

**İYON HAREKETLİLİĞİ-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ  
TEKNİĞİ KULLANILARAK UYARANLARA DUYARLI  
POLİELEKTROLİTLERİN KONFORMASYONEL  
ÖZELLİKLERİNİN ANALİZ EDİLMESİ**

**ANALYSIS OF CONFORMATIONAL FEATURES OF  
STIMULI-RESPONSIVE POLYELECTROLYTES USING  
ION MOBILITY-MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE**

**ÖMER BAHADIR ÖÇAL**

**DOÇ. DR. MEHMET ATAKAY**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü  
Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

2024

En büyük destekçilerim annem, babam, kardeşim, Sayın Doç. Dr. Mehmet ATAKAY ve Gazi Paşa Mustafa Kemal ATATÜRK'e...

*Ne mutlu Türk'üm diyene!*

## ÖZET

# İYON HAREKETLİLİĞİ-KÜTLE SPEKTROMETRİSİ TEKNİĞİ KULLANILARAK UYARANLARA DUYARLI POLİELEKTROLİTLERİN KONFORMASYONEL ÖZELLİKLERİNİN ANALİZ EDİLMESİ

ÖMER BAHADIR ÖÇAL

YÜKSEK LİSANS, POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ A.B.D.

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet ATAKAY

Eylül 2024, 68 sayfa

İyon hareketliliği-kütle spektrometrisi (IM-MS) analitik bir tekniktir ve bu tekniğe olan ilgi, gelişen ve değişen teknolojiyle birlikte, farklı yapıdaki ve türdeki örneklerin analizinde yüksek ayırma gücü, yüksek hassasiyet ve az miktarda örnekle çalışma gibi avantajların sağlanmasıyla paralel olarak artış göstermektedir. Günümüzde IM-MS tekniği, polimer karakterizasyonu alanında son derece değerli bir konuma gelmiştir. Karmaşık ve yapı bakımından anlaşılması zor olan polimer örneklerindeki zincirlerin konformasyonlarındaki farklılıkların gaz fazında izlenip ayırt edilebilmesi, bu tekniği, sabit faz kullanan kromatografi gibi diğer ayırma yöntemlerine kıyasla çok daha avantajlı bir konuma getirmektedir. Polielektrolitlerin konformasyonları, buldukları çözeltinin pH değeri, ortam sıcaklığı, çözücü türü/bileşimi ve katkı maddelerinin türü gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Bu tez çalışmasında, bu tür parametrelerin farklı

polielektrolit yapıları üzerindeki etkileri tuzaklamalı IM-MS (Tuzaklamalı iyon hareketliliği kütle spektrometrisi) tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Dört farklı polielektrolitin karakterizasyonu sağlanmıştır. Bu polielektrolitler sırasıyla Poli-L-Lizin (PLL), Polistiren Sülfonik Asit (PSS), Poliglutamik Asit (PGA) ve Poliakrilik Asit (PAA)'tir. Bu kullanılan polielektrolitlerin PLL haricindekiler polianyon özelliğine sahipken PLL ise polikasyon özelliğindedir. Başlangıçta bu polielektrolitlerin 1500-4500V arasındaki farklı kapiller voltaj değerlerinde analizleri yapılmıştır. Bu dört polielektrolitin hazırlanan ve uygulanan koşullarda kapiller voltaj farklılığına tepki vermediği görülmüştür. Diğer analiz çalışmasında ise çözücü türleri değiştirilerek farklılıklar gözlemlenmeye çalışılmıştır. Su, 10 mM amonyum asetat, asetonitril, metanol gibi çözücüler kullanılarak dört farklı polielektrolitin konformasyonlarında farklılıklar gözlemlenmeye çalışılmış fakat çözücü değişikliğinin de kapiller voltaj gibi bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Her polielektrolit için ayrı ayrı Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> eklentili iyonik hallerinin konformasyonel tepkileri analiz edilmiştir. Sodyum eklentili ve potasyum polielektrolit iyonlarının gaz fazındaki yapılarının, PLL> PSS> PGA> PAA sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği belirlenmiştir. Son olarak ise sıcaklık değişimlerine göre konformasyonlarındaki değişimler gözlemlenmiştir. 60 °C'den 300 °C'ye kadar sıcaklık 60'ar derece artırılarak analizler yapılmıştır. Sıcaklık arttırıldıkça iyon hareketliliğinin arttığı bu nedenle ise taşıyıcı gaz ile etkileşimin azaldığı ve dolayısıyla da etkin çarpışma kesitinin (CCS) düştüğü gözlemlenmiştir. Ek olarak PLL ve PSS polielektrolitlerinin kuvvetli asidik ve bazik olmalarından dolayı, güçlü moleküler içi ve arası bağ kurabilmeleri sayesinde PAA ve PGA'ya göre sıcaklık değişimlerinden daha az etkilendiği gözlemlenmiştir. Tez kapsamında elde edilen veriler ve yapılan değerlendirmeler, polielektrolitler gibi uyarılara duyarlı polimerik yapıların konformasyonel özelliklerinin analiz edilmesi açısından bu alana özgün bir perspektif kazandırma potansiyeline sahiptir.

**Anahtar Kelimeler:** Polielektrolitler, Uyarılara Duyarlı, Konformasyonel Analiz, İyon Hareketliliği-Kütle Spektrometrisi.

## **ABSTRACT**

# **ANALYSIS OF CONFORMATIONAL FEATURES OF STIMULI-RESPONSIVE POLYELECTROLYTES USING ION MOBILITY-MASS SPECTROMETRY TECHNIQUE**

**ÖMER BAHADIR ÖÇAL**

**MASTER OF SCIENCE, POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**Supervisor: Doç. Dr. Mehmet ATAKAY**

**September 2024, 68 pages**

Ion mobility-mass spectrometry (IM-MS) is an analytical technique, and the interest in this technique has been growing in parallel with advancements in technology, particularly due to its ability to offer high sensitivity, high resolution, and the capability to analyze low amounts of samples. Today, the IM-MS technique has become an exceptionally valuable analytical method in the field of polymer characterization. The ability to monitor and differentiate conformational features of polymer chains within complex polymer samples in the gas phase places this technique at a significant advantage compared to other separation methods, such as chromatography, which relies on a stationary phase. The conformational dynamics of polyelectrolytes can vary depending on various parameters, such as the pH of the solution, ambient temperature, type/composition of the solvent, and the nature of the additives present. In this thesis, the effects of these types of parameters on different polyelectrolyte structures were analyzed using the trapped ion mobility spectrometry-mass spectrometry (TIMS-MS) technique. Characterization of four different polyelectrolytes was provided. These

polyelectrolytes are Poly-L-Lysine (PLL), Polystyrene Sulfonic Acid (PSS), Polyglutamic Acid (PGA), and Polyacrylic Acid (PAA). While all the polyelectrolytes used, except for PLL, have polyanion characteristics, PLL is a polycation. Initially, the analyses of these polyelectrolytes at different capillary voltages ranging from 1500V to 4500V were conducted and their conformational responses were analyzed. It was observed that the four polyelectrolytes did not respond to the differences in capillary voltage under the prepared and applied conditions. In another set of analyses, different solvent types were used to observe variations. Solvents such as water, 10 mM ammonium acetate, acetonitrile, and methanol were used to observe differences in the conformations of the four polyelectrolytes. However, it was noted that solvent changes did not have an effect similar to capillary voltage. The responses of sodium and potassium-adducted polyelectrolyte ions to growth were measured. It was determined that the gas-phase structures of sodiated and potassiated polyelectrolyte ions became increasingly tighter in the order of PLL > PSS > PGA > PAA. Finally, changes in conformations with respect to temperature variations were observed. Analyses were conducted by increasing the temperature from 60°C to 300°C in 60°C increments. It was observed that as the temperature increased, ion mobility increased, resulting in reduced contact with the carrier gas and, thus, a decrease in the collision cross-section (CCS). Additionally, due to the strong acidic and basic nature of PLL and PSS, they were observed to be less affected by temperature changes compared to PAA and PGA. The data obtained and the evaluations conducted in this thesis have the potential to provide a unique perspective on the analysis of conformational properties of stimuli-responsive polymers, such as polyelectrolytes.

**Keywords:** Polyelectrolytes, Stimuli-responsive, Conformational Analysis, Ion Mobility-Mass Spectrometry.

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez dönemim boyunca her türlü desteğini benden esirgemeyen, beni her zaman çalışmaya iten ve anlayışla karşılayan tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Mehmet ATAKAY Hoca'ma sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Sayın Doç. Dr. Mehmet ATAKAY Hoca'm, öğretmeyi iş olarak değil de karşınızdaki kişiyi geliştirmek ve ona bir şeyler katabilmek amacıyla yaklaştığınız için tekrardan teşekkür etmek istedim. Sizden öğrenirken büyük bir zevk aldım.

Yüksek lisansa başladığımdan beri gerek pandemi döneminde gerekse devamında gelen süreçte tüm yoğunluğuna rağmen ne zaman başım sıkışsa bilgi almak için başvurduğum ve yardımını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Murat ŞEN Hoca'ma,

Laboratuvara her geldiğimde eksiklik olup olmadığını soran ve benimle ilgilenen Sayın Prof. Dr. Bekir SALİH Hoca'ma,

Güler yüzlülüğü, motive edici konuşmaları ve yardım severliği ile bizlere destek olan kütle spektrometrisi laboratuvarının biricik hocası Dr. Öğr. Üyesi Ülkü GÜLER Hoca'ma,

Kütle spektrometrisi araştırma laboratuvarındaki diğer değerli hocalarım ve deneylerimde bana yardımcı olan arkadaşım Ömer ŞENOCAK'a,

Her anlamda desteklerini benden esirgemeyen aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
TABLolar.....	xii
SİMGELER .....	xiii
KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimer nedir?.....	3
2.2 Temel Polimer Yapısı .....	5
2.3. Polimer Karakterizasyonu.....	8
2.3.1. Polimer Karakterizasyonunun Uygulamaları .....	9
2.3.2. Kromatografik, Spektroskopik ve Termal Teknikler ile Polimer Analizi.....	13
2.4. Kütle Spektrometrisi .....	15
2.5. İYONLAŞTIRMA TEKNİKLERİ VE POLİMER ANALİZLERİ.....	18
2.5.1. Elektrosprey İyonlaştırma (ESI) Tekniğinin Temel Kavramları.....	18
2.5.2. İyon Hareketlilik Kütle Spektrometrisinin (IM-MS) Temel Kavramları.....	21
2.5.2.1. İyon Hareketliliği Kütle Spektrometrisinin Uygulamaları .....	23
2.5.3. Tuzaklamalı İyon Hareketliliği Spektrometrisi.....	24
2.6. Uyarılara Duyarlı Polimerler.....	26
2.7. Polielektrolitler .....	28
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	30
3.2. Tuzaklamalı İyon Hareketliliği-Kütle Spektrometrisi Analizleri .....	31
4. TARTIŞMA VE YORUM .....	32
4.1. Polielektrolitlerin Farklı Koşullarda Gerçekleştirilen ESI-IM-MS Analizleri .....	32
4.1.1. Poli-L-Lizin (PLL) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri .....	33
4.1.1.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PLL Analizleri .....	34

4.1.1.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PLL Analizleri.....	35
4.1.1.3. Farklı İyon Eklentili PLL İyonlarının Analizleri.....	36
4.1.1.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PLL Analizleri.....	38
4.1.2. Polistiren Sülfonik Asit (PSS) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri.....	39
4.1.2.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PSS Analizleri.....	40
4.1.2.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PSS Analizleri .....	41
4.1.2.3. Farklı İyon Eklentili PSS İyonlarının Analizleri .....	42
4.1.2.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PSS Analizleri.....	43
4.1.3. Poliglutamik Asit (PGA) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri	44
4.1.3.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PGA Analizleri .....	44
4.1.3.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PGA Analizleri.....	46
4.1.3.3. Farklı İyon Eklentili PGA İyonlarının Analizleri.....	47
4.1.3.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PGA Analizleri.....	48
4.1.4. Poliakrilik Asit (PAA) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri....	49
4.1.4.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PAA Analizleri .....	50
4.1.4.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PAA Analizleri.....	51
4.1.4.3. Farklı İyon Eklentili PAA İyonlarının Analizleri.....	52
4.1.4.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PAA Analizleri.....	53
4.2. Eklentili Polielektrolit İyonlarının Konformasyonel Özelliklerinin Karşılaştırılması .....	54
4.3. Polielektrolit İyonlarının Sıcaklık-CCS İlişkilerinin İncelenmesi.....	56
5. SONUÇLAR.....	58
6. KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	<b>Hata! Yer işareti tanımlanmamış.</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı polimer yapılarının gösterimi[8]. ..	5
Şekil 2. Dört temel kopolimer yapısı: (a) rastgele kopolimer; (b) değişken kopolimer; (c) blok kopolimerler; (d) aşı kopolimeri [15]......	7
Şekil 3. Bir kütle spektrometresinin temel kısımları [32]. .....	15
Şekil 4. Kütle spektrometresinin şematik gösterimi [33]. .....	15
Şekil 5. Püskürtücünün anot, MS girişinin ise katot görevi gördüğü, pozitif iyon modundaki ESI iyonlaştırmasını gösteren şema [44]. .....	18
Şekil 6. (a) ESI kaynağında pozitif iyon oluşumunun elektrokimyasal diyagramı (b) iyon buharlaşma modeli, yük kalıntısı modeli ve zincir atma modeli [54]. .....	20
Şekil 7. IM-MS şematik gösterimi. ....	21
Şekil 8. TIMS tekniğinin şematik olarak gösterimi [78]. .....	25
Şekil 9. Uyarılara duyarlı polimerlerin uyarın faktörlerini şematik gösterimi.....	26
Şekil 10. Uyarılara duyarlı polimerlerin üç ana başlıkta incelenmesi ve örnekleri [91]. .	28
Şekil 11. PLL, PSS, PAA ve PGA'nın tekrar eden gruplarının, moleküler ağırlıklarının ve kationik/anyonik özelliklerinin gösterimi.....	30
Şekil 12. PLL örneğinin ESI-MS spektrumu. ....	33
Şekil 13. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde pll iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	35
Şekil 14. Farklı çözücüler içerisindeki PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	36
Şekil 15. Farklı tuz eklentileri durumunda PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	37
Şekil 16. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	38
Şekil 17. PSS örneğinin ESI-MS spektrumu.....	39
Şekil 18. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	40
Şekil 19. Farklı çözücüler içerisindeki PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	41
Şekil 20. Farklı tuz eklentileri durumunda PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	42
Şekil 21. Farklı esı kaynağı sıcaklıklarında PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	43
Şekil 22. PGA örneğinin ESI-MS spektrumu.....	44
Şekil 23. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	45
Şekil 24. Farklı çözücüler içerisindeki PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	47
Şekil 25. Farklı tuz eklentileri durumunda PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	48

Şekil 26. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	49
Şekil 27. PAA örneğinin ESI-MS spektrumu.....	50
Şekil 28. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	51
Şekil 29. Farklı çözücüler içerisindeki PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	52
Şekil 30. Farklı tuz eklentileri durumunda PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	53
Şekil 31. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	54
Şekil 32. Sodyum eklentili polielektrolit iyonlarının ( $[M+Na]^+$ ) CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	55
Şekil 33. Potasyum eklentili polielektrolit iyonlarının ( $[M+K]^+$ ) CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi. ....	56
Şekil 34. Polielektrolit iyonlarının CCS değerlerinin sıcaklıkla değişimi a) PAA b) PGA c) PSS d) PLL (60-300 °C arasındaki toplam CCS düşüş değerleri ( $\text{\AA}^2$ ) ve polielektrolitlerin tekrar eden gruplarının pka değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir).....	57

## TABLULAR

Tablo 1. İhtiyaç duyulan özelliğe göre önerilen analitik araştırma teknikleri.....	12
--	----

## SİMGELER

$\varepsilon$	Dielektrik sabiti
$\Omega$	Etkin çarpışma kesiti
E	Elektriksel alanın şiddeti
K	İyon hareketliliği sabiti
$M_n$	Sayıca ortalama molekül kütlesi
$M_w$	Ağırlıkça ortalama molekül kütlesi
m	Kütle
z	Yük sayısı

## KISALTMALAR

FAIMS	Alan asimetrik iyon hareketliliği spektrometrisi
AUC	Analitik ultra santrifüjleme
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEC	Boyutça ayırma kromatografisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMA	Dinamik Mekanik Test
DC	Doğru akım
QIT	Dört kutuplu iyon tuzaklı
Q/ToF	Dört kutuplu uçuş zamanlı
EI	Elektron iyonlaştırma
ESI	Elektrosprey iyonlaştırma
MFI	Erime Akış İndeksi Testi
CCS	Etkin çarpışma kesiti
FT-ICR	Fourier Transform- İyon Siklotron Rezonans
GPEC	Gradyan polimer elüsyon kromatografisi
LS	Işık saçılımı
IM	İyon hareketliliği
IT	İyon tuzaklı
GPC	Jel geçirgenliği kromatografisi
TWIM	Kaydırmalı dalga iyon hareketliliği
MS	Kütle Spektrometresi/Spektrometrisi
m/z	Kütle/Yük
MALDI	Matriks yardımcı lazer desorpsiyon / iyonlaştırma
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PAA	Poli(Akrilik Asit)
PGA	Poli(Glutamik Asit)
PLL	Poli(L-Lizin)
PSS	Polistiren sülfonik asit
IV	Seyreltik Çözelti Viskozite Testi
TPIC	Sıcaklık gradyan etkileşim kromatografisi
LAC	Sıvı adsorpsiyon kromatografisi

LC	Sıvı kromatografisi
RS	Stokes Yarıçapı
DTIMS	Sürüklenme tüpü iyon hareketliliği spektrometrisi
MS/MS	Tandem kütle spektrometrisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
ToF	Uçuş zamanlı
UV-vis-(GB)	Ultraviyole-görünür bölge

# 1. GİRİŞ

Polielektrolitlerin uyarılara karşı duyarlılığı, sahip oldukları fonksiyonel özellikleri belirleyen en önemli faktördür. Uyarılara bağlı olarak yapılarında meydana gelen konformasyonel değişiklikler, polielektrolitlerin kullanım alanlarındaki özelliklerini doğrudan etkiler. Polielektrolitlerin konformasyonlarının karakterize edilmesi, bu yapıları içeren sistemlerin özelliklerine dair önemli bilgiler sağlar. Polielektrolit konformasyonlarının analiz edildiği çalışmalar, moleküller arası tanıma, sensörler ve biyomolekül transferi gibi sistemlerdeki etkileşimlerin temelini anlamak için değerli bilgiler sunabilir.

Kütle spektrometrik teknikler, moleküler yapıların yüksek hassasiyet ve doğrulukla analiz edilmesini mümkün kılmaktadır. Elektrosprey iyonlaştırma (ESI) ve matriks yardımcı lazer desorpsiyon iyonlaştırma (MALDI) gibi yumuşak iyonlaştırma tekniklerinin kullanımı, polimerler gibi makromoleküllerin konformasyonlarının korunarak analiz edilmelerine olanak tanır. Kütle spektrometrisi yöntemi kullanılan analizlerde, örneğin kesin kütlelerinin ve izotopik dağılımının ayrıntılı olarak belirlenmesi, kimyasal yapılarının anlaşılması açısından büyük önem taşır.

Geleneksel kütle spektrometrik teknikler, aynı kütle/yük ( $m/z$ ) oranına ancak farklı şekillere sahip türleri ayırt edememektedir. Kütle spektrometrisi tekniğinden yola çıkarak zamanla geliştirilen ve kütle spektrometrisi yönteminin gelişmiş varyantlarından sayılan iyon hareketliliği-kütle spektrometrisi (IM-MS) tekniği, aynı kütle/yük oranına sahip farklı konformasyonlardaki yapıları ayırt edebilmekte ve bunları boyut ve şekillerine göre ayırabilmektedir.

IMS tekniği, iyonları, elektriksel alan altında sürükleyici bir gaz varlığındaki hareketliliklerine göre ayırır. Sürüklenme tüpü (drift tube), düşük vakumda veya atmosferik basınçta reaksiyona girmeyen bir gaz ile doldurulur. İyonlar, bu tüp içerisindeki gaz varlığında hareket eder ve hareketliliklerindeki farklılıklar temelinde ayrılırlar, böylece türlerin moleküler yapıları hakkında bilgi elde edilir. Elektriksel alan altında yapılan bu hareketlilik temelli analizler, MS analizlerine ek olarak moleküllerin üç boyutlu yapılarının

da incelenmesini sağlar. IM-MS tekniği, iyonların yapısı ve yük durumuna göre karışımlardan ayrılması, geometrik izomerlerin ayırt edilmesi, dinamik aralığın artırılması ve kimyasal karmaşıya karşı daha iyi ayırıcılık sağlama gibi birçok avantaj sunarak, geleneksel MS tekniklerine kıyasla önemli üstünlükler sağlar.

Bu tez çalışmasında, iyonları hapsedip seçici olarak serbest bırakma prensibiyle çalışan isiminden de anlaşılacağı üzere tuzaklamalı iyon hareketliliği spektrometrisi yani kısa adıyla TIMS (Trapped Ion Mobility Spectrometry) tekniği kullanılmıştır. TIMS tekniğinde, iyon kaynağında iyonlaştırılan iyonlar sürüklenme tüpü denilen bölgeye yönlendirilir. Bu bölgenin çıkışında yer alan iyon geçidi, iyonların hareketliliklerine göre seçilerek geçmelerine olanak tanır. Ortama sürükleyici gaz ilave edilir. Bazı durumlarda bu gaz elektriksel alana ters yönde olurken bazı durumlarda ise aynı yöndedir. Bu çalışmada sürükleyici gazın yönüne ters olacak şekilde elektriksel alan uygulanmıştır. Bu elektriksel alan iyonların hareketini kısıtlar. Etkin çarpışma kesiti (CCS,  $\Omega$ ) hesaplanması sayesinde moleküler yapıların büyüklükleri hakkında bilgiler elde edilebilir. Elektriksel alan ve sürükleyici gaz sayesinde iyonlar, büyüklük (CCS,  $\Omega$ ) ve yüklerine göre birbirinden ayrılır. Daha sonra kütle ayırıcı, iyonları kütle/yük oranlarına göre ayırır ve ardından iyonlar dedektöre gönderilir.

Tez çalışmaları kapsamında, dört farklı polielektrolit kullanılmıştır. Bu polielektrolitler sırasıyla Poli-L-Lizin (PLL), Polistiren Sülfonik Asit (PSS), Poliglutamik Asit (PGA) ve Poliakrilik Asit (PAA)'tir. Tuzaklamalı iyon hareketliliği spektrometrisi-uçuş zamanlı-kütle spektrometrisi (TIMS-TOF-MS) tekniği kullanılarak, uyarılara duyarlı farklı polielektrolit yapıların konformasyonel özellikleri analiz edilmiştir. TIMS-TOF-MS analizleri sırasında, polielektrolit zincirlerinin konformasyonel değişimlerini incelemek amacıyla farklı çözelti türleri, bileşimleri, iyonlaşmayı etkileyecek katkı maddeleri, cihazın kapiller voltajı ve iyon kaynağı sıcaklığı gibi parametreler belirli aralıklarda değiştirilerek konformasyonel analizler gerçekleştirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Polimer nedir?

Geniş bir malzeme sınıfı olan polimerler, monomer adı verilen birçok küçük birim molekülün birbirine bağlı olduğu uzun zincirli yapılardır. Polimerler, günlük hayatta kullandığımız birçok malzemenin yapıtaşını oluşturmaktadır. ‘Poli’ çok anlamına gelirken ‘mer’ parça anlamına gelmektedir; dolayısıyla polimer “birçok parça” anlamına gelir [1].

Polimerler, monomer adı verilen daha basit kimyasal birimlerin katları olan, makromolekül adı verilen çok büyük moleküllerden oluşan doğal veya sentetik maddeler sınıfından herhangi biridir. Polimerler, canlı organizmalardaki biyomoleküllerin çoğunluğunun yanı sıra birçok mineralin ve insan yapımı malzemenin de temelini oluşturur. Örneğin proteinler, selüloz ve nükleik asitler gibi polimerik yapıya sahip biyolojik makromoleküllerdir. Ayrıca kuvars, feldspat, elmas gibi minerallerin ve cam, plastik, beton, kauçuk, kâğıt gibi insan yapımı malzemelerin temelini de polimerik moleküller meydana getirmektedir.

Polimerik yapılar birçok önemli biyolojik sürece katkıda bulunur ve bu süreçlerde yer alan temel yapısal malzemelerdir. Örneğin proteinler, 20 farklı amino asit türünden oluşan polimerlerdir ve canlıların tüm yaşamsal faaliyetlerinde görev alırlar; nükleik asitler (‘nükleotit’ adı verilen moleküllerin polimerleri) hücrelerimizde genetik bilgiyi taşır. Bu arada bitkilerin sert ve dayanıklı kısımları da selüloz ve reçineler gibi polimerik yapılardan oluşur.

Polimerleri sanayi ve ticaret için bu kadar önemli kılan şey, molekülleri polimerize etme yeteneğinden kaynaklanan neredeyse sonsuz moleküler yapı olasılığının elde edilebilmesidir. Polimerler, bunlardan sadece birkaçını saymak gerekirse, çeşitli seviyelerde sertlik, esneklik ve biyolojik olarak parçalanabilirlik sergileyecek şekilde sentezlenebilir. Polimerler, daha hafif araçlar ve yalıtımlı binalarla enerji tasarrufu yapılmasını sağlar. Paketleme, sentetik elyaflar sayesinde arazi kullanımının ve gübrelerin azaltılmasında; kaplamalar kullanarak diğer malzemelerin korunması ve sayısız tıbbi uygulamayla tedavi ve teşhis alanlarında polimerler kullanılmaktadır [2, 3]. Düşük maliyetli, korozyona dayanıklı, düşük yoğunluklu, termal veya elektriksel yalıtım malzemelerine ihtiyaç duyulan her yerde

polimerik malzemeler kullanılmaktadır [3]. Aşağıda tipik polimer kullanımlarının bir listesi verilmiştir:

- Sızdırmazlık uygulamaları ('O' ringler, contalar)
- Giyim, spor giyim ve aksesuarlar
- Ambalaj ve kaplar
- Elektrik ve ısı yalıtımı
- İnşaat ve yapısal uygulamalar
- Boyalar, yapıştırıcılar ve yağlayıcılar
- Araba parçaları (lastikler, tamponlar, gösterge panelleri)[4]
- Ev eşyaları (mutfak eşyaları, oyuncaklar)
- Tıbbi uygulamalar (şırıngalar, lastik eldivenler)
- Hijyen ve sağlık hizmetleri (diş fırçaları, şampuan)

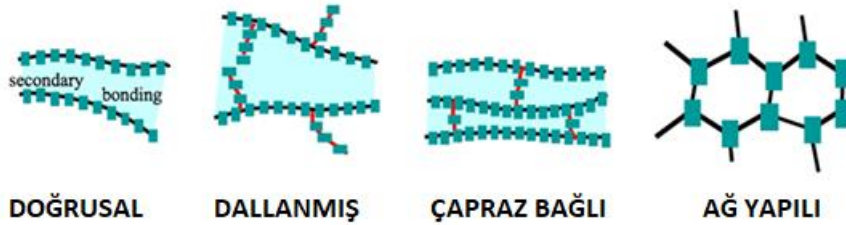
Bazı doğal inorganik malzemeler (örneğin elmas, grafit ve feldspat mineralleri) ve bazı insan yapımı inorganik malzemeler (örneğin cam) polimer benzeri yapılara sahiptir. Birçok önemli doğal malzeme, selüloz (şeker monomerlerinden; polisakkarit), lignin, kauçuk, proteinler (aminoasitlerden) ve nükleik asitler (nükleotitlerden) dahil olmak üzere organik polimerlerdir. Sentetik organik polimerler arasında polietilen, naylonlar, poliüretanlar, polyesterler, viniller (örneğin PVC) ve sentetik kauçuklar dahil olmak üzere çeşitli malzemeler bulunur. Silikon ve oksijen atomlarından oluşan inorganik bir omurgaya ve organik yan gruplara sahip olan silikon polimerleri, en önemli organik-inorganik bileşikler arasındadır [1, 5, 6].

Polimer kelimesi, belirtilmemiş sayıda monomer birimini ifade eder. Monomerlerin sayısı çok fazla olduğunda bileşiğe bazen yüksek polimer (high polymer) adı verilir. Farklı polimerler farklı kimyasal bileşime ve molekül ağırlığına sahip monomerlerden oluşmaktadır. Bazı polimerler tek tür monomerden oluşurken çoğu doğal ve sentetik polimerik yapılar, iki farklı türde monomerden oluşabilmektedir. Bu tür polimerler, kopolimerler olarak adlandırılır. Aynı zamanda polimerler, uzun dallanmamış veya dallanmış monomer zincirlerinden oluşabilir veya çapraz bağlı monomer ağlarını içerebilmektedir. Polimer zincirlerinin bahsi geçen farklı kimyasal yapı özelliklerine bağlı

olarak temelini oluşturdıkları malzemeler çeşitli fiziksel özelliklere (esnek, sert vb.) sahip olabilmektedir.

## 2.2 Temel Polimer Yapısı

Polimer zincirlerinin bileşimleri iki temel bölümde tanımlanabilir. Birincisi, tekrar birimlerini birbirine bağlayan birincil zincir olan omurgadır ve bu kısım ana zincir olarak adlandırılır. İkinci kısım, bir etil veya hidroksi grubu gibi farklı fonksiyonel tekrar birimlerine sahip yan zincirlerdir. Yan zincirler, kısa polimerik yapıda olabileceği gibi daha uzun ve karmaşık yapıya da sahip olabilirler. Bu fonksiyonel gruplar, yan dallar olarak da ifade edilirler (askı grupları-asılı gruplar). Yan zincir grupları, polimer omurgasından dışarı yönlü olarak yöneldiklerinden, genellikle diğer polimer zincirleriyle meydana gelebilecek etkileşimlerden ve/veya reaksiyonlardan sorumludurlar. Zincir bileşimine ek olarak polimerler, doğrusal, dögüsöl, dallanmış (aşırı dallanmış, dentritik, tarak, fırça veya yıldız şekilli) ve çapraz bağlı (ağ şeklinde) dahil olmak üzere çok çeşitli moleköler mimarilerine göre de sınıflandırılabilir [7]. Şekil 1’de uygulama alanları en yaygın olan dört adet polimer yapısı (doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı) gösterilmektedir. Uygulama alanlarına bağlı olarak bazı polimerler çeşitli temel yapıların karışımını da içerebilmektedir.



Şekil 1. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı polimer yapılarının gösterimi[8].

Doğrusal polimerler uzun zincirler halinde bulunurlar. Uzun zincirler, genellikle zayıf hidrojen bağları veya zayıf van der Waals bağları ile birbirlerine bağlanırlar. Bu tür bağlanmalar ısıyla kırılması diğer bağlanma türlerine göre daha kolaydır ve bu nedenle doğrusal polimerler olarak termoplastik özelliği gösterirler. Isı, uzun zincirler arasındaki bağları kırarak zincirlerin birbirinin üzerinden akmasını sağlayarak malzemenin yeniden şekillendirilmesini sağlar. Uzun zincirler arasındaki bağların soğuması üzerine polimer sertleşir. Doğrusal polimerler, zincir uçlarında hem başlatıcı hem de sonlandırıcı uç grupları

içeren uzun polimer zincirlerinden oluşur. Doğaları gereği genellikle esnektirler ve zincirler arasında güçlü moleküller arası kuvvetler geliştirebilirler. Bu tür doğrusal zincirlerden oluşan malzemeler yüksek yoğunluklara, çekme mukavemetlerine ve erime noktalarına sahiptir [9].

Dallanmış polimerler, düz zincir omurgasından sarkan daha kısa yan zincirlerin eklenmesiyle doğrusal polimerlere benzer. Dallanmış polimerler, bir polimer omurgasına bağlı polimerik yan zincirler içerir. Bu daha kısa zincirler, polimerik zincirlerin etkili bir şekilde birbirlerine yaklaşarak bir arada bulunmalarını engelleyebildiğinden, dallanmış polimerler benzer doğrusal polimerlerden daha düşük yoğunluğa sahip olma eğilimindedir [10].

Halkasal polimerler, halka benzeri zincirlere sahiptir ve benzerlerinin aksine uç grupları yoktur. Bu topoloji, malzemeler için azaltılmış bozunma profili ve daha düşük hidrodinamik hacim gibi benzersiz özellikleri sağlar [9].

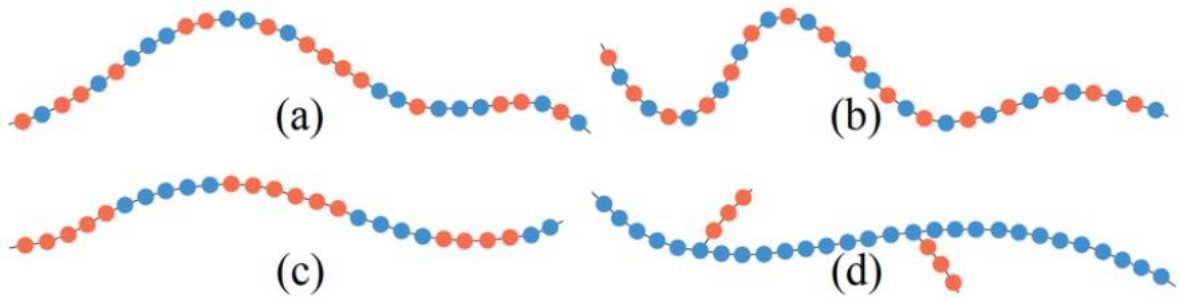
Çapraz bağlı polimerler, merdiven benzeri yapıya sahiptir. Zincirler bir ana yapıdan diğerine bağlanır. Dolayısıyla, doğrusal polimerler gibi zayıf bağlarla değil aksine daha kuvvetli bağ yapılarından olan kovalent bağlarla birbirlerine bağlanırlar. Bu çok daha güçlü bağ, çoğu çapraz bağlı polimerin ısıyla sertleşmesine neden olur [10]. Yan zincirlerin yoğunluğu, kimyası, uzunluğu ve tek biçimliliği sonuçta ortaya çıkan malzeme özelliklerini etkileyebilir ancak genel olarak bu polimerler doğrusal polimerlerden daha az yoğundur ve sıklıkla yapıştırıcı veya kaplama olarak kullanılır [11]. Son olarak çapraz bağlı polimerler, iyi tanımlanmış bir üç boyutlu şekle, gelişmiş kimyasal ve mekanik stabiliteye ve çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak değişken yumuşaklığa sahip daha sert bir molekül oluşturmak için molekül içi veya moleküller arası olarak birbirine bağlanan polimer zincirlerini kapsar [12, 13].

Yapısında üç boyutlu bağlantılar içeren ağ yapılı polimerler, karmaşık bir ağ oluşturarak yoğun şekilde birbirine bağlanan zincirlerden oluşur. Bu polimerlerin, ısıtıldığında polimer yapısını bozmadan yumuşatılmaları neredeyse imkansızdır ve bu nedenle ısıtılma işlemi sonucunda sertleşirler [10].

### 2.2.1. Kopolimerler

Polimerler yapılarında tek bir monomer tipini içermeyebilir. Farklı mimarilere ek olarak omurganın yani ana gövdenin kimyasal bileşimi de farklılık gösterebilir. “Kopolimerler” olarak adlandırılan bu tür polimerler, rastgele, alternatif veya blok şeklinde düzenlenmiş iki farklı monomer türü içerir. Moleküler mimari ve dizilimdeki bu farklılıklar, polimerlerin özelliklerinde önemli bir rol oynar ve dolayısıyla karakterize edilmeleri oldukça önemlidir [10].

Kopolimerler için Şekil 2’de de gösterildiği gibi farklı dizilim olasılıkları bulunmaktadır. En yaygın olarak bilinen dört temel kopolimer yapısı, düzensiz, alternatif, blok ve aşırı kopolimer olarak adlandırılır. Eğer iki farklı monomer türü dizilim içerisinde rastgele sıralanmışsa bu durumda kopolimere düzensiz (random) kopolimer adı verilir. Ardışık bir kopolimerde, her bir monomer bir ABABABA deseni oluşturacak şekilde zincirde diğeriyle sırayla değişimli şekilde dizilmiştir. Blok kopolimerlerde örneğin “AAABBBAAABBBAAA” diziliminde olduğu gibi bütün halde çoklu monomer yapıları art arda gelir. Aşırı (graft) kopolimerleri, ikinci tip monomer zincirlerinin, birinci monomer tipinin omurga zincirine eklenmesi halindedir [14].



Şekil 2. Dört temel kopolimer yapısı: (a) rastgele kopolimer; (b) değişken kopolimer; (c) blok kopolimerler; (d) aşırı kopolimeri [15].

Polimer zincirinin uzunluğu da polimerler tarafından oluşturulan malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir [16]. Örneğin, düşük moleküler ağırlıklı ( $M_w$ ) polimerler kolay şekil alan, neredeyse sıvı bir bileşime sahip olma eğilimindeyken, daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerler kristalleşme özelliği sayesinde daha sert ve sağlam bir yapı oluşturma eğilimindedir. Bu farklılık kısmen polimerlerin iç içe

geçmiş ağlar oluşturabilmesi ve zincir uzunluğu arttıkça bitişik zincirler arasında daha güçlü bir bağlanmanın sağlanabilmesinden kaynaklanmaktadır [17].

Polimer sentezi genellikle değişen zincir uzunluğuna ve boyutuna sahip makromoleküllerin elde edilmesini sağlar. Bu durum, polimer zincirleri için sonuçta ortaya çıkan molekül ağırlığı değerlerinin belirli bir aralıkta dağılım göstermesine ve organik moleküller veya birçok biyomolekül gibi tek, kesin bir değere sahip olmak yerine bir molekül ağırlığı dağılımı oluşturmasına neden olur. Geleneksel olarak polimer boyutu dört ana değişkene göre sınıflandırılır; sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ), çoklu dağılım indeksi (PDI) ve polimerizasyon derecesi (DP). Bu parametreleri ifade eden denklemler denklem (1)-(4)'te verilmiştir. Bu denklemlerde  $N_i$ , molekül ağırlıkları  $M_i$  olan zincirlerin sayısı;  $M_0$ , genellikle monomer veya bunun dehidrasyon ürünü olan tekrar biriminin molekül ağırlığıdır. PDI, molekül ağırlığı dağılımının ne kadar geniş olduğunu ifade ederken DP, sentez prosesi tarafından sağlanan moleküler boyut üzerindeki kontrol derecesini yansıtır [10].

$$M_n = \frac{\sum (N_i M_i)}{\sum N_i}, \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum (N_i M_i^2)}{\sum (N_i M_i)}, \quad (2)$$

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}, \quad (3)$$

$$DP = \frac{M_n}{M_0}. \quad (4)$$

### 2.3. Polimer Karakterizasyonu

Sentetik polimerik malzemelerin yaygın olarak kullanılmasıyla birlikte polimerler ve karmaşık yapılarının üzerine yapılan çalışmalar giderek artmıştır. Belirli teknolojik, çevresel, tüketici veya biyomedikal uygulamalara yönelik ince ayarlı (fine-tuned) özelliklere sahip yeni polimerlerin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesi, bu malzemelerin derinlemesine

karakterizasyonunu sağlayan güçlü analitik teknikler gerektirir. Polimerik malzemelerin (sentetik veya doğal) kütlesinin, morfolojisinin ve moleküler yapısının tanımlanmasına polimer karakterizasyonu denir. Polimerler kovalent bağlarla birbirine bağlanan makromolekül zincirlerinden oluşur. Bu tür yapıların özellikleri kimyasal/biyolojik bileşenleriyle tanımlanır [18]. Bu tür makromoleküler yapılar, genellikle çok ynldrlere ve çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilirler. Plastikler, polimer kompozitler, elastomerler ve yapay elyaflar, ilaç, otomobil, tekstil ve tıp endüstrilerinin yanı sıra daha birçok alanda kullanım alanı bulan bu malzemelerin yalnızca birkaç örneğidir. Polimerleri istenen kristalliğe, çekme mukavemetine, sertliğe, elastikliğe ve geçirgenliğe sahip olacak şekilde uyarlama yeteneği, onları endüstrinin ve imalatın tüm alanlarında son derece kullanılabilir ve tercih edilebilir olarak öne çıkarmaktadır. Bu zellikler kimyasal yapı, mimari ve molekül ağırlığı gibi parametrelerden önemli lde etkilenir ve bu nedenle, bu özellikleri incelemek ve karakterize etmek için doğru ve kesin analitik tekniklerin kullanılması çok önemlidir [10, 19].

### **2.3.1. Polimer Karakterizasyonunun Uygulamaları**

Farklı yöntemler aracılığıyla polimer karakterizasyonunun birçok olası uygulaması vardır. Bunun bir rneği, sağlık ve ilaç ürünlerini kaplamak için kullanılan ince filmler gibi polimerlerin kalite kontrolüdür. Ayrıca polimerlerin karakterizasyonu inşaat, enerji ve elektronik alanlarındaki kullanımlar gibi diğer uygulamalar için de hayati öneme sahiptir [20].

Polimer reticileri sürekli olarak malzemelerin gücünü, ömrünü ve performansını artırmanın yeni yollarını aramaktadırlar. Polimerlerin atomik, moleküler ve supramoleküler ölçekte analiz edilmesi, günlük tüketicilerde kullanılan son teknolojiye sahip malzemelerin yanı sıra yüksek performanslı uygulamaların geliştirilmesine olanak tanır [21]. Biyomimetik membranlar, karışık matris membranlar ve grafen bazlı polimerler dahil olmak üzere yeni nesil ve özgün polimerlerin yapılarının ve özelliklerinin doğrulanması için ayrıntılı analizler gerekmektedir. Bu alanda yapılan analizlerin amacı, söz konusu polimerik yapıları temel alan malzemelerin gaz geçirgenlikleri, znrlkleri ve enerji soğurmaları gibi özelliklerinin tanımlanması üzerinden olası uygulamalarını belirlemektir.

Polimer karakterizasyonu için çok çeşitli analitik yaklaşımlar bulunmaktadır. Aşağıda yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler yer almaktadır [22].

Molekül ağırlığı analizi için genellikle şu teknikler kullanılır:

- Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)
- Seyreltik Çözelti Viskozite Testi (IV)
- Erime Akış İndeksi Testi (MFI)
- Kütle Spektrometrisi (MS)

Moleküler yapının karakterizasyonu ve bir polimerin homopolimer mi yoksa kopolimer mi olduğunun belirlenmesi amacıyla aşağıdaki yöntemler kullanılabilir:

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Morfoloji belirlenmesinin amaçlandığı analizlerde ise genellikle aşağıdaki analitik yöntemler kullanılmaktadır:

- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)
- Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Polimerlerin termal özelliklerinin analiz edilmesi için aşağıdaki teknikler kullanılmaktadır [23]:

- Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)
- Reoloji Testi
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Dinamik Mekanik Test (DMA)

Polimerik malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde başlıca aşağıdaki testler uygulanmaktadır:

- Çekme Testi
- Eğilme Testi

- Sıkıştırma Testi
- Durometre Testi
- Özgül Ağırlık ve Yoğunluk Tayini

Polimerler çok sayıda yöntemle karakterize edilebilir. Polimer karakterizasyonu için kullanılan her bir analitik teknik, polimerin her bir spesifik özelliği hakkında bilgi sağlamak için kullanılabilir. Polimer karakterizasyonunda öncelikli olarak hangi özelliğin analizi için hangi analitik strateji uygulanarak hangi analitik yöntemlerin kullanılacağı belirlenmelidir [22, 24]. Bir polimerik moleküler yapının veya malzemenin karakterizasyonu için en iyi sonucun alınabileceği tek bir yöntem mevcut değildir. Örneğin durumuna ve analiz edilmesi hedeflenen özelliklere göre uygulanabilir analitik strateji ve yöntemler çeşitlilik göstermektedir. Bir örneğin analizi için tüm cevapları eş zamanlı olarak alabileceğimiz bir yöntem henüz bulunmamaktadır. Karakterizasyona başlamadan önce analitik açıdan en uygun yol haritası çizilmelidir.

Örneğin; otomotiv parçaları üretmek için cam dolgulu poliamid kullanan bir enjeksiyon kalıplama makinesi çalıştırıyorsanız, muhtemelen poliamidin çözelti viskozitesini bilmenize gerek yoktur. İlgilendiğiniz şey üretim partileri arasındaki tutarlılıktır; yani malzemenin kullanım amacına uygun olarak en iyi şekilde performans göstermesidir. Malzeme beklendiği gibi performans göstermediğinde spesifikasyon veri sayfaları bulunur, polimer özellik karakterizasyonu ile ilgili sorular sorulur ve analitik ekipman araştırılır.

Hangi ekipmanın kullanılacağı belirlenmesi için öncelikle sistematik olarak aşağıdaki soruların sorulması gerekmektedir:

- Kimyasal kimlik: Bu hangi polimerdir? Hangi katkı maddeleri mevcut? Kontaminasyon var mı?
- Morfoloji: Kristallik miktarı, optik özellikler.
- Molekül ağırlığı: Molekül ağırlığı dağılımı.
- Çözelti davranışı: Viskozite, akış, jel.
- Termal davranış: Camsı geçiş, erime ve ayrışma sıcaklığı, eriyik viskozitesi.

- Mekanik özellikler: Çekme mukavemeti, modül, darbe, sürünme, boyutsal kararlılık.

Tablo 1’de hangi analitik ekipmanın hangi tür bilgiyi verebileceğine dair bazı önerilerin yer aldığı bilgiler kısaca sunulmaktadır.

Tablo 1. İhtiyaç duyulan özelliğe göre önerilen analitik araştırma teknikleri

<b>Neyi Öğrenmek İstiyorum?</b>	<b>Analitik Ekipman (Sadece Öneri Olarak Sunulabilir)</b>
Kimyasal Kimlik	FTIR, Raman, NMR, GC-MS
Moleküler Ağırlık	Viskozimetre, kromatografi (çeşitli türler)
Davranış-Çözüm Analizi	Viskozimetre, reometre (akış ölçer)
Termal davranış	DSC, DMA, TMA, erime akış indeksleyici
Mekanik özellikler	Evrensel test makinesi, DMA
Morfoloji (Şekil Bilgisi)	Optik mikroskobu, DSC

FTIR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometri) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), polimerik malzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan analitik araçlardır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC), nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, sıvı kromatografisi (LC), ışık saçılımı (LS), ultraviyole-görünür (UV-vis) bölge spektroskopisi ve analitik ultra santrifüjleme (AUC) sentetik polimer analizleri için yaygın olarak kullanılmakta olan güçlü karakterizasyon yöntemlerindedir [25]. Polimerik malzemelerin molar kütlelerini ve kimyasal heterojenliğini araştırmak için SEC analizinde spesifik dedektörlerin kullanımı başarıyla uygulanabilir. Farklı tipteki LC ayırma tekniklerinin birleştirilmesi (iki boyutlu, 2D kromatografi olarak da bilinir) polimerlerin

karakterizasyonunda daha önce kullanılan tekniklerdendir. SEC, sıvı adsorpsiyon kromatografisi (LAC), kritik koşullarda sıvı kromatografisi (LCCC), gradyan polimer elüsyon kromatografisi (GPEC) ve sıcaklık gradyan etkileşim kromatografisi (TPIC) gibi LC tekniklerinin kombinasyonunu içeren teknikler molar kütle, kimyasal bileşim veya işlevsellik gibi farklı özellikler hakkında bilgi edinmek için kullanılmaktadır [25].

### **2.3.2. Kromatografik, Spektroskopik ve Termal Teknikler ile Polimer Analizi**

Polimerlerin molekül ağırlığı analizi yaygın olarak büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC), özellikle de hidrofobik bir sabit faz ve mobil faz olarak organik çözücülerin kullanıldığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) varyantı ile gerçekleştirilir. Bu tekniklerle,  $M_n$ ,  $M_w$  ve PDI verileri, numunenin paketlenmiş bir kolon boyunca alıkonma süresine dayalı olarak türetilir. Kolon malzemesi, genellikle analit numunesi ile kimyasal veya fiziksel etkileşimler geliştirmeyen çapraz bağlı bir polimerdir. Gözenek boyutları, makromoleküllerin sabit fazda ne kadar süre kalacağını belirler; daha büyük moleküller gözeneklere kolayca sığmaz ve bu nedenle daha erken ayrıştırılabilir. SEC kolonlarının çıkışı genelde ultraviyole (UV) veya kırılma indisi (RI) dedektörlerine bağlanır. Ancak bu analitik sistemlerin dezavantajı, yalnızca bağlı molekül ağırlığı verileri sağlamalarıdır. Bu yöntemlerle yapılan analizlerde bilinmeyen polimerin hidrodinamik hacmi ölçülür ve ayırma kolonunda tutunma süresini moleküler boyutla ilişkilendirmek için bilinen molekül ağırlığı aralığına sahip polimer standartlarının hidrodinamik hacmiyle karşılaştırılır. Bilinmeyenler ve standartlar için hidrodinamik hacim ile molekül ağırlığı arasındaki ilişki karşılaştırılabilir olmadığı durumlarda, önemli ölçüde yüksek hatalı veriler elde edilebilir [26]. Ancak bu nedenle, elde edilen hatalar, ışık saçılımı, viskozimetre ve refraktometre kombinasyonuna dayanan çok dedektörlü yöntemlerle azaltılabilir [27]. SEC ile birleştirildiğinde, RI dedektörü numunenin doğru bir konsantrasyon profilini ölçer, ışık saçılımı mutlak molekül ağırlığını herhangi bir kolon kalibrasyon standardından bağımsız hale getirmektedir. Viskozimetre ile polimerin iç viskozite değeri belirlenir ve bu veriler kullanılarak hidrodinamik hacim veya dallanma mimarisi gibi yapısal bilgiler elde edilebilmektedir [28].

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, polimerlerin tekrar eden birimleri ve uç grupları hakkında bilgi sağladığı için polimerleri karakterize etmeye yönelik yaygın olarak kullanılmakta olan bir başka analitik tekniktir. Daha küçük polimer boyutları için  $M_n$  değeri, polimerlerin tekrar eden birimlerine ve uç gruplarına karşılık gelen sinyallerin entegre

edilmesiyle belirlenebilmektedir [29]. NMR tekniğinin önemli bir avantajı, polimer zinciri içindeki belirli atom bağlantılarını ortaya çıkarma yeteneğidir; olumsuz yönleri ise çözünürlük sorunları, sinyal örtüşmesi gibi nedenlerden dolayı, numune hazırlama ve veri yorumlama zorlukları olarak ifade edilebilir. Katı hal NMR tekniğine genellikle geleneksel NMR tekniğindeki çözücü etkilerini azaltmak için başvurulabilmektedir. Ancak katı hal NMR tekniğinde de sinyal genişlemesi, kimyasal kaymalar ve analiz süresi gibi sorunlarla karşılaşılabilir [30].

Geniş ve küçük açılı X-ışını saçılımı (WAXS ve SAXS) teknikleri, sırasıyla 0.3 – 0.5 nm ve 1 – 200 nm ölçekte üç boyutlu yapısal ve morfolojik bilgi elde etmek için kullanılabilir. Bu tekniklerde örneğe uygulanan ışık yolundaki değişiklik (saçılma), numunenin iç yapısına bağlı olarak değişir ve bu özellik, polimer zincirlerinin şekli ve organizasyonu gibi numunenin kimyasal özelliklerinin belirlenmesine olanak tanır. Bu tekniklerin dezavantajları arasında daha hassas ve kırılğan moleküler yapıya sahip örnekler için radyasyon hasarı ve zayıf saçılma yoğunlukları ile karşılaşılabilir [31].

Bu moleküler analiz tekniklerinin yanı sıra, TGA ve DSC gibi termal analitik yöntemler de polimer karakterizasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. DSC, bir polimer tarafından emilen veya salınan ısıyı, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak aynı koşullar altındaki inert bir referansa karşı ölçmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), erime sıcaklığı  $T_m$  ve kristalleşme sıcaklığı ( $T_c$ ) gibi önemli fiziksel özelliklerin belirlenebildiği bu işlemde polimerin durumundaki değişiklikler tespit edilir. TGA tekniğinde polimer numunesinin ağırlığı, kontrol edilebilir standartlarda sıcaklığın veya zamanın bir parametresi olarak ölçülür. Bu ölçüm, polimerin termal ve oksidatif kararlılığının yanı sıra, polimer örneğinin nem ve uçucu içeriği hakkında da faydalı bilgiler sağlar [19].

Bahsi geçen analitik yöntemlerin polimer analizlerinde kendilerine özgü bazı sınırlamaları ve dezavantajları vardır, hatta iki boyutlu birleşik analiz teknikleri bile karmaşık polimer sistemlerinin karakterizasyonundaki sorunları çözmek için yeterli olamamaktadır. Bu nedenle, polimer bilimi ve mühendisliğindeki araştırmalarında bu geleneksel metodolojilerin yanı sıra, kütle spektrometrisi tabanlı tekniklerin çok önemli bir yere sahip olduğu karmaşık analitik stratejiler ve teknikler geliştirilmektedir. Polimerlerin moleküler

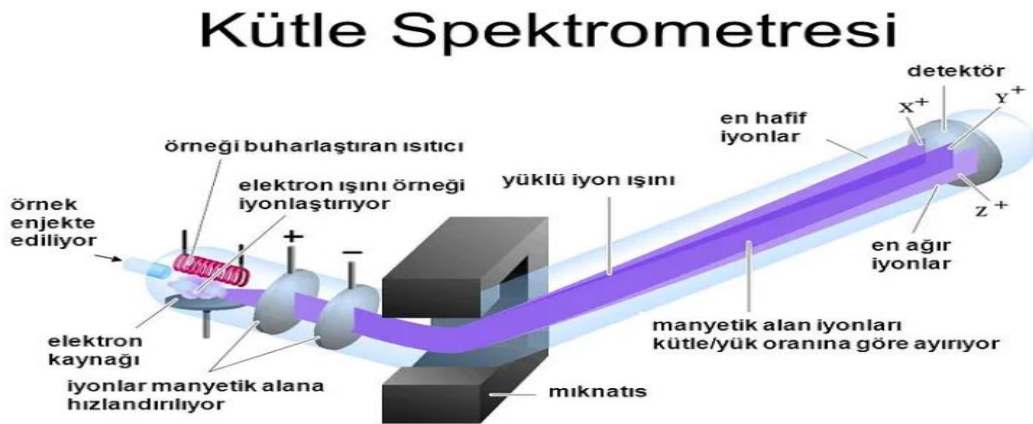
yapı karmaşıklığının analiz edilebilmeleri için yeni teknolojilerin ve yaklaşımların kullanılması gerekmektedir. Sentetik polimer numunelerinin analizinde, karmaşık moleküler yapıların kimyasal bileşiminin ve molar kütlelerinin tanımlanmasına yönelik güçlü analitik birer araç olarak kütle spektrometrisi bazlı tekniklerin analitik çözümler sunabilmesi, polimer bilimi ve teknolojisi alanında kütle spektrometrisinin önemini hızlı bir şekilde arttırmaktadır [25].

#### 2.4. Kütle Spektrometrisi

Polimer karakterizasyonunda yüksek hassasiyet, özgülük, seçicilik, kimyasal bileşim ve yapı bilgisi sağlama açısından en önemli yöntemlerden birisi de kütle spektrometrisidir [20]. Kütle spektrometrisinin kısaltması MS şeklindedir. MS kütle/yük oranını ( $m/z$ ) ölçmek için kullanılan bir analitik karakterizasyon yöntemidir. Yapılan analizlerde, genellikle numune bileşenlerinin tam moleküler ağırlığının belirlenmesinde kullanılmaktadırlar.



Şekil 3. Bir kütle spektrometresinin temel kısımları [32].



Şekil 4. Kütle Spektrometresinin şematik gösterimi [33].

Daha önce açıklanan yöntemlerde polimer boyutu ve mimarisi hakkında yararlı bilgiler sağlanabilirken, özellikle moleküler bileşim, topoloji, karmaşık karışım halindeki ve çok dağılımlı polimer örnekleri için analitik veriler elde edilmeye çalışılırken genellikle bağlı sonuçlar elde edilmektedir. Analiz edilen türün iyonlaştırılarak karakterize edildiği kütle spektrometrik analizlerde analite ait kesin verilerin yüksek doğruluk ve hassasiyet değerlerinde elde edilebilmesi, kütle spektrometrisini diğer analitik tekniklerden daha tercih edilir bir duruma getirmektedir. Kütle spektrometrisinin polimer iyonlarını kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayırma yeteneği, monomer ve uç grup bileşimi, ortalama molekül ağırlığı, birincil yapı ve mimari gibi önemli polimerik özelliklerin belirlenmesini mümkün kılmaktadır. Kütle spektrometrik polimer analizlerinde en önemli atılım, 1980’li yıllardan itibaren geliştirilen veya da geliştirilmesi üzerine çalışılmalar yapılan elektrosprey iyonlaştırma (ESI) gibi yumuşak iyonlaştırma tekniklerinin geliştirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu devrim niteliğinde ilerlemeyi sağlayan “yumuşak” iyonlaştırma kaynakları, günümüzde yaygın olarak kullanılan yeni MS bazlı polimer karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesine öncülük etmiştir.

MS teknikleri, ESI [25, 34] ve MALDI [25, 35, 36] gibi yumuşak iyonlaştırma tekniklerinin geliştirilmesinden bu yana polimer bilimi ve karakterizasyonu alanında daha fazla önem kazanmıştır. MALDI tekniği, genellikle çoklu yüklenmeyi azaltarak tek yüklü iyonların oluşumunu sağlamaktadır. Bu sayede çeşitli sentetik polimerlerden bilgi elde etmek için MS uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan ve en basit iyonlaştırma tekniğidir. MALDI tekniği, ayrıca kontaminasyonlara ve tuzlara karşı da mükemmel bir toleransa sahiptir ve MS analizini yüksek hassasiyet ve hızda gerçekleştirilebilir duruma getirir. ESI ve MALDI karşılaştırıldığında ise ESI tekniğinin daha yumuşak bir iyonlaştırma özelliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir ve kararsız maddeler için, özellikle de kırılğan uç gruplara sahip polimerler veya kovalent olmayan etkileşimler yoluyla bir arada tutulan supramoleküler yapıların analizi için daha uygundur [25]. ESI tekniğinde analizlerden elde edilen MS spektrumlarının yorumlanmasında zorluklara neden olabilecek çoklu yüke sahip iyonlar oluşabilmektedir. Ancak çoklu yüklenme, diğer taraftan tek yüke sahip iyon durumunda tespit edilemeyen yüksek molar kütleli türlerin tespit edilebilmesine de olanak sağlar. Literatürde her iki iyonlaştırma tekniğinin de makromoleküler yapıların analiz edilmelerinde kullanıldığı çok sayıda başarılı çalışma bulunmaktadır.

Bu alanda yapılan birçok çalışmada belirtildiği gibi, MS tabanlı teknikler, monomer birimlerini, makromoleküler mimarileri, yan zincirleri, uç grup işlevselliklerini, kopolimer bileşimlerini ve dizilerini, bozunma ürünlerini, polimerizasyon mekanizmalarını ve kinetiğini araştırmada son derece başarılıdır [25, 37-39]. Numune hazırlama yöntemleri, özellikle polimer numunelerinin MALDI yoluyla karakterizasyonunda oldukça önemlidir. Polimerlerin başarılı MALDI-MS analizi için doğru çözücü, matriks ve tuz kombinasyonu seçiminin kullanılması oldukça önemlidir. Analiz edilen örneğe uygun olmayan matriks ve tuz kombinasyonu seçimi, özellikle kararsız/kırılgan polimerik maddeler için yanlış verilerin elde edilmesine neden olabilmektedir. Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST), genellikle çeşitli sentetik polimerlerin MALDI-MS analizleri için hakemli bilimsel yayınlardan alınan örnek hazırlama yöntemi içeren bir veri tabanı sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, literatürde de uygulanabilecek çok daha fazla sayıda MALDI örnek hazırlama yöntemi rapor edilmektedir [40]. Literatürde yer alan bilgiler ve olası tüm örnek hazırlama kombinasyonları incelenerek yeni polimer sınıfları için doğru örnek hazırlama yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Analizlerde kullanılan çözücü ve tuz bileşimleri, polimerlerin ESI tekniğiyle karakterizasyonu için de benzer şekilde önemlidir. MS analizleri ile birlikte ayırma tekniklerinin kullanılması, kütle spektrometrik analiz öncesinde karmaşık polimer örneklerinin karmaşıklığını azaltabilmektedir.

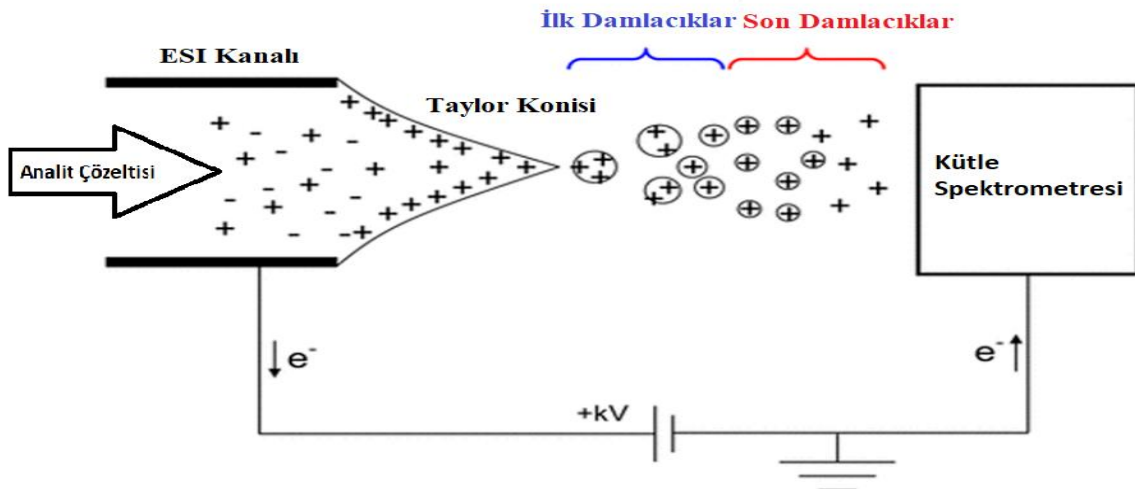
Polimerlerin MS analizlerinin yanı sıra tandem kütle spektrometrisi (MS/MS) teknikleri ile doğrudan analizleri, genellikle uç gruplarının yapıları, blok uzunlukları ve kimyasal bileşimleri, moleküler mimarileri ve kopolimer dizileri hakkında detaylı bilgiler sağlayabilmektedir. Özellikle MS/MS analizleri, bireysel uç grupları tanımlamak, izobarik ve izomerik türleri ayırt etmek ve ayrıca polimerlerin makromoleküler mimarilerini ayrıntılı olarak analiz etmek için kullanılabilir. MS/MS analizleri ile analiz edilen polimer sınıfının parçalanma mekanizmasının anlaşılması, ortaya çıkan parçalanma ürünlerinden ek yapısal bilgi elde etmek için gereklidir. Ayrıca sentetik polimerlerden elde edilen karmaşık MS/MS verilerinin daha hızlı değerlendirilmesi için isteğe bağlı olarak özel veri yorumlama yazılım çözümlerinden de yararlanılabilir. Blok, rastgele ve aşırı kopolimerleri, dallanmış polimerler, halkalı ve yıldız şekilli polimerler gibi karmaşık polimer sistemleri, genellikle MS/MS teknikleri kullanılarak analiz edilebilir [25, 41].

Kütle spektrometrik teknikler, her zaman geliştirilmeye açık analitik teknikler olarak gözükmemektedir. Kütle spektrometrisi alanındaki sürekli gelişmelerle birlikte bu tekniklerin, gelecekte polimerlerin analizi için polimer bilimi ve mühendisliğinde vazgeçilmez araçlar olacağını şimdiden ön görmek mümkündür.

## 2.5. İYONLAŞTIRMA TEKNİKLERİ VE POLİMER ANALİZLERİ

### 2.5.1. Elektrosprey İyonlaştırma (ESI) Tekniğinin Temel Kavramları

Tez çalışmalarında yapılan analizlerde kullanılan ESI tekniği, yüksek voltajda tutulan dar çaplı bir metal veya silika kuvars kılcalından geçen çözünmüş numunelere uygulanan yumuşak bir iyonlaştırma yöntemidir [42]. Analit çözeltisinin bu kılcal damardan akışı, bir Taylor konisinin oluşmasına ve ardından kılcal damarla aynı polariteye sahip analit ve çözücü molekülleri içeren yüklü damlacıkların ince sisinin oluşmasına neden olur (Şekil 5)[43]. Tipik olarak 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmış azot gibi inert bir çözücünden arındırma (desolvasyon) gazı, çözücü moleküllerinin damlacıklardan buharlaşarak uzaklaşmasına neden olur ve bu sayede kütle ayırıcısının zıt yüklü metal konisine çekilen gaz fazı iyonları üretilmiş olur (Şekil 5). Bu işlem, elektron iyonlaştırması (EI) gibi sert iyonlaştırma yöntemlerine göre daha az parçalanmaya neden olur ve bu da ESI tekniğini sentetik polimerlerin ve diğer makromolekül türlerinin iyonlaştırması için ideal bir yöntem haline getirir [38].



Şekil 5. Püskürtücünün anot, MS girişinin ise katot görevi gördüğü, pozitif iyon modundaki ESI iyonlaştırmasını gösteren şema [44].

ESI kaynağı, ilk olarak dört kutuplu (Quadrupole, Q) bir kütle ayırıcısı ile birlikte kullanılarak geliştirilmiştir [34, 42]. Ancak bugün, uçuş zamanlı (Time-of-Flight, ToF) kütle ayırıcısı dahil olmak üzere, Fourier dönüşümlü iyon siklotron rezonans (FT-ICR), dört kutuplu iyon tuzaklama (QIT) kütle ayırıcıları ve Q-ToF gibi farklı kütle ayırıcıların birleşimleri ile birlikte kullanılmaktadır [45].

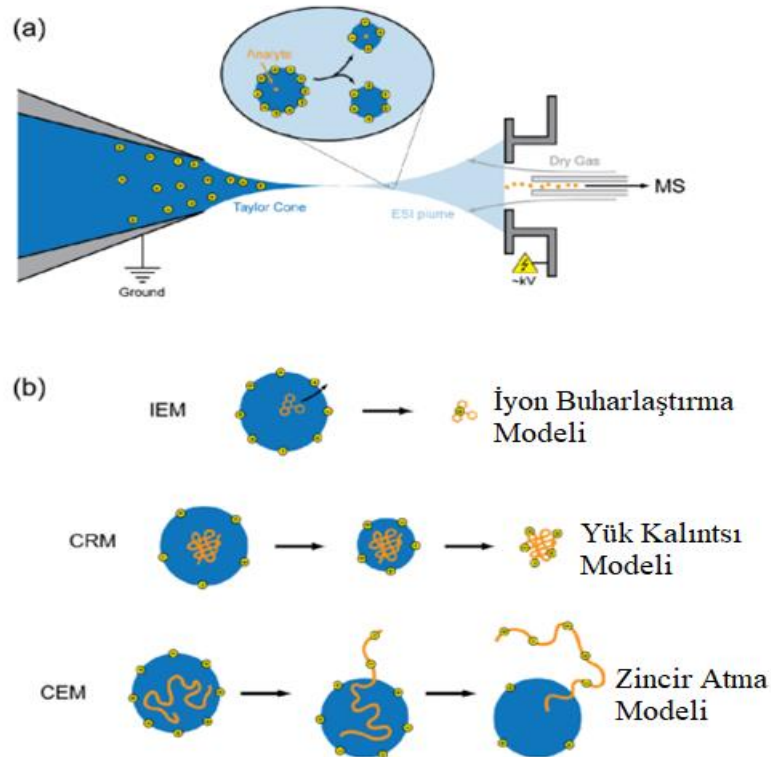
Polimerler farklı büyüklükteki makromoleküllerin karışımlarıdır ve bu karışımın karmaşıklığı PDI değeri ile tanımlanır. Polimerlerin ESI-MS analizleri sırasında, bazı karışım bileşenleri, eğer çözültiden gaz fazına verimli bir şekilde aktarılamazlarsa, iyon baskılanmasına maruz kalabilirler [46]. Kullanılan çözücüde daha zayıf çözünürlük ve daha ağır zincirlere sahip damlacıkların daha yüksek yüzey gerilimi nedeniyle, çok dağılımlı polimerler içindeki daha ağır zincirler için bu tür baskılama etkileri gözlemlenmiştir [47]. Analiz edilen örnek, çözücü buharlaşmasını ve analitin gaz fazına transferini baskılayan uçucu olmayan tuzlar veya yüksek proton veya metal iyon afinitesine sahip türler gibi mevcut yükler için rekabet eden katkılar içeriyorsa, bir polimerin molekül ağırlığı aralığı boyunca iyon baskılanması etkisi meydana gelebilir [46]. Seyreltik numune çözeltileri kullanılarak, analitin saflaştırılmasıyla, iyon baskılanmasına pozitif iyon moduna göre daha az duyarlı olan negatif iyon moduna (mümkünse) geçilmesiyle veya atmosferik basınç kimyasal iyonlaştırma (APCI) gibi farklı bir iyonlaştırma tekniğinin kullanılmasıyla baskılama etkileri önenebilir veya en aza indirilebilir [48].

ESI tekniği, analiz edilecek moleküle bağlı olarak çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahip olabilmektedir. Yaklaşık 70 kDa'ya kadar pratik bir kütle aralığında analiz imkanı ve attomolar ( $10^{-18}$  M) seviyesinde yüksek hassasiyet sağlaması, ESI tekniğinin olumlu özelliklerindedir. Genellikle karmaşık örnekleri analiz etmek için gerekli olan sıvı kromatografi cihazları ve MS/MS analizi yapabilen kütle ayırıcıları ile kolayca arayüz oluşturabilmesi de ESI tekniğinin en önemli avantajlarından [49]. ESI tekniğinin diğer bir avantajı, çoklu yüke sahip iyonların üretilmesini sağlayarak geniş bir m/z aralığında yüksek molekül ağırlığına sahip moleküllerin analiz edilmesini mümkün kılabilmesidir [10, 50].

ESI tekniğinin yaygın kullanımına rağmen, ESI işleminde yüklü damlacıklardan gaz fazındaki iyonların üretildiği son aşama hala tartışılmaktadır. Şu ana kadar üç model

kapsamlı bir şekilde tartışılmıştır [44]. Bunlar, iyon buharlaşma modeli, yük kalıntısı modeli ve zincir atma modelidir (Şekil6).

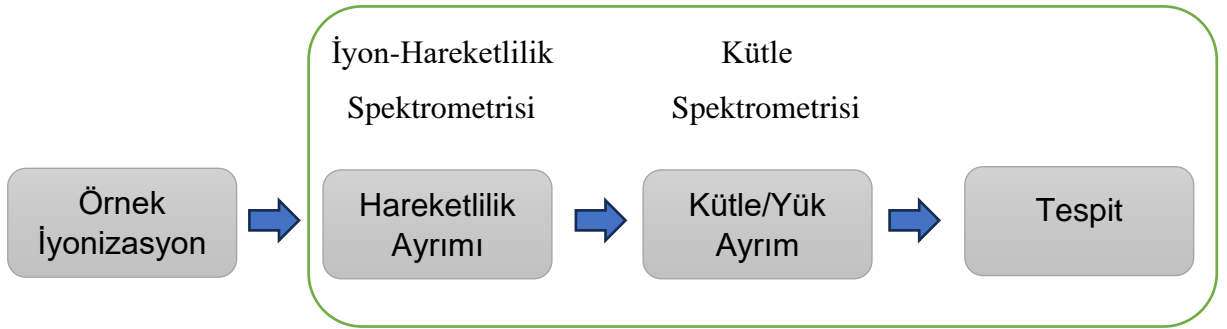
IEM modelinde, çözücü molekülleri buharlaştıkça ve damlacık yarıçapı giderek küçüldükçe, yüzey yükünün sonunda bireysel iyonların gaz fazına geçerek ayrışmasına (desorbe olmasına) yetecek kadar büyük hale geldiği öne sürülmektedir [51]. CRM modelinde, damlacık yarıçapı azaldıkça bir dizi Coulomb patlamasının meydana geldiği ve tek iyonların oluşumuyla sonuçlandığı ifade edilmektedir [52]. CEM modelinde tipik olarak yüksek oranda yüklü, yapısı açılmış iyonlar oluştuğu belirtilmektedir. Bu çoklu yüklenme durumu, yük itişmelerinden kaynaklı olarak genişlemiş molekülleri damlacık yüzeyine doğru zorlamaktadır. Bu moleküller damlacıktan dışarı atıldığında, uzatılmış ve genişletilmiş konformasyonlarının, katlanmış ve kompakt konformasyonlarından önemli ölçüde daha yüksek bollukta olması beklenir [53]. Genellikle küçük moleküllerin iyonlaşmasını tanımlamak için IEM modeli tercih edilirken, polimerler gibi makromoleküllerin iyonlaşmasını tanımlamak için CRM modeli tercih edilmektedir [51].



Şekil 6. (a) ESI kaynağında pozitif iyon oluşumunun elektrokimyasal diyagramı (b) İyon buharlaşma modeli, yük kalıntısı modeli ve zincir atma modeli [54].

## 2.5.2. İyon Hareketlilik Kütle Spektrometrisinin (IM-MS) Temel Kavramları

İyonlaştırma işlemi sonrasında oluşturulan iyonlar, zayıf bir elektriksel alanda dedektöre doğru hareket ederler. Sürüklenmeleri sırasında kendilerine ters veya aynı yönde akan inert bir gazla çarpışmaları, boyutlarına, şekillerine ve yüklerine bağlı olarak bu iyonik türleri bir fiziksel etkiye maruz bırakmaktadır. Sonuç olarak farklı kütle, yüke ve konformasyonel özelliklere sahip iyonlar, dedektöre farklı sürüklenme zamanlarında ulaşır. Dedektöre ulaşan iyonların sayısı, analit derişimiyle doğru orantılıdır. Azot ve helyum gibi inert gazlar, iyon hareketliliği (IM) birimi içerisinde sürüklenme veya taşıyıcı gaz olarak kullanılmaktadır ve iyon hareketliliği-kütle spektrometrisi IM-MS cihazları ortam sıcaklığı ve basıncı altında çalıştırılır [55-58].



Şekil 7. IM-MS Şematik Gösterimi.

IM-MS tekniği ile gaz fazındaki iyonlar, kütleleri, yükleri ve şekillerine göre tanımlanabilmektedir [55-58]. Bir IM-MS analizinde iyonlar, ilk olarak cihazın IM ünitesinden geçerler ve burada bir elektrik alanının etkisi altında basınçlı bir birim içerisinde inert bir gaz (azot vb.) varlığında hareket ederler. IM ünitesi boyunca iyonların hareketlilikleri ( $K_0$ ) veya sürüklenme süreleri ( $t_D$ ), iyonların IM bölmesi boyunca ortalama ileri hareket alanlarına karşılık gelen ve onların üç boyutlu şeklini yansıtan etkin çarpışma kesiti (Collision Cross-Section, CCS) değerlerine dönüştürülebilir. IM analizinden sonra iyonlar,  $m/z$  değerlerinin belirlenmesi için cihazın kütle spektrometresi kısmına iletilir.

Genel olarak iyon hareketliliği bölmesindeki elektrik alanının türüne ve gaz basıncına bağlı olarak farklı teknolojilere sahip olan iyon hareketliliği spektrometreleri mevcuttur. Bunlar arasında en yaygın olarak kullanılanları, sürüklenme tüpü iyon hareketliliği spektrometrisi

(DTIMS), ilerleyen dalga iyon hareketliliği spektrometrisi (TWIMS), tuzaklamalı iyon hareketliliği spektrometrisi (TIMS) ve alan asimetrik iyon hareketliliği spektrometrisi (FAIMS) teknikleridir. Piyasada bu tekniklerin bir kütle spektrometresi ile birleştirilmesiyle oluşturulan ticari IM-MS sistemleri mevcuttur [55, 57]. DTIMS ve TIMS tekniklerinde düşük doğru akım alanları kullanılmaktadır. TWIMS tekniğinde ise tamamı düşük basınç altında düşük salınımlı elektriksel alan uygulanmaktadır. FAIMS tekniği, salınımlı yüksek/düşük alanla atmosferik basınç altında çalıştırılır. Ayrıca, DTIMS tekniğinde, doğrudan ölçülen sürüklenme zamanı ( $t_D$ ) verilerinden, TWIMS ve TIMS tekniklerinde ise CCS değerleri bilinen standart maddelerle kalibrasyon yapılarak analiz edilen türlerin CCS değerleri tespit edilebilmektedir [59].

Bir iyonun IM birimi boyunca hareketliliği ve sürüklenme zamanı, CCS değerine ve yüküne bağlıdır. Daha büyük CCS değerine ve daha düşük yük durumuna sahip iyonlar, daha küçük CCS değerine ve daha yüksek yük durumuna sahip iyonlara göre daha düşük hareketliliğe sahiptir ve IM bölmesinde daha yavaş hareket ederler [50]. Genel olarak IM ayrımı, kromatografik ayırmadaki dakikalar ile karşılaştırıldığında çok daha kısa bir zaman dilimi ölçeğinde (milisaniye) tamamlanır.

Polimerler için IM-MS analizleri, örtüşen yük durumlarına sahip karmaşık polimer dağılımlarının ESI-MS spektrumlarını ayırtmak için yaygın olarak kullanılır [41, 60]. Ayrıca IM-MS tekniğinde gaz fazında iyon ayrımı gerçekleştirildiği için çözücü gereksiniminin olmaması, özellikle polimer örnekleri gibi çoklu kütle dağılımına sahip heterojen içerikli örneklerin analizlerinde kromatografik ayırmalara kıyasla çok büyük avantaj sağlamaktadır.

IM-MS tekniği, çok çeşitli moleküler yapıların sürüklenme sürelerinin ve bu türlerin deneysel hatanın ötesinde farklılık gösteren CCS değerlerinin belirlenebilmesi sayesinde makromoleküler izomerlerinin ayrı ayrı tanımlanmalarını sağlayarak kütle spektrometrik analizi moleküler konformasyonun da belirlenebileceği bir analitik sistem haline getirmiştir. Analizler sonucunda türlerin konformasyonel özelliklerinin belirlenebilmesi için genellikle türlerin deneysel CCS değerlerinin hesaplamalı olarak tahmin edilen veya mevcut yapılardan oluşturulan teorik modelleme değerleriyle ilişkilendirilmesi gerekmektedir [59]. Analiz

edilen yapıların geometri optimizasyonu, genellikle ilk önce moleküler mekanik/dinamik simülasyonlar aracılığıyla gerçekleştirilir ve ilgili yapıya ait optimize edilmiş yapısal koordinatlar, teorik CCS değerini hesaplayan bir programa (MOBCAL vb.) girilerek teorik CCS değerleri hesaplanabilir [61, 62].

IM-MS deneylerinde iyonlar, inert gaz akışı içerisinde bir elektriksel alanda hareket ederler [63, 64]. Bu olay, özellikle polimerler ve biyomoleküller gibi makromoleküler yapıdaki iyonların boyutlarına, şekil/mimari özelliklerinin bir fonksiyonu olan yük ve CCS değerlerine dayalı olarak ayırt edilmelerini sağlar [63-67]. İyon hareketliliği ünitesi boyunca iyonların sürüklenme süreleri, moleküler şekle göre değişiklik göstermektedir. Örneğin, küresel moleküller gibi kompakt yapılar, izomerleri olan doğrusal moleküllerle karşılaştırıldığında daha küçük sürüklenme sürelerine ve çarpışma kesitlerine sahip olabilmektedir [63, 65]. Bu sayede, bu teknikle özellikle supramoleküler yapılar ve polimerler gibi makromoleküller, konformasyonel özelliklerine göre analiz edilebilmektedir [66, 67]. IM-MS, özellikle MS/MS analizleri ile parçalanma ürünlerinin detaylı yapısal bilgilerinin elde edilemediği durumlarda, moleküler yapının ve mimarinin belirlenmesini sağlayabilmektedir. Ayrıca TWIMS gibi IM-MS sistemlerinde aynı analiz süresince eş zamanlı olarak iyon hareketliliği ve MS/MS analizleri yapılarak çok daha ayrıntılı ve çok yönlü moleküler yapı bilgileri elde edilebilmektedir. Sentetik polimerlerin kapsamlı yapısal karakterizasyonu alternatif olarak çok boyutlu IM-MS ve IM-MS/MS analizleri yoluyla da gerçekleştirilebilir [68].

### **2.5.2.1. İyon Hareketliliği Kütle Spektrometrisinin Uygulamaları**

İyon hareketliliği kütle spektrometrisi (IM-MS), son yıllarda birçok farklı alanda uygulamaları hızla artmakta olan bir analitik yöntemdir [28]. IM-MS, özellikle kovalent olmayan, supramoleküler komplekslerin yapısal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. IM-MS, iyonlaştırılarak gaz fazına geçirilen moleküllerin inert bir gaz ortamındaki hareketliliklerine göre ayıran ve tanımlanmalarını sağlayan analitik bir tekniktir. IM-MS tekniğinde iyonlar, gazla dolu hareketlilik sürüklenme hücresi bölgesine girmeden önce piroliz, ESI, MALDI veya diğer iyonlaştırma ve uyarma yöntemleri yoluyla üretilebilir. Bu hücrede iyonlar, şekillerine bağlı olarak elektriksel alanda sahip oldukları bir hızla sürüklenerek birbirlerinden ayrılabilir. Bu nedenle IM-MS tekniği, yeni bir ayırma

boyutu oluşturmasının yanı sıra, bir molekülün kütesine ek olarak konformasyonel bilgisinin elde edilmesini de sağlamaktadır [69].

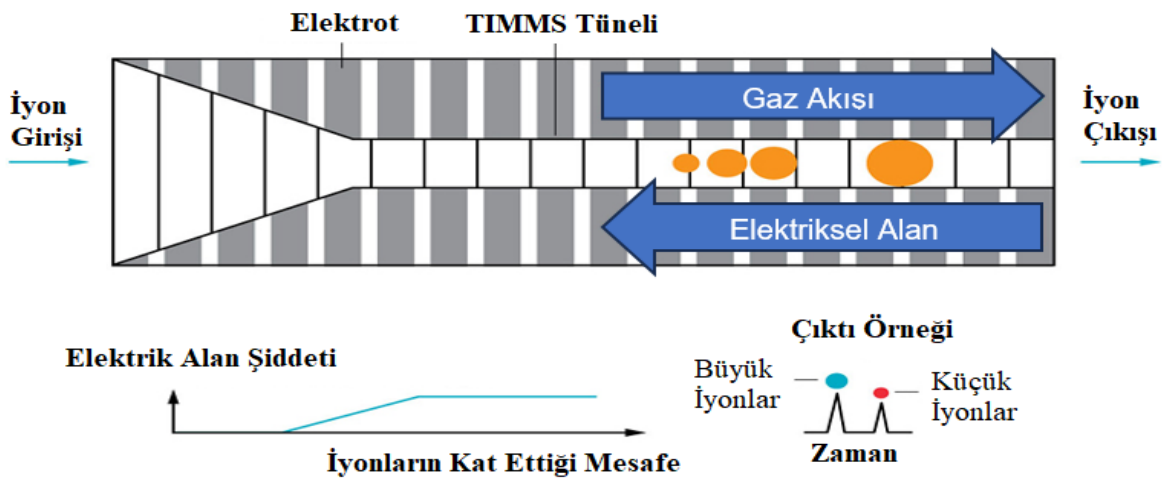
İyon hareketliliği cihazları, başlangıçta örneklerin kontrollü sıcaklık sağlayan bir üniteyle doğrudan iyonlaştırma bölümüne iletildiği örnek giriş sistemleri içermektedir. İyon hareketliliği tekniğinin kütle spektrometreleri ile birleştirilmesi sonrasında kütle spektrometrelerinde kullanılan örnek giriş sistemlerinin bu tekniğe entegrasyonu gerçeleştirilebilmiş oldu. Bu sayede, IM-MS tekniği ile çok çeşitli örnek türlerinde analiz uygulamaları yapılabilir hale geldi. Günümüzde gaz, sıvı ve katı haldeki numuneleri, IM-MS cihazlarına vermek için sıcaklık programlamalı üniteler, membran girişleri, katı faz mikro ekstraksiyon kartuşları gibi çok çeşitli örnek giriş sistemleri kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, zamanla birlikte örnek kaybını en aza indiren, IM-MS cihazları ile uyumlu, daha hızlı ve etkin örnek hazırlama ve örnek girişi üniteleri geliştirilmeye devam edilmektedir [70]. Bu sayede, IM-MS tekniği ile analiz edilen türlerin oldukça yüksek hassasiyetle tanımlanmaları ve miktarlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. IM-MS sisteminin sıvı kromatografisi, gaz kromatografisi veya farklı prensibe sahip ön ayırma teknikleri ile birlikte kullanılmasıyla da özellikle karmaşık örneklerin analizleri için seçicilik arttırılabilmektedir.

### **2.5.3. Tuzaklamalı İyon Hareketliliği Spektrometrisi**

MS ile tuzaklamalı iyon hareketliliği spektrometrisi (TIMS) tekniklerinin birlikte kullanıldığı iyon hareketliliği-kütle spektrometrisi (IM-MS) sisteminin uygulamalarının sayısı son zamanlarda büyük bir artış göstermektedir. TIMS yöntemi de iyonları sabit bir DC elektrik alanı kullanarak inert bir gazın içinde sürükleyerek ayıran geleneksel sürüklenme hücreli iyon hareketliliği tekniklerinin temel prensibine sahiptir [71, 72]. Ancak, TIMS tekniğinin çalışma prensibi, klasik iyon hareketliliği birimlerindeki işlemin tersine çevrilmesi şeklindedir [73]. Bu sistemde iyonlar oluşturulduktan sonra cihaz içerisinde sürüklenirken, TIMS biriminde inert bir gaz varlığında durdurularak tuzaklanırlar. Bu sırada iyonların hareket yönünde inert gaz yönlendirilir. İyonları yerinde tutmak, yani iyonları bu hareketli gaza karşı tutmak için bir DC elektrik alanı kullanılır. Yani TIMS tekniğinde, iyonlar, sabit ve durağan bir gaz varlığında bir sürüklenme hücresinden geçirilmek yerine, hareketli bir gaz akışı içerisinde sabit tutulurlar. Bunun doğrudan avantajı, tuzaklama sağlayan iyon hareketliliği biriminin fiziksel boyutunun küçük olabilmesidir. TIMS

tuzasının ve ilgili DC elektrik alanının fiziksel uzunluğu (bir metre veya daha fazlasının aksine) yalnızca birkaç santimetre olduğundan, analitik alan kuvvetini üretmek için yalnızca birkaç yüz (birkaç binin aksine) volta ihtiyaç vardır. Bununla birlikte, bir TIMS analizi sırasında akan gaz kolonunun etkin uzunluğu tipik olarak TIMS tuzağının fiziksel uzunluğundan çok daha büyüktür. Yüksek analitik alan kuvveti ve uzun bir gaz sütununun bu kombinasyonu, yüksek (~100) iyon hareketliliği çözünürlüğü sağlar [74, 75]. İlk çalışmalardan bu yana geçen yıllarda TIMS tekniğinin, yüksek iyon hareketliliği gücü ( $R \sim 300$ ), görev döngüsü (%100) ve verimlilik (~%80) sağlayan sürüklenme tüpü, yapılan analizlerde çok büyük avantaj sağlamaktadır. Temel performans özelliklerine ek olarak TIMS sisteminin geliştirilmeye ve modifiye edilmeye açık oluşu, onun çok çeşitli uygulamalara uyarlanmasına olanak sağlar [40, 73, 76, 77].

İyonlar, zaman ile birlikte elektriksel alan kuvvetinin azaltılmasıyla kullanıcının kontrolü altında TIMS analizöründen salınır. Elektriksel alanın kolaylıkla erişilebilen ve programlanabilen bir parametre olmasından dolayı TIMS tekniği, diğer iyon hareketliliği analizörlerine göre daha avantajlıdır. Örneğin, analitik alanın taranacağı aralık ve hız seçilerek analiz edilecek mobilite aralığı ve analizin hızı değiştirilebilir[74]. Bu, TIMS analizinin yapılacak uygulamaya kolaylıkla uyarlanabileceği anlamına gelir. Bu sayede, TIMS birimi, kütle spektrometresi ile kolayca birleştirilebilen bir sistemdir. TIMS tekniği ile ilgili günümüzde çok sayıda araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmaktadır.

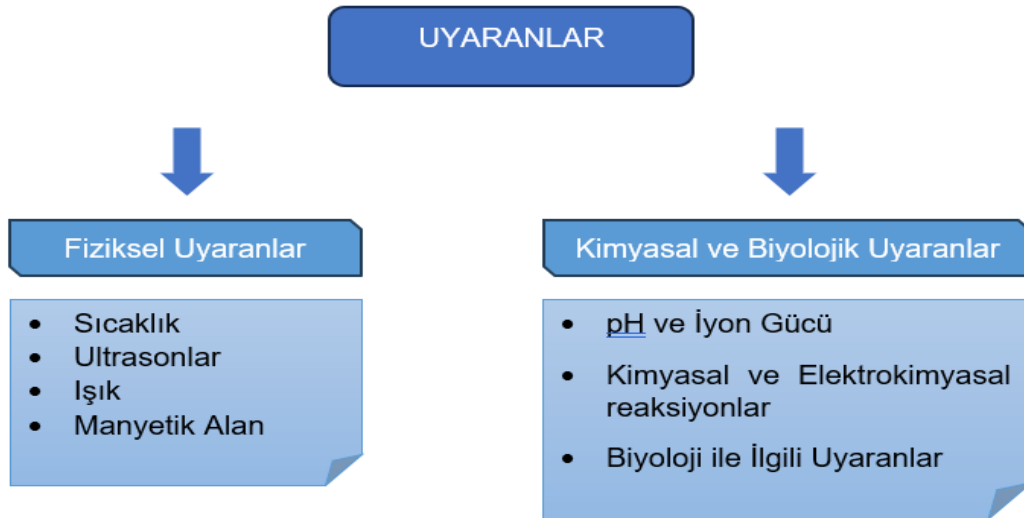


Şekil 8. TIMS tekniğinin şematik olarak gösterimi [78].

## 2.6. Uyarılara Duyarlı Polimerler

Uyarılara duyarlı polimerler (stimuli-responsive polymers) bulunduğu ortamın koşullarına bağlı olarak fiziksel veya kimyasal özelliklerinde önemli ölçülerde değişiklikler meydana gelebilen moleküler yapılardır [79]. Oldukça hassas moleküler yapıya sahip olan bu tür polimerlerin sağladığı avantajlar kullanılarak farklı alanlarda kullanılan dinamik özelliklere sahip malzemeler üretilmektedir [80]. Değiştirilen koşullara bağlı olarak çeşitli alanlarda farklı kullanımlara sahip malzemeleri üretmek amacıyla uyarılara duyarlı polimerik yapılar kullanılmaktadır.

Bu tür polimerik zincirler kendi aralarında birleşme özelliğine de sahiptirler [81]. Polimerlerin yapılarına bağlı olarak özelliklerindeki değişikliklere neden olan uyarıcı faktörler üç temel başlık altında ele alınabilir. Bunlar, kimyasal, fiziksel ve biyolojik uyarılar olarak sınıflandırılabilir (Şekil 9).

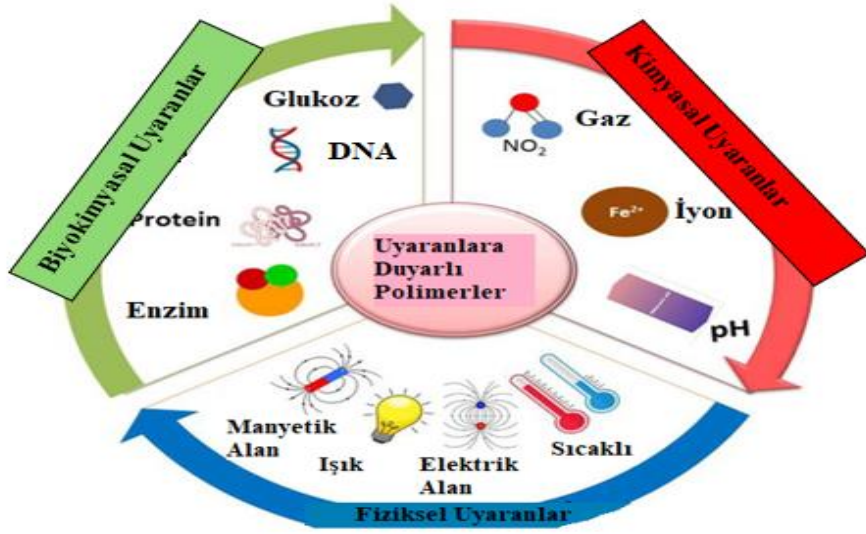


Şekil 9. Uyarılara duyarlı polimerlerin uyarıcı faktörlerini şematik gösterimi.

Söz konusu polimerik yapılar kullanılarak üretilen malzemeler, bir veya birden fazla uyarana cevap verebilirler. Eğer bir polimerik yapı, ikiden fazla uyarana cevap veriyorsa bunlara çoklu uyarılara duyarlı polimer (multi-responsive polymer) adı verilir [82, 83]. Çoklu uyarılara duyarlı polimerler, genellikle çevre koşullarına duyarlı iki veya daha fazla türde monomer kullanılarak hazırlanırlar [79, 84, 85].

Zamanla gelişen polimer teknolojileri ve uygulamaları ile birlikte temel polimer çalışmalarının yanı sıra kimyasal veya fiziksel özelliklerinin değiştirilerek çevrelerine tepki veren yani uyaranlara duyarlı polimer türlerinin geliştirildiği çalışmaların sayısı hızla artmaktadır [86, 87]. Uyaranlara duyarlı polimerler (akıllı polimerler) olarak adlandırılan bu polimerler, ortam pH değeri, sıcaklık, mekanik kuvvet, çeşitli küçük moleküllerin ve biyomoleküllerin varlığı ve elektrik/manyetik alan gibi çeşitli uyaranlara yanıt verecek şekilde geliştirilmektedir [88, 89]. Bu tür polimerlerin yapıları, çoğu zaman doğayı taklit etme aracılığıyla yapılmaktadır. Bu tür polimerler özellikle biyoloji ve tıp olmak üzere birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Gen taşıma araçları, yapay kas, yüzey kaplamaları, membranlar, kontrollü ilaç salınımı, çevre kirleticilerinin arındırılması, kemo-mekanik aktüatörler, sensörler, doku mühendisliği, rejeneratif tıp, optik veya mikro elektromekanik, kendi kendini onaran veya temizleyen malzemelerin üretimi gibi birçok uygulamada uyaranlara duyarlı polimerik yapılar kullanılmaktadır [79, 84, 85, 88].

Grup transfer polimerizasyonu (GTP), atom transfer polimerizasyonu (ATRP), geri dönüşümlü ekleme parçalanma zincir transferi polimerizasyonu (RAFT) gibi kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin uygulanması ve bu yöntemlerin geliştirilmesiyle birlikte farklı mimari yapılara sahip polimerlerin üretilmesi mümkün hale gelmektedir. Uyaranlara duyarlı polimerik malzemelerin mimarisi, doğrusal, yıldız, dallı, dendrimer (tekrar eden, dallanmış, küre şeklindeki moleküler yapılar), makrojel ve nanojel gibi birçok farklı yapıda olabilir. Bu yapıların yapısal şekilleri ve boyutları uygulama alanlarının belirlenmesinde önemli bir faktördür [79, 80, 82, 90]. Çeşitli teknikler kullanılarak hazırlanabilen bu yapılar, günümüzde sayısız uygulama alanında yer bulabilmektedir (Şekil 10).



Şekil 10. Uyarılara duyarlı polimerlerin üç ana başlıkta incelenmesi ve örnekleri [91].

## 2.7. Polielektrolitler

Polielektrolitler, ana zincirlerinde tekrarlayan birimlerde ve zincir uçlarında iyonik veya iyonlaşabilen kimyasal gruplar içeren polimerlerdir. Çözelti ortamında bu polimerler, taşıdıkları yük gruplarına bağlı olarak negatif veya pozitif yüklü olabilirler.

Polielektrolitler, bileşiklerinde çok sayıda yük taşımaktadırlar veya belirli şartlarda yük oluşturabilen fonksiyonel gruplar içerirler. Yüklenme ve yük taşıma özellikleri sayesinde, yüklü yapılarla etkileşime girme yetenekleri vardır ve bu nedenle biyomedikal sanayii, kimya sektörü, doku mühendisliği gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Uyarılara duyarlı polimer sınıfından olan polielektrolitler, bu alanlarda genellikle malzemenin yüzey tabakasının biyoyumluluğunu artırmak için kullanılır. Polielektrolitler, polimer bilimi ve teknolojisi alanında oldukça önemli bir yere sahiptir. Geçmişte karşılaşılan, yapılarının anlaşılmasının zorluğu gibi bazı sorunlar, analitik tekniklerin teknolojilerinin ilerlemesiyle büyük ölçüde aşılmıştır [92, 93].

Polielektrolitlerin kullanıldığı uygulamalarda elde edilen malzemenin fonksiyonel ve yapısal özellikleri, kullanılan çözücü, çözeltinin dielektrik sabiti ( $\epsilon$ ), tuz derişimi, pH değeri ve polimerlerin yüzeylerle etkileşim türüne bağlıdır [94]. Bu tür polimerler, yapılarında elektrostatik yük taşıyan iyonlaşabilir birimlere sahip olduklarından, çeşitli uyarılara tepki

gösterebilirler. Polielektrolitlerin kullanıldığı uygulamaların çoğu, bu elektrostatik etkileşimler üzerine kuruludur [95]. Uygulama yapıldığı ortamın pH'ı ve iyon şiddetindeki değişikliklere verilen tepkiler analizler için önemli bir yer teşkil etmektedirler. Ayrıca, bazı polielektrolit türleri, pH ve iyon gücünün yanı sıra sıcaklık ve ışığa da duyarlı olabilmektedirler [96, 97].

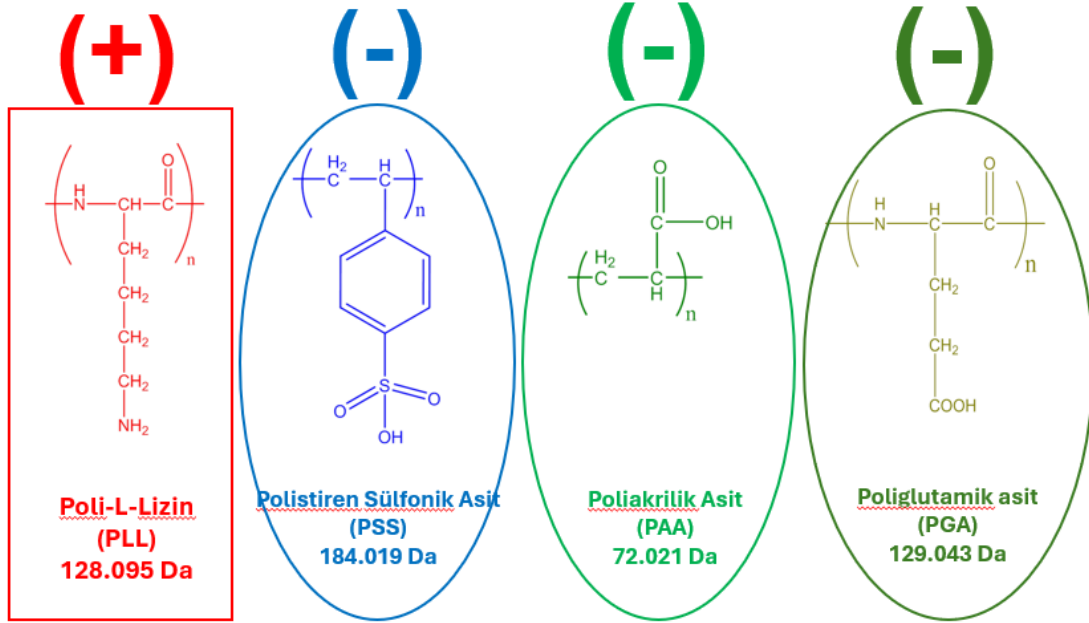
Önemli bir uyaranlara duyarlı polimer sınıfını oluşturan polielektrolitlerin alternatif olarak etkileştirilmesiyle oluşturulan çok katmanlı polielektrolit filmler (PEM) ve özellikle de PEM kabuklarından oluşan içi boş kapsüller, ticari ürünlerin tasarlanmasında yoğun olarak kullanılmaktadır [98]. Katmanlar halinde birleştirme yoluyla hazırlanma kolaylığı ve çok sayıda uyarana duyarlı olan bileşeni içeriğinde bulundurabilmesi, bu yapıların çok geniş bir uygulama alanında kullanılabilirliklerini arttırmaktadır. Bu tür yapılardan oluşan malzemelerin kullanıldıkları uygulamalara;

- Aktif bileşenlerin kontrollü salınımı için mikro taşıyıcılar
- Kontrollü hücrelerin büyümesi için substratlar,
- Geliştirilmiş yüzey etkileşimi için kaplamalar,
- Kendi kendini onaran antikorozyon sistemler

örnek olarak verilebilir. Bunlara ek olarak çeşitli uyaranların film veya kapsül kabuğunun bütünlüğünü ve geçirgenliği üzerindeki etkisi, biyoteknoloji ve endüstriyel koruyucu kaplamaların yanı sıra kontrollü ilaç salınımına yönelik biyotıp alanındaki ilgili uygulamalarının sayısı da büyük bir hızla artmaktadır[99].

Bu tez çalışmasında uyaranlara duyarlı polimerler sınıfından olan dört farklı polielektrolit kullanılmıştır. Bu polielektrolitler sırasıyla Poli-L-Lizin (PLL), Polistiren Sülfonik Asit (PSS), Poliglutamik Asit (PGA) ve Poliakrilik Asit (PAA)'dir. PLL'yi diğer polielektrolitlerden ayıran özelliği polikasyon oluşudur. PSS, PAA ve PGA birer polianyon polielektrolittir. Moleküler ağırlık olarak incelediğimiz zaman PSS'nin moleküler ağırlığının en büyük olduğunu, sonrasında PGA'nın, PLL'nin ve PAA'nın geldiği söylenebilir. Aşağıda şekil 11' de dört polielektrolitin tekrar eden gruplarının, moleküler ağırlıklarının ve anyonik katyonik özelliklerinin gösterildiği tablo verilmiştir. Bu çalışmanın sonunda kullanılan dört farklı polielektrolitin, büyüme istekleri, moleküler içi ve moleküler arası bağ yapma istekleri, iyonlara karşı tepkileri, çözücü türlerindeki farklılıkları, farklı

voltaj etkilerindeki tepkileri ve sıcaklığa karşı davranışları gibi birçok parametre açısından farklılıkları gözlemlenmiş ve tartışılmıştır. İlerideki bölümlerde bunlarla ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.



Şekil 11. PLL, PSS, PAA ve PGA'nın tekrar eden gruplarının, moleküler ağırlıklarının ve katyonik/anyonik özelliklerinin gösterimi.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmalarında uyarılara duyarlı polielektrolitler olarak poli(L-Lizin) (PLL, Mw ~ 500-2000 Da), polistiren sülfonat (PSS) sodyum tuzu (Mw ~ 1100 Da), poli(akrilik asit) (PAA, Mw ~ 1800 Da) ve poli(L-glutamik asit) (PGA, Mw ~ 1500-5000 Da) örnekleri kullanılmıştır.

PSS haricindeki tüm polielektrolitler ve çözelti hazırlama aşamalarında kullanılan amonyum asetat ve polielektrolitlerin analizleri sırasında iyonlaşma verimliliği ve konformasyonlar üzerine etkilerinin incelenmesi amacıyla ortama eklenen formik asit (FA), sodyum trifloroasetat (NaTFA), potasyum trifloroasetat (KTFA) maddeleri de Sigma Aldrich

firmasından (St Louis, MO, ABD) temin edilmiştir. PSS oligomerleri, Polymer Standards Service-USA, Inc. firmasından temin edilmiştir.

Tüm analizlerde ve örnek hazırlama aşamalarında kütle spektrometrik analizler için uygun, yüksek saflıkta (LC-MS grade) asetonitril, metanol ve su çözücülerini kullanılmıştır.

### **3.2. Tuzaklamalı İyon Hareketliliği-Kütle Spektrometrisi Analizleri**

IM-MS analizleri, direkt enjeksiyon yöntemi kullanılarak ESI, TIMS-TOF-MS (Bruker Daltonics, Almanya) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polielektrolitlerin stok çözeltileri suda 1,0 mg/mL derişiminde hazırlanmıştır. Analiz edilen polielektrolitlerin çözeltileri, uygun çözücüler kullanılarak 0,03 mg/mL derişime seyreltilmiştir. IM-MS analizlerinde çözücü olarak su, 10 mM derişiminde amonyum asetat (AAC) çözeltisi, asetonitril (ACN), ve metanol (MeOH) çözücülerinin farklı bileşimlerdeki karışımları kullanılmıştır. İyon eklentilerinin etkilerinin incelendiği analizlerde 1,0 mL hacmindeki örnek çözeltileri içerisinde su içerisinde hazırlanmış 1,0 mg/mL derişimindeki çözeltilerinden 5,0 µL hacminde NaTFA ve KTFA tuzları ve hacimce yaklaşık %0,1 oranında FA eklenmiştir.

Normal koşullarda hazırlanan örnekler, TIMS-TOF-MS cihazına 3,0 µL/dakika akış hızıyla direkt enjekte tekniği kullanılarak gönderilmiştir. Her bir örnek için üç dakika boyunca veri kaydı yapılmıştır. Her analiz öncesinde içeriği bilinen standart kalibrasyon çözeltisi (Agilent Technologies, ABD) kullanılarak kütle ve etkin çarpışma kesiti (CCS) kalibrasyonları yapılmıştır. IM-MS analizlerinde cihazın iyon hareketliliği biriminde sürükleyici gaz olarak inert bir gaz olmasından dolayı yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

Kapiller voltaj değişiminin incelendiği IM-MS analizleri, iyon kaynağı sabit 150 °C sıcaklıkta tutularak, kapiller voltajı 1500-4500V değerleri arasında 500'er birim arttırarak analizler gerçekleştirilmiştir. İyon kaynağı sıcaklığının değişiminin incelendiği ise kapiller voltaj değeri 2500V'da sabit tutulmuş, iyon kaynağı sıcaklığı ise 60 °C'den başlayıp 300 °C'ye kadar 60'ar birim arttırılarak çıkarılmıştır. Veri analizleri, Data Analysis programı kullanılarak yapılmıştır. Bu program tarafımıza Bruker Daltonics tarafından sağlanmıştır. Data Analysis, cihaz tarafından işlenen verileri inceleme, düzenleme, dönüştürme ve

modelleme işlevi gören bir programdır. Bu program, analiz sırasında kaydedilen bütün verileri görsel olarak sunar. Bu program, iki boyutlu iyon hareketliliği diyagramları, mobilogramlar ve kütle spektrumları üzerinde yüksek çözünürlüklü iyon hareketliliği verilerinin etkileşimli analizini sağlar. IMS analizlerinde, bir iyonun mobilogramı, CCS ve kütle spektrumu gibi veriler aynı anda elde edilebilir.

İyon hareketliliği spektrometrisi (IMS) tekniği, gaz fazındaki iyonların, bir elektriksel alan altında, sürükleyici gaz yardımıyla büyüklük, şekil ve yüklerine göre ayrılması prensibine dayanır. IMS tekniği ile analiz edilen molekülün CCS değeri belirlenir; CCS değeri bize molekül yapısı hakkında bilgi vermektedir. CCS, konformasyona bağlı fizikokimyasal bir özelliktir ve iyonların yükleri bilindiği takdirde hesaplanabilir ve alan (örn; Å<sup>2</sup>, nm<sup>2</sup> vb.) cinsinden ifade edilir [73, 100]. TMS tekniğinde, iyonların hareketli gaz akışına karşı sabit tutulması için elektriksel alan kullanılır. İyonların sensöre ulaşma sürelerinin belirlenmesi, analiz edilen örneklerin konformasyonel özelliklerini yansıtır ve bu hesaplanan ulaşma süreleri yani uçuş zaman değerleri, Mason-Schamp denklemi kullanılarak CCS değerine dönüştürülebilir [101]. Tez kapsamında yapılan analizler sonucunda elde edilen mobilogramlardan her bir polielektrolit zincirine ait mobilogramlar seçilerek ayrı ayrı kaydedilmiştir. Polielektrolit zincirlerine özgü olarak elde edilen mobilogramlardaki 1/K<sub>0</sub> değerleri, bu zincirlere ait CCS değerlerine (Å<sup>2</sup>) dönüştürülmüştür.

## 4. TARTIŞMA VE YORUM

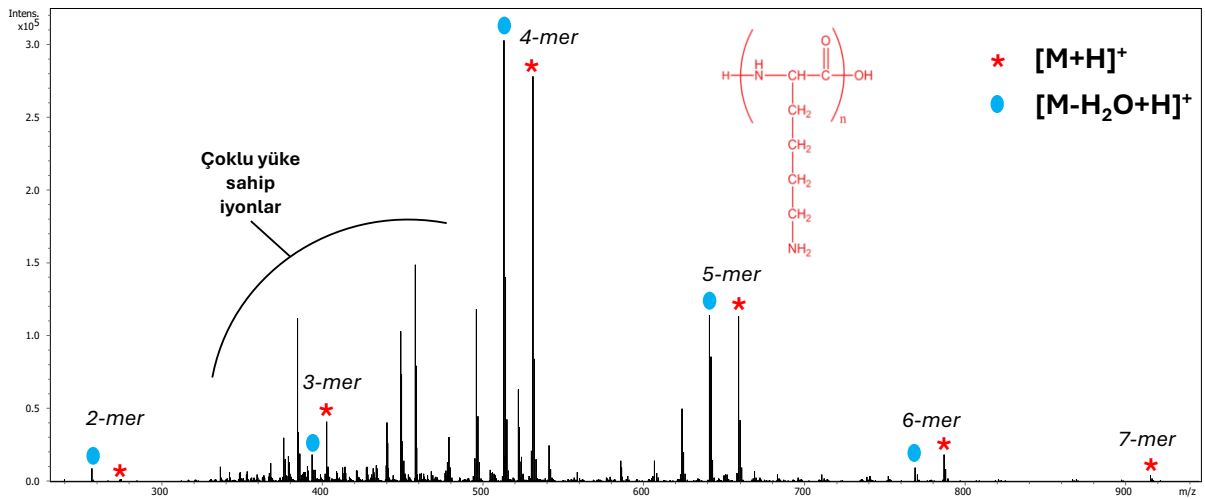
### 4.1. Polielektrolitlerin Farklı Koşullarda Gerçekleştirilen ESI-IM-MS Analizleri

Tez çalışmasında kullanılan, polielektrolitler (PLL, PSS, PGA ve PAA), ESI-IM-MS tekniği ile analiz edilmiştir. Her bir polielektrolitin konformasyonel değişimlerini ayrı ayrı incelemek amacıyla farklı çözeltiler türleri, bileşimleri, iyonlaşmayı etkileyecek katkı maddeleri, cihazın kapiller voltajı ve iyon kaynağı sıcaklığı gibi parametreler belirli aralıklarda değiştirilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Her polielektrolitin kütle spektrumunda yüksek bollukta gözlenen tek yüklü iyonlarının CCS değerleri hesaplanarak farklı koşullarda kıyaslamalar yapılmıştır.

#### 4.1.1. Poli-L-Lizin (PLL) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri

PLL örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumunda m/z 200-1000 aralığında sinyaller gözlenmiştir (şekil 12). Kütle spektrumunda 2 adet tekrar eden birim (m/z 275) ile 7 adet tekrar eden birim (m/z 915) içeren tek yüklü protonlanmış haldeki ([M+H]<sup>+</sup>) PLL iyonları arasında bir dağılım gözlenmektedir. Ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet lizin biriminin (-(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-) kütesine karşılık gelen 128 Da olduğu tespit edilmiştir. Kütle spektrumlarında gözlenen sinyallere ait m/z oranları kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda PLL örneğinde bulunan polimerik zincirlerin her birinde 18 Da moleköl ağırlığına karşılık gelen H- ve -OH zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir (şekil 12).

şekil 12’de verilen PLL örneğinin analizinden elde ESI-MS spektrumunda protonlanmış haldeki sinyallerin yanı sıra, PLL gibi peptitlerin kütle spektrometrik analizlerinde sıkça karşılaşıldığı gibi zincirlerden bir adet yüksüz su molekölünün kaybına karşılık gelen iyonlara ([M-H<sub>2</sub>O+H]<sup>+</sup>) ve çoklu yüke sahip iyonlara ait sinyaller gözlenmiştir.



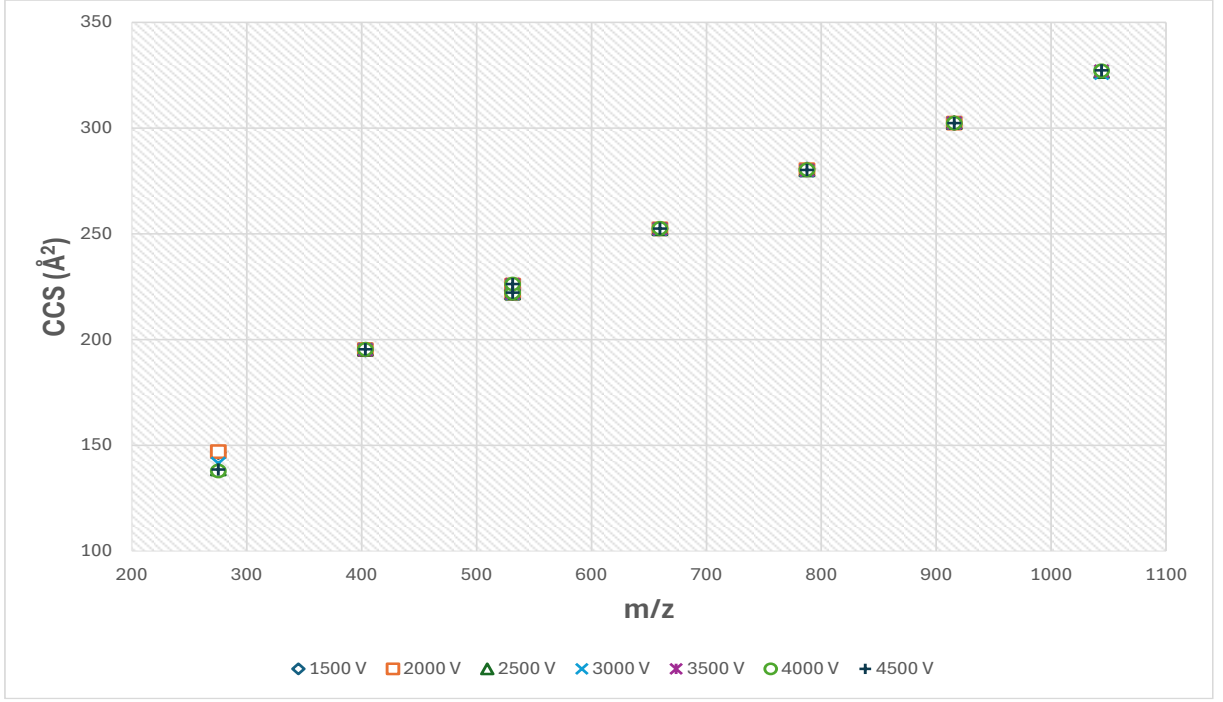
şekil 12. PLL örneğinin ESI-MS spektrumu.

İyon hareketliliği spektrometrisi, analiz edilen moleküllerin konformasyonları hakkında ayrıntılı bilgiler sunar. CCS değeri, molekülün uzayda kapladığı alanı ifade eder ve bu parametre, molekülün gaz fazındaki boyutunu tanımlar. Örnek molekülünün, sürükleyici gaz olan azotla çarpışması sonucunda iyon hareketliliği spektrometrisinden elde edilen sürüklenme zamanı verileri kullanılarak, molekülün CCS değeri hesaplanabilir.

Polielektrolit iyonlarının etkin çarpışma kesiti değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimini (CCS-m/z) gösteren grafiklerle değiştirilen analiz parametrelerinin polielektrolitlerin konformasyonları üzerindeki etkileri incelenebilmektedir. Bu grafiklerdeki doğruların eğimlerinin değerlendirilmesiyle genişlikleri/sıklıkları kıyaslanabilmektedir. Bu tür grafiklerde bir türe ait doğrunun eğiminin diğerlerinden daha büyük olması, bu türün gaz fazında daha geniş bir yapıda olmasına bağlı olarak, zincir uzunluğunun artmasıyla yapının etkin çarpışma kesiti değerinin de daha yüksek oranda arttığını göstermektedir.

#### **4.1.1.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PLL Analizleri**

PLL örneklerinin ESI-IM-MS analizleri, iyon kaynağı sabit 150 °C sıcaklıkta tutularak, kapiller voltajı 1500-4500 V arasında 500'er birim arttırılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı kapiller voltajı değerlerinde gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen protonlanmış PLL iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği üzere zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 13). Ancak analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kapiler voltajı değerinin PLL zincirlerinin CCS değerlerini etkilemediği ve Şekil 13'te verilen CCS-m/z grafiğinde aynı m/z değerine sahip iyonlar için CCS değerlerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Buna göre kapiler voltajı parametresinin PLL polikasyonunun tek yüklü protone iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) ölçülen CCS değeri üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

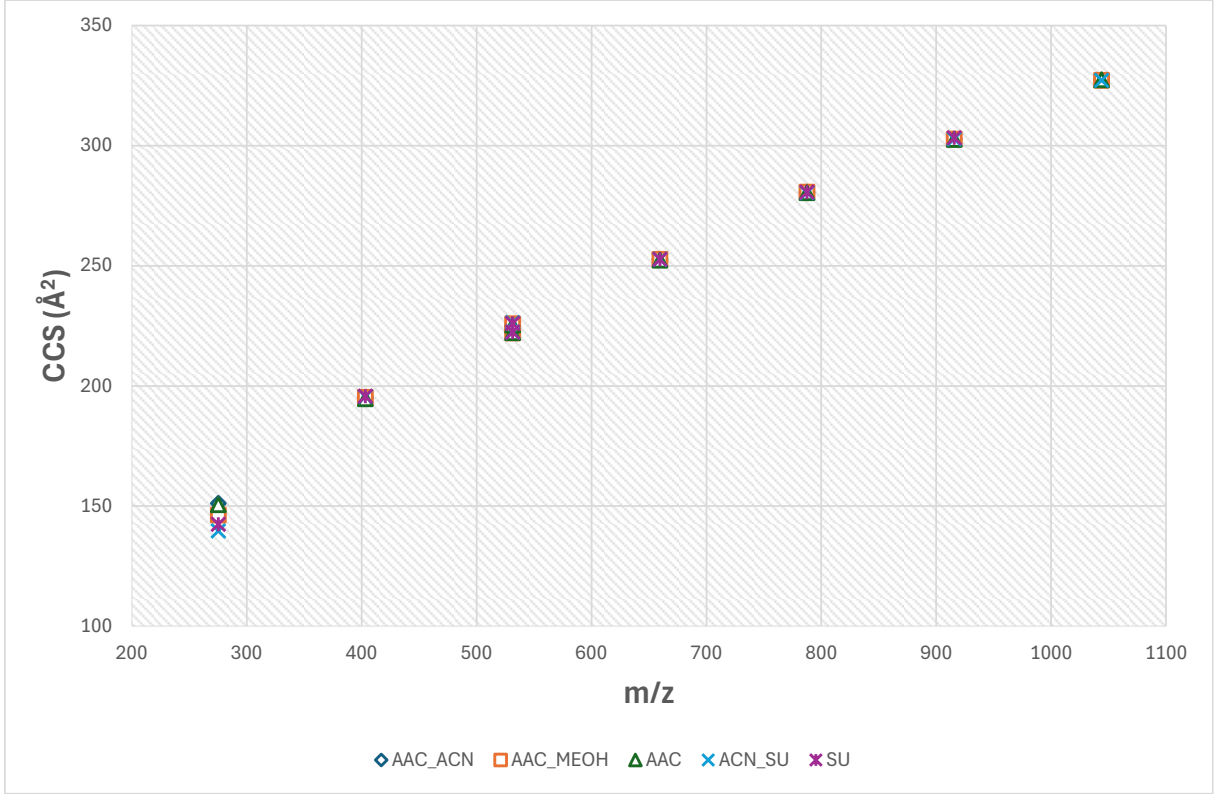


Şekil 13. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.1.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PLL Analizleri

Farklı çözücü karışımlarında hazırlanan PLL örnekleri, ESI-IM-MS tekniği ile pozitif iyon modunda analiz edilmiştir. Bu analizlerde çözücü farklı çözücüler kullanılmıştır. Bunlar: su, 10 mM amonyum asetat (AAc), 10 mM AAc:asetonitril (ACN) (1:1, hacimce) ve 10 mM AAc:metanol (MeOH) (1:1, hacimce) kullanılmıştır.

Farklı çözücü bileşimlerinde hazırlanan PLL örneklerinin analizlerinden elde edilen kütle spektrumlarında PLL zincirlerinin protone haldeki iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her bir PLL zinciri için m/z değerlerine karşılık gelen CCS değerlerini ifade eden CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan grafikte farklı çözücüler içerisindeki PLL zincirlerinin CCS ve m/z değerlerinin birbirleriyle tamamen örtüştükleri gözlenmiştir (Şekil 14). Bu verilere göre, PLL örneğinin içerisinde hazırlandığı ve sonrasında ESI kaynağından beraber püskürtüldüğü çözücünün türü ve bileşimindeki değişimin tek yüklü protone haldeki PLL iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) ölçülen CCS değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.



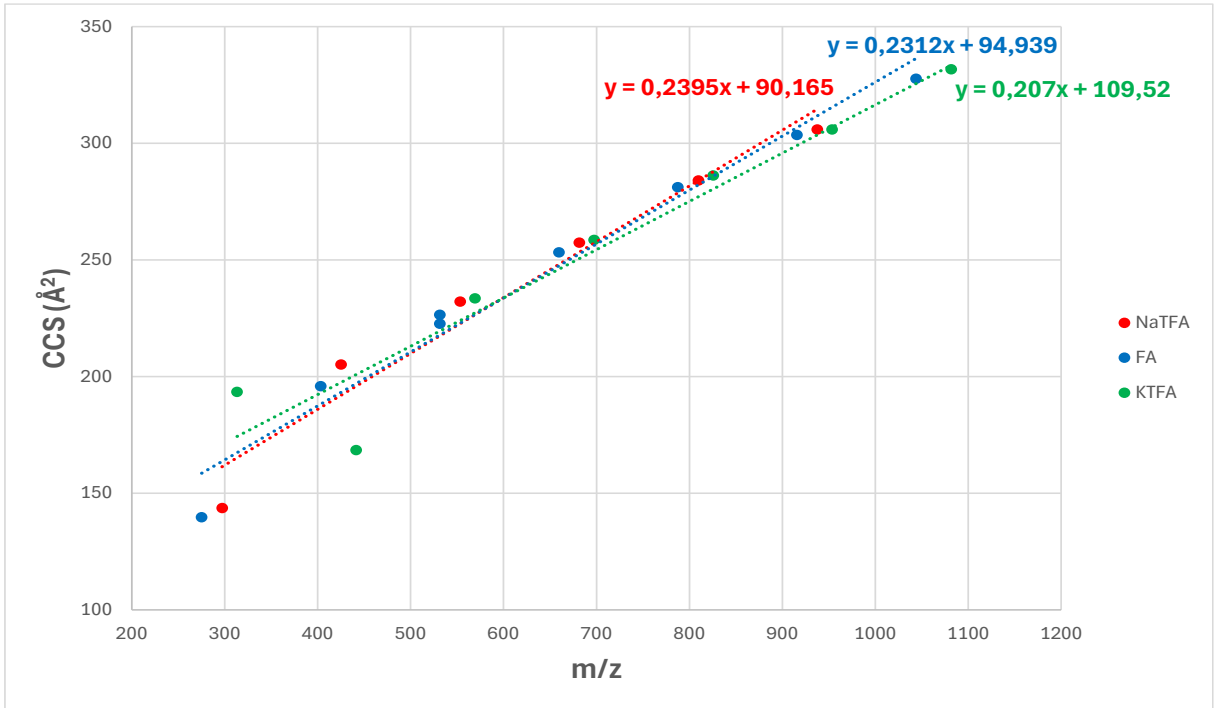
Şekil 14. Farklı çözücüler içerisindeki PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.1.3. Farklı İyon Eklentili PLL İyonlarının Analizleri

İyon eklentilerinin etkilerinin incelendiği analizlerde PLL örnekleri içerisinde su içerisinde hazırlanmış NaTFA ve KTFA tuz çözeltileri ve FA eklenmiştir.

Farklı eklentili PLL iyonlarının ( $[M+H]^+$ ,  $[M+Na]^+$  ve  $[M+K]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. PLL iyonları için hesaplanan CCS değerleri, kendilerine karşılık gelen m/z değerleri ile birlikte kullanılarak CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Her eklenti türüne ait CCS-m/z değişimlerine göre ayrı ayrı oluşturulan eğilim çizgilerinin eğimleri karşılaştırılmıştır. Söz konusu grafiklerdeki veriler kullanılarak elde edilen eğilim çizgilerinin eğimleri, tek yüklü polielektrolit iyonlarının uzunluklarının ve bununla doğru orantılı olarak m/z değerlerinin artmasına bağlı olarak CCS değerlerindeki değişimi göstermektedir. Oluşturulan doğruların eğimlerine göre, eklentili PLL iyonlarının  $[M+Na]^+$ ,  $[M+H]^+$ , ve  $[M+K]^+$  sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği görülmektedir (Şekil 15). Bu veriler, sodyum ve proton eklentili PLL iyonlarının eğim değerlerinin birbirlerine çok yakın olduklarını ve dolayısıyla zincir uzunluğuna bağlı olarak gaz fazında benzer genişleme özelliğine sahip olduklarını göstermektedir.

Ancak, potasyum eklentili PLL iyonlarının CCS-m/z değişimleri ele alındığında zincir uzamasına bağlı olarak yapıların CCS değerlerinin diğer eklentili iyonlara kıyasla daha az arttığı görülmektedir (Şekil 15). Boyutça ayırma kromatografisi (SEC) tekniği ile hidrodinamik Stokes yarıçapı (RS) belirlenebilmektedir. Özellikle polimerik yapılar için belirlenen RS değeri, molekülün veya iyonik haldeki atomların çözeltideki genel şekil ve boyutu ile ilişkilidir [102]. Tez kapsamında gaz fazında elde edilen IM-MS verilerini değerlendirmek için eklentili PLL iyonlarının CCS-m/z verileri, eklenti durumundaki (potasyum) iyonların RS değerleri ile karşılaştırılmıştır. Atomik yarıçapı sodyuma göre daha büyük olan potasyumun +1 yüklü iyonik halinin ( $K^+$ ) hidrodinamik yarıçapı (Stokes yarıçapı) (3.6 Å), +1 yüklü sodyum iyonunun hidrodinamik yarıçapından (4.6 Å) daha düşüktür. Bu nedenle, özellikle zincir uzunluğu arttıkça potasyum eklentili PLL iyonlarının daha sıkı (compact) bir durumda oldukları ifade edilebilir. Bu durum, potasyumun organik elektrolit yapıları varlığında yüksek iyon difüzyon katsayısına sahip olabileceği hipotezini de desteklemektedir [103].

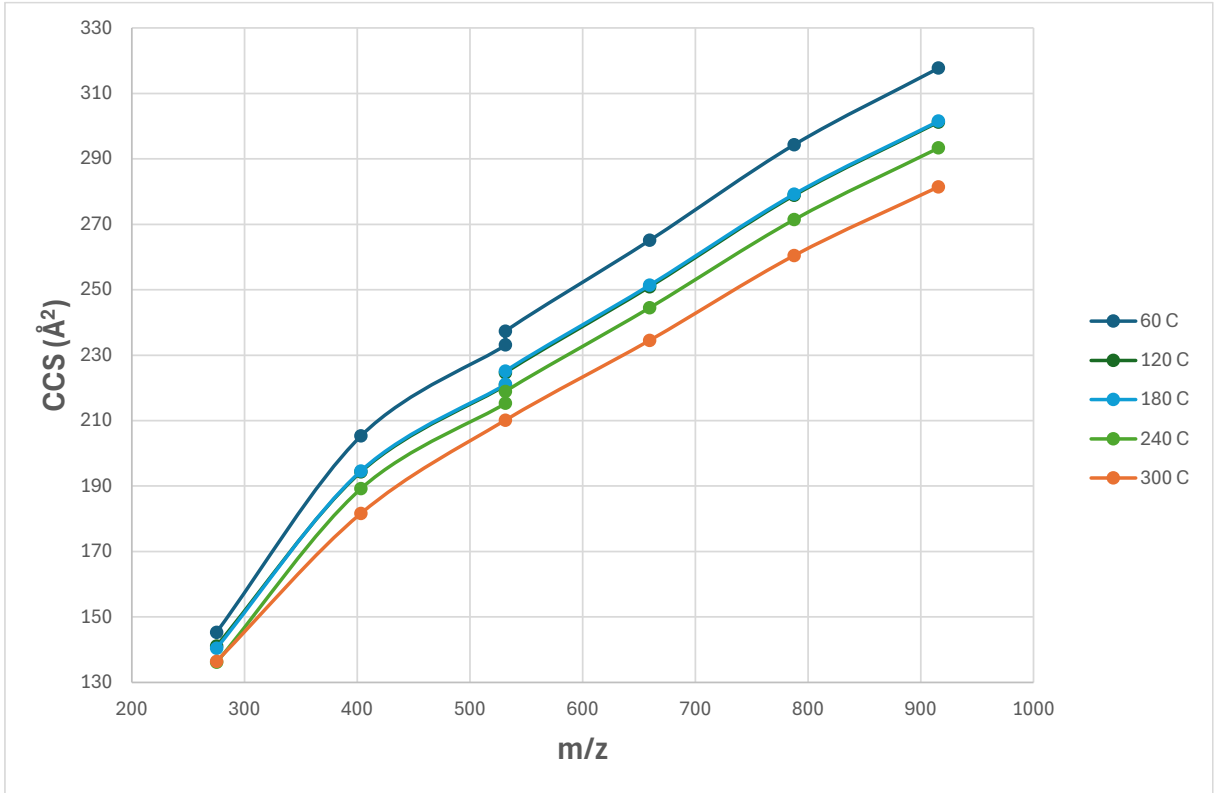


Şekil 15. Farklı tuz eklentileri durumunda PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.1.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PLL Analizleri

Hazırlanan PLL örneği, kapiller voltaj değeri 2500 V'da sabit tutulup iyon kaynağı sıcaklığı, 60 °C'den 300 °C'ye kadar 60'ar birim arttırılarak analizler yapılmıştır.

İyonlar, yüksek sıcaklıklarda artan çarpışma enerjisi nedeniyle daha hızlı hareket ederler. IM-MS analizleri sırasında iyon sıcaklığı arttırıldıkça iyonların ölçülen CCS değerlerinin azalması beklenir. Düşük sıcaklıkta iyonlar ile sürükleyici gaz arasındaki uzun menzilli etkileşimler (moleküller arası etkileşimler) artar. Bu etkileşimlerin artması, düşük sıcaklıklarda daha uzun sürüklenme süreleri ve ölçülen CCS değerlerinde artış anlamına gelir[104] [56, 105].



Şekil 16. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PLL iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

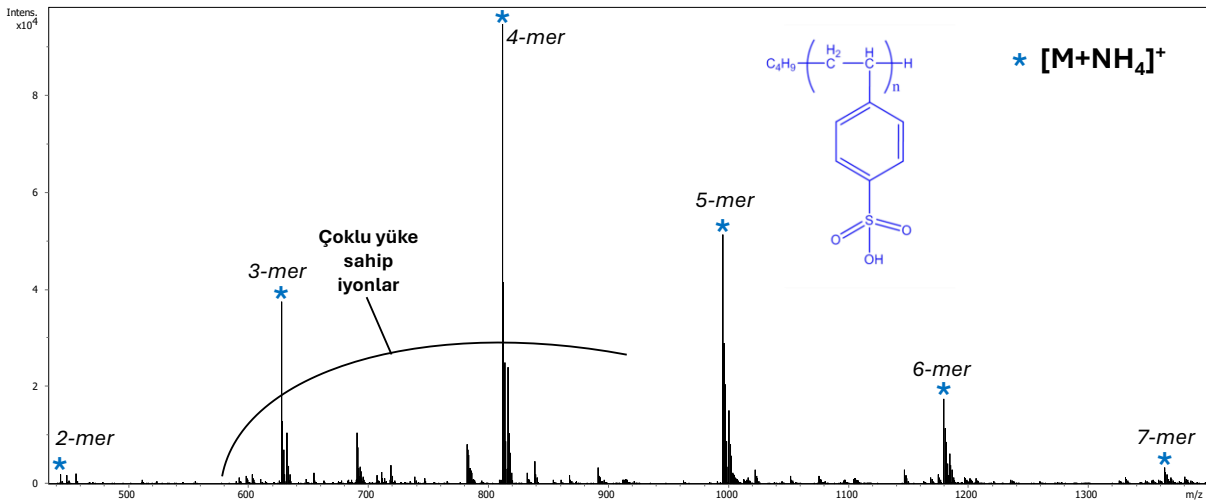
Farklı iyon kaynağı sıcaklığında gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen protonlanmış PLL iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği üzere zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 16). Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması

esnasında uygulanan kurutucu gaz sıcaklığının artırılmasının PLL zincirlerinin tümünde ölçülen CCS değerlerini azalttığı görülmektedir.

#### 4.1.2. Polistiren Sülfonik Asit (PSS) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri

PSS örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumunda m/z 400-1400 aralığında sinyaller gözlenmiştir (Şekil 17). Kütle spektrumunda 2 adet tekrar eden birim (m/z 444) ile 7 adet tekrar eden birim (m/z 1364) içeren tek yüklü amonyum ekli ( $[M+NH_4]^+$ ) PSS iyonları arasında bir dağılım gözlenmektedir. Ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet stiren sülfonik asit biriminin ( $-(C_8H_8SO_3)_n$ ) kütlesine karşılık gelen 184 Da olduğu tespiti sağlanmıştır. Kütle spektrumlarında gözlenen sinyallere ait m/z oranları kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda PSS örneğinde bulunan polimerik zincirlerin her birinde 58 Da molekül ağırlığına karşılık gelen  $C_4H_9-$  ve  $-H$  zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 17).

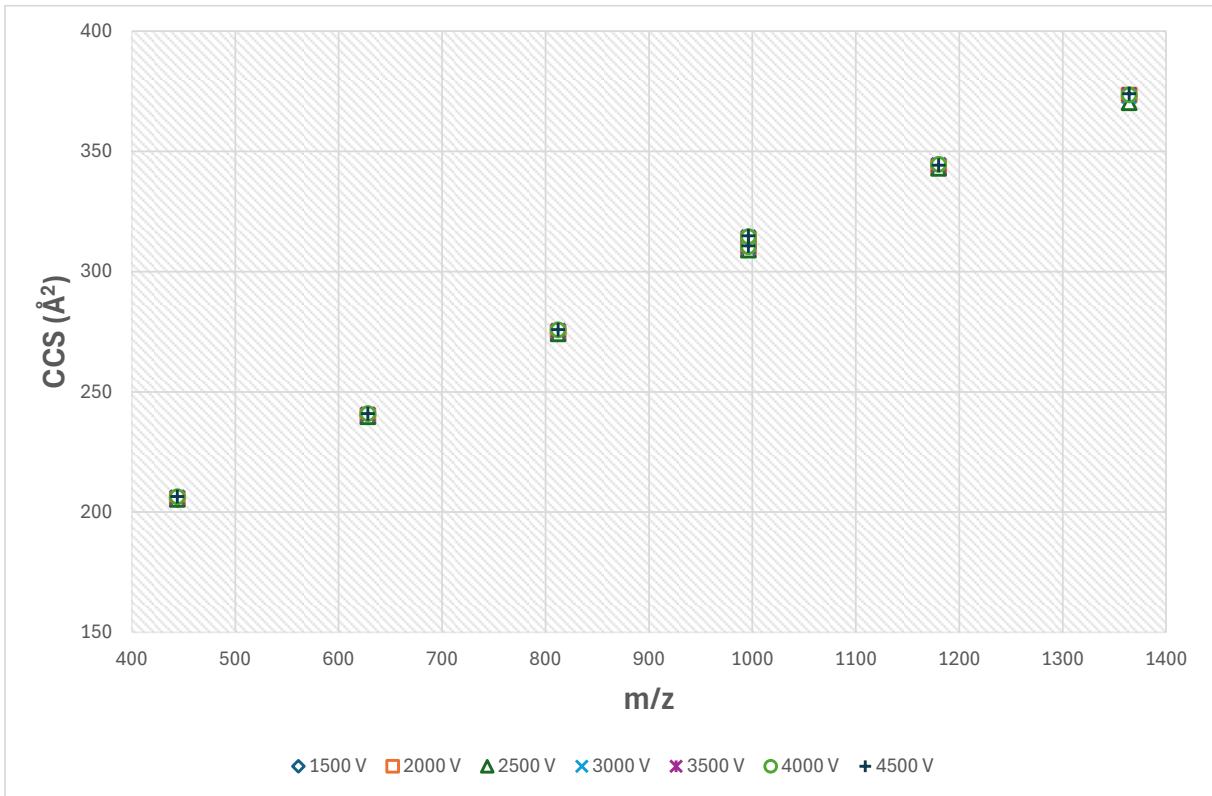
Şekil 17'de verilen PSS örneğinin analizinden elde ESI-MS spektrumunda amonyum eklentili haldeki iyonlara ait sinyallerin yanı sıra, çoklu yüke sahip iyonlara ait sinyaller de gözlenmektedir.



Şekil 17. PSS örneğinin ESI-MS spektrumu.

#### 4.1.2.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PSS Analizleri

PSS örneğinin ESI-IM-MS analizleri, iyon kaynağı sabit 150 °C sıcaklığında tutulup, kapiller voltajı 1500'den 4500'e kadar 500'er V arttırılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Farklı kapiller voltajı değerlerinde gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen amonyum eklentili ( $[M+NH_4]^+$ ) PSS iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği üzere zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 18). Ancak analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kapiller voltajı değerinin PLL zincirlerinin CCS değerlerini etkilemediği ve Şekil 18'de verilen CCS-m/z grafiğinde aynı m/z değerine sahip iyonlar için CCS değerlerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Buna göre kapiller voltajı parametresinin PSS polianyonunun tek yüklü amonyum eklentili iyonlarının ( $[M+NH_4]^+$ ) ölçülen CCS değeri üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

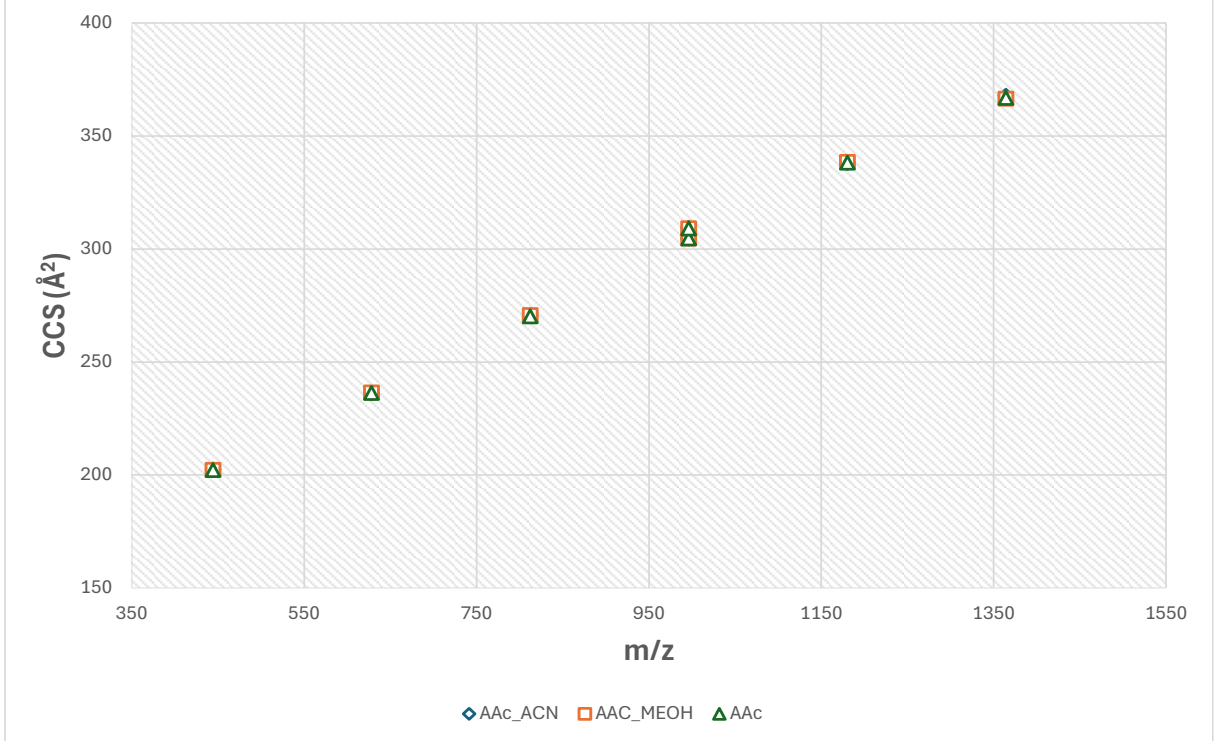


Şekil 18. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.2.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PSS Analizleri

Farklı çözücü karışımlarında hazırlanan PSS örnekleri, ESI-IM-MS tekniği ile pozitif iyon modunda analiz edilmiştir. Bu analizlerde çözücü olarak, 10 mM amonyum asetat (AAc), 10 mM AAc:asetonitril (ACN) (1:1, hacimce) ve 10 mM AAc:metanol (MeOH) (1:1, hacimce) kullanılmıştır.

Farklı çözücü bileşimlerinde hazırlanan PSS örneklerinin analizlerinden elde edilen kütle spektrumlarında PSS zincirlerinin amonyum eklentili haldeki iyonlarının ( $[M+NH_4]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her bir PSS zinciri için m/z değerlerine karşılık gelen CCS değerlerini ifade eden CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan grafikte farklı çözücüler içerisindeki PSS zincirlerinin CCS ve m/z değerlerinin birbirleriyle tamamen örtüşükleri gözlenmiştir (Şekil 19). Bu verilere göre, PSS örneğinin içerisinde hazırlandığı ve sonrasında ESI kaynağından beraber püskürtüldüğü çözücünün türü ve bileşimindeki değişimin tek yüklü amonyum eklentili PSS iyonlarının ( $[M+NH_4]^+$ ) ölçülen CCS değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.

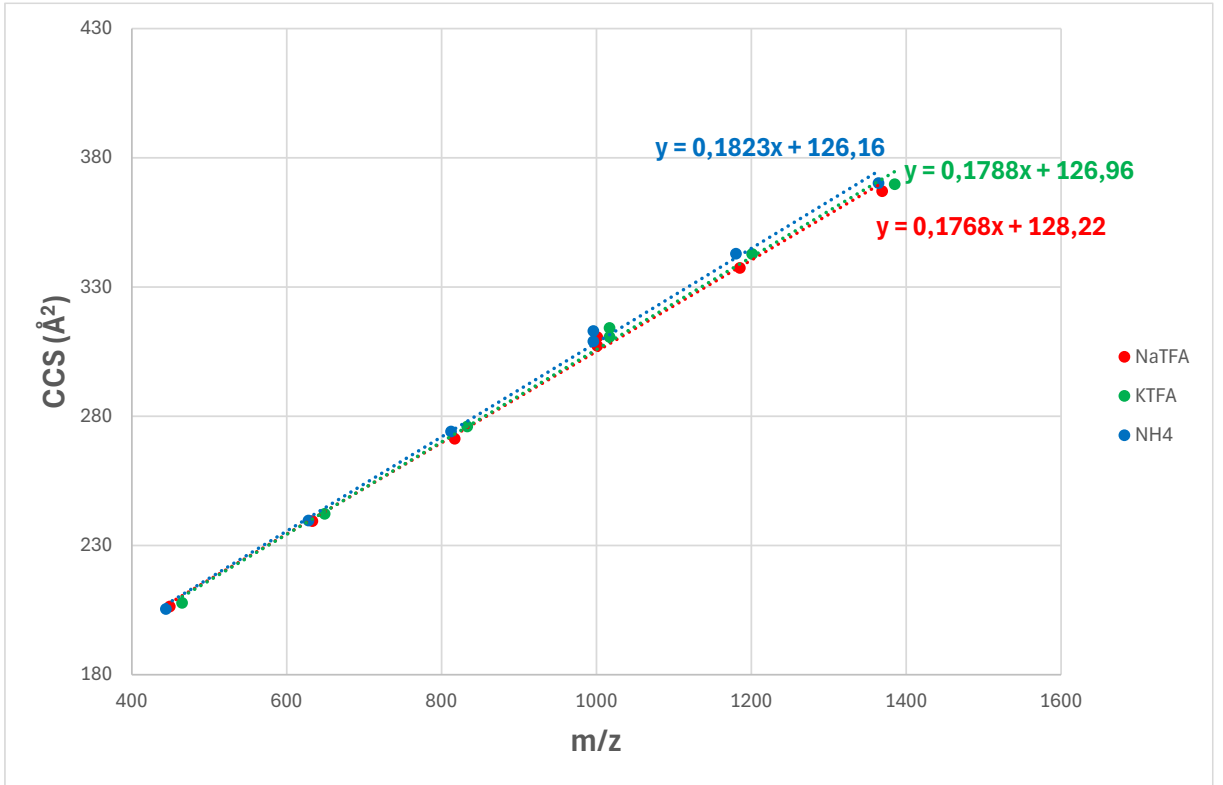


Şekil 19. Farklı çözücüler içerisindeki PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.2.3. Farklı İyon Eklentili PSS İyonlarının Analizleri

İyon eklentilerinin etkilerinin incelendiği analizlerde PSS örnekleri içerisinde su içerisinde hazırlanmış NaTFA ve KTFA tuz çözeltileri ve 10 mM amonyum asetat eklenmiştir.

Farklı eklentili PSS iyonlarının ( $[M+Na]^+$ ,  $[M+K]^+$  ve  $[M+NH_4]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. PSS iyonları için hesaplanan CCS değerleri, kendilerine karşılık gelen m/z değerleri ile birlikte kullanılarak CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Her eklenti türüne ait CCS-m/z değişimlerine göre ayrı ayrı oluşturulan eğilim çizgilerinin eğimleri karşılaştırılmıştır. Eğim değerlerine göre, eklentili PSS iyonlarının  $[M+NH_4]^+$ ,  $[M+K]^+$ , ve  $[M+Na]^+$  sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği görülmektedir (Şekil 20). Oluşturulan doğruların eğimlerinin birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmüştür. Bu veriler, eklentili PSS iyonlarının zincir uzunluğuna bağlı olarak gaz fazında benzer genişleme özelliğine sahip olduklarını göstermektedir.

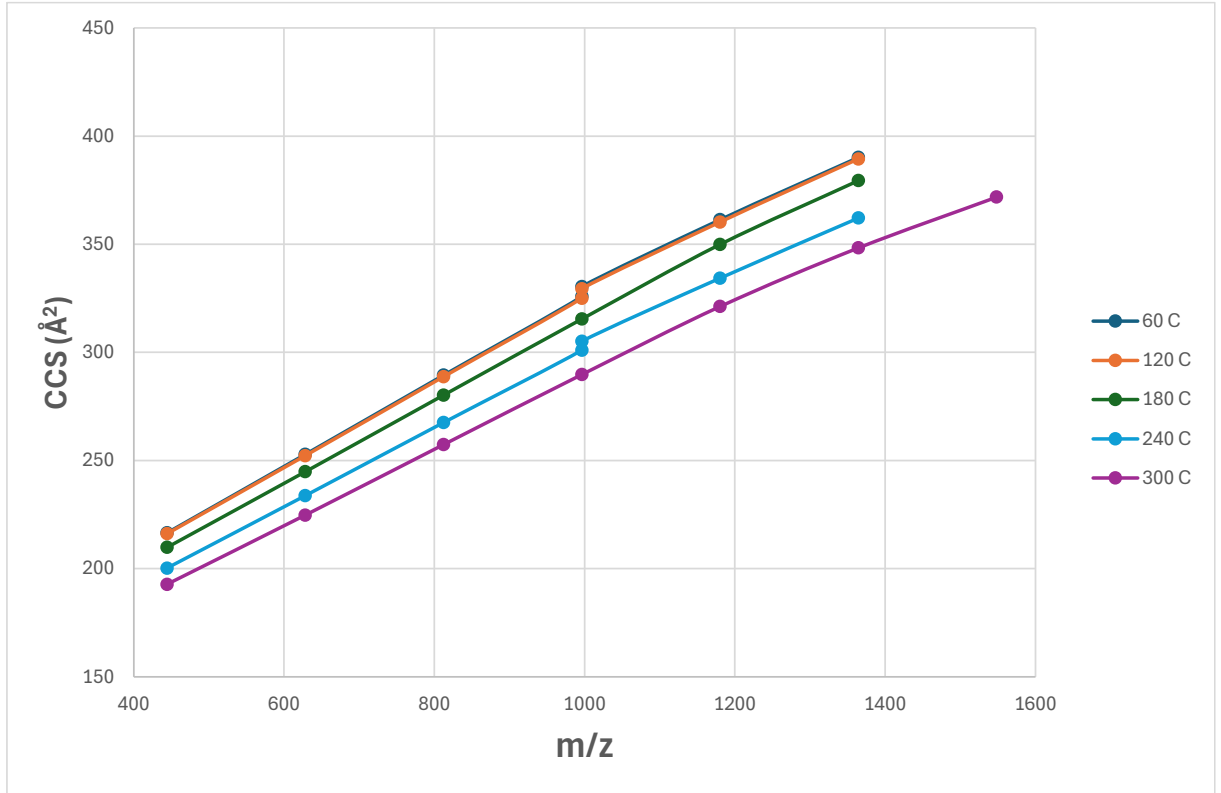


Şekil 20. Farklı tuz eklentileri durumunda PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.2.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PSS Analizleri

Hazırlanan PSS örneği, 2500V değerinde kapiller voltajı sabit tutulmuştur. İyon kaynağı sıcaklığı, 60'tan 300 °C'ye kadar 60 birim arttırılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Farklı iyon kaynağı sıcaklığında gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen amonyum eklentili PSS iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği gibi, zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 21). Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kurutucu gaz sıcaklığının arttırılmasının PSS zincirlerinin tümünde ölçülen CCS değerlerini azalttığı görülmektedir.

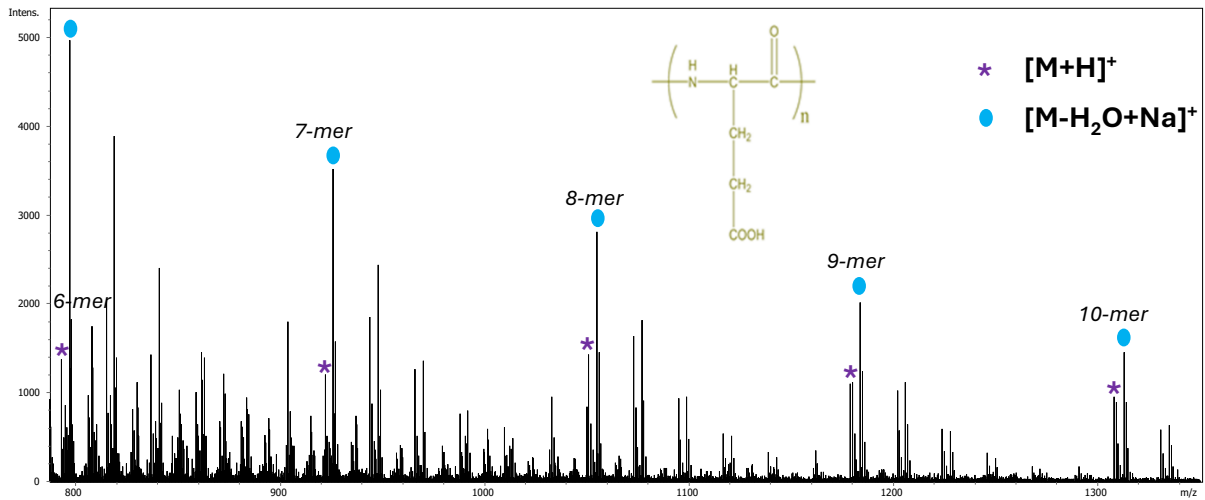


Şekil 21. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PSS iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

### 4.1.3. Poliglutamik Asit (PGA) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri

PGA örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumunda m/z 780-1350 aralığında sinyaller gözlenmiştir (şekil 22). Kütle spektrumunda 6 adet tekrar eden birim (m/z 793) ile 10 adet tekrar eden birim (m/z 1309) içeren tek yüklü protonlanmış haldeki ( $[M+H]^+$ ) PGA iyonları arasında bir dağılım gözlenmektedir. Ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet glutamik asit biriminin ( $-(C_5H_7NO_3)_n-$ ) kütesine karşılık gelen 129 Da olduğu tespit edilmiştir. PGA örneğinde bulunan polimerik zincirlerin her birinde 18 Da moleköl ağırlığına karşılık gelen H- ve -OH zincir sonu gruplarının bulunduğu gözlemlenmiştir.

şekil 22’de verilen PGA örneğinin analizinden elde ESI-MS spektrumunda protonlanmış haldeki sinyallerin yanı sıra, PGA gibi peptitlerinin analizinde sıkça karşılaşıldığı gibi zincirden bir adet yüksüz su molekölünün kaybına karşılık gelen iyonlara ( $[M-H_2O+H]^+$ ) ait sinyaller gözlenmektedir.

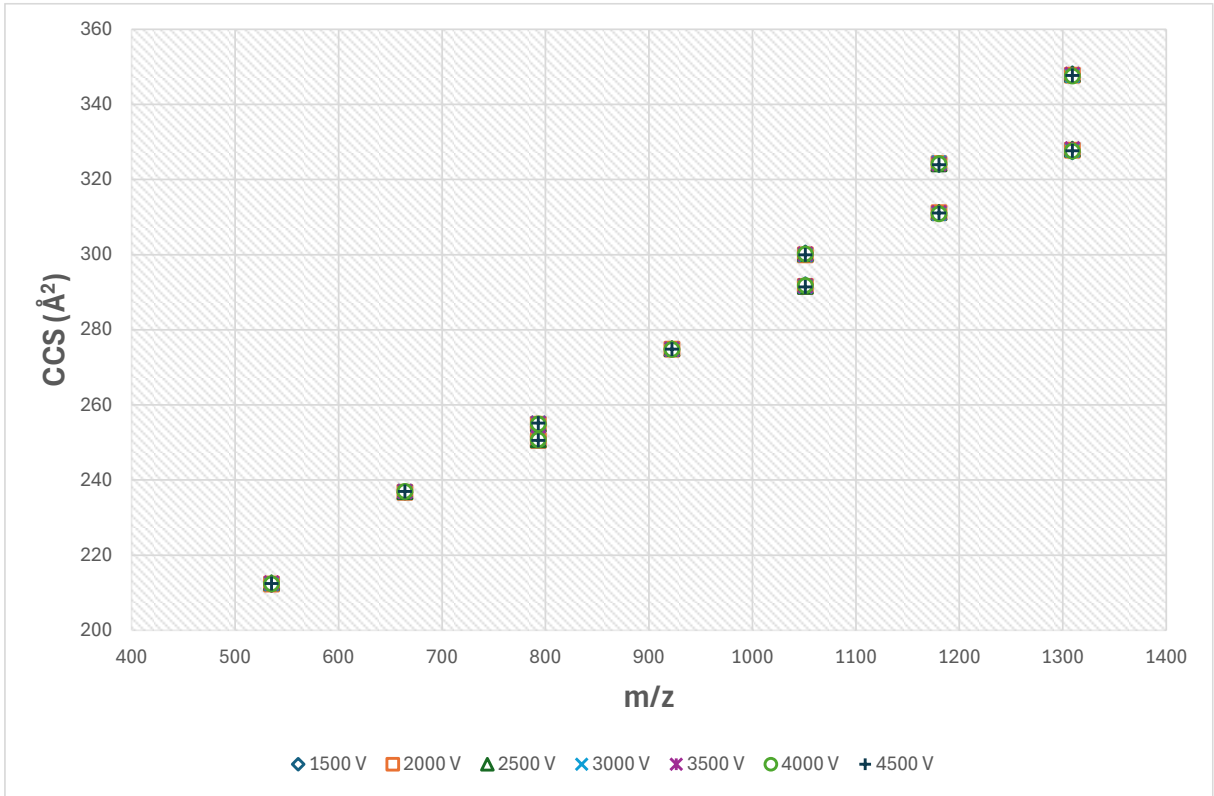


şekil 22. PGA örneğinin ESI-MS spektrumu.

#### 4.1.3.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PGA Analizleri

PGA örneğinin ESI-IM-MS analizleri, iyon kaynağı 150 °C sıcaklıkta sabit tutulup, kapiller voltajı 1500 V’den 4500 V’ye kadar 500’er birim arttırarak analizler yapılmıştır.

Farklı kapiller voltajı değerlerinde gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen protonlanmış PGA iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği üzere zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 23). Oluşturulan CCS-m/z grafiğinde özellikle aynı m/z oranına sahip uzun zincirler için birden fazla CCS değerinde sinyal elde edildiği görülmektedir. Bu veri, uzun PGA zincirlerinin gaz fazında birden fazla konformer yapısı oluşturabildiğini göstermektedir. Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kapiler voltajı değerinin PGA zincirlerinin ve tüm konformer yapılarının CCS değerlerini etkilemediği ve Şekil 23'te verilen CCS-m/z grafiğinde aynı m/z değerine sahip iyonlar için CCS değerlerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Buna göre kapiler voltajı parametresinin PGA polianyonunun tek yüklü protone iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) ölçülen CCS değeri üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 23. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.3.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PGA Analizleri

Farklı çözücü karışımlarında hazırlanan PGA örnekleri, ESI-IM-MS tekniği ile pozitif iyon modunda analiz edilmiştir. Bu analizlerde çözücü olarak, 10 mM amonyum asetat (AAc), 10 mM AAc:asetonitril (ACN) (1:1, hacimce) ve 10 mM AAc:metanol (MeOH) (1:1, hacimce) kullanılmıştır.

Farklı çözücü bileşimlerinde hazırlanan PGA örneklerinin analizlerinden elde edilen kütle spektrumlarında PGA zincirlerinin protone haldeki iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her bir PGA zinciri için m/z değerlerine karşılık gelen CCS değerlerini ifade eden CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. PGA örnekleri için oluşturulan CCS-m/z grafiğinde kapiller voltajının etkilerinin incelendiği analizlerde olduğu gibi özellikle aynı m/z oranına sahip uzun zincirler için birden fazla CCS değerinde sinyal elde edildiği görülmektedir (Şekil 24). Bu veri de uzun PGA zincirlerinin gaz fazında birden fazla konformer yapısı oluşturdukları görüşünü desteklemektedir. Oluşturulan grafikte farklı çözücüler içerisindeki PGA zincirlerinin CCS ve m/z değerlerinin birbirleriyle tamamen örtüştükleri gözlenmiştir (Şekil 24). Bu verilere göre, PGA örneğinin içerisinde hazırlandığı ve sonrasında ESI kaynağından beraber püskürtüldüğü çözücünün türü ve bileşimindeki değişimin tek yüklü protone haldeki PGA iyonlarının ( $[M+H]^+$ ) ölçülen CCS değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.

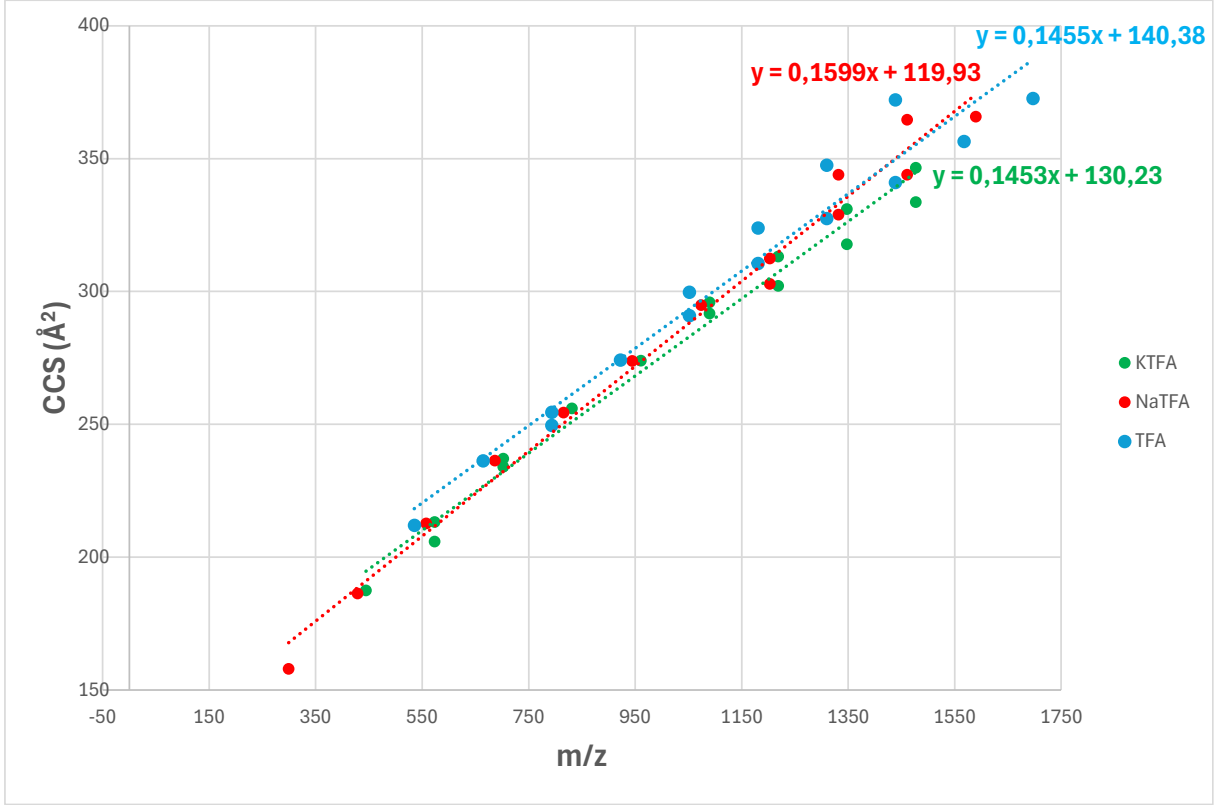


Şekil 24. Farklı çözücüler içerisindeki PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.3.3. Farklı İyon Eklentili PGA İyonlarının Analizleri

İyon eklentilerinin etkilerinin incelendiği analizlerde PGA örnekleri içerisinde su içerisinde hazırlanmış NaTFA ve KTFA tuz çözeltileri ve FA eklenmiştir.

Farklı eklentili PGA iyonlarının ( $[M+H]^+$ ,  $[M+Na]^+$  ve  $[M+K]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. PGA iyonları için hesaplanan CCS değerleri, kendilerine karşılık gelen m/z değerleri ile birlikte kullanılarak CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Her eklenti türüne ait CCS-m/z değişimlerine göre ayrı ayrı oluşturulan eğilim çizgilerinin eğimleri karşılaştırılmıştır. Oluşturulan doğruların eğimlerine göre, eklentili PLL iyonlarına benzer şekilde eklentili PGA iyonlarının  $[M+Na]^+$ ,  $[M+H]^+$ , ve  $[M+K]^+$  sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği görülmektedir (Şekil 25). PGA örneği için, potasyum ve proton eklentili PGA iyonlarının eğim değerlerinin sodyum eklentili iyonlardan daha düşük ve birbirlerine çok yakın oldukları belirlenmiştir.

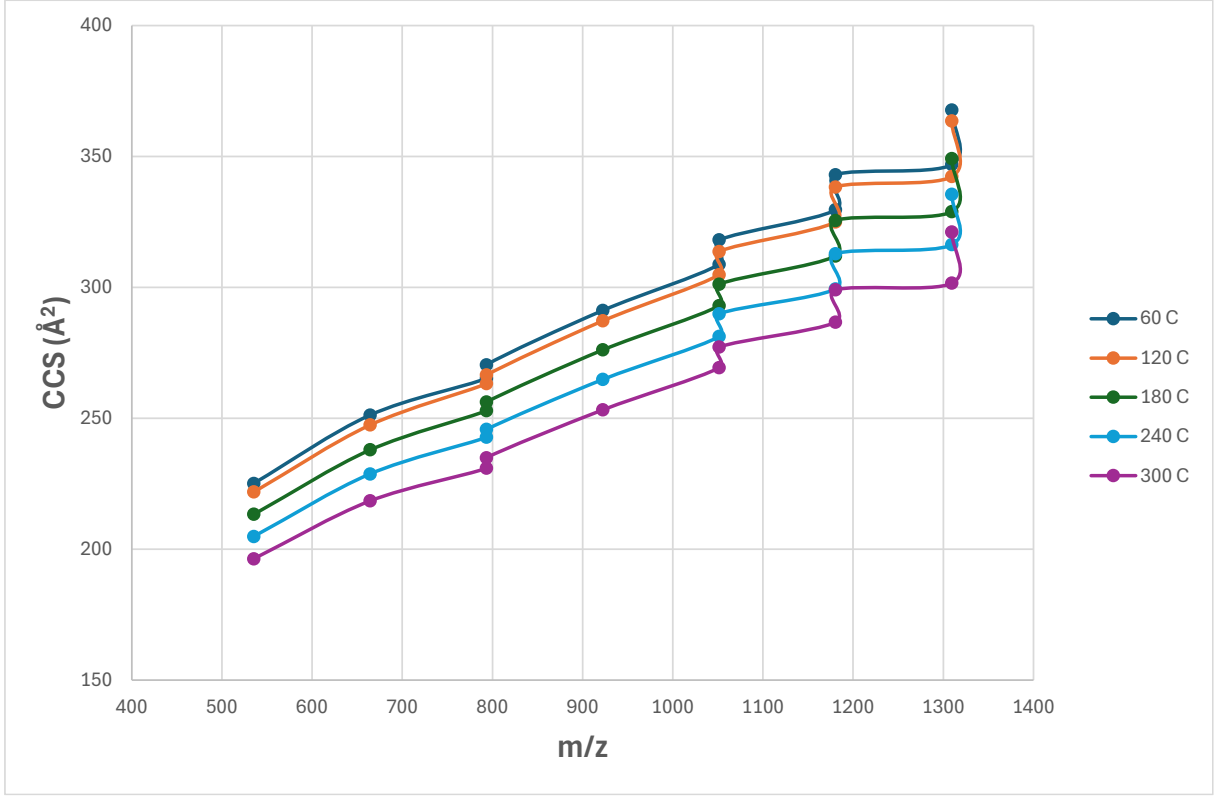


Şekil 25. Farklı tuz eklentileri durumunda PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.3.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PGA Analizleri

Hazırlanan PGA örneği, kapiller voltaj değeri 2500 V’de sabit tutularak, iyon kaynağı sıcaklığı, 60’tan 300 °C’ye kadar 60 °C arttırılarak analizler yapılmıştır.

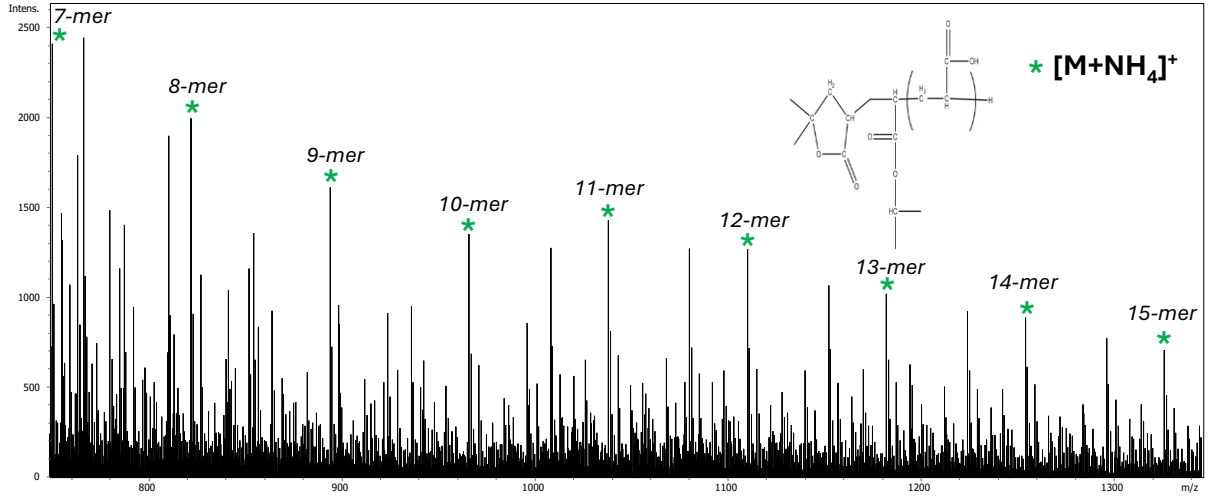
Farklı iyon kaynağı sıcaklığında gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen proton eklentili PGA iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği gibi, zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 26). Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kurutucu gaz sıcaklığının arttırılmasının PGA zincirlerinin tümünde ölçülen CCS değerlerini azalttığı görülmektedir. PGA örneğinin IM-MS analizlerinde özellikle uzun zincirlere karşılık gelen yüksek m/z bölgesinde konformer yapılarının varlığı gözlenmektedir. Konformer yapılarının CCS değerleri de artan sıcaklık değeriyle azalma göstermektedir. Şekil 26’da sunulan CCS-m/z grafiğinde aynı m/z değerinde birden fazla konformer yapıya sahip olan PGA zincirlerine ait eğrilerin çakıştıkları görülmektedir.



Şekil 26. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PGA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.4. Poliakrilik Asit (PAA) Polielektrolitinin ESI-IM-MS Tekniği ile Analizleri

PAA örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumunda m/z 750-1400 aralığında sinyaller gözlenmiştir (Şekil 27). Kütle spektrumunda 7 adet tekrar eden birim (m/z 750) ile 15 adet tekrar eden birim (m/z 1326) içeren tek yüklü amonyum ekli ( $[M+NH_4]^+$ ) PAA iyonları arasında bir dağılım gözlenmektedir. Ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet akrilik asit biriminin ( $-(C_3H_4O_2)_n$ ) kütlesine karşılık gelen 72 Da olduğu tespit edilmiştir. PAA örneğinde bulunan polimerik zincirlerin her birinde 228 Da molekül ağırlığına karşılık gelen  $C_{12}H_{19}O_4^-$  ve  $-H$  zincir sonu gruplarının bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 27) [106].

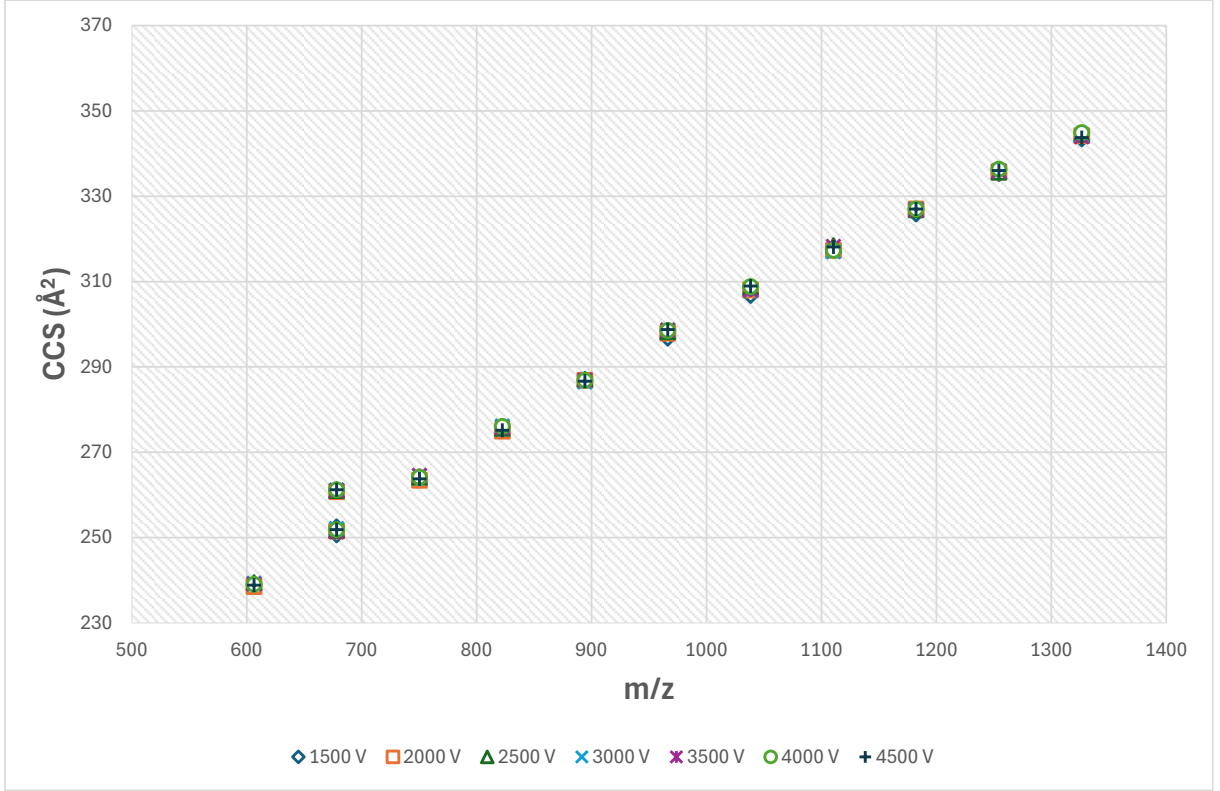


Şekil 27. PAA örneğinin ESI-MS spektrumu.

#### 4.1.4.1. Farklı Kapiller Voltajı Değerlerinde PAA Analizleri

PAA örneğinin ESI-IM-MS analizleri, iyon kaynağı 150 °C’de sabit sıcaklıkta tutulmuş, kapiller voltajı 1500-4500 V arasında 500’er V artırılarak analizler yapılmıştır.

Farklı kapiller voltajı değerlerinde gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen amonyum eklentili ([M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) PAA iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği üzere zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 28). Ancak analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kapiller voltajı değerinin PAA zincirlerinin CCS değerlerini etkilemediği ve Şekil 28’de verilen CCS-m/z grafiğinde aynı m/z değerine sahip iyonlar için CCS değerlerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Buna göre kapiller voltajı parametresinin PAA polianyonunun tek yüklü amonyum eklentili iyonlarının ([M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>) ölçülen CCS değeri üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.

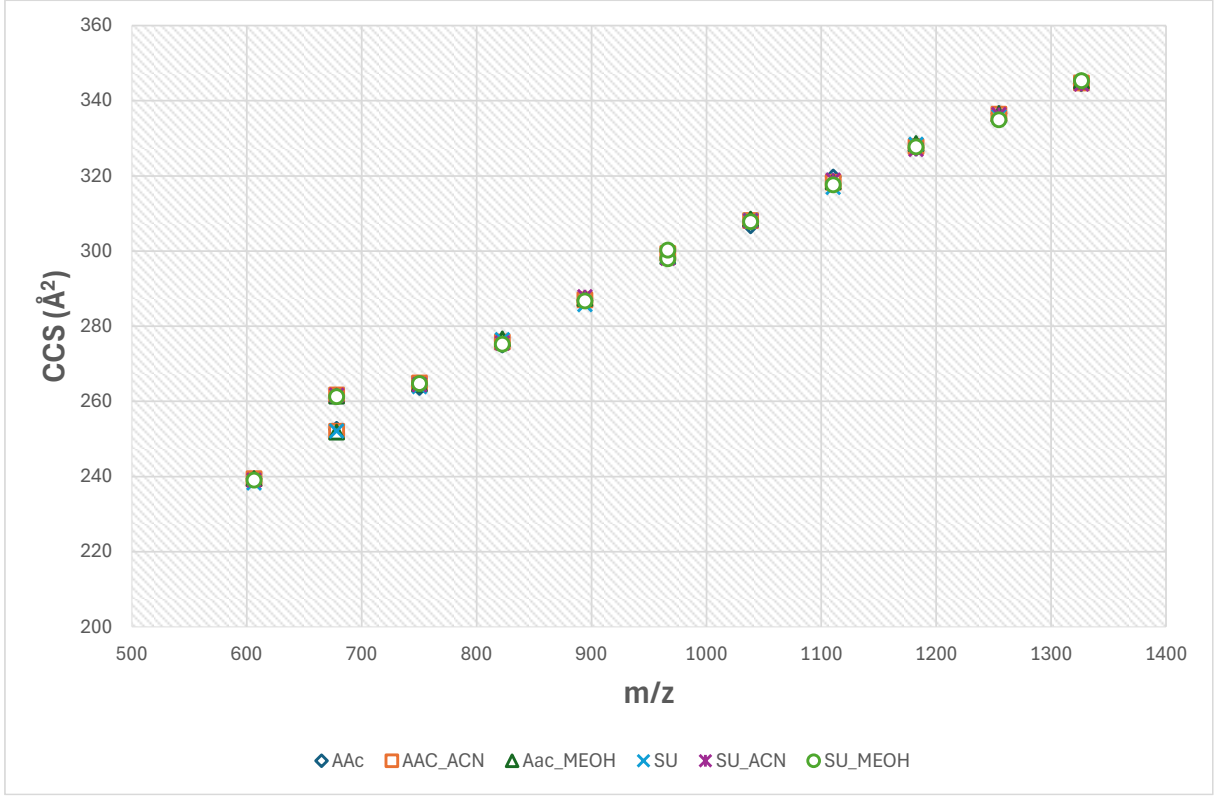


Şekil 28. Farklı ESI kaynağı kapiller voltajı değerlerinde PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.4.2. Farklı Çözücü Bileşimlerinde PAA Analizleri

Farklı çözücü karışımlarında hazırlanan PAA örnekleri, ESI-IM-MS tekniği ile pozitif iyon modunda analiz edilmiştir. Bu analizlerde çözücü olarak su, su:asetonitril (ACN) (1:1, hacimce) ve su:metanol (MeOH) (1:1, hacimce) 10 mM amonyum asetat (AAc), 10 mM AAc:ACN (1:1, hacimce) ve 10 mM AAc:MeOH (1:1, hacimce) kullanılmıştır.

Farklı çözücü bileşimlerinde hazırlanan PAA örneklerinin analizlerinden elde edilen kütle spektrumlarında PAA zincirlerinin amonyum eklentili haldeki iyonlarının ( $[M+NH_4]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Her bir PAA zinciri için m/z değerlerine karşılık gelen CCS değerlerini ifade eden CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Oluşturulan grafikte farklı çözücüler içerisindeki PAA zincirlerinin CCS ve m/z değerlerinin birbirleriyle tamamen örtüşükleri gözlenmiştir (Şekil 29). Bu verilere göre, PAA örneğinin içerisinde hazırlandığı ve sonrasında ESI kaynağından beraber püskürtüldüğü çözücünün türü ve bileşimindeki değişimin tek yüklü amonyum eklentili PAA iyonlarının ( $[M+NH_4]^+$ ) ölçülen CCS değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.

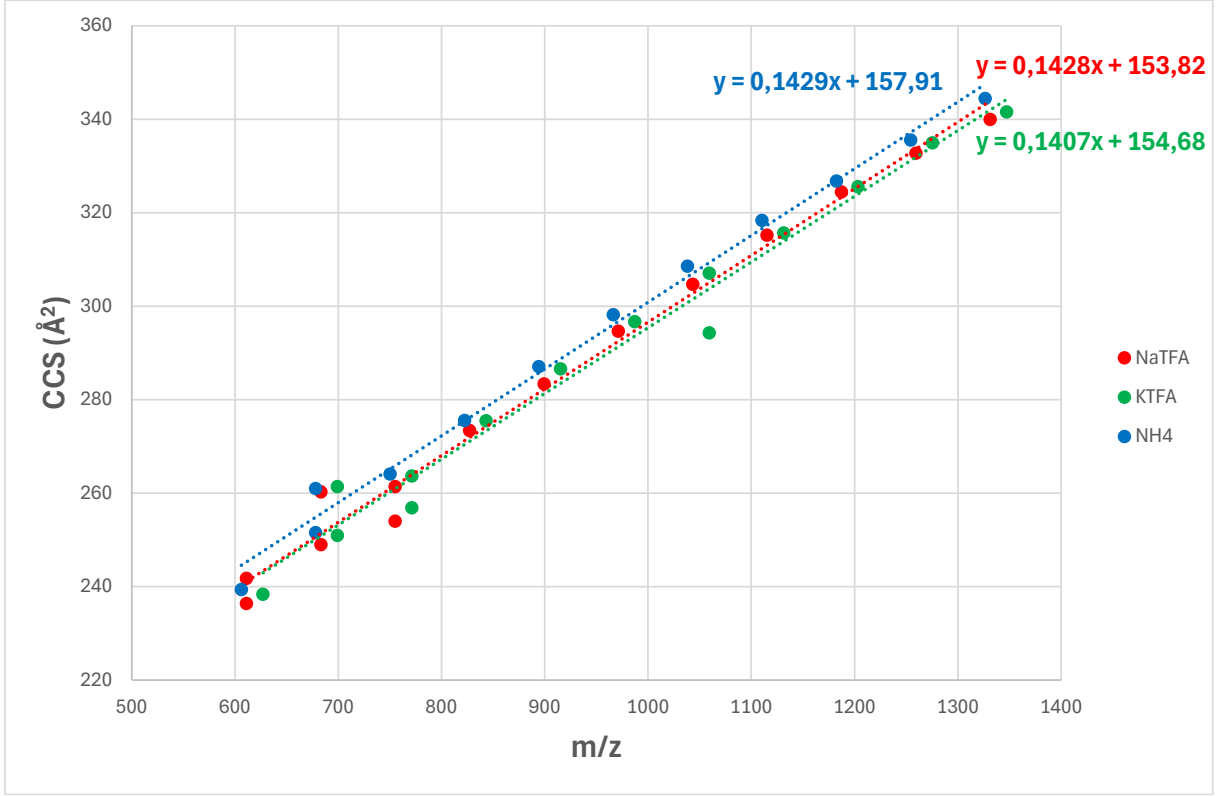


Şekil 29. Farklı çözücüler içerisindeki PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.4.3. Farklı İyon Eklentili PAA İyonlarının Analizleri

İyon eklentilerinin etkilerinin incelendiği analizlerde PAA örnekleri içerisinde su içerisinde hazırlanmış NaTFA ve KTFA tuz çözeltileri ve 10 mM amonyum asetat eklenmiştir.

Farklı eklentili PAA iyonlarının ( $[M+Na]^+$ ,  $[M+K]^+$  ve  $[M+NH_4]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. PAA iyonları için hesaplanan CCS değerleri, kendilerine karşılık gelen m/z değerleri ile birlikte kullanılarak CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Her eklenti türüne ait CCS-m/z değişimlerine göre ayrı ayrı oluşturulan eğilim çizgilerinin eğimleri karşılaştırılmıştır. Eğim değerlerine göre, eklentili PAA iyonlarının  $[M+NH_4]^+$ ,  $[M+Na]^+$ , ve  $[M+K]^+$  sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği görülmektedir (Şekil 30). PAA örneği için sodyum ve amonyum eklentili iyonlara ait doğruların eğimlerinin birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmüştür. PLL örneğinde de olduğu gibi potasyum eklentili PAA iyonlarının CCS-m/z değişimleri ele alındığında zincir uzamasına bağlı olarak yapıların CCS değerlerinin diğer eklentili iyonlara kıyasla daha az arttığı görülmektedir (Şekil 30).

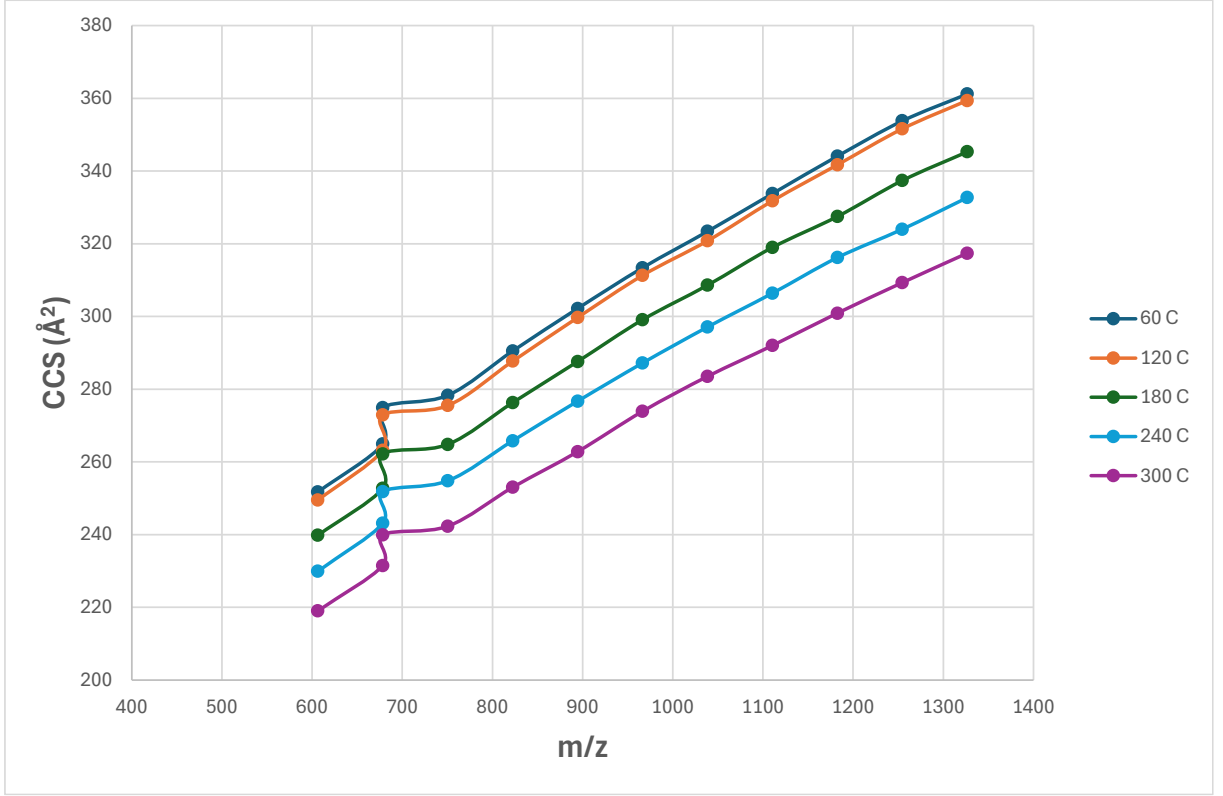


Şekil 30. Farklı tuz eklentileri durumunda PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.1.4.4. Farklı İyon Kaynağı Sıcaklığı Değerlerinde PAA Analizleri

Hazırlanan PAA örneği, kapiller voltaj değeri 2500 V’de sabit tutularak, iyon kaynağı sıcaklığı, 60’tan 300 °C’ye kadar 60 °C arttırılarak analizler yapılmıştır.

Farklı iyon kaynağı sıcaklığında gerçekleştirilen analizler sonucunda elde edilen amonyum eklentili PAA iyonlarının kütle/yük ve CCS değerlerinin değişimleri karşılıklı olarak değerlendirildiğinde beklendiği gibi, zincir uzunluğu arttıkça iyonların CCS değerlerinin arttığı gözlenmektedir (Şekil 31). Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kurutucu gaz sıcaklığının arttırılmasının PAA zincirlerinin tümünde ölçülen CCS değerlerini azalttığı görülmektedir.



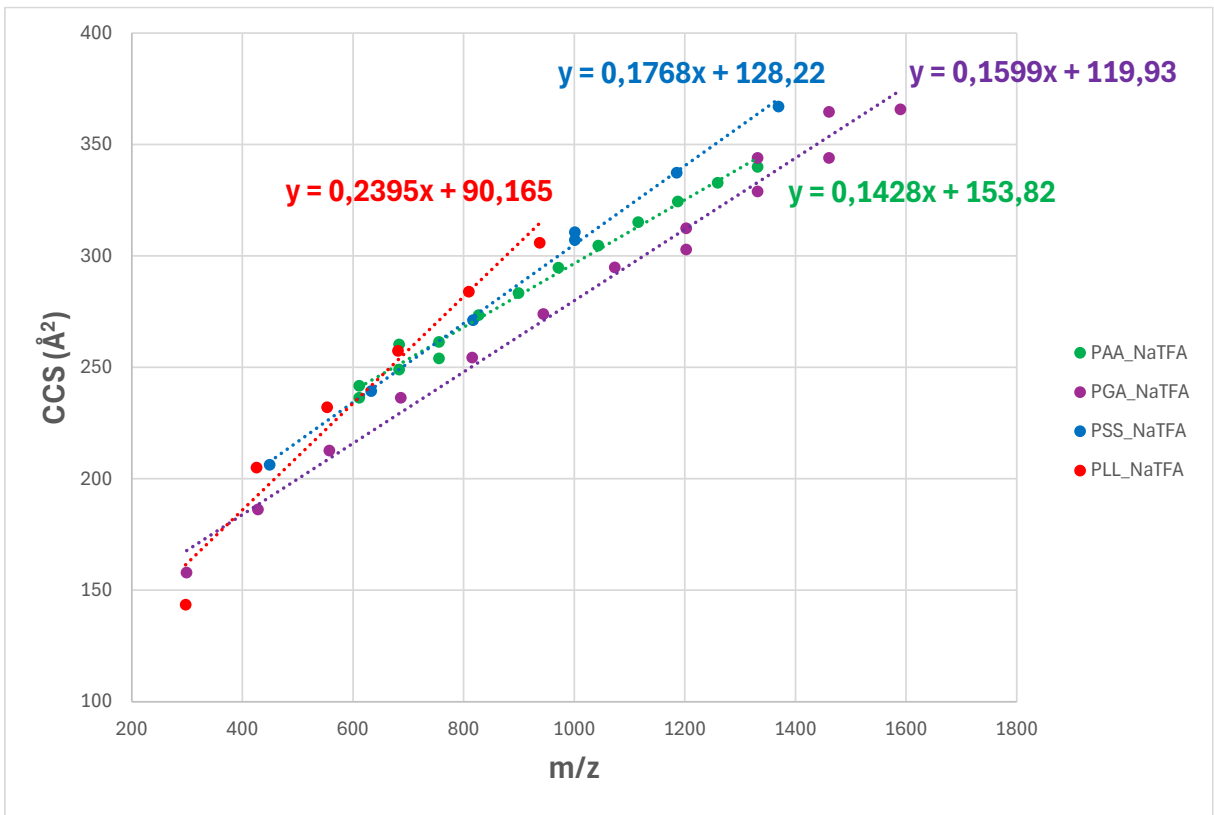
Şekil 31. Farklı ESI kaynağı sıcaklıklarında PAA iyonlarının CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

#### 4.2. Eklentili Polielektrolit İyonlarının Konformasyonel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Tez kapsamında analiz edilen polielektrolitlerin sodyum ve potasyum eklentili tek yüklü iyonlarının ( $[M+Na]^+$  ve  $[M+K]^+$ ) CCS değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan CCS değerleri, kendilerine karşılık gelen m/z değerleri ile birlikte kullanılarak CCS-m/z grafikleri oluşturulmuştur. Her eklenti türüne ait CCS-m/z değişimlerine göre ayrı ayrı oluşturulan eğilim çizgilerinin eğimleri karşılaştırılmıştır.

Sodyum eklentili polielektrolit iyonlarının grafikteki eğilimlerine göre, polielektrolitlerin iyonlaştırılmış hallerindeki gaz fazındaki yapılarının, PLL> PSS> PGA>PAA giderek daha sıkılaştığı gözlemlenmektedir (Şekil 32). PLL zincirleri, her tekrar eden biriminde uzun alkil zincirlerinin uçlarında pozitif yüklü amin grupları içerir. Bu pozitif yüklü amin grupları, yapının dış kısmında uç kısımlarında yer alır ve birbirlerini iterek, diğer polielektrolitlere kıyasla daha geniş bir konformasyona sahip bir yapı oluşturur [62].

Şekil 32’de verilen CCS-m/z grafiğinde kütle/yük oranları arttıkça, PLL zincirlerinin CCS değerlerinin PSS’ye ait CCS değerlerine kıyasla artışın daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. Bu bulgu, gaz fazında sodyum eklentili PSS zincirlerinin, sodyum eklentili PLL zincirlerine göre daha kompakt bir konformasyona sahip olduğunu göstermiştir. PSS zincirlerinin tekrar eden birimlerinin moleküler ağırlığının daha fazla olduğu halde, yapılarındaki aromatik halkalar arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve moleküle arası ve moleküler içi bağ yapma isteği sayesinde gaz fazında PLL zincirlerine göre daha kompakt bir yapıda olduğu belirlenmiştir [62].

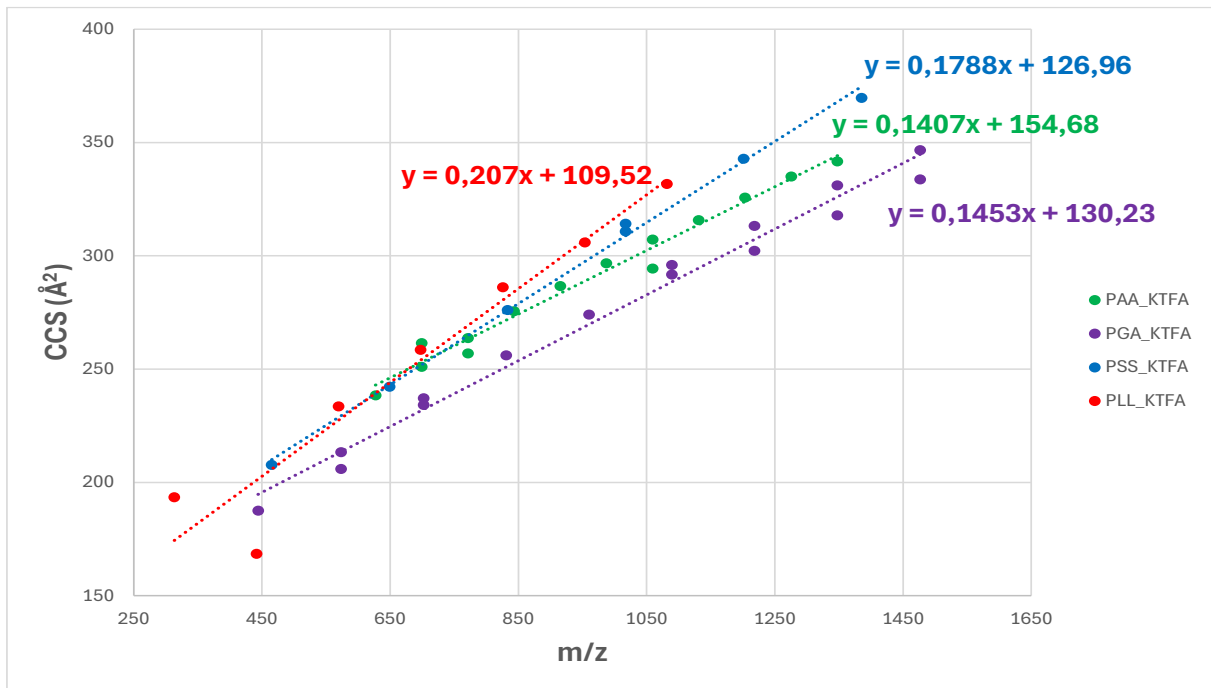


Şekil 32. Sodyum eklentili polielektrolit iyonlarının ( $[M+Na]^+$ ) CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değişimi.

PLL ve PSS’ye kıyasla eğilim çizgileri daha düşük eğime sahip olan sodyum eklentili PGA ve PAA polielektrolitlerine ait eğilim çizgileri değerlendirildiğinde, daha yüksek molekül ağırlığına sahip tekrar eden birimler içeren PGA zincirlerinin PAA zincirlerine kıyasla gaz fazında daha geniş bir yapı sergilediği görülmektedir (Şekil 32). Tez kapsamında yapılan analizlerde gaz fazında uzun zincirlerinin konformerlerini de bulundurduğu gözlenen PGA zincirlerinin daha küçük molekül ağırlığında tekrar eden birimleri ve büyük zincir sonu

grupları üzerinden konformasyonel dinamik aralıkları kısıtlanan PAA zincirlerinden daha esnek ve geniş yapıda oldukları belirlenmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda gözleendiği gibi, PSS haricindeki potasyum eklentili polielektrolit iyonlarında CCS-m/z değışimleri ele alındığında zincir uzamasına bağlı olarak yapıların CCS değerlerinin sodyum eklentili iyonlara kıyasla daha az arttığı görölmektedir (Şekil 33). Potasyum eklentili polielektrolit iyonlarının eğilim çizgilerinin eğimleri kendi aralarında değlendirildiğinde, polielektrolit iyonlarının gaz fazındaki yapılarının, sodyum eklentili iyonlarında da olduğu gibi PLL> PSS> PGA>PAA sıralamasında giderek daha kompakt hale geldiği gözlemlenmektedir. Elde edilen bu verilere göre, polielektrolitlerin gazı fazı genişlik özelliklerinin sodyum ve potasyum eklenti iyonlarının türüne bağlı olarak değışiklik göstermediği belirlenmiştir.



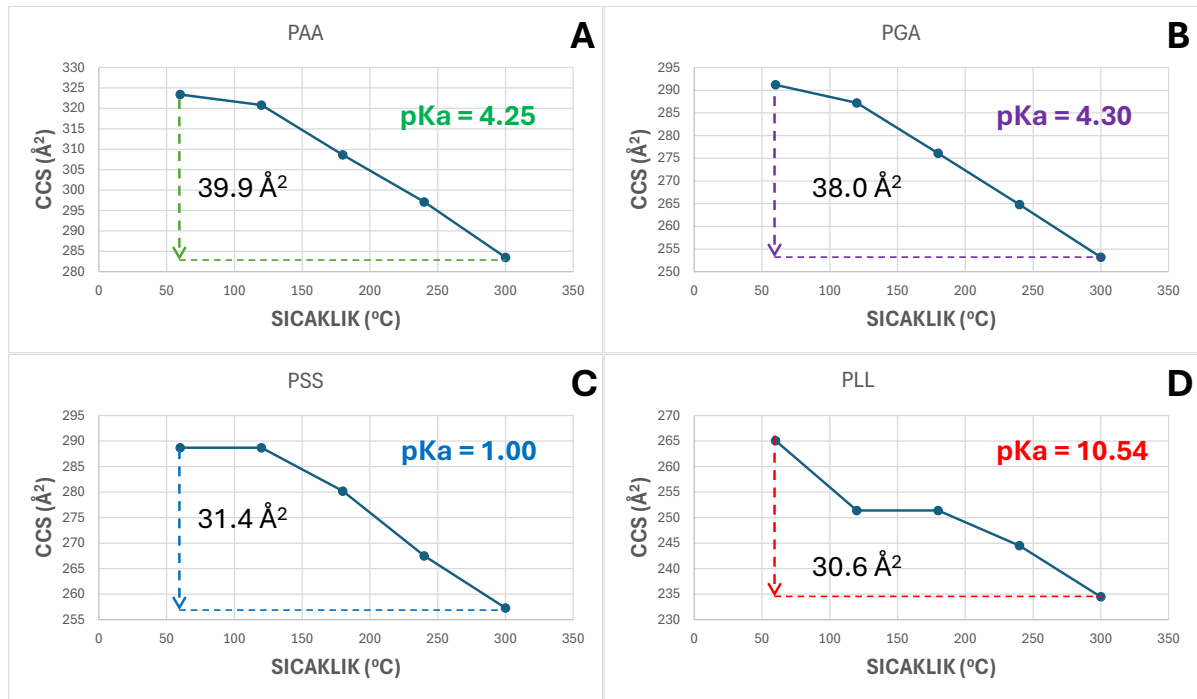
Şekil 33. Potasyum eklentili polielektrolit iyonlarının ( $[M+K]^+$ ) CCS değerlerinin kütle/yük oranına göre değışimi.

#### 4.3. Polielektrolit İyonlarının Sıcaklık-CCS İlişkilerinin İncelenmesi

Polielektrolit örnekleri, kapiller voltajı değeri 2500 V'de sabit tutularak iyon kaynağı sıcaklığı, 60 °C'den 300 °C'ye kadar çıkarılarak 60 °C artırılarak analizler yapılmıştır.

Polielektrolit iyonlarının iyon kaynağı sıcaklığına bağlı olarak CCS değerlerinde meydana gelen azalma miktarları karşılıklı olarak değerlendirilmiştir (Şekil 34).

Şekil 34'te sunulan grafiklerde iyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak PGA ve PAA iyonlarında birbirlerine yakın ve PLL ve PSS iyonlarına göre daha büyük değerlerde CCS azalmaları görülmektedir (38.0 Å ve 39.9 Å). PLL ve PSS iyonlarının iyon sıcaklığındaki artışa bağlı olarak CCS değerlerinin birbirlerine benzer oranda ve daha düşük miktarda azaldığı belirlenmiştir (30.6 Å ve 31.4 Å). Tekrar eden birimlerinin pKa değerleri sırasıyla 10.54 ve 1.00 olan PLL ve PSS polielektrolitlerinin oldukça kuvvetli bazik ve asidik özelliklerine bağlı olarak güçlü moleküller arası ve molekül içi etkileşimler kurabilmeleri sayesinde konformasyonel özelliklerinin sıcaklık değişimlerinden PAA ve PGA (pKa<sub>Akriklik asit</sub>: 4.25 ve pKa<sub>Glutamik asit</sub>: 4.30) polielektrolitlerine göre daha az etkilendikleri görülmektedir.



Şekil 34. Polielektrolit iyonlarının CCS değerlerinin sıcaklıkla değişimi A) PAA B) PGA C) PSS D) PLL (60-300 °C arasındaki toplam CCS düşüş değerleri (Å²) ve polielektrolitlerin tekrar eden gruplarının pKa değerleri grafikler üzerinde belirtilmiştir).

## 5. SONUÇLAR

- PLL örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumundaki peşi sıra gelen sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet lizin biriminin moleküler ağırlığına karşılık geldiği tespit edilmiştir. PLL zincirlerinin her birinde H- ve -OH zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir.
- PSS örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumundaki ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet stiren sülfonik asit biriminin kütesine karşılık geldiği tespit edilmiştir. PSS zincirlerinin her birinde C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- ve -H zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir.
- PGA örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumundaki ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet glutamik asit birimine karşılık geldiği tespit edilmiştir. PGA zincirlerinin her birinde H- ve -OH zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir.
- PAA örneğinin IM-MS tekniği ile yapılan analizlerinde elde edilen kütle spektrumundaki ardışık sinyaller arasındaki farkın tekrar eden bir adet akrilik asit birimine karşılık geldiği tespit edilmiştir. PAA zincirlerinin her birinde C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>- ve -H zincir sonu gruplarının bulunduğu belirlenmiştir.
- IM-MS analizlerinde uygulanan kapiller voltajı parametresinin tez kapsamındaki polielektrolit yapılarının ölçülen CCS değerleri üzerinde etkili olmadığı belirlenmiştir.
- IM-MS analizlerinde örneklerinin içerisinde hazırlandığı ve sonrasında ESI kaynağından beraber püskürtüldüğü çözücünün türü ve bileşimindeki değişimin tez kapsamındaki polielektrolit yapılarının ölçülen CCS değerlerini etkilemediği belirlenmiştir.
- Eklentili PLL iyonlarının [M+Na]<sup>+</sup> > [M+H]<sup>+</sup> > [M+K]<sup>+</sup> sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği belirlenmiştir.
- Eklentili PSS iyonlarının [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> > [M+K]<sup>+</sup> > [M+Na]<sup>+</sup> sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği belirlenmiştir.
- Eklentili PGA iyonlarının [M+Na]<sup>+</sup> > [M+H]<sup>+</sup> > [M+K]<sup>+</sup> sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği belirlenmiştir.
- Eklentili PAA iyonlarının [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> > [M+Na]<sup>+</sup> > [M+K]<sup>+</sup> sıralamasında giderek daha sıkı hale geldiği belirlenmiştir.

- Analiz sırasında iyonların ESI kaynağında oluşturulması esnasında uygulanan kurutucu gaz sıcaklığının artırılmasının tez kapsamındaki polielektrolit zincirlerinin tümünde ölçülen CCS değerlerini azalttığı görülmektedir.
- PGA zincirlerinin uzunlukları arttıkça gaz fazında birden fazla konformer yapısı oluşturabildikleri görülmüştür.
- Sodyum eklentili polielektrolit iyonlarının gaz fazındaki yapılarının, PLL> PSS> PGA>PAA sıralamasında giderek daha kompakt hale geldiği belirlenmiştir.
- Potasyum eklentili polielektrolit iyonlarının gaz fazındaki yapılarının, sodyum eklentili iyonlarında da olduğu gibi PLL>PSS>PGA>PAA sıralamasında giderek daha sıkı kompakt geldiği belirlenmiştir.
- PSS haricindeki potasyum eklentili polielektrolit iyonlarında zincir uzamasına bağlı olarak yapıların CCS değerlerinin sodyum eklentili iyonlara kıyasla daha az arttığı belirlenmiştir. Yüzdesel olarak ifade edecek olursak sodyumlu ve potasyumlu PLL eğrileri için eğim farkı %15,7 sodyumlu PLL'nin daha büyük, PAA için ise %1,49 ve PGA'nın ise %10,1 olacak şekilde sodyumlu eğimlerin daha büyük olduğu hesaplanmıştır.
- PLL ve PSS polielektrolitlerinin oldukça kuvvetli bazik ve asidik özelliklerine bağlı olarak güçlü moleküller arası ve molekül içi etkileşimler kurabilmeleri sayesinde konformasyonel özelliklerinin sıcaklık değişimlerinden PAA ve PGA polielektrolitlerine göre daha az etkilendikleri belirlenmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Elias, H.-G., An introduction to polymer science, (No Title), 1997.
- [2] McCrum, N. G., Buckley, C. P., Bucknall, C. B., Principles of polymer engineering: Oxford University Press, 1997.
- [3] Powell, P. C., Housz, A. I., Engineering with polymers: CRC Press, 2023.
- [4] Njuguna, J., Wambua, P., Pielichowski, K., Kayvantash, K., Natural fibre-reinforced polymer composites and nanocomposites for automotive applications, Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology, 661-700, 2011.
- [5] Belgacem, M. N., Gandini, A., Monomers, polymers and composites from renewable resources: Elsevier, 2011.
- [6] Billmeyer, F. W., Textbook of polymer science: John Wiley & Sons, 1984.
- [7] Boyle, B. M., Heinz, O., Miyake, G. M., Ding, Y., Impact of the pendant group on the chain conformation and bulk properties of norbornene imide-based polymers, *Macromolecules*, 52, 3426-3434, 2019.
- [8] MATSE, R. R., Materials In Today's World, Pennstate, john a dutton e-education institute, Dr Ronald Redwing, Senior Lecturer, Department of Material Sciences and Engineering, College of Earth and Mineral Sciences, The Pennsylvania State University.
- [9] Haque, F. M., Grayson, S. M., The synthesis, properties and potential applications of cyclic polymers, *Nature Chemistry*, 12, 433-444, 2020.
- [10] Wesdemiotis, C., Williams-Pavlantos, K. N., Keating, A. R., McGee, A. S., Bochenek, C., Mass spectrometry of polymers: A tutorial review, *Mass Spectrometry Reviews*, 2023.
- [11] Seo, S. E., Hawker, C. J., "The beauty of branching in polymer science," vol. 53, ed: ACS Publications, 2020, pp. 3257-3261.
- [12] Fortman, D. J., Brutman, J. P., De Hoe, G. X., Snyder, R. L., Dichtel, W. R., Hillmyer, M. A., Approaches to sustainable and continually recyclable cross-linked polymers, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 11145-11159, 2018.
- [13] Chen, J., Garcia, E. S., Zimmerman, S. C., Intramolecularly cross-linked polymers: from structure to function with applications as artificial antibodies and artificial enzymes, *Accounts of chemical research*, 53, 1244-1256, 2020.
- [14] Rowland, S. M., Striegel, A. M., Characterization of copolymers and blends by quintuple-detector size-exclusion chromatography, *Analytical chemistry*, 84, 4812-4820, 2012.
- [15] Harris, T., A Theoretical Model for the Self-Assembly of Amphiphilic Polyrotaxanes into Structured Aggregates, 2017.
- [16] Wolstenholme, W., Correlation of physical and polymer chain properties, *Polymer Engineering & Science*, 8, 142-150, 1968.
- [17] Girod, M., Phan, T. N., Charles, L., Microstructural study of a nitroxide-mediated poly (ethylene oxide)/polystyrene block copolymer (PEO-b-PS) by electrospray

- tandem mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19, 1163-1175, 2008.
- [18] Podzimek, S., The use of GPC coupled with a multiangle laser light scattering photometer for the characterization of polymers. On the determination of molecular weight, size and branching, *Journal of applied polymer science*, 54, 91-103, 1994.
- [19] Haines, P., *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2002.
- [20] Campbell, D., Pethrick, R. A., White, J. R., *Polymer characterization: physical techniques: CRC press*, 2017.
- [21] Schröder, E., Müller, G., Arndt, K.-F., *Polymer characterization: Walter de Gruyter GmbH & Co KG*, 2022.
- [22] Zou, H., Wu, S., Shen, J., *Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, Chemical reviews*, 108, 3893-3957, 2008.
- [23] Karak, N., *Fundamentals of polymers: raw materials to finish products: PHI Learning Pvt. Ltd.*, 2009.
- [24] Brady, J., Dürig, T., Lee, P., Li, J.-X., *Polymer properties and characterization, Developing solid oral dosage forms, Elsevier* 181-223, 2017.
- [25] Altuntaş, E., Schubert, U. S., "Polymeromics": mass spectrometry based strategies in polymer science toward complete sequencing approaches: a review, *Analytica chimica acta*, 808, 56-69, 2014.
- [26] Teraoka, I., Calibration of retention volume in size exclusion chromatography by hydrodynamic radius, *Macromolecules*, 37, 6632-6639, 2004.
- [27] Striegel, A. M., "Multiple detection in size-exclusion chromatography of macromolecules," ed: ACS Publications, 2005.
- [28] Williams, K., How Does Multi-Detector GPC/SEC Work, *Materials Talks*. Available online: <https://www.materials-talks.com/how-does-multi-detector-gpc-sec-work/> (accessed on 24 May 2023), 2019.
- [29] Izunobi, J. U., Higginbotham, C. L., *Polymer molecular weight analysis by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, Journal of Chemical Education*, 88, 1098-1104, 2011.
- [30] Zhang, R., Miyoshi, T., Sun, P., *NMR methods for characterization of synthetic and natural polymers: Royal Society of Chemistry*, 2019.
- [31] Beale, A. M., van der Eerden, A. M., Jacques, S. D., Leynaud, O., O'Brien, M. G., Meneau, F., Nikitenko, S., Bras, W., Weckhuysen, B. M., A combined SAXS/WAXS/XAFS setup capable of observing concurrent changes across the nano-to-micrometer size range in inorganic solid crystallization processes, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12386-12387, 2006.
- [32] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., *Instrumental analysis vol. 47: Brooks/Cole, Cengage Learning Belmont*, 2007.
- [33] DEMİR, S., KÜTLE SPEKTROMETRESİ NEDİR?, FEBRUARY 2022.
- [34] Fenn, J. B., *Electrospray wings for molecular elephants (Nobel lecture), Angewandte Chemie International Edition*, 42, 3871-3894, 2003.

- [35] Tanaka, K., Waki, H., Ido, Y., Akita, S., Yoshida, Y., Yoshida, T., Matsuo, T., Protein and polymer analyses up to  $m/z$  100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid communications in mass spectrometry*, 2, 151-153, 1988.
- [36] Karas, M., Hillenkamp, F., Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons, *Analytical chemistry*, 60, 2299-2301, 1988.
- [37] Gruending, T., Weidner, S., Falkenhagen, J., Barner-Kowollik, C., Mass spectrometry in polymer chemistry: a state-of-the-art up-date, *Polymer Chemistry*, 1, 599-617, 2010.
- [38] Soeriyadi, A. H., R. Whittaker, M., Boyer, C., Davis, T. P., Soft ionization mass spectroscopy: Insights into the polymerization mechanism, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51, 1475-1505, 2013.
- [39] Voll, D., Junkers, T., Barner-Kowollik, C., A qualitative and quantitative post-mortem analysis: Studying free-radical initiation processes via soft ionization mass spectrometry, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50, 2739-2757, 2012.
- [40] Eiceman, G. A., Karpas, Z., Hill Jr, H. H., *Ion mobility spectrometry: CRC press*, 2013.
- [41] Charles, L., Chendo, C., Poyer, S., Ion mobility spectrometry–Mass spectrometry coupling for synthetic polymers, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34, p.e8624, 2020.
- [42] Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., Whitehouse, C. M., Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules, *Science*, 246, 64-71, 1989.
- [43] Ho, C. S., Lam, C., Chan, M. H., Cheung, R., Law, L., Lit, L., Ng, K., Suen, M., Tai, H., *Electrospray ionisation mass spectrometry: principles and clinical applications, The Clinical Biochemist Reviews*, 24, p.3, 2003.
- [44] Konermann, L., Ahadi, E., Rodriguez, A. D., Vahidi, S., "Unraveling the mechanism of electrospray ionization," ed: ACS Publications, 2013.
- [45] Buback, M., Frauendorf, H., Günzler, F., Vana, P., Electrospray ionization mass spectrometric end-group analysis of PMMA produced by radical polymerization using diacyl peroxide initiators, *Polymer*, 48, 5590-5598, 2007.
- [46] Volmer, D., Jessome, L. L., Ion suppression: a major concern in mass spectrometry, *LCGC North America*, 24, 498–510-498–510, 2006.
- [47] Liu, X. M., Maziarz, E. P., Heiler, D. J., Grobe, G. L., Comparative studies of poly (dimethyl siloxanes) using automated GPC-MALDI-TOF MS and on-line GPC-ESI-TOF MS, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 14, 195-202, 2003.
- [48] Antignac, J.-P., de Wasch, K., Monteau, F., De Brabander, H., Andre, F., Le Bizec, B., The ion suppression phenomenon in liquid chromatography–mass spectrometry and its consequences in the field of residue analysis, *Analytica Chimica Acta*, 529, 129-136, 2005.
- [49] Siuzdak, G., *The expanding role of mass spectrometry in biotechnology, (No Title)*, 2006.

- [50] Wesdemiotis, C., Multidimensional mass spectrometry of synthetic polymers and advanced materials, *Angewandte Chemie International Edition*, 56, 1452-1464, 2017.
- [51] Aliyari, E., Konermann, L., Formation of gaseous proteins via the ion evaporation model (IEM) in electrospray mass spectrometry, *Analytical chemistry*, 92, 10807-10814, 2020.
- [52] Pimlott, D. J., Konermann, L., Using covalent modifications to distinguish protein electrospray mechanisms: Charged residue model (CRM) vs. chain ejection model (CEM), *International Journal of Mass Spectrometry*, 469, p.116678, 2021.
- [53] Metwally, H., Duez, Q., Konermann, L., Chain ejection model for electrospray ionization of unfolded proteins: evidence from atomistic simulations and ion mobility spectrometry, *Analytical chemistry*, 90, 10069-10077, 2018.
- [54] Czar, M., *Laser Spectroscopy of Mass-Selected Protein Ions: Biological Fluorescence in the Gas Phase: University of Toronto (Canada)*, 2016.
- [55] Dodds, J. N., Baker, E. S., Ion mobility spectrometry: fundamental concepts, instrumentation, applications, and the road ahead, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 30, 2185-2195, 2019.
- [56] Gabelica, V., Marklund, E., Fundamentals of ion mobility spectrometry, *Current opinion in chemical biology*, 42, 51-59, 2018.
- [57] May, J. C., McLean, J. A., Ion mobility-mass spectrometry: time-dispersive instrumentation, *Analytical chemistry*, 87, 1422-1436, 2015.
- [58] Gidden, J., Wyttenbach, T., Jackson, A. T., Scrivens, J. H., Bowers, M. T., Gas-phase conformations of synthetic polymers: poly (ethylene glycol), poly (propylene glycol), and poly (tetramethylene glycol), *Journal of the American Chemical Society*, 122, 4692-4699, 2000.
- [59] D'Atri, V., Porrini, M., Rosu, F., Gabelica, V., Linking molecular models with ion mobility experiments. Illustration with a rigid nucleic acid structure, *Journal of Mass Spectrometry*, 50, 711-726, 2015.
- [60] Endres, K. J., Barthelmes, K., Winter, A., Antolovich, R., Schubert, U. S., Wesdemiotis, C., Collision cross-section analysis of self-assembled metallomacrocyclic isomers and isobars via ion mobility mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34, p.e8717, 2020.
- [61] Ieritano, C., Hopkins, W. S., Assessing collision cross section calculations using MobCal-MPI with a variety of commonly used computational methods, *Materials Today Communications*, 27, p.102226, 2021.
- [62] Atakay, M., Aksakal, F., Bozkaya, U., Salih, B., Wesdemiotis, C., Conformational characterization of polyelectrolyte oligomers and their noncovalent complexes using ion mobility-mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 31, 441-449, 2020.
- [63] Bowers, M. T., Kemper, P. R., von Helden, G., van Koppen, P. A., Gas-phase ion chromatography: transition metal state selection and carbon cluster formation, *Science*, 260, 1446-1451, 1993.

- [64] Yol, A. M., Wesdemiotis, C., Multidimensional mass spectrometry methods for the structural characterization of cyclic polymers, *Reactive and Functional Polymers*, 80, 95-108, 2014.
- [65] Clemmer, D. E., Jarrold, M. F., Ion mobility measurements and their applications to clusters and biomolecules, *Journal of mass spectrometry*, 32, 577-592, 1997.
- [66] Chan, Y.-T., Li, X., Soler, M., Wang, J.-L., Wesdemiotis, C., Newkome, G. R., Self-assembly and traveling wave ion mobility mass spectrometry analysis of hexacadmium macrocycles, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 16395-16397, 2009.
- [67] Hoskins, J. N., Trimpin, S., Grayson, S. M., Architectural differentiation of linear and cyclic polymeric isomers by ion mobility spectrometry-mass spectrometry, *Macromolecules*, 44, 6915-6918, 2011.
- [68] Pringle, S. D., Giles, K., Wildgoose, J. L., Williams, J. P., Slade, S. E., Thalassinou, K., Bateman, R. H., Bowers, M. T., Scrivens, J. H., An investigation of the mobility separation of some peptide and protein ions using a new hybrid quadrupole/travelling wave IMS/oa-ToF instrument, *International Journal of Mass Spectrometry*, 261, 1-12, 2007.
- [69] Christie, W. W., Han, X., Chapter 13-Introduction to mass spectrometric analysis of lipids in lipidomics, *Lipid Analysis*, 277-303, 2012.
- [70] Calamai, L., Villanelli, F., Bartolucci, G., Pieraccini, G., Moneti, G., Sample preparation for direct MS analysis of food, *Comprehensive sampling and sample preparation*, Elsevier Science Limited 535-557, 2012.
- [71] Michelmann, K., Silveira, J. A., Ridgeway, M. E., Park, M. A., Fundamentals of trapped ion mobility spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 26, 14-24, 2014.
- [72] Bleiholder, C., Towards measuring ion mobilities in non-stationary gases and non-uniform and dynamic electric fields (I). Transport equation, *International Journal of Mass Spectrometry*, 399, 1-9, 2016.
- [73] Ridgeway, M. E., Lubeck, M., Jordens, J., Mann, M., Park, M. A., Trapped ion mobility spectrometry: A short review, *International journal of mass spectrometry*, 425, 22-35, 2018.
- [74] Silveira, J. A., Danielson, W., Ridgeway, M. E., Park, M. A., Altering the mobility-time continuum: nonlinear scan functions for targeted high resolution trapped ion mobility-mass spectrometry, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 19, 87-94, 2016.
- [75] Ridgeway, M. E., Silveira, J. A., Meier, J. E., Park, M. A., Microheterogeneity within conformational states of ubiquitin revealed by high resolution trapped ion mobility spectrometry, *Analyst*, 140, 6964-6972, 2015.
- [76] Ruotolo, B. T., Benesch, J. L., Sandercock, A. M., Hyung, S.-J., Robinson, C. V., Ion mobility-mass spectrometry analysis of large protein complexes, *Nature protocols*, 3, 1139-1152, 2008.
- [77] Cui, W., Zhang, H., Blankenship, R. E., Gross, M. L., Electron-capture dissociation and ion mobility mass spectrometry for characterization of the hemoglobin protein assembly, *Protein Science*, 24, 1325-1332, 2015.

- [78] Deininger, S.-O., Bruker daltonics, *Imaging Mass Spectrometry: Protocols for Mass Microscopy*, 199-208, 2010.
- [79] Koçak, G., Tuncer, C., Bütün, V., ÇEVRE DUYARLI POLİMERLER, 2021.
- [80] Cao, Z. Q., Wang, G. J., Multi-stimuli-responsive polymer materials: Particles, films, and bulk gels, *The Chemical Record*, 16, 1398-1435, 2016.
- [81] Liu, F., Urban, M. W., Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers, *Progress in polymer science*, 35, 3-23, 2010.
- [82] Schattling, P., Jochum, F. D., Theato, P., Multi-stimuli responsive polymers—the all-in-one talents, *Polymer Chemistry*, 5, 25-36, 2014.
- [83] Guragain, S., Bastakoti, B. P., Malgras, V., Nakashima, K., Yamauchi, Y., Multi-stimuli-responsive polymeric materials, *Chemistry—A European Journal*, 21, 13164-13174, 2015.
- [84] Pasparakis, G., Vamvakaki, M., Multiresponsive polymers: nano-sized assemblies, stimuli-sensitive gels and smart surfaces, *Polymer Chemistry*, 2, 1234-1248, 2011.
- [85] Qureshi, D., Nayak, S. K., Maji, S., Anis, A., Kim, D., Pal, K., Environment sensitive hydrogels for drug delivery applications, *European Polymer Journal*, 120, p.109220, 2019.
- [86] Theato, P., Synthesis of well-defined polymeric activated esters, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 6677-6687, 2008.
- [87] Galaev, I., Mattiasson, B., *Smart polymers: applications in biotechnology and biomedicine*: CRC Press, 2007.
- [88] Wei, M., Gao, Y., Li, X., Serpe, M. J., Stimuli-responsive polymers and their applications, *Polymer Chemistry*, 8, 127-143, 2017.
- [89] Theato, P., Sumerlin, B. S., O'Reilly, R. K., Epps III, T. H., Stimuli responsive materials, *Chemical Society Reviews*, 42, 7055-7056, 2013.
- [90] Kocak, G., Tuncer, C., Bütün, V., pH-Responsive polymers, *Polymer Chemistry*, 8, 144-176, 2017.
- [91] Rahimnejad, M., Jahangiri, S., Zirak Hassan Kiadeh, S., Rezvaninejad, S., Ahmadi, Z., Ahmadi, S., Safarkhani, M., Rabiee, N., Stimuli-responsive biomaterials: smart avenue toward 4D bioprinting, *Critical Reviews in Biotechnology*, 44, 860-891, 2024.
- [92] Nallet, F., Jannink, G., Hayter, J., Oberthür, R., Picot, C., Observation of the dynamics of polyelectrolyte strong solutions by quasi-elastic neutron scattering, *Journal de Physique*, 44, 87-99, 1983.
- [93] Muthukumar, M., 50th anniversary perspective: A perspective on polyelectrolyte solutions, *Macromolecules*, 50, 9528-9560, 2017.
- [94] Ott, P., Gensel, J., Roesler, S., Trenkenschuh, K., Andreeva, D., Laschewsky, A., Fery, A., Cross-linkable polyelectrolyte multilayer films of tailored charge density, *Chemistry of Materials*, 22, 3323-3331, 2010.
- [95] Decher, G., Hong, J. D., "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces," in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 1991, pp. 321-327.

- [96] Zhao, Z., Yin, L., Yuan, G., Wang, L., Layer-by-layer assembly of two temperature-responsive homopolymers at neutral pH and the temperature-dependent solubility of the multilayer film, *Langmuir*, 28, 2704-2709, 2012.
- [97] Koçak, G., Tuncer, C., Bütün, V., Stimuli-responsive polymers providing new opportunities for various applications, *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 48, 527-574, 2020.
- [98] Ermi, B. D., Amis, E. J., Influence of backbone solvation on small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions, *Macromolecules*, 30, 6937-6942, 1997.
- [99] Kruk, T., Chojnacka-Gorka, K., Kolasinska-Sojka, M., Zapotoczny, S., Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayer films and microcapsules, *Adv Colloid Interface Sci*, 310, p.102773, 2022.
- [100] Wytttenbach, T., Kemper, P. R., Baykut, G., Park, M. A., Bowers, M. T., A new instrument with high mass and high ion mobility resolution, *International Journal of Mass Spectrometry*, 434, 108-115, 2018.
- [101] Mason, E. A., McDaniel, E. W., *Transport properties of ions in gases vol. 26*: Wiley Online Library, 1988.
- [102] Deslignière, E., "Development of new methodologies for native mass spectrometry and ion mobility approaches to characterize multiprotein complexes and therapeutic proteins," *Université de Strasbourg*, 2021.
- [103] Zhang, W., Lu, J., Guo, Z., Challenges and future perspectives on sodium and potassium ion batteries for grid-scale energy storage, *Materials Today*, 50, 400-417, 2021.
- [104] Bleiholder, C., Johnson, N. R., Contreras, S., Wytttenbach, T., Bowers, M. T., Molecular structures and ion mobility cross sections: analysis of the effects of He and N<sub>2</sub> buffer gas, *Analytical chemistry*, 87, 7196-7203, 2015.
- [105] Zhang, L., Wang, Y., Zheng, F., Zhu, D., Liang, Y., Shi, Q., Influence exerted by the solvent effect on the mobility peak of 1, 8-naphthalic anhydride in ion mobility spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 33, 457-462, 2022.
- [106] Subel, B., *Applications of mass spectrometry to poly (electrolytes) and kinetics*: The University of Akron, 2009.