir.

Sıcaklık(K) **MD simülasyonları sonrası görüntü**



Şekil 3.16 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) kopolimer (III) sisteminin farklı sıcaklıklarda yapılan MD simülasyonları sonrası görüntüleri.

3.5 Diblok Kopolimerlerin Disipatif Parçacık Dinamik Simülasyonları

PLLA-PCL ve PLLA-PS (poli(L-laktik asit)-polistiren) diblok kopolimerlerinin de morfolojik özellikleri aynı yöntemlerle incelenmiş; sonuçlar hem mevcut deneysel verilerle ve hem de kendi aralarında karşılaştırılmıştır. PLLA ve PS'nin T_g değerleri sırasıyla 53 °C ve 78 °C'dir, PLLA'nın erime sıcaklığı $T_{m,PLLA}$ 163 °C'dir [95] ve PLLA yarı-kristalin ve PS amorf özelliktedir. DPD simülasyonu öncesi laktik asit, e-kaprolakton ve stiren monomerlerinin χ ve a_{ij} parametreleri hesaplanmıştır(Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6: Diblok kopolimerlerin etkileşim parametreleri.

i	j	χ_{ij}	a_{ij}
LLA	CL	0,36	26,25
LLA	S	4,58	41,01

Çizelge 3.7, PLLA-PCL ve PLLA-PS diblok kopolimerlerinin, çalışılan molekül ağırlıklarına göre, morfoloji değişimlerini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. PLLA-PCL diblok kopolimerinin χ değerinin küçük olması karışmanın olacağını gösterir ki PLLA-PCL morfolojilerinde düzensiz yapılar çoğunluktadır.

DPD ve eş yüzey görüntülerinde kopolimer molekül ağırlığı arttıkça da düzensiz morfolojiden lamel fazlara geçiş gerçekleşmiş; PLLA-PS kopolimerinin (1-1) ve (3-3) yapılarında ise giroidal fazlar mevuttur(Şekil 3.17-19). PLLA-PCL kopolimerinin χ parametresinin oldukça düşük olması faz ayrılmasının da düşük olmasına neden olurken, PLLA-PS kopolimerinin (χ = 4,58) faz ayrılması daha kararlı olan giroidal fazlar şeklindedir.

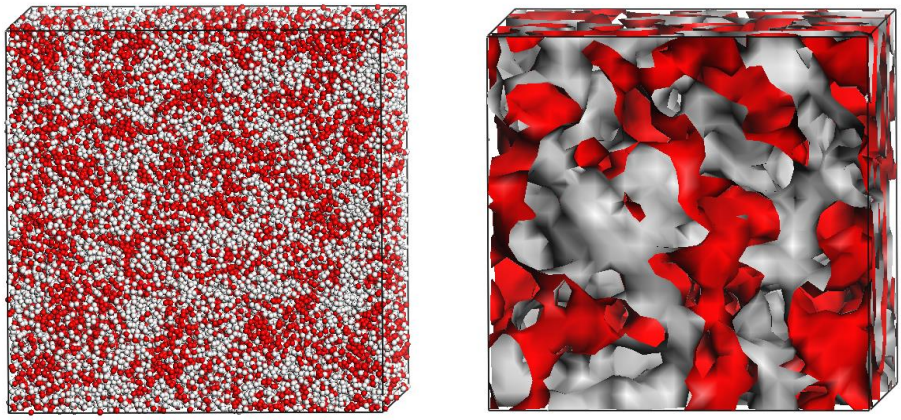
PLLA-PCL diblok kopolimerinde PCL blok uzunluğu arttıkça faz ayrımı daha da belirginleşmiş; PCL fazı önce lamel yapıya sonrasında ise (12-12) yapısında ise silindirik yapıya dönüşmüştür (Şekil 3.20).

Diblok (1-3) kopolimerlerinin PLLA-PCL için düzensiz bir yapı, PLLA-PS için dönel (giroid) PLLA fazları oluşmuştur(Şekil 3.21). Diblok kopolimerde PLLA blok uzunluğu arttığında PLLA-PCL'de düzensiz görünüm değişse bile devam ederken, PLLA-PS için lamel fazlar oluşmuş; PLLA molekül ağırlığı arttıkça PLLA-PCL kopolimerinde düzensiz form devam ederken PLLA-PS için küresel forma dönüşme

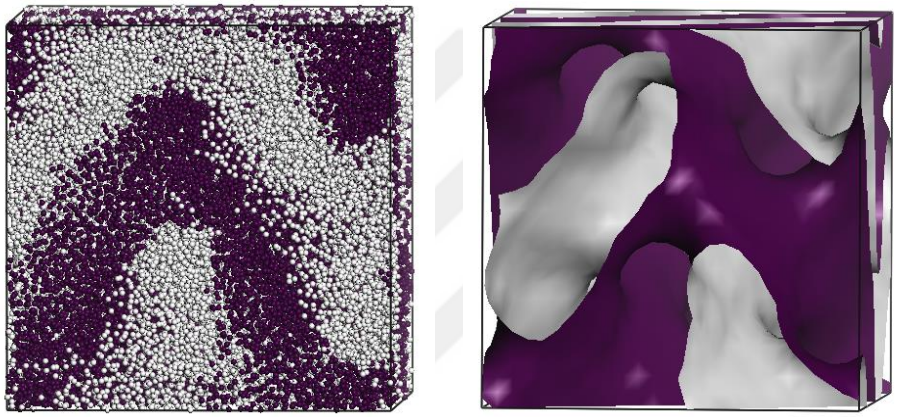
gerçekleşmiştir. PLLA-PS kopolimerinde net faz ayrımları gerçekleşmiştir (Şekil 3.22-24).

Çizelge 3.7: Diblok kopolimerlerin karşılaştırmalı morfolojileri.

Kopolimer Kodu	**PLLA-PCL (χ=0,36)**	**PLLA-PS (χ=4,58)**
1-1	Düzensiz fazlar	Giroidal (dönel) PLLA fazları
1-2	Düzensiz fazlar	PLLA polimer matriksi içinde perfore (delikli) PS fazları
1-3	Düzensiz fazlar	Giroidal (dönel) PLLA fazları
2-2	Düzensiz fazlar	Lamel fazlar
3-3	Düzensiz fazlar	Giroidal (dönel) PLLA fazları
4-4	Lamel fazlar	Lamel fazlar
4-6	Giroidal (dönel) fazlar	Lamel fazlar
5-5	Lamel fazlar	Lamel fazlar
6-4	Düzensiz fazlar	Lamel fazlar
6-12	Lamel fazlar	Lamel fazlar
7-3	Düzensiz fazlar	PLLA polmer matriksi içinde silindirik PS fazları
8-2	Düzensiz fazlar	PLLA polmer matriksi içinde küresel PS fazları
9-1	Düzensiz fazlar	PLLA polmer matriksi içinde küresel PS fazları
9-9	Lamel fazlar	Lamel fazlar
10-10	Lamel fazlar	Lamel fazlar
12-12	PLLA polmer matriksi içinde silindirik PCL fazları	Lamel fazlar
15-15	Küme fazlar	Lamel fazlar

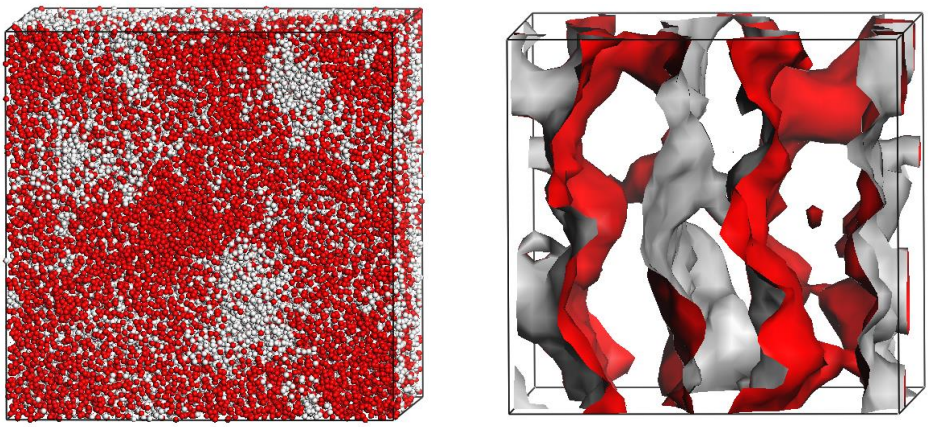


(a) (b)



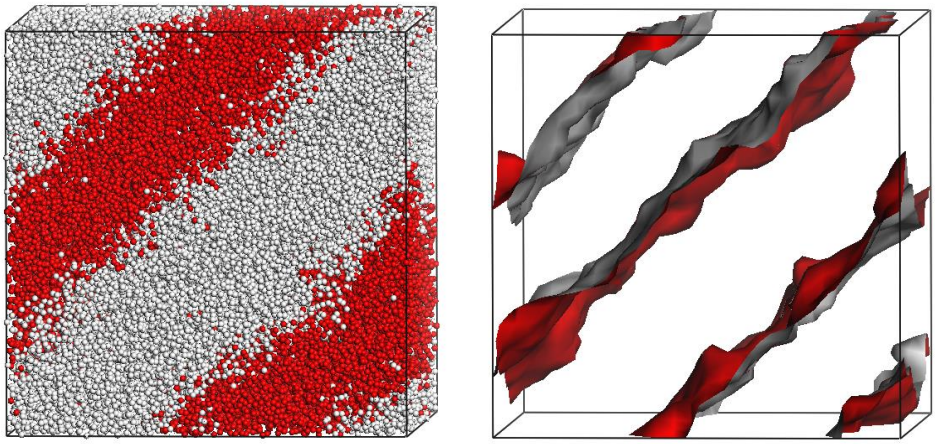
(a) (b)

Şekil 3.17 : PLLA-PCL ve PLLA-PS AB diblok (1-1) kopolimerlerinin (a) DPD, (b) A polimeri eş yüzey görüntüleri. PLLA: beyaz, PCL: kırmızı ve PS: mor renkli fazlar.



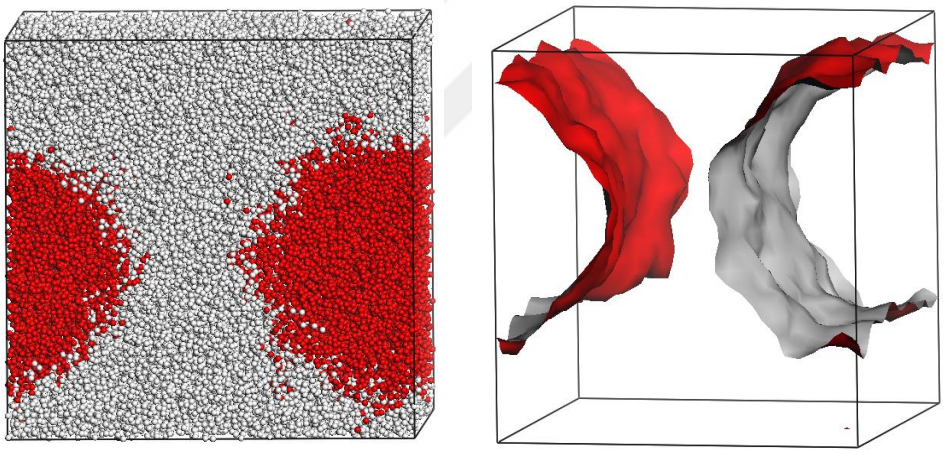
(a) (b)

Şekil 3.18 : PLLA-PCL diblok (3-3) kopolimerinin (a) DPD (b) PCL polimeri eş yüzey görüntüleri.



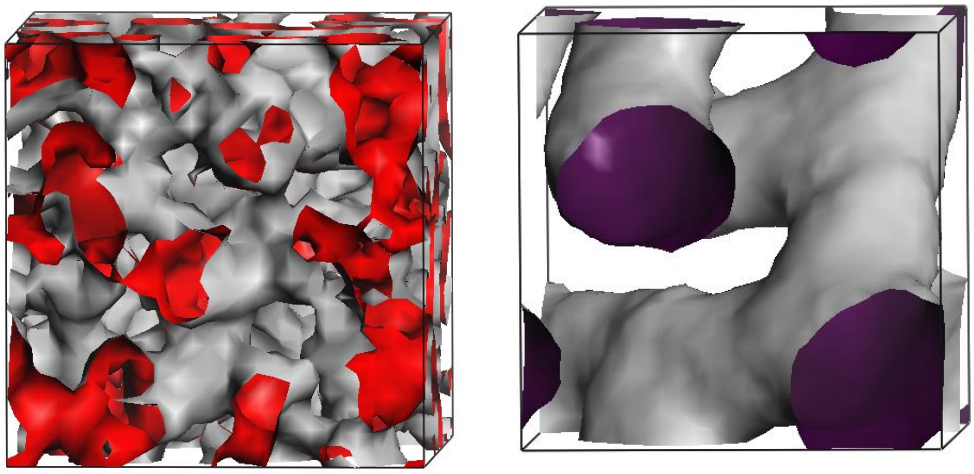
(a) (b)

Şekil 3.19 : PLLA-PCL diblok (5-5) kopolimerinin (a) DPD (b) PCL eş yüzey görüntüleri.



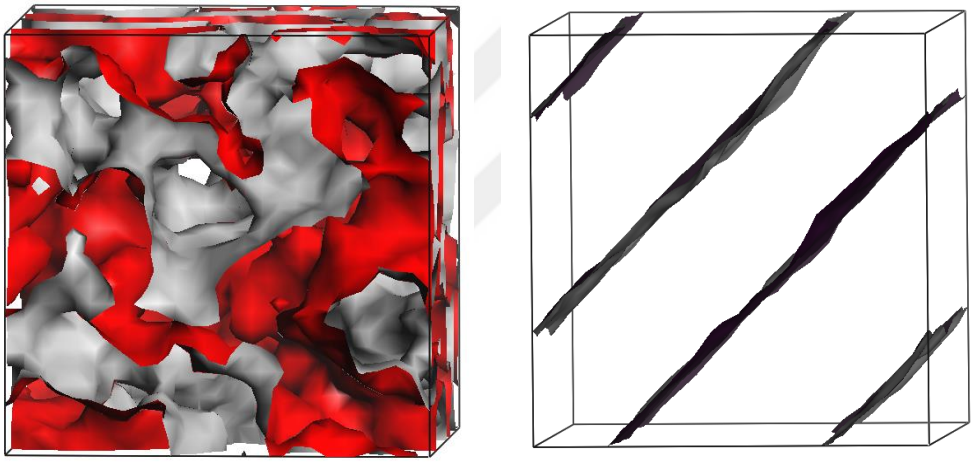
(a) (b)

Şekil 3.20 : PLLA-PCL diblok (12-12) kopolimerinin (a) DPD (b) PCL eş yüzey görüntüleri.



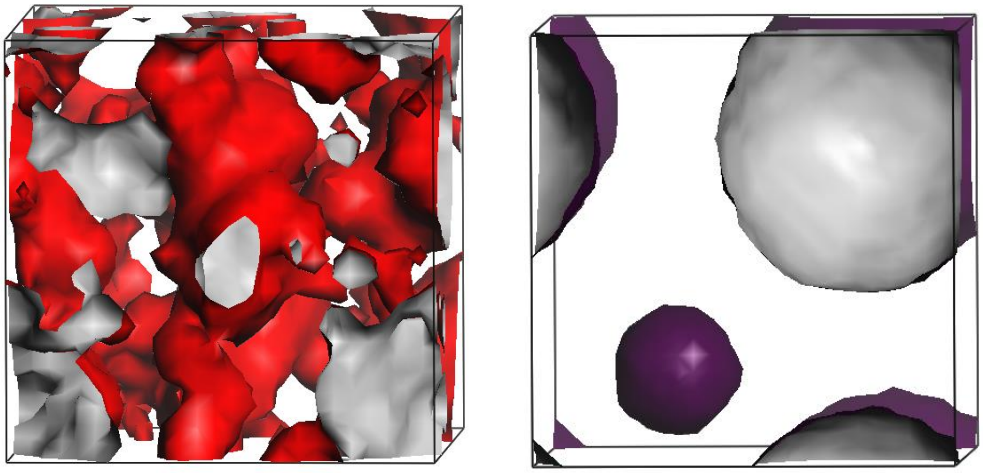
PLLA-PCL PLLA-PS

Şekil 3.21 : Diblok (1-3) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri.



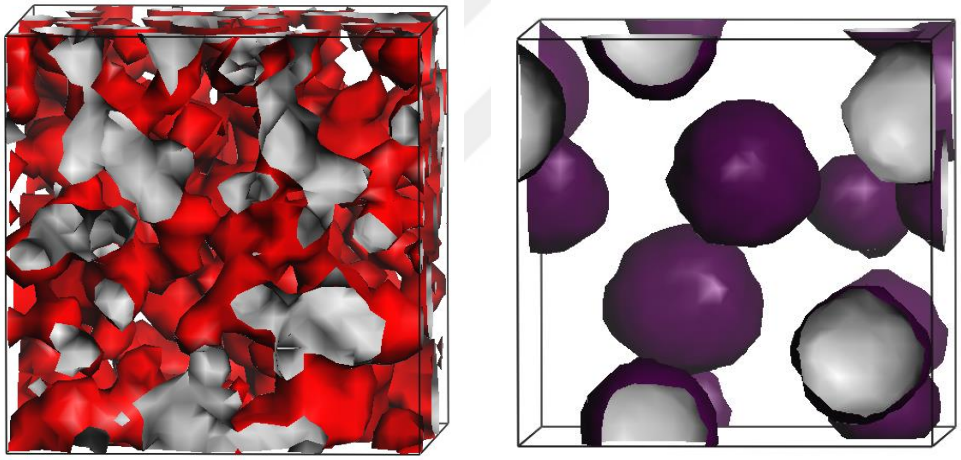
PLLA-PCL PLLA-PS

Şekil 3.22 : Diblok (2-2) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri.



PLLA-PCL PLLA-PS

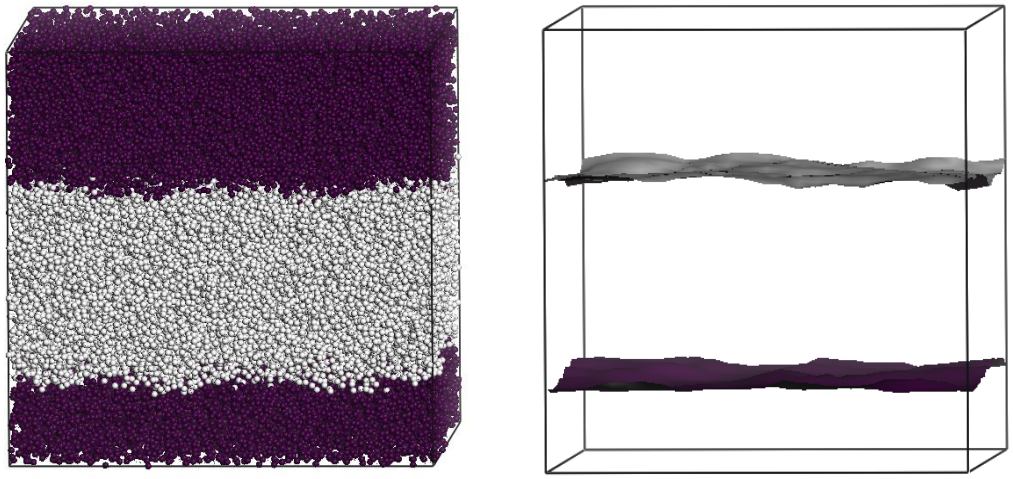
Şekil 3.23 : Diblok (8-2) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri.



PLLA-PCL PLLA-PS

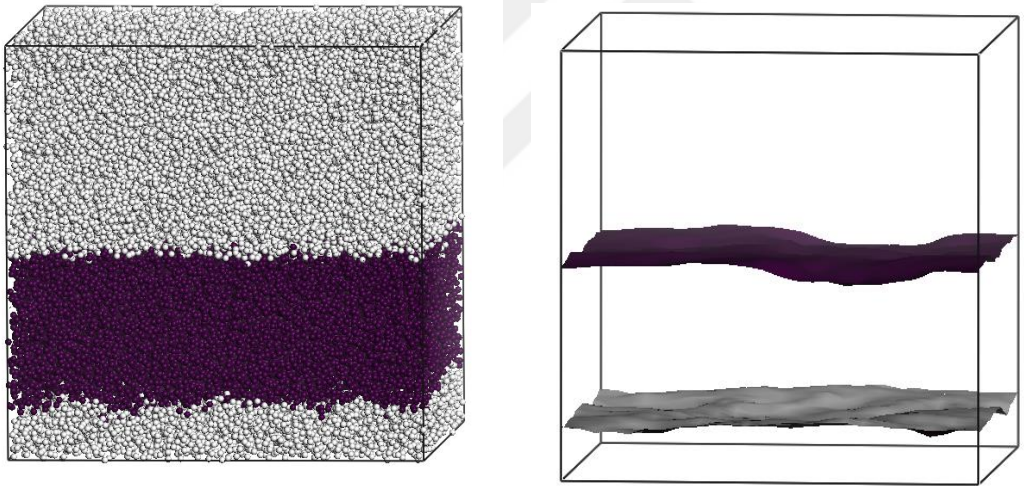
Şekil 3.24 : Diblok (9-1) kopolimerlerinin eş yüzey görüntüleri.

Yarı-kristalin PLLA ve amorf PS polimerlerinin ve PLLA-PS diblok kopolimerinin 4,58 değerindeki χ parametresi iyi bir faz ayrılması olacağını göstermektedir ve morfolojilerdeki fazlar güçlü bir şekilde oluşmuştur(Şekil 3.25-28).



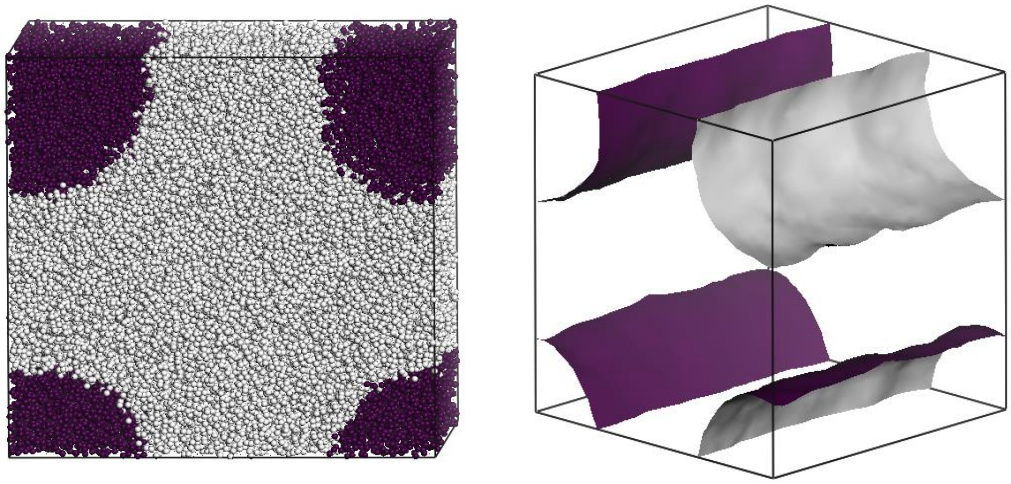
(a) (b)

Şekil 3.25 : PLLA-PS diblok (4-6) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri.



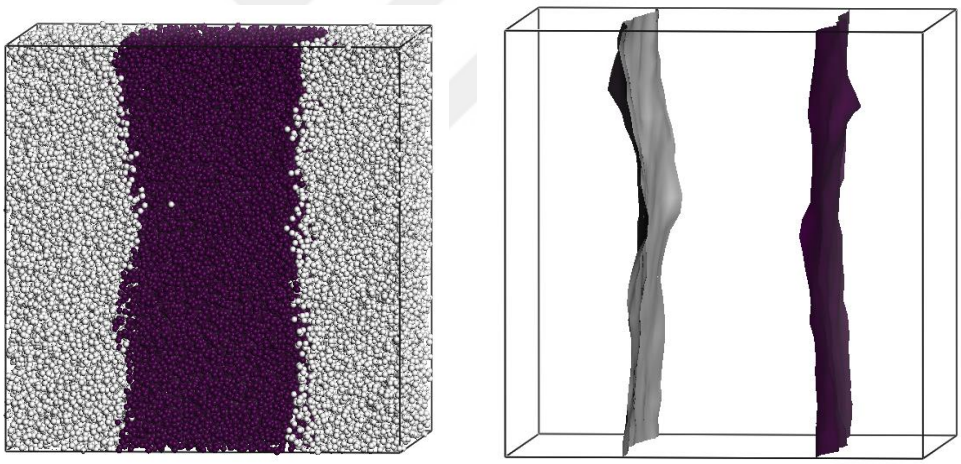
(a) (b)

Şekil 3.26 : PLLA-PS diblok (6-4) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri.



(a) (b)

Şekil 3.27 : PLLA-PS diblok (7-3) kopolimerinin (a) DPD, (b) eş yüzey görüntüleri.



(a) (b)

Şekil 3.28 : PLLA-PS diblok (9-9) kopolimerinin (a) DPD, (b) PLLA eş yüzey görüntüleri.

4. SONUÇLAR

Bu tezde, ABA tipi, simetrik, PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL triblok kopolimerlerinin morfolojik ve yapısal özellikleri, hesaplamalı yöntemler kullanılarak teorik olarak irdelenmiştir. Morfolojik özellikler mezo ölçekte Disipatif Parçacık Dinamiği (DPD) simülasyonları ile yapısal özellikler ise atomistik boyutta Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları ile çalışılmıştır. Ayrıca, AB tipi PLLA-PCL ve PLLA-PS diblok kopolimerlerinin morfolojik özellikleri DPD simülasyonları ile incelenmiştir. Her iki diblok kopolimerde de ortak olan PLLA'nın karışabilirlikleri farklı iki ayrı polimerle diblok kopolimer oluşturması halinde faz yapısının nasıl değiştiği anlaşılmaya çalışılmıştır. Tüm karşılaştırmalarda blok kopolimerlerin aynı molekül ağırlığında olmalarına dikkat edilmiştir.

Farklı moleküler ağırlıklara sahip ve toplam molekül ağırlığı 3000 g/mol ila 96000 g/mol arasında değişen PCL, PDMS, PLLA ve PEO homopolimerlerden oluşmuş ABA triblok kopolimerleri DPD simülasyonları öncesinde çeşitli modelleme aşamalarından geçirilmiştir: Blokları oluşturan polimerlerin monomerlerinin öncelikle geometri optimizasyonları Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (YFT) metodu ile B3LYP/6-311G(2df) seviyesinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra monomerlerin ardarda bağlanması ile modellenen homopolimer zincirlerinden (aynı ve farklı homopolimer zincirlerinden) oluşmuş karışımların karışma Gibbs serbest enerjileri ($\Delta G_{karışım}$) hesaplanmıştır. Hesaplanan bu enerjiler farklı homopolimer zincirlerinin kendi aralarındaki öz etkileşimlerine kıyasla ne kadar iyi karışabildikleri ya da ne kadar uyumlu olabildikleri konusunda iyi bir ölçüttür. $\Delta G_{karışım}$ zincirlerarası atom-atom tüm etkileşimleri hesaba katmaktadır ve hassas bir biçimde hesaplanabildiği için bu ölçüt kullanılarak farklı zincirler arasındaki Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ) elde edilmiştir. χ parametreleri DPD simülasyonlarında tanımlanan etkileşim parametresi (a_{ij}) ile yarı-ampirik bir denklem sayesinde doğrudan ilintilidir. DPD simülasyonlarında polimer zincirleri ardarda dizilmiş ve birbirlerine harmonik

yaylarla bağlı boncuklarla ifade edildiğinden, boncuklararası etkileşim (a_{ij}) parametresi ile ifade edilmektedir. Bu parametre dolaylı olarak polimer zincirine ait pekçok bilgiyi barındırır. Kopolimer zincirlerinden oluşmuş bir yapıda blokların nasıl öz-örgütleneceği, nasıl bir faz oluşturacağı ve diğer blokla ne kadar karışacağı kısaca blok kopolimerlerin hangi morfolojik yapıyı tercih edeceği (a_{ij}) parametresi ile belirlenebilmektedir. Bu çalışmada literatürde ilk defa adı geçen triblok ve diblok kopolimerler için $\Delta G_{karışım}$, χ , a_{ij} parametreleri hassas olarak hesaplanmış ve bu sayede DPD simülasyonlarından morfolojik yapıya ve faz davranışına ait sağlıklı bilgiler almak mümkün olabilmiştir.

Morfolojik özelliklerin değişiminin blok uzunluklarıyla, blokların kimyasal yapısıyla ve bloklararası uyuma bağlı olarak nasıl değiştiği ve bu faktörlerin yanısıra blok molekül ağırlıklarının dolayısıyla blok ağırlık kesirlerin (f_A ve f_B 'nin) sistematik olarak değiştirilmesi neticesinde zincirlerin faz oluşturma davranışlarının nasıl değiştiği mezo-boyutta gerçekleştirilen ve en sık kullanılan kaba-taneleme yöntemlerinden biri olan DPD simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. Çok düşük ve çok yüksek, belki de deneysel olarak çok gerçekçi olmayan molekül ağırlıklarında ve blok ağırlık kesirlerinde olan blok kopolimerler çalışılarak iki boyutlu bir faz haritası elde edilmiştir. Farklı χ parametrelerine sahip 3 değişik triblok kopolimer için ve bunların farklı molekül ağırlıklarında gösterdikleri faz davranışı için bir faz diyagramı çizilmiştir. Biyouygulamalar için önemi olduğu için seçilen bu sistemlerin düşük molekül ağırlıklarında gösterdikleri faz çeşitliliği hem deneysel çalışanlar için hem de teknolojik uygulamalar için önemli olup ilk kez bu çalışmada gösterilmiştir.

χ parametreleri PCL-PEO-PCL için 1,75, PCL-PDMS-PCL için 2,75, PLLA-PDMS-PLLA için 7,99 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin en küçüğü bile çok iyi bir karışmaya işaret etmediği için tüm çalışılan sistemlerde mikrofaz ayrılması görülmüştür. Bloklararası uyumun en fazla olduğu PCL-PEO-PCL sisteminde fazların daha fazla karıştığı, karışan faz büyüklüklerinin diğerlerine nazaran daha az olduğu sonucu görülmüştür. Faz diyagramları χ parametresine karşı f_B değerlerine göre oluşan morfolojiler renklendirilerek ifade edilmiştir. χ parametresinden bağımsız olarak düşük f_B değerlerinde lamel örgütlenme gösteren fazlar, f_B 'nin artmasıyla, giroidal, silindirik ve yüksek f_B değerlerine gidildikçe küresel fazlara dönüşmüştür. Küresel fazları blokların oluşturduğu sürekli matris içinde ağırlıkça azınlık olan A blokları oluşturmaktadır. 20 nanometrelik simülasyon kutusu içinde

oluşan küresel fazların ortalama çapları yaklaşık olarak ölçülmüş ve 5-15 nm arasında değiştiği görülmüştür. Lamel fazların kalınlıkları toplam molekül ağırlığına koşut olarak artmaktadır. Faz şekillerine üç boyutlu simülasyon kutusuna tüm boyutlarda görsel olarak bakılarak karar verilmiştir. Faz diyagramında da gösterildiği gibi faz davranışları sadece etkileşim parametresi ve blok molekül ağırlıkları kesrine değil, toplam molekül ağırlığı χN'e de bağlıdır. A ve B blokları arasındaki uyumsuzluk arttıkça A fazlarındaki lamelden küresel morfolojiye geçiş daha yüksek f_B değerlerinde gözlenmiştir. Bu tezde ortaya çıkan en çarpıcı sonuçlardan biri A ve B bloklarının molekül ağırlıklarının düşük olduğu durumlarda, blok uzunluklarındaki ufak değişikliklerin morfolojik özellikleri etkilediğinin gözlenmesi olmuştur.

DPD simülasyonları morfolojik özellikler hakkında bilgi almak için iyi bir yöntem olmakla birlikte iç yapıya ait moleküler düzeyde bilgi almak mümkün olamamaktadır. Bu nedenle çalışılan tüm sistemlerin oda sıcaklığındaki denge yapıları MD simülasyonlarıyla incelenmiştir. Her bir blok ağırlığı 1000 g/mol olan PCL-PDMS-PCL, PLLA-PDMS-PLLA ve PCL-PEO-PCL kopolimerleri modellenerek periyodik simülasyon kutusunda önce izotermal-izobarik (NPT) toplulukta daha sonra izotermal-izokorik toplulukta (NVT) 300 K sıcaklığında dengeye getirilmiştir. Her simülasyon, zincirlerin paralel istiflenmiş yapısıyla farklı başlangıç hızlarından başlanarak 3 kez tekrarlanmıştır. Simülasyonlar sonrası tüm sistemlerdeki kopolimer zincirlerinin düzenli, istif yapılarından, dağılmış zincir yapılarına dönüştüğü görülmüştür. Radyal dağılım fonksiyonlarından görüldüğü gibi en fazla karışan sistem için uzun erişimli vdW tipi etkileşimler devam ettiği için 7 Å da şiddet en yüksektir. Bu mesafede daha az karışan sistemler için A'nın etrafında bulunan B sayısı χ parametresiyle ters orantılı olarak azalmıştır. Bu sonuç DPD simülasyonlarından elde edilen sonuçlarla da uyumludur. χ parametresinin ne en düşük ne de en yüksek olduğu PCL-PDMS-PCL sistemi örnek seçilerek, sıcaklıkla yapının nasıl değiştiğini incelenmiştir. Molekül ağırlığı (1000-1000-1000 g/mol) sabit tutularak, başlangıç yapısı III'ten başlanarak sıcaklık 300-450 K aralığında arttırılmıştır. Her bir sıcaklıkta önce yoğunluk NPT simülasyonları ile optimize edilmiş ardından NVT simülasyonları ile istenilen sıcaklıkta dengeye getirilmiştir. Sıcaklığın zincir davranışlarına olan etkisini anlamak için her sıcaklıkta jirasyon yarıçapı (R_g) hesaplanmıştır. 300-350 K aralığında değişmeyen R_g değeri 300 K'deki

değerine göre 400 K'de 2 Å, 450 K'de 4 Å azalmıştır. Bu sonuç sıcaklık artışıyla zincirler arasındaki itici kuvvetlerin ve hidrojen bağlarının kırılmasıyla zincirlerin birbirlerine yaklaştığı şeklinde yorumlanmıştır.

Jirasyon yarıçapı sadece bloklararası uyuma ya da karışabilirliklerine bağlı olmayıp zincir uzunluklarına, dışlanmış hacim etkisine, molekül ağırlığına, zincirlerarası aynı ve farklı cinsteki bloklar arasındaki etkileşimlerin sayısına ve tipine bağlı olarak değişebilen bir parametredir. En kısa zincirlerle hesaplanmış jirasyon yarıçapı χ parametresiyle doğrusal bir ilişki göstermemiş, en fazla karışan PCL-PEO-PCL kopolimerinde en yüksek olduğu görülmüştür. Bu sistemin en az topaklandığı söylenebilir. Bu sonuçtan zincirlerarası etkileşimin polar gruplar nedeniyle daha çok olmasının ve PCL gruplarının bir araya gelerek yarı-kristal alanlar oluşturma eğiliminde olmasının neticesinde zincirlerin daha düzlemsel kaldığı anlamı çıkarılabilir. PLLA-PDMS-PLLA kopolimerinin en düşük R_g değerine sahip olduğu sonucu ise PLLA uçlarının PDMS bloklarından kaçarak kendi içinde etkileştiği için yapının topaklaşma eğilimi gösterdiği biçiminde açıklanabilir.

AB tipi diblok kopolimerlerinin de morfolojik özellikleri DPD simülasyonlarıyla incelenmiş olup, modellenen yapılar stiren hariç ABA triblok kopolimerlerindeki bloklardan oluşturulmuştur. Şimdiye kadar elde edilen sonuçlara göre PLLA-PCL kopolimeri için (χ değeri 0,36) çok düşük olduğundan, fazların iyi karıştığı bir morfolojiye sahip olduğu gözlenirken PLLA-PS polimerinde ise (χ değeri 4,58) net mikrofaz ayrılmaları görülmüştür. PLLA, PCL polimerleri yarı kristal alanlar oluşturabilen ve kimyasal yapıları bakımından benzeyen polimerler olduğu için karışmış olmaları, PS'nin amorf ve katı bir polimer olması nedeniyle daha esnek PLLA bloğu ile daha az karışma eğilimi göstermiş bu da güçlü faz ayrımlarına sahip morfolojik yapıda olmalarına sebep olmuştur.

Biyoteknolojik özellikleri bakımından son yıllarda dikkat çeken triblok ve ayrıca benzer içerikli diblok sistemlerinin morfolojik özellikleri ve faz davranışları DPD yöntemiyle ayrıntılı bir biçimde incelenmiş, bloklararası uyumun ve blok molekül ağırlığının etkileri aydınlatılmıştır. DPD morfolojik resimleri mevcut AFM fotoğraflarıyla kalitatif olarak karşılaştırılarak, çok belirgin morfolojiye sahip sistemlerin benzerlikleri vurgulanmıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan yöntemlerin deneysel olarak gözlenen morfolojik özellikleri anlamlı bir biçimde doğrulayabilecek hassasiyette olduğu, çok yüksek molekül ağırlıklarına çıkılmadan kopolimerleri oluşturan blok mimarilerinde ve uzunluklarında yapılacak küçük değişikliklerle morfolojik yapının kontrol edilebileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Lodge, T. P.** (2003). Block Copolymers: Past Successes and Future Challenges, *Macromol. Chem. Phys*. *204*(2), 265–273.

[2] **Bates, F. S., Fredrickson, G. H.** (1990). Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment, *Annual Review of Physical Chemistry, 41*, 525-557.

[3] **Hamley, I. W.** (1998). *The Physics of Block Copolymers* (Oxford: Oxford University Press).

[4] **Hadjichristidis, N., Pispas, S., Floudas, G.** (2003). *Block Copolymers. Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications* (New York: Wiley).

[5] **Hamley, I. W.** (2003). *Developments in Block Copolymer Science and Technology* ed. Hamley I. W. (Chichester: Wiley).

[6] **Hamley, I. W.** (2003). Nanostructure fabrication using block copolymers, *Nanotechnology, 14,* R39–R54.

[7] **Horvat, A., Lyakhova, K. S., Sevink, G. J. A., Zvelindovsky, A. V., Magerle**, **R.** (2004). Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modeling, *The Journal of Chemical Physics, 120*(2), 1117-1126.

[8] **Mai, S.-M., Mingvanish, W., Turner, S. C., Chiraphon, C., Fairclough, J. P. A., Heatley, F., Matsen, M. W., Ryan, A. J., Booth, C.** (2000). Microphase-Separation Behavior of Triblock Copolymer Melts. Comparison with Diblock Copolymer Melts *Macromolecules, 33*(14), 5124-5130.

[9] **Matsen, M. W., Thompson R. B.** (1999). Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *The Journal of Chemical Physics, 111*(15), 7139-7146.

[10] **Matsen, M. W., Schick**, **M.** (1994). Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt, *Phys. Rev. Lett. 72*(16), 2660-2663.

[11] **Matsen, M. W.** (2006). Polymer Melts and Mixtures, *Soft Matter,* ed. Gompper G. ve Schick M. (Wiley VCH, Weinheim, 87–178).

[12] **Matsen, M. W.** (2012). Self-Consistent Field Theory for Melts of Low-Molecular-Weight Diblock Copolymer, *Macromolecules, 45*(20), 8502-8509.

[13] **Müller, M., de Pablo**, **J. J.** (2013). Computational Approches for the Dynamics of Structure Formation in Self-Assembling Polymeric Materials, *Annual Review of Materials Research, 43*, 1-34.

[14] **Chremos, A., Nikoubashman, A., Athanassios Z., Panagiotopoulos**, **A. Z.** (2014). Flory-Huggins parameter χ, from binary mixtures of Lennard-Jones particles to block copolymer melts, *The Journal of Chemical Physics, 140*(5), 54909-54919.

[15] **Matsen, M. W.,** (2000). Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts, *The Journal of Chemical Physics, 113*(13), 5539-5544.

[16] **Fraaije, J. G. E. M.** (1993). Dynamic density functional theory for microphase separation kinetics of block copolymer melts, *The Journal of Chemical Physics 99*(11), 9202-9212.

[17] **Groot, R. D., Madden**, **T. J.** (1998). Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation, *The Journal of Chemical Physics, 108*(20), 8713-8724.

[18] **Qian, H.-J., Lu, Z.-Y., Chen, L.-J., Li, Z.-S., Sun, C.-C.** (2005). Computer Simulation of Cyclic Block Copolymer Microphase Separation, *Macromolecules 38*(4), 1395-1401.

[19] **Doi, M., Edwards, S. F.** (1986). The Theory of Polymer Dynamics, *Oxford Scientific Publications*, Oxford University Press (New York).

[20] **Binder, K.** (1995). *Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*, ed.K. Binder, Oxford University Press (USA).

[21] **Español, P., Warren, P. B.** (2017). Perspective: Dissipative particle dynamics, *The Journal of Chemical Physics 146*(15), 150901-150916.

[22] **Pagonabarraga, I. ve Frenkel, D.** (2001). Dissipative particle dynamics for interacting systems, *The Journal of Chemical Physics, 115*(11), 5015-5026.

[23] **Warren**, **P. B.** (2001). Hydrodynamic Bubble Coarsening in Off-Critical Vapor-Liquid Phase Separation, *Phys. Rev. Lett. 87*(22), 225702-225706.

[24] **Bonet Avalos, J., Mackie, A. D.** (1997). Dissipative particle dynamics with energy conservation, *Europhys. Lett. 40*(2), 141-146.

[25] **Español, P.** (1997). Dissipative particle dynamics with energy conservation, *Europhys. Lett*. *40*(6), 631-636.

[26] **Español, P.** (1997). Fluid Particle Dynamics - A Synthesis of Dissipative Particle Dynamics and Smoothed Particle Particle Dynamics, *Europhysics Letters, 39*(6), 605-610.

[27] **Español, P.** (1998). Fluid Particle Model, *Physical Review, E, 57(3)*, 2930-2948.

[28] **Sheng, Y., An, J., Zhu, Y.** (2015). Self-assembly of ABA triblock copolymers under soft refinement, *Chemical Physics, 452*, 46-52.

[29] **Zheng, Z., Liu, H., Shen, J., Liu, J., Wu Y., Zhang, L.** (2016). Tailoring the Static and Dynamic Mechanical Properties of Tri-Block Copolymers through Molecular Dynamics Simulation, *Polymers, 8*(9), 335-352.

[30] **Araneza, I. M., Meaurio, E., Coto, B., Sarasua, J.-R.** (2010). Molecular Dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinilphenol blends, *Polymer, 51*(19), 4431-4438.

[31] **Tallury, S. S., Spontak, R. J., Pasquinelli**, **M. A.** (2014). Dissipative particle dynamics of triblock copolymer melts: A midblock conformational study at moderate segregation, *The Journal of Chemical Physics 141*(24), 244911-244920.

[32] **Aydin, F., Chu, X., Uppaladadium, G., Devore, D., Goyal, R., Murthy, N. S., Zhang, Z., Kohn, J., Dutt, M.** (2016). Self-Assembly and Critical Aggregation Concentration Measurements of ABA Triblock Copolymers with Varying B Block Types: Model Development, Prediction, and Validation, *J. Phys. Chem. B*, *120*(15), 3666−3676.

[33] **Schmitt, A. K., Mahanthappa, M. K.** (2017). Order and Disorder in High χ/Low N, Broad Dispersity ABA Triblock Polymers, *Macromolecules, 50*(17), 6779−6787.

[34] **Liu, S., Li, L.** (2015). Multiple Phase Transition and Scaling Law for Poly(ethylene oxide)− Poly(propylene oxide)−Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces, 7*(4), 2688−2697.

[35] **Ishige, R., Ohta, N., Ogawa, H., Tokita, M., Takahara, A.** (2016). Fully Liquid-Crystalline ABA Triblock Copolymer of Fluorinated Side-Chain Liquid-Crystalline A Block and Main-Chain Liquid-Crystalline B Block: Higher Order Structure in Bulk and Thin Film States, *Macromolecules, 49*(16), 6061−6074.

[36] **Luo, Z., Jiang, J.** (2010). Molecular Dynamics and Dissipative Particle Dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends, *Polymer, 51*, 291–299.

[37] **Ohya, Y., Takahashi, A., Nagahama, K.** (2012). Polymers in Nanomedicine, Biodegradable Polymeric Assemblies for Biomedical Materials, *Adv. Polym. Sci., 247*, 65–114.

[38] **Lee, W. Ju, S. Wang, Y. Chang, J.** (2007). Modeling of polyethylene and poly (L-lactide) polymer blends and diblock copolymer: Chain length and volume fraction effects on structural arrangement, *The Journal of Chemical Physics, 127*(6), 64902-649912.

[39] **Malberg, S., Höglund, A., Albertsson, A.** (2011). Macromolecular Design of Aliphatic Polyesters with Maintained Mechanical Properties and a Rapid, Customized Degradation Profile, *Biomacromolecules, 12*(6), 2382–2388.

[40] **Fukae, R., Okada, Y., Kawatsuki, N.** (2014). Synthesis and Physical Properties of Poly(L-lactic acid)-Poly(dimethyl siloxane) Multiblock Copolymers Prepared by Direct Polycondensation, *J. Appl. Polym. Sci.,131*(9), 40211-402217.

[41] **Yilgor, E., Yilgor, I.** (2014). Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science, 39*(6), 1165–1195.

[42] **Azemar, F., Fay, F., Rehel, K., Linossier, I.** (2014). Control of Hydration and Degradation Properties of Triblock Copolymers Polycaprolactone-b-Polydimethylsiloxane-b- Polycaprolactone, *J. Appl. Polym. Sci., 131*(12), 40431-40438.

[43] **Woodruff, M. A., Hutmacher, D.** (2010). The return of a forgotten polymer-Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science, 35*(10), 1217-1256.

[44] **Abraham, G. A., Marcos-Fernandez, A., Roman, J. S.** (2006). Bioresorbable poly(ester-ether urethane)s from L-lysine diisocyanate and triblock copolymers with different hydrophilic character, *J. Biomed. Mater. Res., 76A*(4), 729-736.

[45] **Luciani, A., Coccoli, V., Orsi, S., Ambrosio, L., Netti, P. A.** (2008). PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles, *Biomaterials, 29*(36), 4800–4807.

[46] **Lee, K. H., Kim, H. Y., Khil, M. S., Ra, Y. M., Lee, D. R.** (2003). Characterization of nano-structured poly(epsilon-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning, *Polymer, 44*(4), 1287–1294.

[47] **Marrazzo, C., Di Maio, E., Iannace, S.** (2008). Conventional and nanometric nucleating agents in poly(epsilon-caprolactone) foaming: crystals vs. bubbles nucleation. *Polym. Eng. Sci., 48*(2), 336–344.

[48] **Huang, H., Oizumi, S., Kojima, N., Niino, T., Sakai, Y.** (2007). Avidin-biotin binding-based cell seeding and perfusion culture of liver-derived cells in a porous scaffold with a three-dimensional interconnected flow-channel network. *Biomaterials, 28*(26), 3815–3823.

[49] **Zein, I., Hutmacher, D. W., Tan, K. C., Teoh, S. H.** (2002). Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications, *Biomaterials, 23*(4), 1169–1185.

[50] **Porjazoska, A., Karal-Yilmaz, O., Kayaman-Apohan, N., Cvetkovska, M., Baysal, B. M.** (2004). Biocompatible Polymer Blends of Poly(D,L-lactic acid-co-glycolic acid) and Triblock PCL-PDMS-PCL Copolymers: Their Characterizations and Degradations, *Croatica Chemica Acta, Ccacaa, 77*(4), 545-551.

[51] **Porbeni, F. E., Shin, I. D., Shuai, X., Wang, X., White, J. L., Jia, X., Tonelli, A. E.** (2005). Morphology and Dynamics of the Poly(ε-caprolactone)-b-Poly(L-lactide) Diblock Copolymer and Its Inclusion Compound with a-Cyclodextrin: A Solid-State ^{13}C NMR Study, *J. Polym. Sci B Polym. Phys., 43*(15), 2086–2096.

[52] **Peponi, L., Navarro-Baena, I., Báez, J. E., Kenny, J. M., Marcos-Fernández, A.** (2012). Effect of the molecular weight on the crystallinity of PCL-b-PLLA di-block copolymers, *Polymer, 53*(21), 4561-4568.

[53] **Bates, C. M., B. A., Chang, Momčilović, N., Jones, S. C., Grubbs, R. H.** (2015). ABA Triblock Brush Polymers: Synthesis, Self-Assembly, Conductivity, and Rheological Properties, *Macromolecules, 48*(14), 4967−4973.

[54] **Chen, Z., Liu, Z. Qian, F.** (2015). Crystallization of Bifonazole and Acetaminophen within the Matrix of Semicrystalline, PEO−PPO−PEO Triblock Copolymers, *Mol. Pharmaceutics, 12*(2), 590−599.

[55] **Yilgor, E., Isik, M., Kosak Soz, C., Yilgor**, **I.** (2016). Synthesis and structure-property behavior of polycaprolactone-polydimethylsiloxane-polycaprolactone triblock copolymers, *Polymer, 83*, 138-153.

[56] **Tang, L., Sheu, M., Chu, T., Huang, Y. H.** (1999). Anti-inflammatory properties of triblock siloxane copolymer-blended materials, *Biomaterials, 20*(15), 1365-1370.

[57] **Antic, V. V., Pergal, M. V., Govedarica, M. N., Antic, M. P., Djonlagic, J.** (2010). Copolymers based on poly(butylene terephthalate) and polycaprolactone-block-polydimethylsiloxane-block-polycaprolactone, *Polym. Int., 59*(6), 796–807.

[58] **Kricheldorf, H. R., Rost, S., Wutz, C., Domb, A.** (2005). Stereocomplexes of A-B-A Triblock Copolymers Based on Poly(L-Lactide) and Poly(D-Lactide) A Blocks *Macromolecules, 38*(16), 7018-7025.

[59] **Zhang S., Hou Z., Gonsalves K. E.** (1996). Copolymer Synthesis of Poly(llactide-b-DMS-L-lactide) via the Ring Opening Polymerization of L-lactide in the Presence of α,ω-Hydroxylpropyl-Terminated PDMS Macroinitiator, *J. Polym. Sci. Pol. Chem., 34*(13), 2737-2742.

[60] **Ho, C., Jang, G., Lee, Y.** (2010). Crystallization of poly(L-lactide-dimethyl siloxane-L-lactide) triblock copolymers and its effect on morphology of microphase separation, *Polymer, 51*(7), 1639-1647.

[61] **Ho, C., Wang, C., Lin, C., Lee, Y.** (2009). Synthesis and characterization of (AB)n-type poly(L-lactide)-poly(dimethyl siloxane) multiblock copolymer and the effect of its macrodiol composition on urethane formation, *European Polymer Journal, 45*(8), 2455–2466.

[62] **Yu, J., Wu, P.** (2007). Crystallization process of poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene oxide) -poly(ε -caprolactone) investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy, *Polymer, 48*(12), 3477-3485.

[63] **Nie, T., Zhao, Y., Xie, Z., Wu, C.** (2003). Micellar Formation of Poly(caprolactone-block-ethylene oxide-block-caprolactone) and Its Enzymatic Biodegradation in Aqueous Dispersion, *Macromolecules, 36*(23), 8825-8829.

[64] **Gan, Z., Jim, T. F., Li, M., Yuer, Z., Wang, S., Wu, C.** (1999). Enzymic biodegradation of poly(ethylene oxide-b-e-caprolactone) diblock copolymer and its potential biomedical applications. *Macromolecules, 32*(3), 590–594.

[65] **Zhao, Y, Hu, T., Lv, Z., Wang, S., Wu, C.** (1999). Laser light-scattering studies of poly(caprolactone-b-ethylene oxide-b-caprolactone) nanoparticles and their enzymatic biodegradation. *J. Polym. Sci. B 37*(23), 3288–3293.

[66] **Yoo, Y., Kim, D.-C., Kim, T.-Y.** (2009). Preparation and characterization of enalapril maleate-loaded nanoparticles using amphiphilic diblock copolymers. *Journal Applied Polymer Science, 74*(12), 2856–2867.

[67] **Yu, Z., Liu, L.** (2005). Microwave-assisted synthesis of poly(e-caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(e-caprolactone) tri-block co-polymers and use as matrices for sustained delivery of ibuprofen taken as model drug. *J. Biomater. Sci. Polym., ed. 16*, 957-971.

[68] **Ge, H., Hu, Y., Jiang, X., Cheng, D., Yuan, Y., Bi, H., Yang. C. J.** (2002). Preparation, characterization, and drug release behaviors of drug nimodipine-loaded poly(e-caprolactone)-poly(ethylene oxide)-poly (e-caprolactone) amphiphilic triblock copolymer micelles. *Pharm.Sci. 91(6),* 1463–1473.

[69] **Kang, J., Beers, K. J.** (2009). Effect of temperature and water on microphase separation of PCL–PEO–PCL triblock copolymers, *Polym. Bull., 63,* 723–734.

[70] **Kang, J., Beers, K. J.** (2006). Synthesis and Characterization of PCL-b-PEO-b-PCL-Based Nanostructured and Porous Hydrogels, *Biomacromolecules, 7*(2), 453-458.

[71] **Chang, A. B., Bates, C. M., Lee, B., Garland, C. M., Jones, S. C., Spencer, R. K. W., Matsen, M. W., Grubbs, R. H.** (2017). Manipulating the ABCs of self-assembly via low-χ block polymer design, *Pnas, 114(25),* 6462–6467.

[72] **Pan, A., He, L., Zhang, T., Zhao, X.** (2015). Self-assembled micelle and film surface of fluorine/silicon-containing triblock copolymer, *Colloid Polym Sci, 293*(8), 2281–2290.

[73] **Shi, W., Li, W., Delaney, K. T., Fredrickson, G. H., Kramer, E. J., Ntaras, C., Avgeropoulos, A., Lynd, N. A.** (2016). Morphology Re-Entry in Asymmetric PS-PI-PS' Triblock Copolymer and PS Homopolymer Blends, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 54*(2), 169–179.

[74] **Spencer K. W., Matsen, M. W.** (2017). Domain Bridging in Thermoplastic Elastomers of Star Block Copolymer, *Macromolecules, 50(4),* 1681−1687.

[75] **Liu, X., He, F., Salas, C., Pasquinelli, M. A., Genzer, J., Rojas, O. J.** (2012). Experimental and Computational Study of the Effect of Alcohols on the Solution and Adsorption Properties of a Nonionic Symmetric Triblock Copolymer, *J. Phys. Chem. B, 116*(4), 1289–1298.

[76] **Guo, X. D., Tan, J. P. K., Kim, S. H., Zhang, L. J., Zhang, Y., Hedrick, J. L., Yang, Y. Y., Qian, Y.** (2009). Computational studies on self-assembled paclitaxel structures: Templates for hierarchical block copolymer assemblies and sustained drug release, *Biomaterials, 30*(33), 6556-6563.

[77] **Hohenberg, P., Kohn, W.** (1964). Inhomogeneous electron gas, *Physical Review, 136*(3B), 864-871.

[78] **Frisch, M. J.** (2009). Gaussian09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.

[79] **Flory**, **P. J.** (1953). Principles of Polymer Chemistry, *Cornell University Press,* Ithaca.

[80] **Hoogerbrugge, P. J., Koelman, J. M. V. A.** (1992). Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics, *Europhys. Lett., 19(3),* 155-160.

[81] **Koelman, J. M. V. A., Hoogerbrugge, P. J.** (1993). Dynamic Simulations of Hard-Sphere Suspensions Under Steady Shear, *Europhys. Lett., 21*, 363-368.

[82] **Español, P. ve Warren, P.** (1995). Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics, *Europhys. Letters, 30(4),* 191-196.

[83] **Groot, R. D., Warren, P. B.** (1997). Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation, *J. Chem. Phys., 107(11),* 4423-4435.

[84] **Español, P.** (1995). Hydrodynamics From Dissipative Particle Dynamics, *Physical Review, E, 52*(2), 1734-1742.

[85] **Marsh, C. A., Backx, G., Ernst**, **M. H.** (1997). Static and Dynamic properties of Dissipative Particle Dynamics, *Physical Review E, 56*(2), 1676.

[86] **Boromand, A., Jamali, S., Maia**, **J. M.** (2015). Viscosity measurement techniques in dissipative particle dynamics, *Computer Physics Communications, 196*, 149-160.

[87] Accelrys Material Studio Release 5.0, (2009). Accelrys software Inc., San Diego.

[88] **Groot, R. D., Madden**, **T. J., Tildesley, D. J**. (1999). On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation, *J. Chem. Phys. 110*(19), 9739-9749.

[89] **Bicerano, J.** (1996). *Prediction of Polymer Properties,* 2nd ed. (Marcel Dekker, New York.).

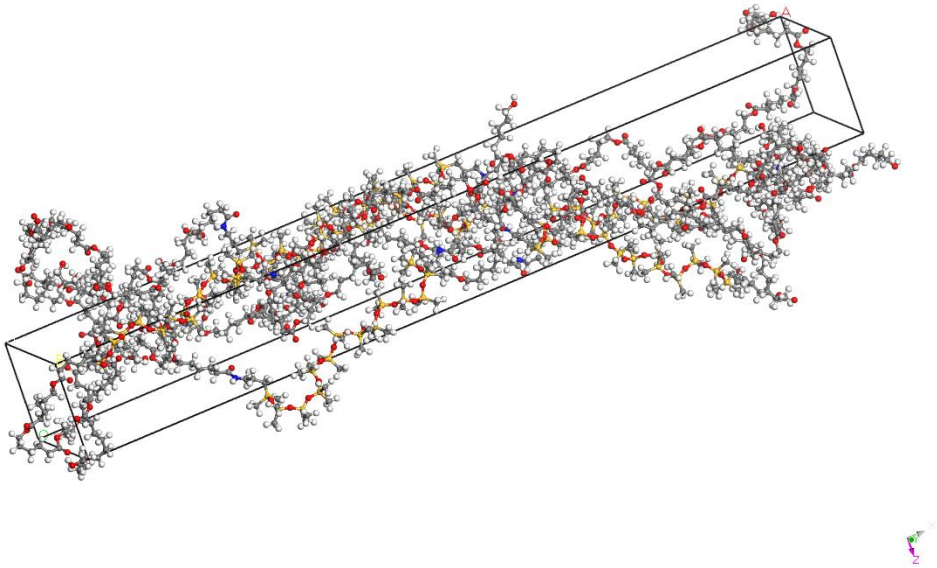
[90] **Alder, B. J., Wainwright, T. E**. (1959). Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *Journal of Chemical Physics, 3*(2), 459-466.

[91] **Onaran, G., Yurtsever, M., Yilgor, I.** (2019). A Coarse Grained Simulation Study on the Morphology of ABA Triblock Copolymers, *Computational Materials Science, 167,* 160-167.
[92] **Sun, H.** (1995). Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes, *Macromolecules, 28*(3), 701-712.
[93] **Nosé, S.** (1984). A unified formulation of the constant-temperature molecular dynamics method, *Journal of Chemical Physics, 81*, 511-519.
[94] **Ewald, P. P**. (1921). Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Annalen der Physik, 64*, 253-287.
[95] **Chao, C.-C., Chen, C.-K., Chiang, Y.-W. ve Ho, R.-M.** (2008). Banded Spherulites in PS-PLLA Chiral Block Copolymers, *Macromolecules, 41*(11), 3949-3956.

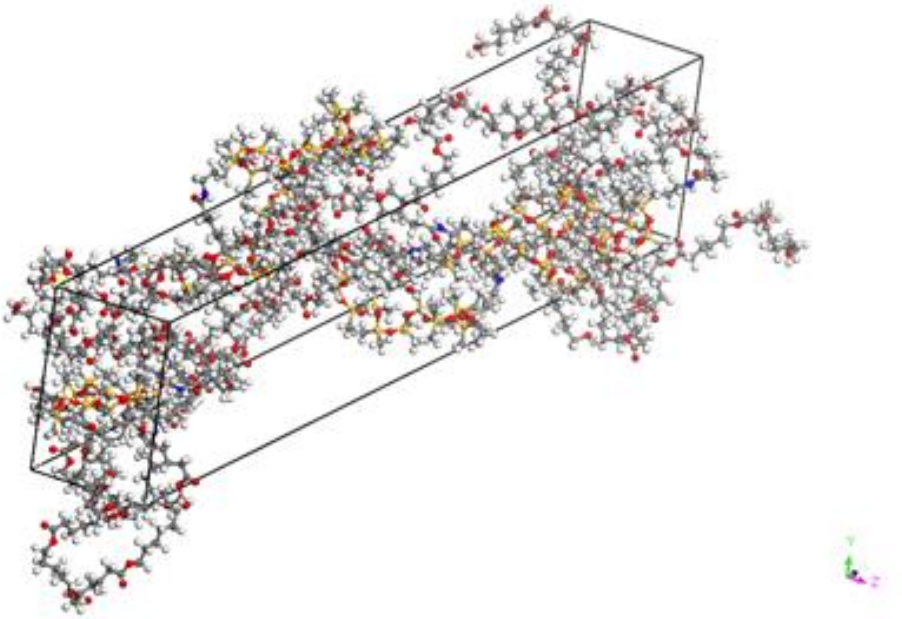
EKLER

EK A: Şekiller

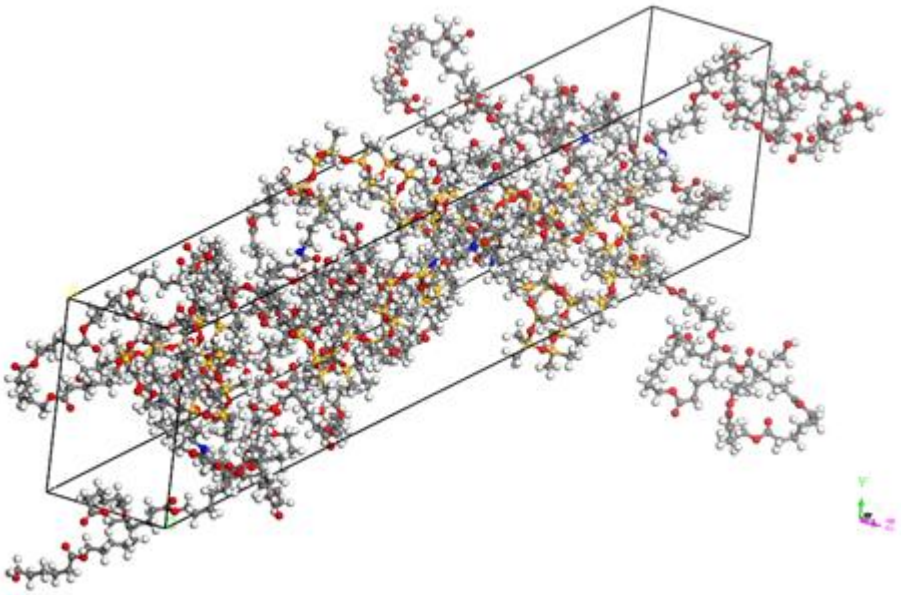
EK A : Şekiller



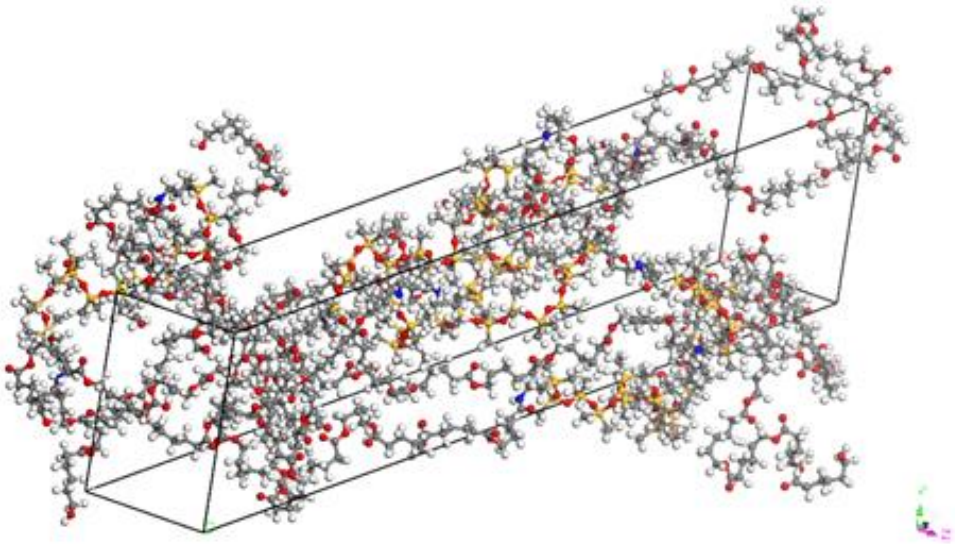
Şekil A.1 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te 300K NVT sonrası görüntüsü.



Şekil A.2 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te 350K NVT sonrası görüntüsü.



Şekil A.3 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te 400K NVT sonrası görüntüsü.



Şekil A.4 : PCL-PDMS-PCL (1-1-1) triblok kopolimerlerinin MD sistem (III)'te 450K NVT sonrası görüntüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad **:** Gülşah ONARAN

Doğum Tarihi ve Yeri **:** 09.03.1977, İstanbul

E-posta **:** gonaran@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans :** 1999, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
- **Yükseklisans :** 2009, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya programı

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Onaran, G.,** Yurtsever, M., Yilgor, I. (2019). A Coarse Grained Simulation Study on the Morphology of ABA Triblock Copolymers, *Computational Materials Science, 167,* 160-167.