

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ MAKRO RAFT AJANLARI KULLANARAK BLOK
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

YETKİN SENEMOĞLU

HAZİRAN 2018

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI YENİ MAKRO RAFT AJANLARI KULLANARAK BLOK
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Yetkin SENEMOĞLU

DANIŞMAN: Prof. Dr. Baki HAZER

ZONGULDAK

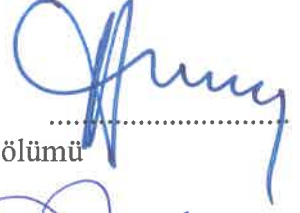
Haziran 2018

KABUL:

Yetkin SENEMOĞLU tarafından hazırlanan “Bazı Yeni Makro Raft Ajanları Kullanarak Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Fizikokimyasal Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 04/06/2018

Danışman: Prof. Dr. Baki HAZER

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



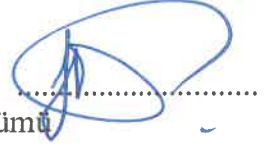
Üye: Prof. Dr. Mahmut KÖSE

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Prof. Dr. Hülya ARSLAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Prof. Dr. Temel ÖZTÜRK

Giresun Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Doç. Dr. Abdülkadir ALLI

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



ONAY:

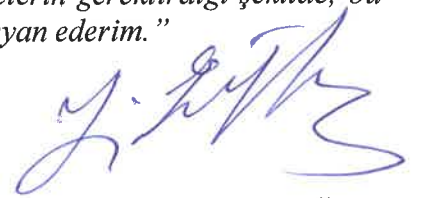
Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2018



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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



Yetkin SENEMOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI YENİ MAKRO RAFT AJANLARI KULLANARAK BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL KARAKTERİZASYONU

Yetkin SENEMOĞLU

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER

Haziran 2018, 211 sayfa

Polimerler, akademik ve ticari açıdan önemli bir materyal sınıfını oluşturmaktadırlar. Sentez metodlarına bağlı olarak farklı morfolojiye sahip birçok polimer elde edilebilir. Yaygın uygulama alanları ile multidisipliner çalışmalara olanak sağlayan ve nanoteknoloji ile uyumlu olan blok/graft kopolimerler son yılların en çok dikkat çeken polimer sınıfı olup, birçok araştırmanın konusunu oluşturmaktadırlar. Blok/graft kopolimerler, biyolojik materyaller ve nanomalzemeler ile kompozit oluşturması gibi üstün özellikler göstermektedirler.

Serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının geniş olması, polimer yapısı ve molekül ağırlığı kontrolünün mümkün olmaması sebebiyle düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır.

ÖZET (devam ediyor)

Son yıllarda Kontrollü/‘Yaşayan’ Radikal Polimerizasyon Teknikleri (CLRP) olarak gösterilen, Nitroksid Başlatıcılı Radikal Polimerizasyon (NMP), Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı ve dar polidispersiteli karmaşık makromoleküler yapıların sentezinde çok yönlü olarak kullanıldıklarından son zamanlarda oldukça fazla ilgi çekmektedir.

Ayrıca CLRP teknikleri, monomerlerin ve çözücülerin çok fazla saflaştırılmasını gerektirmediğinden ve çok çeşitli fonksiyonel grupları tölere edebildiğinden iyonik polimerizasyon tekniklerine göre daha avantajlı olarak görülmektedir.

N-izopropilakrilamit (NIPAM) oldukça önemli, iyonik olmayan akrilamit monomerlerinden birisidir ve yıllardır yoğun bir araştırma konusu olmuştur. Çok yaygın olarak çalışılmasının nedenlerinden biri poli(N-izopropilakrilamit)’in (PNIPAM) suda 32°C civarında aşağı kritik çözelti sıcaklığına (LCST) sahip olmasıdır. Bu sıcaklık insan vücut sıcaklığına (37°C) yakındır ve böylece PNIPAM, ilaç taşıyıcı sistemler, biyoayırma ve katalizör geri kazanımı gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmanın ilk kısmında S-Dodesil-S’-(α,α' -dimetil- α'' -asetikasit) tritiyokarbonat (DDMAT)(R-2) ve S-S’-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (BDATC)(R-1) Zincir Transfer Ajanları sentezlendi. İkinci kısmında, R-2 ile polietilen glikol (Mn:2000 ve 8000) reaksiyonu ile Makro RAFT ajanı sentezlendi. Sentezlenen Makro RAFT ajanı ile NIPAM ve MMA polimerleştirildi. R-2 ile 4-vinil benzil klorür, stiren, n-bütül metakrilat, tert-bütül metakrilatın ve N-izopropilakrilamit monomerlerinin ilk önce homopolimerleri sentezlendi. Daha sonra elde edilen homopolimerlerle 4-vinil benzil klorür, stiren, n-bütül metakrilat, tert-bütül metakrilatın ve N-izopropilakrilamitin blok kopolimerleri sentezlendi. Elde edilen Pvbc ve stiren blok kopolimerlerin vinil uçlarından polietilen glikol ile graft kopolimerler elde edildi. Makro RAFT ajanı ile polimerleştirilen PNIPAM polimerinin şişme oranları ve LCST değeri bulundu. Stirenin ve vinil benzil klorürün polimerizasyon kinetiği incelendi. Ayrıca RAFT polimerizasyonu ile stiren ve vbc monomerinin gelişi güzel kopolimerleri elde edildi. Başlatıcı olarak N, N’-bis azobütironitril (AIBN) ve katalizör olarak DCC/DMAP ikilisi kullanıldı. Polimerizasyon çözücüsü olarak toluen kullanılmıştır.

ÖZET (devam ediyor)

Sentezlenen polimerlerin yapıları, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$) ile karakterize edildi. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ölçüldü. Polimerlerin M_w/M_n ve ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Kırık yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu, Amfifilik kopolimer, Poli(metilmetakrilat), Polietilen glikol, Poli(N-izopropilakrilamid) (PNIPAM).

Bilim Kodu: 405.04.02



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMERS BY USING SOME NEW MAKRO RAFT AGENTS

Yetkin SENEMOĞLU

**Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Baki HAZER

June 2018, 211 pages

Polymer is one of an important class of materials by from the view of academic and commercial. Depending on the synthesis methods, the polymers can be obtained in many different morphology. During the last decades, studies on the incorporation of nanomaterials with block copolymers have been studied by many researchers. Block/graft copolymers get much attention due to compatible with the nanotechnology that allow to work with multidisciplinary. Block/graft copolymers exhibit superior properties like to form the composite of bio-materials and nano-materials which provide wide range of applications.

Polymers with low polydispersity are synthesized by controlled radical polymerization techniques, since polymers synthesized by free radical polymerization, have broad molecular weight distribution, non-controlled molecular weight and polymer structure.

ABSTRACT (continued)

Over the past decade, Controlled/Living Radical Polymerization (CLRP) techniques such as Nitroxide Mediated Radical Polymerization (NMRP), Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) and Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) have generated a great deal of attention because of its versatility in producing complex macromolecular architectures with pre-estimated molecular weights and very narrow polydispersity. Moreover, CLRP methods do not require strict purification of monomers and solvents and tolerate a variety of functional groups. For these reasons, they have more advantages than the ionic polymerization technique.

N-isopropylacrylamide (NIPAM) is an extremely important nonionic acrylamido monomer and has been the subject of intensive research over the years. One of the reasons it has been so widely studied is that poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) possesses a readily accessible lower critical solution temperature (LCST) in water around ~ 32 °C. This is close to human body temperature (37 °C) and as such has, for example, been evaluated in drug delivery applications, bioseparations and catalyst recovery.

In the first part of this work, Chain Transfer Agent were synthesized from S-Dodecyl-S'- (α , α' -dimethyl- α'' -acetic acid) -thritiocarbonate (DDMAT) (R-2) and S, S'-Bis (α , α' -dimethyl- α'' -acetic acid) tritocarbonate (BDATC) (R-1). In the second part, Macro RAFT agent was synthesized with the reaction of R-2 with polyethylene glycol (Mn: 2000 and 8000). The synthesized Macro RAFT agent was polymerized with NIPAM and MMA. Homopolymers of R-2 and 4-vinyl benzyl chloride, styrene, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate and N-isopropylacrylamide monomers were first synthesized. Block copolymers of 4-vinyl benzyl chloride, styrene, n-butyl methacrylate, tert-butyl methacrylate and N-isopropylacrylamide were then synthesized with the homopolymers obtained. Obtained graft copolymers with polyethylene glycol from vinyl ends of the Pvbc and styrene block copolymers were obtained. Swelling ratios and LCST values of PNIPAM polymer polymerized with macro RAFT agent were found. Styrene and vinyl benzyl chloride polymerisation kinetics were investigated. In addition, RAFT polymerisation random copolymers of styrene and vbc monomer. 2,2-azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as the initiator. The DCC / DMAP pair was used as the catalyst. Toluene was used as the polymerization solvent. The macromolecule RAFT agent synthesized was then polymerized with poly methyl methacrylate monomer. The water release properties of the synthesized polymers were investigated at specific time intervals.

ABSTRACT (continued)

The structures of the polymers were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). The glass transition temperature of homopolymer and copolymer were measured by Differential Scanning Calorimetry (DSC). M_w/M_n and average molecular weight of the polymers were determined using Gel Permeation Chromatography (GPC). Broken surface images were made with Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, Amphiphilic copolymer, Poly(methyl methacrylate), Polyethylene glycol, Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM).

Science Code: 405.04.02



TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım sűresince deęerli bilgi ve tecrűbelerini esirgemeyen, destek ve yardımları ile her zaman yanımda olan, bilimsel katkılarıyla yol gűsteren deęerli hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e sonsuz saygı ve űkranlarımı sunarım.

Tez sűresince çalıŐmalarımı izleyerek fikir ve tecrűbeleri ile beni yűnlendiren tez izleme komisyonu hocalarım Sayın Prof. Dr. Mahmut KűSE ve Sayın Doç. Dr. Abdulkadir ALLI'ya űkranlarımı sunarım.

Maddi desteklerinden dolayı araŐtırmacı olarak yer aldığım 2016-721-184-96-04 AraŐtırma projesi için Bűlent Ecevit Ŭniversitesi AraŐtırma Fonuna desteklerinden dolayı teŐekkűr ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxxı
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 POLİMERLER.....	3
1.2 POLİMERLERİN SENTEZİ.....	7
1.2.1 Basamaklı Polimerizasyon (Kondenzasyon Polimerizasyonu).....	7
1.2.2 Katılma Polimerizasyonu.....	8
1.2.2.1 İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	9
1.2.2.2 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	11
BÖLÜM 2 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	15
2.1 KONTROLLÜ/ ‘YAŞAYAN’ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	15
2.1.1 Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi.....	17
2.1.2 Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme Tekniği.....	18
2.1.3 Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi.....	18

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 3 KOPOLİMERLER.....	29
3.1 BLOK/ GRAFT KOPOLİMERLER.....	29
3.2 BLOK/ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ	30
3.2.1 Yüzeğe aşılama yaklaşımı (Grafting to)	31
3.2.2 Yüzeğden aşılama yaklaşımı (Grafting from).....	31
3.2.3 Yüzeğ boyunca aşılama yaklaşımı (Grafting through)	31
3.3 AMFİFİLİK KOPOLİMERLER	32
3.4 ÇEVREYE DUYARLI N-İZOPROPİLAKRİLAMİT MONOMERİ VE UYGULAMA ALANLARI	35
BÖLÜM 4 DENEYSEL KISIM	39
4.1 KULLANILAN MADDELER	39
4.2 KULLANILAN CİHAZLAR	41
4.2.1 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC).....	41
4.2.2 Fourier Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR).....	42
4.2.3 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	42
4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	42
4.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	42
4.2.6 UV-VIS Spektrofotometre	42
4.2.7 Vakumlu Etüv	42
4.2.8 Manyetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre.....	43
4.2.9 Dijital Hassas Terazı	43
4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI.....	43
4.3.1 S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)-trityokarbonat (BDATC) (R-1) Zincir Transfer Ajanının Sentezi	43
4.3.2 S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat (DDMAT) Zincir Transfer Ajanının Sentezi (R-2).	44
4.3.3 PEG-2000 Makro RAFT Ajanı (R-2-2000) Sentezi	44
4.3.4 PEG-8000 Makro RAFT Ajanı (R-2-8000) Sentezi	45
4.3.5 R-2-2000 ve R-2-8000 Kullanarak Metilmetakrilatın RAFT Polimerizasyonu	45

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.3.6 R-2-2000 ve R-2-8000 ile N-İzopropilakrilamitin polimerizasyonu	46
4.3.7 R-2 ile 4-Vinil benzil klorür ve N-İzopropilakrilamidin blok kopolimerizasyonu..	46
4.3.8 R-2 RAFT Ajanı ile 4-vinil benzil klorür, stiren, n-bütül metakrilat ve tert-bütül metakrilatın polimerizasyonu	46
4.3.9 Blok Kopolimerizasyon	47
4.3.10 Fraksiyonlu Çöktürme	47
4.3.11 Polimer filmlerinin hazırlanması ve su alımı ölçümleri	48
4.3.12 Tarak tipi P(vbc-b-stiren)-g-Polietilen Glikol (Mn:2000 ve 500) Graft Kopolimerin NaH ile Sentezi.....	48
BÖLÜM 5 BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1 DENEYLERİN SONUÇLARI	49
5.2 S-1-DODESİL-S'-(α,α' -DİMETİL- α'' -ASETİK ASİT)TRİTİYOKARBONAT (DDMAT) ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ (R-2)	49
5.3 S,S'-BİS(α,α' -DİMETİL- α'' -ASETİK ASİT)-TRİTİYOKARBONAT (BDATC) (R-1) ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ.	51
5.4 PEG-MAKRO RAFT AJANLARININ (R-2-2000 VE R-2-8000) SENTEZİ.....	53
5.5 R-2-2000 MAKRO RAFT AJANINA AİT KARAKTERİZASYONLAR.....	53
5.6 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT FT-IR SPEKTRUMU	55
5.7 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT ¹ H NMR SPEKTRUMU.....	56
5.8 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT DSC TERMOGRAMI	57
5.9 R-2-2000 VE R-2-8000 İLE METİLMETAKRİLATIN RAFT POLİMERİZASYONU... ..	57
5.10 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT FT-IR SPEKTRUMU.....	58
5.11 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT ¹ H NMR SPEKTRUMU	59
5.12 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT GPC KROMATOGRAMLARI	60
5.13 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT DSC TERMOGRAMLARI.....	61
5.14 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT KIRIK YÜZEY MORFOLOJİLERİ.....	62
5.15 R-2-8000-MMA AİT ¹ H NMR SPEKTRUMU	63
5.16 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERİNE AİT FT-IR SPEKTRUMU	64
5.17 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN GPC KROMATOGRAMLARI	65

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

5.18 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN DSC TERMOGRAMLARI.....	66
5.19 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN KIRIK YÜZEY MORFOLOJİLERİ..	67
5.20 R-2-2000 VE R-2-8000 İLE N-İZOPROPİLAKRİLAMİTİN RAFT POLİMERİZASYONU.....	68
5.21 PNIPAM-PEG (PNP-R-2, PNP-G2-1 VE PNP-G8-1) BLOK KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU.....	69
5.22 PNP-G2-1 HOMOPOLİMERİNE AİT DSC TERMOGRAMI	71
5.23 PNIPAM KOPOLİMERLERİNİN ÇÖZELTİ ÖZELLİKLERİ	72
5.24 POLİMERİK RAFT AJANLARI İLE BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ.....	74
5.25 BLOK KOPOLİMERLERİN KARAKTERİZASYONLARI.....	76
5.26 STİREN VE VİNİL BENZİL KLORÜRÜN RAFT POLİMERİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	78
5.27 VİNİL BENZİL KLORÜR İLE STİRENİN GELİŞİGÜZEL KOPOLİMERİZASYONU	83
5.28 PVBC POLİMERİK RAFT BAŞLATICISI İLE t-BMA 'IN BLOK KOPOLİMERİZASYONU	85
5.29 GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ.....	93
BÖLÜM 6 SONUÇ VE YORUM.....	97
KAYNAKLAR.....	101
EK AÇIKLAMALAR A	113
EK A: FT-IR SPEKTRUMLARI.....	113
EK B: H NMR SPEKTRUMLARI.....	131
EK C: DSC SPEKTRUMLARI	151
EK D: GPC KROMATOGRAMLARI	157
EK E: SEM GÖRÜNTÜLERİ.....	177
EK F: SALINIM GRAFİKLERİ.....	207
ÖZGEÇMİŞ	211

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Polimer zincir yapıları: (a) doğrusal polimerler, (b) dallanmış polimerler, (c) çapraz bağlı polimerler.....	6
Şekil 1.2 Kondenzasyon polimerizasyon örneği.	7
Şekil 1.3 Kondenzasyon polimerizasyonuna örnek olarak Naylon 6,6 hazırlanması.	8
Şekil 1.4 Etilenin katılma polimerizasyonu.	8
Şekil 1.5 Katyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	10
Şekil 1.6 Anyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	11
Şekil 1.7 Katılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan bazı kimyasallar.....	12
Şekil 2.1 Kontrollü /'yaşayan' serbest radikal polimerleşmesi ile elde edilen polimerlerin moleküler yapı örnekleri.....	16
Şekil 2.2 Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi Reaksiyon Mekanizması	17
Şekil 2.3 Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme Mekanizması.....	18
Şekil 2.4 RAFT ajanının genel yapısı	20
Şekil 2.5 RAFT ajanının seçiminde R ve Z gruplarının etkisi.	22
Şekil 2.6 Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerleşme Mekanizması.....	23
Şekil 2.7 RAFT polimerizasyonun da kullanılan yaygın başlatıcılar.....	25
Şekil 2.8 RAFT polimerizasyonunda kullanılan zincir transfer ajanlarına örnekler.....	26
Şekil 2.9 RAFT polimerizasyonunda kullanılan monomerlere örnekler	27
Şekil 3.1 Uç fonksiyonel polimerler ile misel oluşumu.	34
Şekil 3.2 PNIPAM'ın kimyasal yapısı.	36
Şekil 3.3 PNIPAM'ın alt kritik çözelti sıcaklığının altında ve üstündeki geçişi	37
Şekil 5.1 R-2 RAFT Ajanına ait sentez mekanizması.....	49
Şekil 5.2 R-2 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.3 R-2 RAFT Ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.4 R-1 RAFT Ajanı sentez mekanizması.	51
Şekil 5.5 R-1 RAFT Ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.....	52
Şekil 5.6 R-1 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 5.7 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarına ait sentez mekanizması.	53
Şekil 5.8 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 5.9 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.10 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait DSC termogramı.	55
Şekil 5.11 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	56
Şekil 5.12 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.....	56
Şekil 5.13 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait DSC termogramı.	57
Şekil 5.14 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanları ile Metilmetakrilatın RAFT polimerizasyon şeması.....	57
Şekil 5.15 R-2-2000-MMA-0,3 kopolimerine ait FT-IR spektrumu.	59
Şekil 5.16 R-2-2000-MMA-0,3 blok kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	60
Şekil 5.17 (a) R-2000 M B, (b) R-2-2000-MMA-0,3, (c) R-2-2000-MMA-0,6, (d) R-2-2000-MMA-0,9, (e) R-2-2000-MMA-1,2, (f) R-2-2000-MMA-1,5 blok kopolimerlere ait GPC kromatogramları.	61
Şekil 5.18 (a) R-2-2000-MMA-0,3, (b) R-2-2000-MMA-0,6, (c) R-2-2000-MMA-0,9, (d) R-2-2000-MMA-1,2, (e) R-2-2000-MMA-1,5 blok kopolimerlere ait DSC termogramları.	62
Şekil 5.19 (a) PEG-2000, (b) R-2-2000 M B, (c) R-2-2000-MMA ait 5 µm 10 000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	63
Şekil 5.20 R-2-8000-MMA-0,6 kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	64
Şekil 5.21 R-2-8000-MMA-0,6 kopolimerine ait FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 5.22 (a) R-2-8000 MB, (b) R-2-8000-MMA-0,3, (c) R-2-8000-MMA-0,6, (d) R-2-8000-MMA-0,9, (e) R-2-8000-MMA-1,2, (f) R-2-8000-MMA-1,5 blok kopolimerlerinin GPC kromatogramları.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.23 (a) R-2-8000-MMA-0,3, (b) R-2-8000-MMA-0,6, (c) R-2-8000-MMA-0,9, (d) R-2-8000-MMA-1,2, (e) R-2-8000-MMA-1,5 blok kopolimerlerinin DSC termogramları.	67
Şekil 5.24 (a) PEG-8000, (b) R-2-8000 M B, (c) R-2-8000-MMA ait 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	68
Şekil 5.25 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanları ile N-İzopropilakrilamitin RAFT polimerizasyon şeması.....	69
Şekil 5.26 PNIPAM-R-2 ait ¹ H NMR spektrumu.....	70
Şekil 5.27 PNP-G2-1 ait ¹ H NMR spektrumu.....	70
Şekil 5.28 PNP-G8-1 ait ¹ H NMR spektrumu.....	71
Şekil 5.29 PNP-G2-1 ait DSC termogramı.....	71
Şekil 5.30 R-2-PNP-G2-1, R-2-PNP-G2-2, R-2-PNP-G8-1 ve R-2-PNP-G8-2'in LCST grafikleri.....	73
Şekil 5.31 Polimerik RAFT Ajanları: (I) PNIPAM-R-2, (II) PS-R-2, (III) Pvbc-R-2, (IV) PtBMA-R-2, (V) PnBMA-R-2 genel mekanizması.....	74
Şekil 5.32 Blok kopolimerlerin genel mekanizması.....	75
Şekil 5.33 PNPV-1 blok kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	77
Şekil 5.34 PNPV-1 blok kopolimerine ait DSC termogramı.....	77
Şekil 5.35 RAFT-2 ve AIBN varlığında stiren ve vbc için polimerizasyon kinetiği.....	79
Şekil 5.36 Stiren ve vbc RAFT polimerizasyonları için dönüşüm grafikleri.....	80
Şekil 5.37 Stirenin RAFT polimerizasyonu: Polimerizasyon süresi ile Mn ve PDI varyasyonları.....	80
Şekil 5.38 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polistiren numunelerinin GPC kromatogramları.....	81
Şekil 5.39 Vbc' ün RAFT polimerizasyonu: Polimerizasyon süresi ile Mn ve PDI varyasyonu.....	82
Şekil 5.40 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen Pvbc örneklerinin GPC kromatogramları.....	82
Şekil 5.41 Pvbc-b-PS blok kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	84
Şekil 5.42 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen P (vbc-co-S) kopolimer numunelerinin GPC kromatogramları.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 5.43 Pvbc-b-PtertBMA blok kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	87
Şekil 5.44 Pvbc-b-PnBMA blok kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.....	89
Şekil 5.45 Blok kopolimer PnBMA-b-Pvbc (nbmv-1, nbmv-2, nmv-3, bv-8 Çizelge 5.14) ve Pvbc-b-PtBMA (bv-1, bv-2, bv-3, bv-4 Çizelge 5.13 de) ait GPC kromatogramları.	91
Şekil 5.46 Blok kopolimer PS-b-Pvbc (bS-1, bS-2, Çizelge 5.13 de) ve Pvbc-b-PS (bv-5, bv-6 Çizelge 5.13 de) ait GPC kromatogramları.	92
Şekil 5.47 Graft Kopolimerlerin Sentez mekanizması.....	93
Şekil 5.48 PSvG2 graft kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.	94
Şekil 5.49 PSvG5 graft kopolimerine ait ¹ H NMR spektrumu.	95
Şekil A.1 R-2 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	113
Şekil A.2 R-1 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.....	114
Şekil A.3 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına (R-2) ait FT-IR spektrumu.	115
Şekil A.4 R-2-PEG-2000-0.3 PMMA ait FT-IR spektrumu.	116
Şekil A.5 R-2-PEG-2000-0.6 PMMA ait FT-IR spektrumu.	117
Şekil A.6 R-2-PEG-2000-0.9 PMMA ait FT-IR spektrumu.	118
Şekil A.7 R-2-PEG-2000-1.2 PMMA ait FT-IR spektrumu.	119
Şekil A.8 R-2-PEG-2000-1.5 PMMA ait FT-IR spektrumu.	120
Şekil A.9 Makro RAFT Ajanına (R-2-8000) ait FT-IR spektrumu.	121
Şekil A.10 R-2-8000-MMA-0,3 ait FT-IR spektrumu.....	122
Şekil A.11 R-2-8000-MMA-0,6 ait FT-IR spektrumu.....	123
Şekil A.12 R-2-8000-MMA-0,9 ait FT-IR spektrumu.....	124
Şekil A.13 R-2-8000-MMA-1,2 ait FT-IR spektrumu.....	125
Şekil A.14 R-2-8000-MMA-1,5 ait FT-IR spektrumu.....	126
Şekil A.15 PS-R, Pvbc-9, bS-1, bS-2 ait FT-IR spektrumu.....	127
Şekil A.16 PS-R, Pvbc-9, bS-1, bS-2, bv-5, bv-6 ait FT-IR spektrumu.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil A.17 PnBMA-R, Pvbc-9, nbmv-1, nbmv-2, nbmv-3, bv-7, bv-8 ait FT-IR spektrumu.	129
Şekil A.18 bPSv-G5-1, bPSv-G5-2, bPSv-G2-1, bPSv-G2-2, bPnv-2-G5-1, Pnv-G2-1, Pnv-G2-2, Pnv-2-G2-2, Pnv-3-G2-1 ait FT-IR spektrumu.	130
Şekil B.1 R-2 ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.	131
Şekil B.2 R-1 ajanına ait ¹ H NMR spektrumu.	132
Şekil B.3 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait ¹ H NMR spektrumu.	133
Şekil B.4 R-2-8000-0.3 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	134
Şekil B.5 R-2-8000-0.6 PMMA ait ¹ H NMR spektrumu.	135
Şekil B.6 R-2-8000-0.9 PMMA ait ¹ H NMR spektrumu.	136
Şekil B.7 R-2-8000-1.2 PMMA ait ¹ H NMR spektrumu.	137
Şekil B.8 R-2-8000-1.5 PMMA ait ¹ H NMR spektrumu.	138
Şekil B.9 R-2-2000 Makro Başlatıcıya ait ¹ H NMR spektrumu.	139
Şekil B.10 R-2-2000-0.3 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	140
Şekil B.21 R-2-2000-0.6 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	141
Şekil B.32 R-2-2000-0.9 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	142
Şekil B.43 R-2-2000-1.2 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	143
Şekil B.14 R-2-2000-1.5 MMA ait ¹ H NMR spektrumu.	144
Şekil B.15 R-2-PNP-G2-1 ait ¹ H NMR spektrumu.	145
Şekil B.56 R-2-PNP-G2-2 ait ¹ H NMR spektrumu.	146
Şekil B.17 R-2-PNP-G8-1 ait ¹ H NMR spektrumu.	147
Şekil B18 R-2-PNP-G8-2 ait ¹ H NMR spektrumu.	148
Şekil B.19 R-2-PNPV-1 ait ¹ H NMR spektrumu.	149
Şekil B.20 R-2-PNPV-2 ait ¹ H NMR spektrumu.	150
Şekil C.1 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait DSC termogramı.	151
Şekil C.2 R-2-8000-0.3 MMA ait DSC termogramı.	151

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil C.3 R-2-8000-0.6 MMA ait DSC termogramı.....	152
Şekil C.4 R-2-8000-0.9 MMA ait DSC termogramı.....	152
Şekil C.5 R-2-8000-1.2 MMA ait DSC termogramı.....	153
Şekil C.6 R-2-8000-1.5 MMA ait DSC termogramı.....	153
Şekil C.7 R-2-PEG-2000 Makro başlatıcıya ait DSC termogramı.....	154
Şekil C.8 R-2-2000-0.3 MMA ait DSC termogramı.....	154
Şekil C.9 R-2-2000-0.6 MMA ait DSC termogramı.....	155
Şekil C.10 R-2-2000-0.9 MMA ait DSC termogramı.....	155
Şekil C.11 R-2-2000-1.2 MMA ait DSC termogramı.....	156
Şekil C.12 R-2-2000-1.5 MMA ait DSC termogramı.....	156
Şekil D.1 R-2-2000 Makro Başlatıcıya ait GPC kromatogramları.....	157
Şekil D.2 R-2-2000-0.3-MMA ait GPC kromatogramları.....	158
Şekil D.3 R-2-2000-0.6-MMA ait GPC kromatogramları.....	159
Şekil D.4 R-2-2000-0.9-MMA ait GPC kromatogramları.....	160
Şekil D.5 R-2-2000-1.2-MMA ait GPC kromatogramları.....	161
Şekil D.6 R-2-2000-1.5-MMA ait GPC kromatogramları.....	162
Şekil D.7 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait GPC kromatogramları.....	163
Şekil D.8 R-2-8000-0.3-MMA ait GPC kromatogramları.....	164
Şekil D.9 R-2-8000-0.6-MMA ait GPC kromatogramları.....	165
Şekil D.10 R-2-8000-0.9-MMA ait GPC kromatogramları.....	166
Şekil D.11 R-2-8000-1.2-MMA ait GPC kromatogramları.....	167
Şekil D.12 R-2-8000-1.5-MMA ait GPC kromatogramları.....	168
Şekil D.13 R-2-PNP-G2-1 ait GPC kromatogramları.....	169
Şekil D.14 R-2-PNP-G2-2 ait GPC kromatogramları.....	170
Şekil D.15 R-2-PNP-G8-1 ait GPC kromatogramları.....	171

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil D.16 R-2-PNP-G8-2 ait GPC kromatogramları.....	172
Şekil D.17 PnPv-1 ait GPC kromatogramları.....	173
Şekil D.18 PnPv-2 ait GPC kromatogramları.....	174
Şekil D.19 PNIPAM-R-1 ait GPC kromatogramları.....	175
Şekil E.1 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	177
Şekil E.2 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	177
Şekil E.3 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	178
Şekil E.4 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	178
Şekil E.5 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	179
Şekil E.6 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 10 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	179
Şekil E.7 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 40 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	180
Şekil E.8 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 50 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	180
Şekil E.9 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 200 µm 500 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	181
Şekil E.10 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	181
Şekil E.11 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	182
Şekil E.12 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	182
Şekil E.13 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	183
Şekil E.14 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	183

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E.15 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	184
Şekil E.16 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	184
Şekil E.17 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	185
Şekil E.18 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	185
Şekil E.19 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	186
Şekil E.20 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	186
Şekil E.21 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	187
Şekil E.22 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	187
Şekil E.23 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	188
Şekil E.24 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	188
Şekil E.25 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	189
Şekil E.26 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	189
Şekil E.27 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	190
Şekil E.28 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	190
Şekil E.29 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	191
Şekil E.30 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	191

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E.31 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	192
Şekil E.32 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	192
Şekil E.33 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	193
Şekil E.34 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	193
Şekil E.35 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	194
Şekil E.36 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	194
Şekil E.37 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	195
Şekil E.38 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	195
Şekil E.39 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	196
Şekil E.40 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	196
Şekil E.41 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	197
Şekil E.42 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	197
Şekil E.43 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	198
Şekil E.44 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	198
Şekil E.45 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	199
Şekil E.46 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	199

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil E.47 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	200
Şekil E.48 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	200
Şekil E.49 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	201
Şekil E.50 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	201
Şekil E.51 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	202
Şekil E.52 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	202
Şekil E.53 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	203
Şekil E.54 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	203
Şekil E.55 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	204
Şekil E.56 R-2-8000-1,5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	204
Şekil E.57 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.....	205
Şekil F.1 R-2-PNP-G2-1 ait su emicilik grafiği.....	207
Şekil F.1 R-2-PNP-G2-2 ait su emicilik grafiği.....	207
Şekil F.2 R-2-PNP-G8-1 ait su emicilik grafiği.....	208
Şekil F.4 R-2- PNP-G8-2 ait su emicilik grafiği.....	208
Şekil F.5 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarına ait reaksiyon sistemi.	209
Şekil F.6 R-2 ve R-1 RAFT ajanlarının sentezine ait reaksiyon sistemi.....	209

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 RAFT Ajanlarının sınıflandırılması	21
Çizelge 5.1 RAFT Ajanı (R-2) sentezine ait veriler.....	50
Çizelge 5.2 RAFT Ajanı (R-1) sentezine ait veriler.....	51
Çizelge 5.3 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarının sentezine ait deneysel veriler (24 h, 25 mL CH ₂ Cl ₂).	53
Çizelge 5.4 Makro RAFT Ajanı (R-2-2000 ve R-2-8000) ile Metilmetakrilatın RAFT polimerizasyonuna ait veriler (95° C, 5 saat, 5mL Toluene, 3 g MMA, 0.02 AIBN)	58
Çizelge 5.5 PMMA-PEG (R-2-2000-MMA) kopolimerlerinin DSC termogram verileri.	61
Çizelge 5.6 PMMA-PEG (R-2-8000-MMA) kopolimerlerinin DSC termogram verileri.	66
Çizelge 5.7 N-İzopropilakrilamitin RAFT polimerizasyonu (80 ° C, Toluene 5 mL).	69
Çizelge 5.8 Vbc, NIPAM ve nBMA'ın RAFT polimerizasyonuna ait veriler (80 ° C, 5 mL Toluene).	76
Çizelge 5.9 Pvbc ve NIPAM'ın blok kopolimerizasyonuna ait veriler (80 ° C, 5 mL Toluene).76	
Çizelge 5.10 Stirenin RAFT polimerizasyonu (80 ° C, 5 mL toluene).....	78
Çizelge 5.11 Vinil benzil klorürün RAFT polimerizasyonu (80 ° C, 5 mL toluene).....	78
Çizelge 5.12 Vinil benzil klorür ile stirenin R-2/AIBN tarafından başlatılan kopolimerizasyonu (80 ° C, 5 h, 5 mL toluene).	83
Çizelge 5.13 Polimerik RAFT ajanları kullanarak blok kopolimerlerin sentezi (90 ° C, 6 h, 5 mL toluene).....	86
Çizelge 5.14 PnBMA-b-vbc, Pvbc-b-nBMA'nın blok kopolimer sentez verileri (90 ° C, 6 h, 5 mL toluene).....	88
Çizelge 5.15 Blok kopolimerlerin fraksiyonlu çöktürme sonuçları. Çözücü (CHCl ₃)/ çöktürücü (CH ₃ OH).	90
Çizelge 5.16 Blok kopolimer Pvbc-b-PnBMA sentezi (95 ° C, Toluene 10 mL).....	92
Çizelge 5.17 Williamson reaksiyonu ile PSvbc üzerinde PEG aşılama (70 ° C, 20 mL THF, 1 h reflaks)	93



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
EK A: FT-IR SPEKTRUMLARI	113
EK B: H NMR SPEKTRUMLARI	131
EK C: DSC SPEKTRUMLARI	151
EK D: GPC KROMATOGRAMLARI	157
EK E: SEM GÖRÜNTÜLERİ	177
EK F: SALINIM GRAFİKLERİ.....	207



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

M_w	: Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı
Wt%	: Ağırlıkça yüzde
dk	: Dakika
T_m	: Erime sıcaklığı
T	: Geçirgenlik
g	: Graft
g	: Gram
PDI	: Heterojenlik indisi
µm	: Mikrometre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmHg	: Milimetreciva
nm	: Nanometre
S	: Saniye
°C	: Santigrat derece
cm	: Santimetre
M_n	: Sayıca-ortalama molekül ağırlığı

KISALTMALAR

ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
AIBN	: 2,2'-azobisisobütironitril
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DDMAT	: S-Dodesil-S'-(α,α'-dimetil-α''-asetik asit)trityokarbonat
DMAP	: 4-Dimetilaminopiridin
DCC	: N,N'-Disikloheksilkarbodiimid
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
HCl	: Hidroklorik asit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

NIPAM	: N- İzopropilakrilamit
MMA	: Metil metakrilat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
PEG	: Poli(etilen glikol)
mPEG	: Poli(etilen glikol) metil eter
PEG-b-PMMA	: Poli(etilen glikol-b-metilmetakrilat) blok kopolimeri
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
RAFT	: Tersinir katımlı-ayrışmalı zincir transferi polimerizasyonu
THF	: Tetrahidrofuran
2VP	: 2-vinilpridin
4VP	: 4-vinilpridin
AA	: akrilik asit
AMBA	: 3-akrilamido-3-metilbütanoat
AVAL	: N-akriloilvalin
MMA	: metil metakrilat
EAA	: etilakrilik asit
PrAA	: propilasiklik asit
VBA	: 4-vinilbenzoik asit
DMAEMA	: 2-[(dimetilamino)etil]metakrilat
DMAEA	: N,Ndimetilaminoetil akrilat
DPAEMA	: 2-(diizopropilamino)etil metakrilat
DMBVA	: N,N-dimetilbenzilvinilamin
DEAEMA	: 2-[(dietilamino)etil]metakrilat
CTP	: 4-siyanopentanoikasit ditiyobenzoat
CPDB	: 2-siyanoprop-2-yl ditiyobenzoat
CPP	: 4-siyano-4-(propilsulfaniltiyokarbonil) sulfanilpentanoik asit
BDB	: benzil ditiyobenzoat
CDB	: kümil ditiyobenzoat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

CMDB	: karboksimetil ditiyobenzoat
CMP	: 2-(1-karboksi-1-metil-etilsülfaniltiyokarbonilsülfanil)-2-metilpropionikasit
EMP	: 2-etilsülfaniltiyokarbonilsülfanil-2-metil propionik acit
DMP	: 2-dodesilsülfaniltiyokarbonilsülfanil-2-metil propionik acit
BPA	: 3-benzilsülfaniltiyokarbonilsülfanil propionik acit
CPA	: 2-(2-karboksietilsülfaniltiyokarbonilsülfanil) propionik acit
A-Hyp-Ome	: N-akriloil-4-trans-L-prolin metil ester
A-Pro-Ome	: N-akriloil -L-prolin metil ester
NAPi	: N-akriloil piperidin
NMP	: N-(2-meta akriloil oksietil) pirolidon
NAPy	: N-akriloyilpirolidin
DEA	: N,N-dietilakrilamid
EMA	: N-etilmetilakrilamid
nPAM	: N-propilakrilamid
V-501	: 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid)
VA-044	: 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan] dihidroklorid
V-70	: 2,2'-azobis(4-metoksi-2,4-dimetil valeronitril)
CTA	: Zincir Transfer Ajanı
tBMA	: tert-butil metakirilat
S	: stiren
nBMA	: n-butil metakirilat
VBC	: Vinil Benzil Klorür



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Radikal polimerizasyon yöntemi, sanayide oldukça yüksek düzeylerde kullanılan bir polimerizasyon tekniğidir. Teknik, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında ve çok sayıda vinil monomerlerinin ılımlı reaksiyon koşullarında polimerleştirilmesini sağlamasından dolayı oldukça önemli bir metottur. Klasik(geleneksel) radikal polimerizasyonun dezavantajı; polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. İyonik polimerizasyon yöntemi radikalik polimerizasyon yönteminin birçok dezavantajını ortadan kaldırırsa da reaksiyon koşullarının zorluğu ve az sayıda monomere uygulanabilmesinden dolayı kullanım alanı sınırlıdır. Kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemleri ise bu iki grup polimerizasyon yöntemlerinin dezavantajlarını büyük ölçüde ortadan kaldırarak aşırı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer hazırlamaya olanak sağlamaktadır.

Yaşayan kontrollü radikal polimerleşmesi, dar mol kütle dağılımlı ve önceden tahmin edilebilir mol kütleli kontrol edilebilen polimer yapılarının sentezinde oldukça geniş bir alan açmıştır. Geniş bir uygulama alanı olan metakrilat polimerleri üzerine son zamanlarda oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Metakrilatların hidrofilik ve hidrofobik grup içermelerinden dolayı endüstri, sanayi, tıp gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Biyolojik etkisi olan bileşiklerin sentezi için genel yöntemlerin geliştirilmesi, organik kimyacıları uzun zamandır uğraştıran bir konu olmuştur.

Yapılan bu tez çalışmasında ise, yapısı kontrol edilebilen, önceden tahmin edilebilen molekül ağırlıklı ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezi için önemli bir teknik olan kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Çünkü malzeme biliminin hızlı bir şekilde ilerlemesiyle, polimerik malzemelerin kullanımı oldukça gelişmiştir ve bu yüzden gerekli polimerik malzemelerin moleküler seviyede dizaynı önemli hale gelmiştir. Yaşayan kontrollü radikal polimerizasyonu, dar molekül ağırlığı dağılımlı ve

önceden tahmin edilebilir molekül ağırlıklı kontrol edilebilen polimer yapılarının sentezinde oldukça geniş bir alan açmıştır (Matyjaszewski 2003, Matyjaszewski and Davis 2002).

Kontrollü yapı ve dar molekül ağırlığı dağılımlı ürünlerin eldesinde, kontrollü radikal polimerizasyonu, monomerlerin ve çözücülerin çok sıkı bir şekilde saflaştırılmasını gerektirmediğinden ve çeşitli fonksiyonel grupların varlığına izin verdiğinden, iyonik polimerizasyona göre daha avantajlıdır. Ayrıca, iyonik polimerizasyon oldukça kompleks reaksiyon şartlarını gerektirmektedir (Hua and Yang 2001). Bu sebeple, kontrollü/ 'yaşayan' radikal polimerizasyonu son zamanlarda (Controlled Living Radical Polymerization-CLRP) polimer kimyasında ve endüstride oldukça dikkat çekmektedir (Hawker et al. 2001, Miura et al. 2006).

Kontrollü/ 'yaşayan' radikal polimerizasyon teknikleri içinde, Nitroksid Başlatıcılı Radikal Polimerizasyon (Nitroxide Mediated Radical Polymerization-NMRP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization-ATRP) ve Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization-RAFT) en önemli olanlarıdır ve başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Chessa et al. 2001, Bernaerts and Prez 2006).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, yüzeye kovalent bağlı polimer zincirlerinden oluşan ve polimer tarak/fırça olarak adlandırılan, yüksek yoğunluklu polimer film sentezi üzerinde odaklanmaktadır. Polimer zincirleri, kullanılan polimerleşme tekniğine bağlı olarak yüzey üzerinde yaklaşık olarak eşit boyutta ve homojen dağılmış olarak düzenlenebilir (Hooper et al. 2001). Polimer tarak/fırça, akıllı malzeme (Smith et al. 2004), nanokompozit malzeme, sensör, katalizör üretiminde (Müller et al. 1993, Amiji et al. 1993, Van Zanten 1994, Linford and Chidsey 1993) ve biyoaktif yüzey hazırlanmasında (Tiller et al. 2002) yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin; polimer-silisyum sistemleri üzerine yapılan çalışmalar, polimer/malzeme biliminde çok önemli bir yere sahiptir. Bu tür malzemelerin geliştirilmesinde genel olarak polimerin özelliklerinin (mekanik davranış, ısıl kararlılık, alev almayı geciktiricilik vb.) geliştirilmesi amaçlanmaktadır (Zhang and Srinivasan 2001, Maboudian 1998, Major 2001, Wang et al. 2002).

Blok/graft polimerlerin eldesi için çok çeşitli polimerleşme yöntemleri geliştirilmesine rağmen son zamanlarda yapılan çalışmalarda daha çok yüzeyde aşılama yöntemleri ile blok/graft polimerler sentezlenmektedir (Advincula et al. 2004).

Bu tez çalışmasında, blok/graft kopolimerlerin sentezleri gerçekleştirildi. Bunun için ilk olarak tritiyokarbonat yapısına sahip RAFT ajanlarının sentezi yapıldı (John et al. 2002). Kondenzasyon reaksiyonu ile hidrofilik poli(etilen glikol) ile Makro Raft ajanının sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi (Zhang et al. 2008, Jin et al. 2010). Sonrasında metilmetakrilat, N-izopropilakrilamit ve vinil benzil klorürün Makro RAFT Ajanı ile blok kopolimeri ve N-izopropilakrilamit, vinil benzil klorür, tert-Bütil metakrilat, stiren ve n-Bütil Metakrilatın ise RAFT ajanı ile ilk önce homopolimerleri elde edildi. Daha sonra bu elde edilen homo polimerler uçları hala RAFT ajanı içerdiğinden polimerik makro RAFT ajanı olarak kullanıldı ve N-izopropilakrilamit, vinil benzil klorür, tert-Bütil metakrilat, stiren ve n-Bütil Metakrilatın kopolimerleri sentezlendi. Ayrıca vinil benzil klorür ve stirenin polimerizasyon kinetiği incelendi. Daha sonra vinil benzil klorür ve stiren blok kopolimerinin vinil klorür uçlarından graft kopolimerler elde edildi.

Elde edilen yeni makro RAFT Ajanları ve blok/graft kopolimerlerin, termal, fizikokimyasal ve spektrometrik analiz teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı.

N-izopropilakrilamit, vinil benzil klorür, tert-Bütil metakrilat, stiren ve n-Bütil Metakrilat Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerleşmesi tekniği ile hazırlanmıştır. Çalışmada üretilen polimerlerin yapı ve termal özellikleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (¹H-NMR) ile karakterize edildi. Kopolimerin camsı geçiş sıcaklıkları Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) ile ölçüldü. Polimerlerin Mw/Mn ve ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Kırık yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapıldı.

1.1 POLİMERLER

Polimerler genellikle çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” denilen basit birimlerden oluşur. “Poli” latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki “mer” sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır.

Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşturduğu büyük moleküllerdir. Polimerlerin ayrı bileşik olarak ele alınıp incelenmesi ve uygulama sahasında giderek önem kazanması molekül büyüklüğünden kaynaklanmaktadır.

Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomerin polimer içindeki haline mer adı verilir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2 olabilir. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (küçük molekül ağırlıklı) polimerlere “oligomer” denir. Bu sayının çok yüksek olduğu üst sınır bölgesinde yer alan polimerler için genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır (Saçak 2006, Akovalı 1993).

Polimeri oluşturan monomerler aynı kimyasal yapıya sahip olabileceği gibi, kimyasal formülü farklı monomerleri de birbirine bağlayarak polimer zincirini yaratmak mümkündür. Tek tip monomerlerden oluşan polimerlere “homopolimer” adı verilirken, farklı monomerlerin oluşturduğu polimer zincirine “kopolimer” denir. Tekrar eden birim molekülü genellikle monomerin aynısı yada çok benzeridir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir.

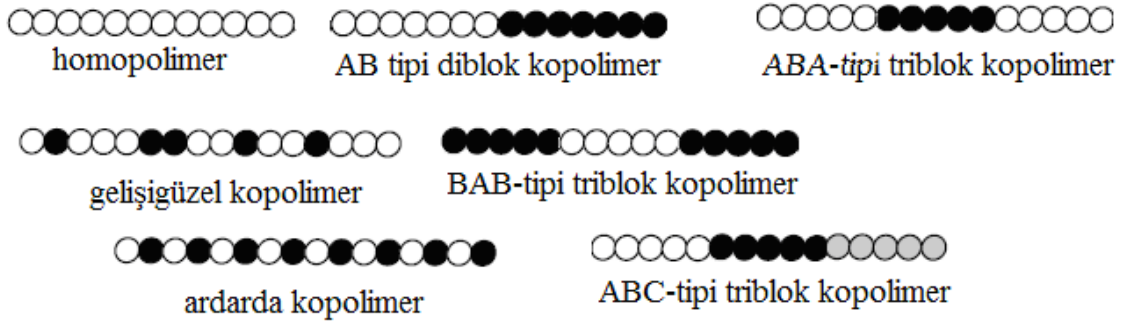
19. yy' ın ortalarında Polimer kimyası ile ilgili ilk çalışmalar karşımıza çıkar. Goodyear,1839 yılında kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. Schönbein, 1846 yılında nitroselülozu; Schutzenberger, 1865 yılında selüloz asetatı bulmuştur. 1907 yılında ise Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik yapıda olan bakaliti elde etmiştir. Alman kimyacı Staudinger 1926 yılında selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduklarını ileri sürmüştür ve 1929'da polistireni elde etmiştir (Kurbanova 1996).

Polimerler; lineer, dallanmış, blok ve yıldız polimerler gibi birçok farklı şekilde sentezlenebilmektedir. Ayrıca yapılarına birçok farklı fonksiyonel grup takılarak hedefleyici veya işaretleyici moleküllerin bağlanabilmesi olanaklı hale getirilmektedir. Farklı polimer bloklarının ana polimer zincirine bağlanmasıyla kimyasal yapılarını ya da morfolojilerini değiştirerek yeni özellikler kazandırılabilir (Atar 2006, Hazer 1990, Ruzette and Leibler 2005, Yıldız et al. 2012). Bu nedenlerden dolayı sentetik polimerler biyomedikal alanda doku mühendisliği, ilaç salım sistemleri, sentetik aşı üretimi, gen terapi çalışmaları, kontakt lens

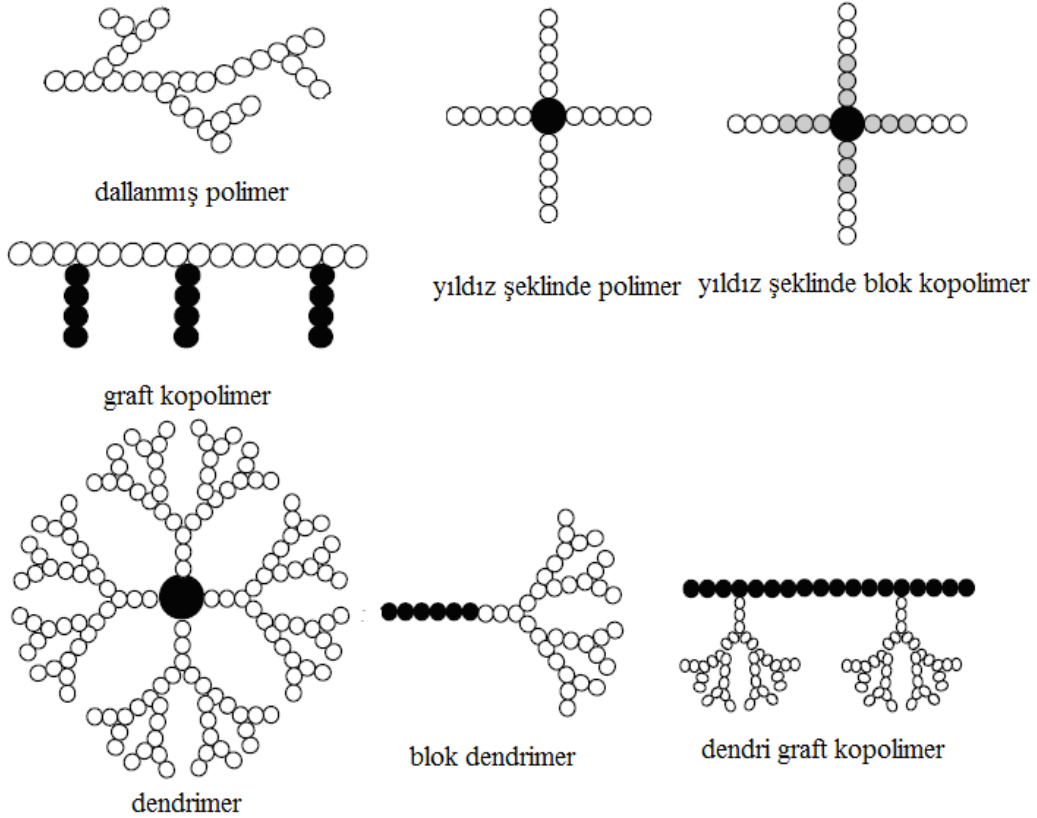
üretimi, dişçilik, protez üretimi gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadırlar (Mahapatro and Kulshrestha 2008) ve en geniş biyomalzeme sınıfını oluşturmaktadırlar (Hamidi 2008).

Polimerler; zincir yapılarına göre doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar.

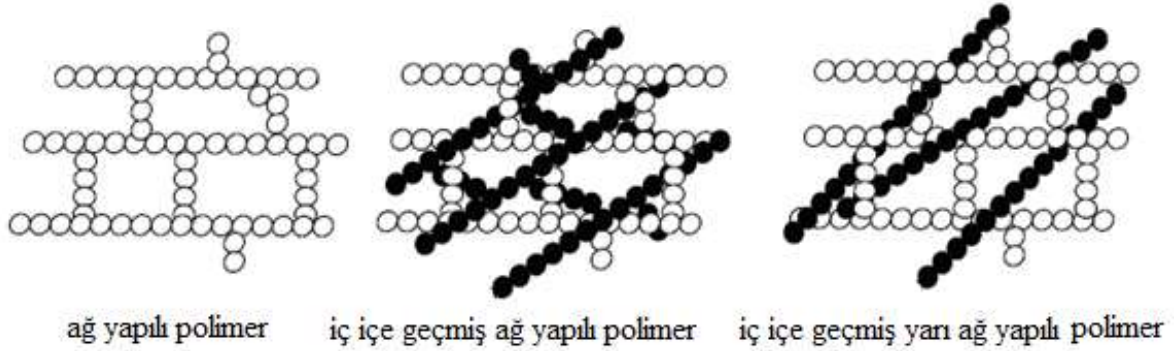
a. Doğrusal Polimerler



b. Dallanmış Polimerler



c. Çapraz Bağlı Polimerler



Şekil 1.1 Polimer zincir yapıları: (a) doğrusal polimerler, (b) dallanmış polimerler, (c) çapraz bağlı polimerler (Qiu and Bae 2006).

Doğrusal polimerler, aynı monomer yapısının sürekli tekrarı sonucu oluşan yapılardır. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler, uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler ise ana polimer zincirinin üzerindeki çeşitli merkez noktalarından bazı monomer gruplarının uzaması sonucu oluşur.

Polimerler, monomer çeşitlerine göre homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılır. Bir polimer, tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna homopolimer denir. Eğer polimer molekülü, iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna kopolimer denir. Kopolimerler, zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılır. Kopolimerler; gelişigüzel, ardışık, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılır. Farklı monomerler, düzensiz birleşerek gelişigüzel polimerleri oluştururlar. Polimer zincirinde, eş değer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişse bu tür polimerlere ardışık polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin (monomer blokların) uç uca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft (aşı) kopolimerler, mevcut polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. Graft kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar. Graft kopolimerler, bir polimer yanında başka bir tür monomerin polimerizasyonu ile elde edilir.

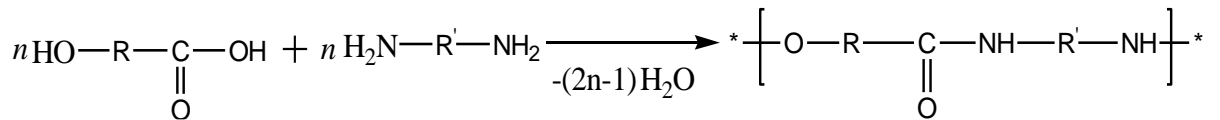
1.2 POLİMERLERİN SENTEZİ

Polimerlerin büyük bölümü, kondenzasyon (basamaklı) veya katılma polimerizasyonu ile elde edilir. Kondenzasyon polimerleri; hidroksil, karboksilik asit ve türevleri, amin vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilir. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlardan ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında, monomerler birbirine hızlıca katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılma polimerizasyonu şeklinde sınıflandırılırlar (McGrath 1981).

1.2.1 Basamaklı Polimerizasyon (Kondenzasyon Polimerizasyonu)

Kondenzasyon polimerizasyonu; su, amonyak, metanol, hidroklorik asit gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla iki farklı monomerin birbirine bağlanması işlemidir. Kondenzasyon polimerizasyonundan elde edilen son ürünün çeşidi, monomerin reaksiyona girebileceği fonksiyonlu son grupların sayısına bağlıdır. Kondenzasyon polimerizasyonunun da kullanılan monomerler çift bağ yerine -OH, -NH₂, -COOH gibi fonksiyonel gruplara sahiptirler ve her bir monomerin en az iki reaktif bölgesi vardır.

Bir reaktif gruplu monomerler, büyüyen zinciri sonlandırır ve bununla birlikte düşük molekül ağırlıklı son ürünler verirler. Doğrusal polimerler, iki reaktif uçlara sahip monomerler kullanılarak oluşturulur ve ikiden fazla uç gruplu monomerler, çapraz bağlı üç boyutlu polimerleri verir. Dehidrasyon sentezi, genellikle -OH gruplu monomerleri ve her iki ucunda serbestçe iyonlaşabilen -H içeren monomerlerin birbirine bağlanmasını içermektedir (nylon veya proteinlerdeki -NH₂'den gelen hidrojen gibi). Nylon, diğer temel kondenzasyon polimeridir ve karboksil türevli diaminlerle reaksiyona sokularak hazırlanabilir.



Şekil 1.2 Kondenzasyon polimerizasyon örneği.

En bilinen kondenzasyon polimerleri proteinler ve nylon, ipek veya poliester gibi kumaşlardır. Bu iki altı karbonlu monomerlerden meydana gelen polimer nylon 6,6 olarak bilinmektedir (Şekil 1.3).

Katılma polimerizasyonunda kullanılan monomerler aynı olmak zorunda değildir. İki veya daha çok farklı monomer, aynı zincirde polimerleştirildiğinde ürün bir kopolimerdir.

Göreceli olarak komonomer içeriğindeki küçük değişiklikler, komonomerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinde anlamlı değişiklikler oluşturabilir. Polimerizasyon katalizörü ve reaksiyon koşulları, gelişigüzel veya blok kopolimerizasyonun oluşup oluşmayacağını kontrol eder. Blokların göreceli uzunlukları kopolimerlerin fiziksel özelliklerini kontrol etmede önemli rol oynar (Peacock and Calhoun 2006).

Katılma polimerizasyonu aktif merkezin özelliğine göre; serbest radikalik, iyonik polimerizasyonu olmak üzere ikiye ayrılır (Allcock 1981, Kumar 1998).

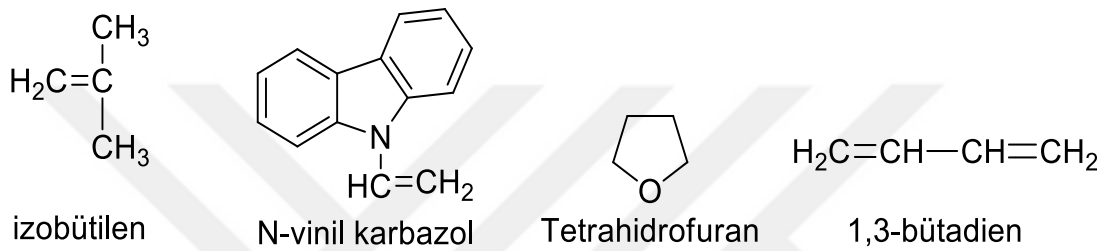
1.2.2.1 İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Anyon üretici katalizörler monomer üzerinde karbanyon iyonu üreterek anyonik polimerizasyona, katyon üretici katalizörlerde karbonyum iyonu üreterek katyonik polimerizasyona neden olurlar. Bir monomerin hangi iyonik polimerizasyon yöntemiyle polimerleşeceği monomer üzerindeki yan gruba (-R) bağlıdır. Yan grup, nitril (-CN), nitro (NO₂), halojen ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron çekici özellikte ise, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır. Monomerde; alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil türü elektron verici yan grup bulunduğunda, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğu artar ve katyonik başlatıcıların etkisi kolaylaşır. Serbest radikalik polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici değilken, iyonik polimerizasyon seçicidir (Saçak 2010).

İyonik polimerizasyonda tepkime ortamında bulunabilecek en ufak bir safsızlık bile reaksiyonu durdurmak için yeterli olduğundan radikalik polimerizasyona göre daha zor koşullarda gerçekleşir. Polar çözücüler iyonik katalizörlerin çoğuyla tepkime verip katalizörü parçaladığı için iyonik polimerizasyonda kullanılamazlar. Ketonlar, katalizörlerle kararlı kompleksler vererek polimerizasyonun başlamasını engellerler. İyonik polimerizasyonda, radikalik polimerizasyondaki gibi büyüyen zincirlerin aynı yüklü son grupları arasında olan bimoleküler reaksiyonlar görülmez. Sonlanma genelde büyüyen zincirin monomoleküler bir reaksiyonu veya monomere ya da çözücüye transferi ile olur. İyonik polimerizasyon katyonik ve anyonik diye ayrılır,

i) Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, karbonyum (R_3C^+), karboksonyum ($RO^+=CR_2$), oksonyum (R_3O^+), sülfonyum (R_3S^+) ve immonyum ($R_2N^+=CR_2$) gibi iyonlar, bir vinil monomerine veya halkalı bir yapıya katılır. Karbonyum iyonları çok reaktif olduğundan bazı yan reaksiyonlar verebilir. Bu nedenle seçilen anyonun büyüyen zincirden proton koparmayacak ve karbonyum iyonu ile birleşmeyecek kadar düşük nükleofilik etkiye sahip olması gerekmektedir. Katyonik polimerizasyonla polimerleşen monomerler; fenil ($-C_6H_5$), vinil ($-CH=CH_2$), hidroksil ($-OH$) gibi elektron verici yan gruplara sahiptirler (Macit 2005).



Şekil 1.5 Katyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler (Macit 2005).

ii) Anyonik Polimerizasyonu

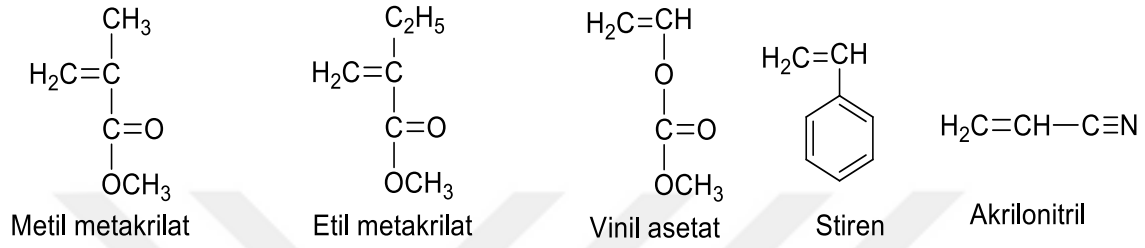
Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezlerin üzerinden ve başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımlarını izleyerek ilerler.

Anyonik polimerizasyonun başlaması iki ayrı mekanizma üzerinden ilerleyebilir. Bunlar;

- Başlatıcının eksi yüklü parçasının karbanyon verecek şekilde monomere katılması
- Başlatıcıdan monomere doğrudan elektron aktarımı şeklindedir.

Büyüme adımında monomer molekülleri ard arda zincir ucundaki iyon çifti arasına yerleşir ve büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer. Anyonik polimerizasyon sistemlerinde normalde sonlanma tepkimeleri gözlenmezken, sonlanmaya CO_2 , su, alkol gibi ortama dışarıdan katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar neden olur. Tamamen izole edilmiş ve safsızlıklardan arındırılmış ortamlarda gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon sistemlerinde polimer zincirlerindeki anyonik merkezler aktifliklerini uzun süre koruyabilirler. Sonlanmamış iyonik polimerizasyon ortamı için, canlı polimer ya da canlı polimer sistemi terimleri kullanılır. Polimerizasyon tetrahidrofuran (THF), dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa

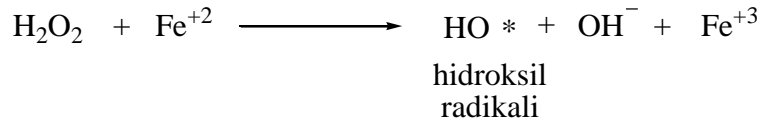
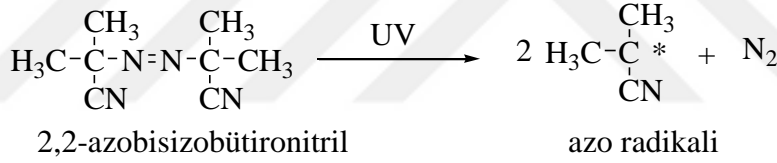
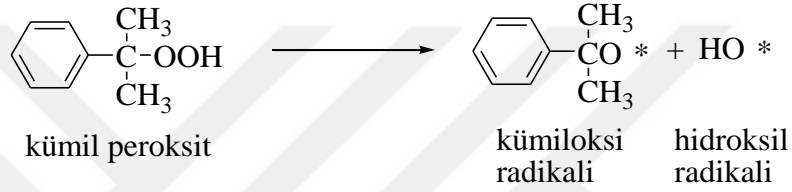
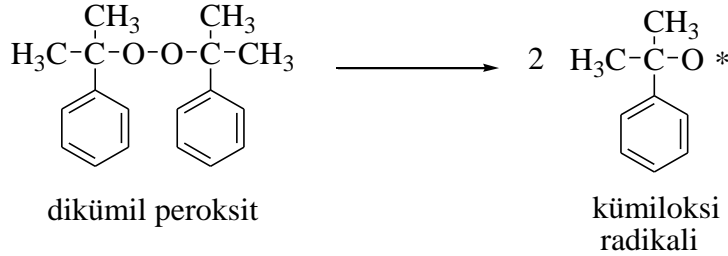
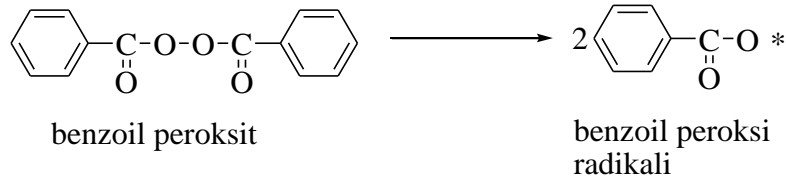
canlı polimerler elde edilir. Başlama tepkimelerinin hızlı olması nedeniyle canlı polimer sistemlerinden elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı dardır. Ayrıca polimerizasyon düşük sıcaklıklarda yürütüldüğü için zincir transferinin fazla olmaması da zincir uzunlukları birbirine çok yakın polimer oluşumuna yardım eder. Anyonik polimerizasyonda monomerin tümü harcanabildiğinden oluşacak polimerin molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür. Canlı polimerler ikinci bir monomeri polimerleştirebileceği için blok kopolimer sentezinde önemli rol oynar (Saçak 2010).



Şekil 1.6 Anyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler (Saçak 2010).

1.2.2.2 Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunun başlatılmasında serbest radikallerden yararlanılmaktadır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler; organik peroksit veya hidroperoksitler (benzoil peroksit, kümil hidroperoksit vb.), azo bileşikleri (2, 2'-azobisisobütironitril), redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler kullanılarak veya bazı fiziksel; ısı, ışık ve UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntem etkenlerden yararlanılarak üretilir. Şekil 1.7'de katılma polimerizasyonunda kullanılan serbest radikal kaynaklarına ait bazı örnekler verilmiştir (Saçak 1998).



Şekil 1.7 Katılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılan bazı kimyasallar (Saçak 1998).

Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu sonucunda genellikle molekül ağırlığı yüksek bulunmaktadır. Bu ise elde edilen ürünlerin mekanik özelliğini zayıflatmaktadır. 1990'lı yıllarda keşfedilen Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonunun keşfi ile dar molekül ağırlıklı polimerlerin sentezi mümkün oldu (Braunecker and Matyjaszewsk 2007, Goto and Fukuda 2004, Matyjaszewski K and Tsarevsky N V 2014, Tang et al. 2008, Pan et al. 2016, Zhang et al.1998). Kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyonu üç ana sınıfta toplanabilir.

1) Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)

2) Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme (NMP)

3) Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT)

Bundan sonraki bölümde Kontrollü/”yaşayan” serbest radikal polimerizasyonu daha detaylı bir şekilde incelenecektir.





BÖLÜM 2

POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

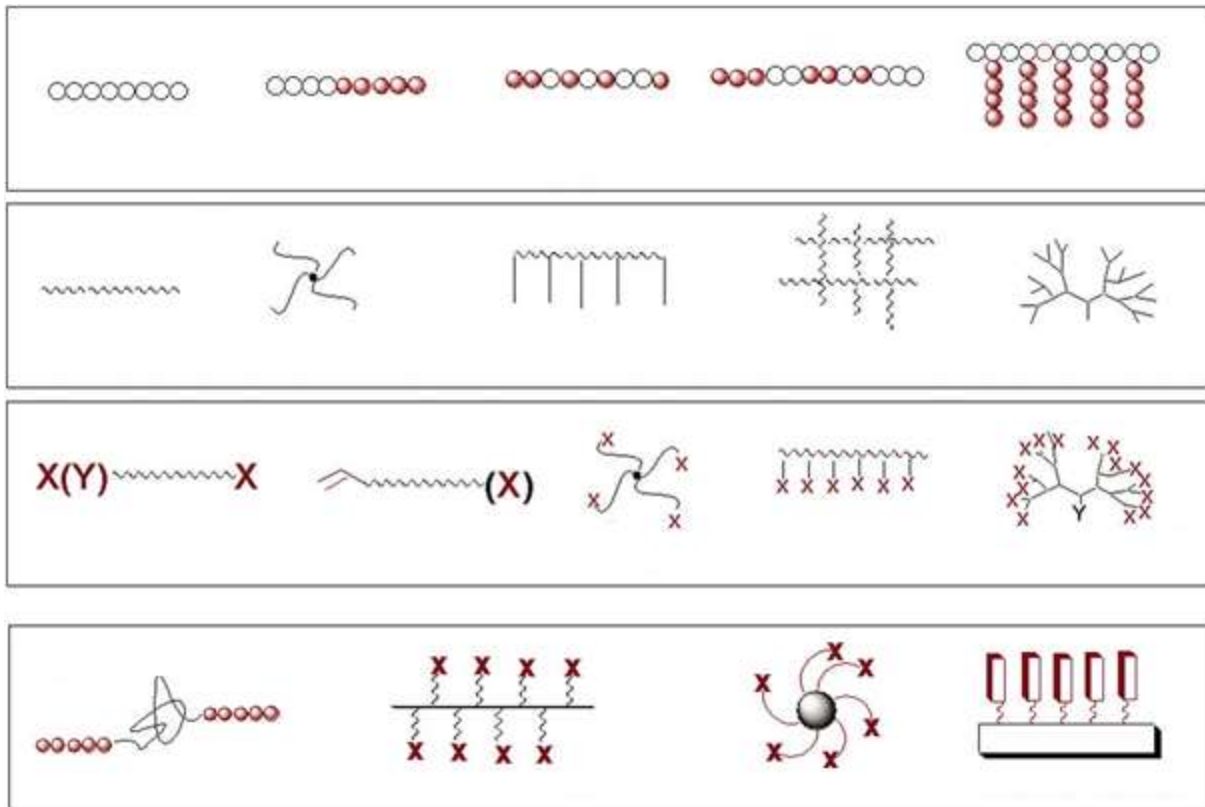
2.1 KONTROLLÜ/ ‘YAŞAYAN’ SERBEST RADİKAL POLİMERİZASYONU

Kontrollü/”yaşayan” serbest radikal polimerizasyon terimi, transfer ve sonlanma reaksiyonları olmayan gerçek yaşayan sistemden ayırmak için Matyjaszewski tarafından kullanılmıştır (Matyjaszewski et al. 1995). Kontrollü/”yaşayan” serbest radikal polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonu gibi birçok vinil monomerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Serbest radikal polimerizasyona göre avantajı ise molekül ağırlığı dağılımının kontrol edilebilmesi ve monodisperse yakın özellikte polimerler elde edilebilmesidir. Ayrıca, sentezlenen polimerik bloklar izole edilip daha sonra bunlardan karmaşık yapıda blok kopolimerler üretilebilmektedir (Matyjaszewski and Spanswick 2005, Braunecker and Matyjaszewski 2007).

Kontrollü/”yaşayan” serbest radikal polimerizasyonu birçok farklı yapıda ve karmaşık yapılarda blok kopolimer üretimine izin veren bir yöntemdir. Son yıllarda “kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesi” tekniği, blok/ graft tipi polimerlerin sentezinde diğer klasik serbest radikal polimerleşme yöntemlerine göre önemli gelişmeler göstermiştir (Boyes 2006).Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da bilinen kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığını elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur. Bir nevi katılma polimerizasyon mekanizmasına sahip yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında sonlanma ve başlama basamakları kontrollü bir şekilde yapılır. Bu sayede elde edilecek polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir. Bununla birlikte zincir sonuna eklenecek olan farklı fonksiyonellikteki gruplar ile polimerin fiziksel özelliklerinin istenilen şartlara uyumluluğu sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon mekanizması, transfer ve sonlanma gibi istenmeyen yan reaksiyonların olmadığı, tüm polimer zincirlerinin eş zamanlı olarak polimerleşmeye başladığı bir polimerizasyon reaksiyonudur. Polimer zincirinin büyüme hızı hemen hemen sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok

yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır (Braunecker and Matyjaszewski 2007).

Kontrollü/’yaşayan’ serbest radikal polimerizasyonunun en önemli avantajı, mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımının kontrol edilmesi ile yüzey üzerindeki polimer film kalınlığının kontrol edilmesidir. Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerleşmesinin bir başka avantajı da blok/graft kopolimerlerin (blok kopolimerler, yıldız polimerler vb.) sentezlenmesine olanak sağlamasıdır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Kontrollü /’yaşayan’ serbest radikal polimerleşmesi ile elde edilen polimerlerin moleküler yapı örnekleri (Matyjaszewski and Spanswick 2005)

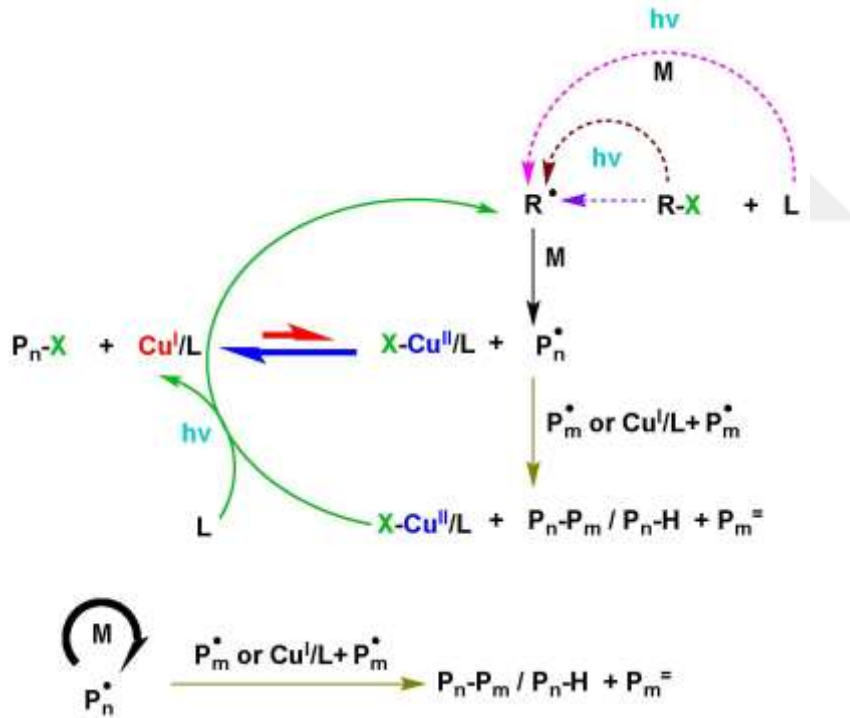
Kontrollü / ’yaşayan’ serbest radikal polimerizasyonu üçe ayrılır;

- 1) Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi (ATRP)
- 2) Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi (RAFT)
- 3) Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme (NMP)

Her üç teknik de polimerin mol kütesinin, mol kütesi dağılımının ve polimer yapısının kesin olarak kontrol edilmesine olanak sağlar. Ayrıca, üç yöntem ile nano parçacıklar veya düzlemsel yüzeyler üzerinde yüksek yoğunluklu polimer fırçalar sentezlenebilmektedir (Ejaz 1998, Tsujii 2006).

2.1.1 Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi

Atom Transfer Radikal Polimerleşmesinde (ATRP) başlatıcı olarak alkil halojenürler, katalizör olarak ise bir veya daha fazla ligandla kompleks halinde bulunan geçiş metalleri kullanılır. Polimerleşme, geçiş metali/ligand kompleksi tarafından katalizlenen tersinir redoks reaksiyonu ile radikalik hale gelen alkil halojenür başlatıcısına monomerik birimlerin art arda katılmasıyla gerçekleşir (Matyjaszewski and Xia 2001, Coessens 2001, Kamigaito et al. 2001, Özturk ve ark. 2010, Allı S. ve ark. 2012). Aşağıda klasik ATRP mekanizması şematik olarak gösterilmektedir.

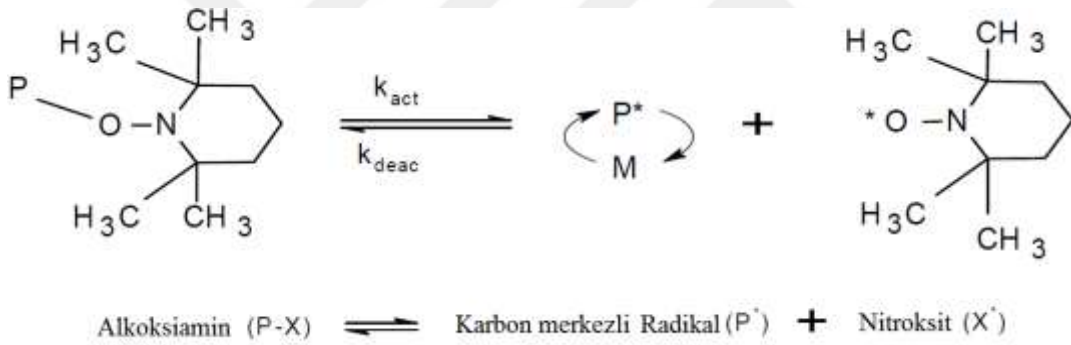


Şekil 2.2 Atom Transfer Radikal Polimerleşmesi Reaksiyon Mekanizması (Mirous 2006).

ATRP yöntemi silisyum veya altın yüzeyler üzerinde polimer sentezlenmesi için oldukça fazla kullanılan bir metottür. Ohno ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada silisyum yüzey üzerinde ATRP yöntemi ile polistiren-poli(metilmetakrilat) blok kopolimer sentezlenmiştir (Ohno et al. 2003).

2.1.2 Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme Tekniği

Radikalleri içeren kontrollü polimerizasyon reaksiyonlarına ilk adım, 1993'te Moad ve Rizzardo'nun (Moad 1982) nitroksitleri radikal süpürücü ajan olarak kullandıkları çalışmalarından ilham alan Georges ve arkadaşları tarafından nitroksit başlatıcılı polimerizasyon ile atılmıştır (Georges 1993). Georges serbest radikal başlatıcı olan benzoil peroksit ile başlatılan stirenin polimerizasyonunu kontrol etmek için 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) isimli nitroksiti kullanmıştır. Nitroksit reaksiyon boyunca büyüyen polimer zincirinin ucunu, tüm zincirlerin eşit büyüme göstermesini sağlayan tersinir sonlanma reaksiyonları ile etkili bir biçimde tutarken sonlanma reaksiyonlarının büyük çoğunluğunu da bastırmıştır. Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme (NMP) tekniği yüzey üzerinde polimer sentezinde kullanılabilen önemli bir polimerleşme tekniğidir. Bu teknikte polimerleşme tepkimesini kontrol altında tutabilmek için yüzeye kolaylıkla bağlanabilen değişik yapıda başlatıcılar kullanılır (Ghannam et al. 2006, Allı ve ark. 2016)



Şekil 2.3 Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme Mekanizması (Li et al. 1995, Ravve 2000)

Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme yöntemi, polimerleşme sırasında kullanılan başlatıcının türüne göre Unimoleküler Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme ve Bimoleküler Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme olmak üzere iki ayrı sistem olarak incelenmektedir. Unimoleküler Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme sisteminde alkoksi amin grubu içeren triklorosillil veya trietoksisillil molekülleri yüzeye tutuklanarak başlatıcı olarak kullanılırlar. Hawker tarafından yapılan bir çalışmada yüksek fırça yoğunluğuna sahip polimer yüzeyler unimoleküler Nitroksi vasıtalı polimerleşme yöntemiyle sentezlenmiştir (Hawker et al. 2001, Nicolas et al. 2013).

2.1.3 Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerleşmesi

Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerleşmesi ilk kez 1998 yılında Avustralya Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Kurumu (CSIRO)'ndaki bir grup araştırmacı

tarafından gerçekleştirilmiştir. RAFT ile elde edilen polimerlerin mol kütlesi dağılımının oldukça dar olması, oldukça fazla monomer için kullanılabilmesi, çok zengin geometriye sahip polimer sentezi ve ılıman polimerleşme koşulları RAFT'ı diğer polimerleşme yöntemlerinden daha avantajlı kılmaktadır (Chiefari 1998, Moad 2006).

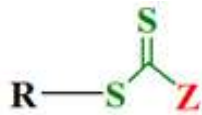
Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) prosesi ile polimer sentezi konusunda yayınlardaki büyük artış, polimer bilimi ve polimer uygulamalarında ki önemini göstermektedir. Molekül yapısının kontrolünün sağlandığı bu teknik, büyük polimerlerin dizaynı için güçlü bir yöntemdir. Düşük polidispersite ve önceden tahmin edilebilir molekül ağırlığına sahip zincirlerin özelliği büyüklüğünün, kompozisyonunun ve homojenliğinin değerlendirilebilme avantajının olmasıdır (Barner-Kowollik 2008, Öztürk ve Hazer 2010, Öztürk ve ark. 2010, Öztürk ve ark. 2011, Şanal ve ark. 2015).

Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerizasyonunu ditioester, ditiokarbamat, tritiokarbonat ve ksantat grubuna sahip RAFT ajanı başlatıcıları ile yapılmaktadır (An et al. 2007, Liu 2004, Li et al. 2012, Pullan et al. 2013, Rzayev et al. 2012, Lai et al. 2002)

Diğer radikal polimerleşme mekanizmalarında olduğu gibi RAFT mekanizmasında da başlatıcı, monomer, sıcaklık ve çözücü seçimi önemlidir. RAFT farklı fonksiyonel gruplara sahip monomerlere ve çözücülere karşı toleranslıdır ve geniş bir sıcaklık aralığında tepkimeyi yürütmek mümkündür. RAFT 'ı en uygun koşullarda gerçekleştirmek için başlatıcı ve çözücü seçimi, polimerleşme ortamının sıcaklık ve basıncının kontrolü çok önemlidir. RAFT düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebildiği halde yüksek sıcaklıklarda daha dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerin daha kısa sürede elde edilebildiği gözlenmiştir. Polimerleşme ortamının basıncı radikal-radikal sonlanması oranını etkilediğinden önemlidir. Yüksek basınçlarda çok yüksek mol kütlesi dağılımına sahip polimerler hızla elde edilir. Peroksit gibi geleneksel başlatıcılar RAFT mekanizmasında da kullanılabilir. En sık kullanılan başlatıcılara örnek olarak 2,2'-azobisisobütironitril (AIBN) ve 4,4'-azobis(4-siyanopentanoik asit) (ACPA) sayılabilir. Ayrıca polimerleşme UV, gama ve plazma kullanılarak da başlatılabilir. Polimerleşme sırasında kullanılan RAFT ajanlarının derişimi düşük olduğu için, RAFT' da kullanılan başlatıcı derişimi de normal radikal polimerleşmesine göre daha düşüktür (Lu 2006). RAFT' da kullanılan çözücüler RAFT ajanını çözebilmelidir. Genelde organik çözücüler kullanılmasına rağmen protonik çözücüler, iyonik sıvılar ve süper kritik karbondioksit de kullanılabilir (Lowe and McCormick 2002).

Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerleşmesinde kontrolün sağlanması RAFT ajanının doğru şekilde seçilmesine bağlıdır. Tersinir zincir transferi basamağında RAFT ajanının hızlı şekilde aktif radikallerle reaksiyona girmesi istenir. Çünkü bu şekilde ayrılan R grubunun hızlı şekilde polimerleşmesinin yeniden başlatması ile polimerleşme hızının düşmesinin önüne geçilmiş olunur. Ayrıca RAFT polimerleşmesinin en önemli basamağı olan zincir dengesi basamağında polimerik RAFT ajanının aktif radikal zincirleri ile hızlı tepkime vermesi zincirlerin eşit şekilde büyümesini sağlar. Bu nedenlerden dolayı RAFT ajanının yapısındaki R ve Z gruplarının etkisi incelenerek RAFT ajanı seçimi yapılmalıdır (Anzabi 2013). Çizelge 2.1' de genel yapısı verilen, RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. Z ve R olarak gösterilen bu iki fonksiyonel grup farklı işlevlere sahiptir. Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. R grubunun ise çok önemli bir işlevi vardır. İyi bir homolitik ayrılma grubu olması gereken R grubu sayesinde, S-R bağı arasına yeni monomerler eklenebilir ve yeni polimer zincirlerinin başlatılması sağlanır. Tersinir katılma-ayrılma zincir transferi mekanizması ancak bu iki grubun optimum aktifliği sayesinde ilerleyebilir (Chieffari 2003, Lai et al. 2002)

RAFT ajanları Z grubuna bağlı olarak yapıları (Çizelge 2.1)'de gösterilmekte olan dört alt gruba ayrılır: ditiyoesterler, ditiokarbamatlar, tritiokarbonatlar ve ksantatlar. Ditiyoester yapısındaki RAFT ajanlarının C=S ikili bağı çok aktiftir ancak hidrolize eğilimli olması ve yüksek derişimde kullanımının polimerleşme hızını azaltması kullanımı ile ilgili sınırlamalar getirmiştir. Tritiyokarbonatlar yaygın şekilde sentezlenen ve hidroliz eğiliminin ditiyoesterlerden daha az olduğu ajan çeşididir. Ditiyokarbonatların (ksantat) kullanıldığı polimerleşme Ksantatın Değişimiyle Makromoleküler Tasarım (MADIX) olarak adlandırılmaktadır.



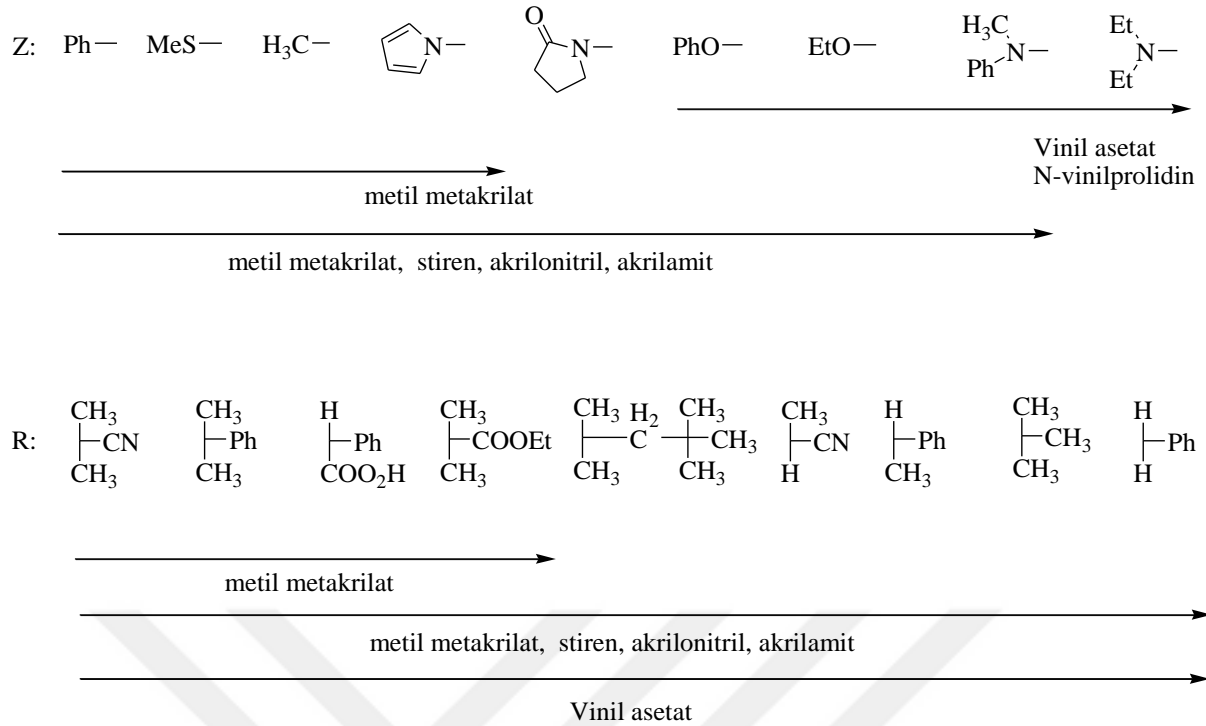
Şekil 2.4 RAFT ajanının genel yapısı (Moad et al. 2008).

Çizelge 2.1 RAFT Ajanlarının sınıflandırılması (Moad 2005)

RAFT Ajanı Çeşidi	Z Gubu	Örnek
Ditioester	Aril veya Alkil	
Tritiyokarbonat	Süstitüe Kükürt	
Ditiyokarbonat	Süstitüe Oksijen	
Ditiyokarbamat	Süstitüe Azot	

Doğru RAFT ajanının seçimi veya sentezi RAFT polimerleşmesinde çok önemlidir. Çünkü RAFT polimerleşmesinin istenilen şekilde gerçekleşmesi R ve Z gruplarının aktifliğine bağlıdır (Moad 2005).

R ve Z gruplarının etkisi Şekil 2.5' de verilmektedir. Z grubu: Soldan sağa doğru katılma hızı düşer, ayrılma hızı artar. R grubu: Soldan sağa doğru katılma hızı düşer.

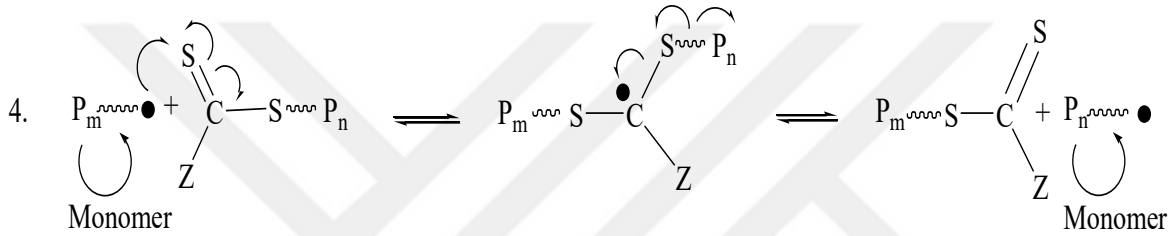
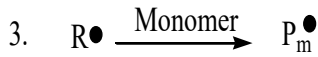
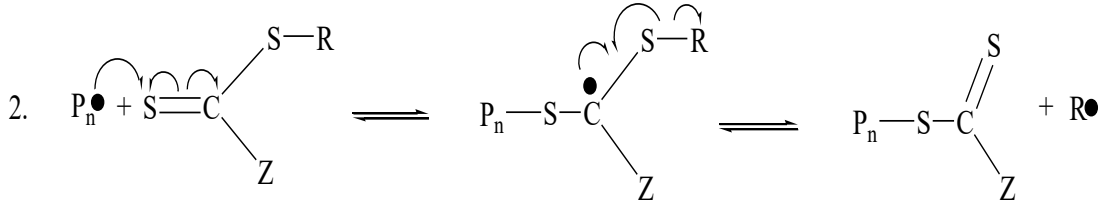
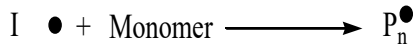
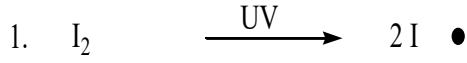


Şekil 2.5 RAFT ajanının seçiminde R ve Z gruplarının etkisi.

Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerizasyonu, Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon metodlarından en etkili olanlarından biridir. Bu metodun Atom Transfer Radikal Polimerleşmesinde (ATRP) ve Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme (NMP)'ye göre en önemli avantajı, monomer ve çözücü içinde çok çeşitli fonksiyonelliğe (-OH, --COOH, -CONR₂, -NR₂, -SO₃Na, v.b.) tolerans sağlamasıdır. Bu durum farklı reaksiyon koşulları altında polimerizasyon gerçekleştirebilmeyi ve kontrollü bir şekilde çok çeşitli monomerlerin polimerizasyon ve kopolimerizasyonuna olanak sağlamaktadır (Mishra and Yagci 2008).

Atom Transfer Radikal Polimerleşmesinde (ATRP) ve Nitroksi Başlatıcılı Polimerleşme (NMP) mekanizmalarında polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, RAFT mekanizmasında ise tersinir zincir transferi tepkimesi zincirin büyümesini kontrol eden faktördür.

RAFT 5 basamakta gerçekleşir:



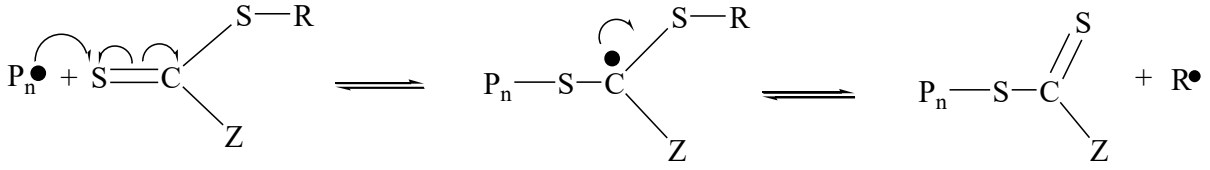
Şekil 2.6 Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerleşme Mekanizması.

1) Başlama



Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT)'ın başlama adımı diğer radikal polimerleşme tepkimelerine benzer şekilde başlatıcıların dış uyarıcılarla harekete geçirilmesi ile başlatılır. Başlama adımında, başlatıcı ile monomer tepkimeye girerek aktif polimer zincirinin ($P_n \bullet$) oluşumunu sağlar.

2) Katılma-ayrılma yolu ile tersinir zincir transferi (pre-equilibrium)



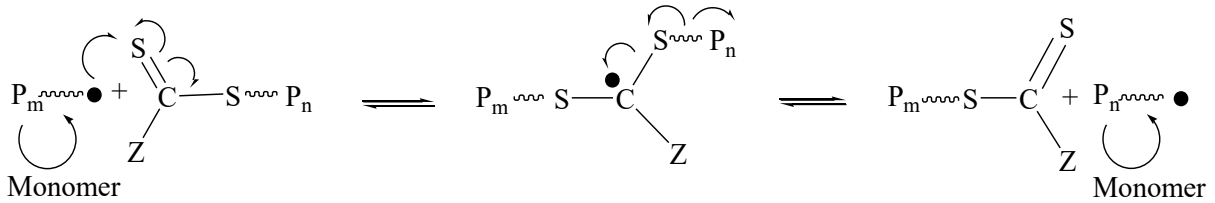
Başlama basamağında oluşan aktif polimer zinciri, RAFT ajanı ile zincir transferi tepkimesine girer ve ara-radikal (intermediate radical) oluşur. Bu radikalik ara ürün, β- ayrılması yaparak homolitik ayrılma grubu R'nin kopmasına ve polimerik RAFT ajanının oluşmasına sebep olur. Bu tepkime tersinir bir tepkimedir ve bu basamakta elde edilen bileşik yeni oluşan R ayrılma grubundan, yani aktif polimer zincirinden kopmaya yatkındır (Ganjeh-Anzabi 2013).

3) Yeniden başlama



İkinci basamak sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (R), ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek yeni bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar.

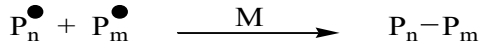
4) Zincir dengesi (main equilibrium)



Büyümekte olan aktif radikal gruplarının etkin olmayan ya da durağan tiyokarboniltiyo bileşikler tarafından yakalanması, Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT)' ın temel basamağı olan zincir dengesini oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerleşmesinde görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. P_m ve P_n olarak gösterilen polimer zincirleri, aktif ve durağan adımlar arasında dengede bulunmaktadır. Bu denge bütün zincirlerin eşit büyümesini sağlar ve dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerin sentezine olanak sağlar (Vasilieva 2005).

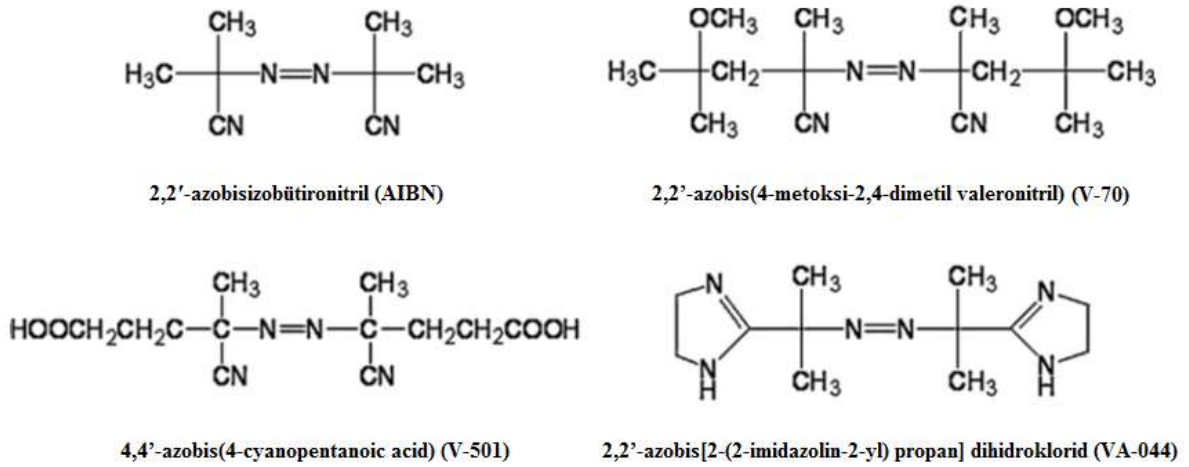
Bir polimer zinciri hareketsiz olarak Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) ajanına bağlı dururken, diğer polimer zinciri aktif olarak polimerleşme tepkimesi içindedir. İşte, sistemin sahip olduğu bu denge, yaşayan polimerlerin elde edilmesini sağlar.

5) Sonlanma

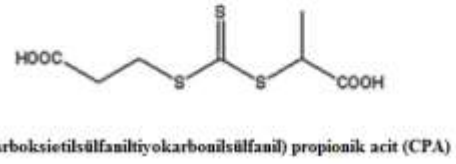
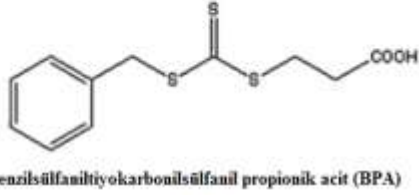
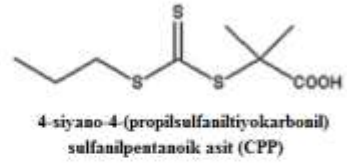
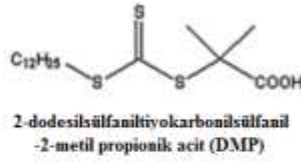
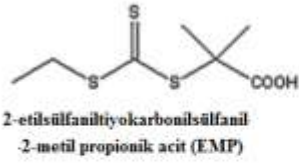
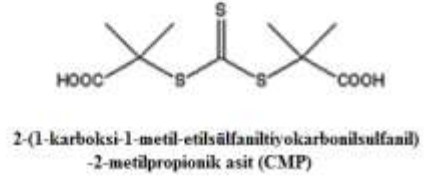
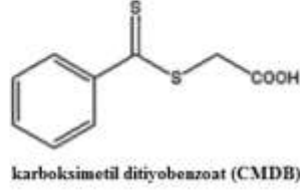
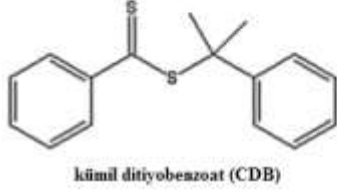
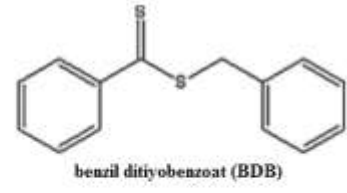
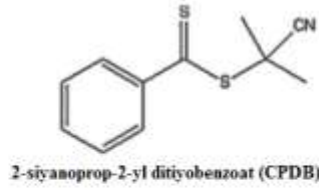
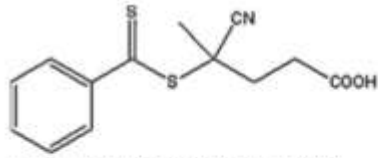


Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) polimerleşmesinin sonlanma adımı, radikal derişiminin azalması ile bastırılır. Dolayısıyla tepkime sonunda aktif olmayan zincirler elde etmek için, yani tepkimeyi sonlandırmak için, tepkime dışından kontrol her zaman gerekmemektedir. Hatta zincir sonunda bulunan tiyokarboniltiyo bileşikleri isteğe göre kimyasal modifikasyon yöntemleri ile değişik fonksiyonel gruplara dönüştürülebilirler.

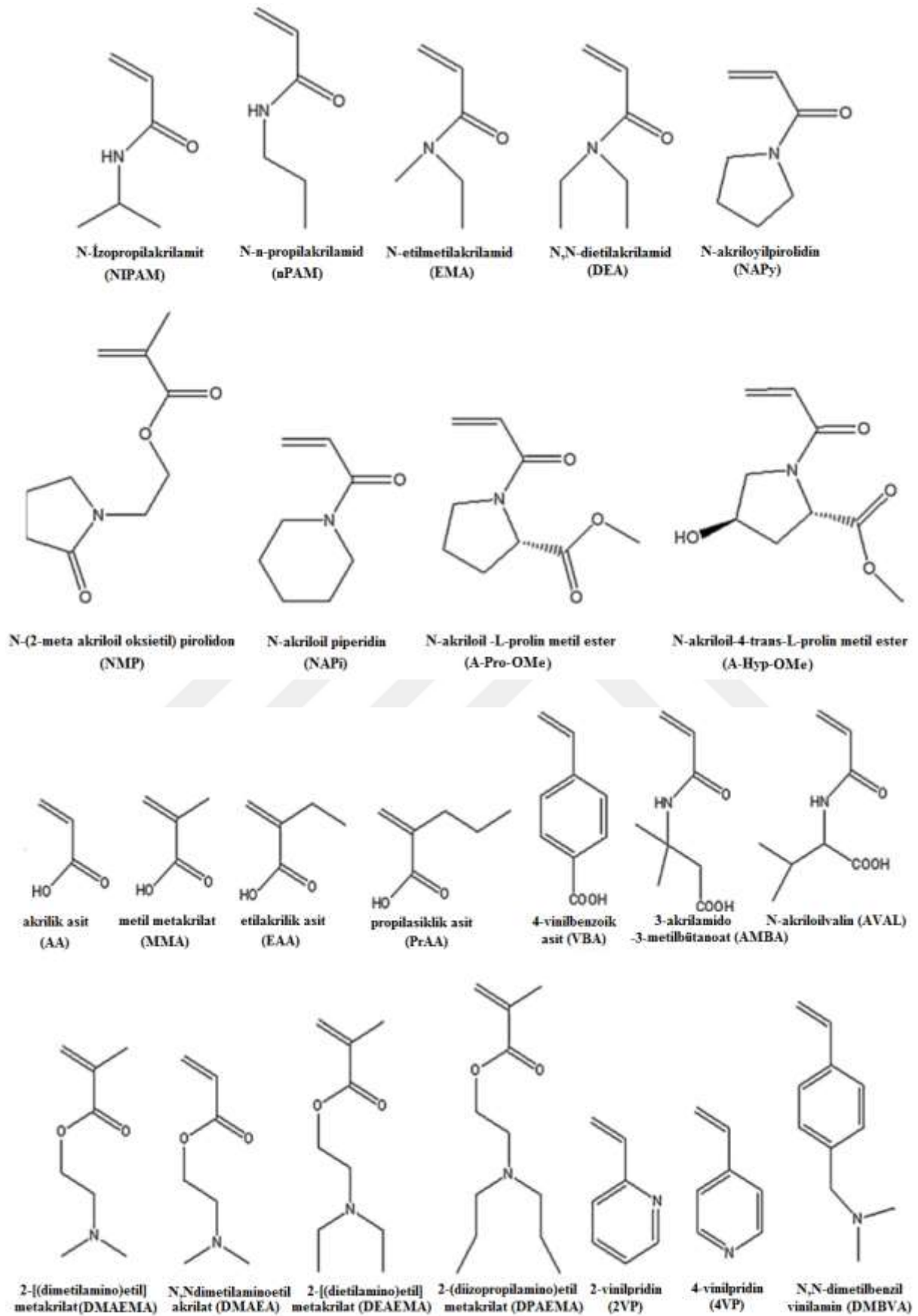
Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) mekanizmasının NMP ve ATRP' ye göre en büyük avantajı birçok farklı monomerin polimerleşmesinde kullanılabilmesidir. RAFT tekniğinde klasik serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları ve monomerleri kullanılır. Stiren ve türevleri, akrilat, akrilamit, metakrilat, metakrilamit, bütadien, vinil asetat ve N-vinilpirolidon gibi birçok vinil monomeri RAFT ile polimerleştirilebilmiştir (Barner-Kowollik 2008).



Şekil 2.7 RAFT polimerizasyonun da kullanılan yaygın başlatıcılar (Adam et al. 2010).



Şekil 2.8 RAFT polimerizasyonunda kullanılan zincir transfer ajanlarına örnekler (Adam et al. 2010).



Şekil 2.9 RAFT polimerizasyonunda kullanılan monomerlere örnekler (Adam et al. 2010).



BÖLÜM 3

KOPOLİMERLER

3.1 BLOK/ GRAFT KOPOLİMERLER

Polimer bloklarının düzgün bir zincir üzerinde birbirlerine bağlanarak oluşturdukları polimere bloko polimer, bir polimer ana zincirinin dallanmış bloklarla oluşturduğu kopolimerde graft kopolimer denir.

Blok/graft kopolimer bir yüzey veya ara yüzeye yoğun biçimde aşılınmış polimer zincirlerinin bir arada bulunmasına denir. Blok/graft kopolimerler ya homojen ya da heterojen olarak düzenlenebilir. Blok ve Graft kopolimerler, çoklu karbon nanotüpler ya da partiküller gibi üç boyutlu yapılar ve düz yüzeyler üzerine kurulabilir (Senaratne et al. 2005). Blok ve Graft kopolimerler içerdikleri değişik blokların türüne göre amfifilik, elastomer ve/veya biyobozunur özellikler kazanır. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu son yıllarda yoğun araştırma konuları arasında yer almaktadır (Hazer 2003).

Blok şeklindeki graft kopolimerler ana zincir boyunca asılı yan polimer grupları içerirler bu da çok sıkışık bir yapı ve daha yüksek yoğunluklu segment oluşmasına neden olur (Hirao et al. 2002, Velichkova et al. 1995). Polimer zincir yapısındaki bu asılı gruplardan ortaya çıkan sıkışık düzenlenme nedeniyle blok/graft şeklindeki polimerler doğrusal polimerlere nazaran daha küçük hidrodinamik boyuta sahiptirler ve dolayısıyla çözeltide daha düşük viskozite verirler ve iyi çözücüde ana zincir etrafında kümelenmiş solucan şeklinde kalıcı silindirik konformasyon gösterirler (Hirao et al. 2002).

Bu polimerler endüstriyel ve tıbbi uygulamalar yanında düşük modülüs gösteren üstün yumuşak malzemeler olarak da öne çıkarlar (Pakula et al. 2006). Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler. Blok/graft kopolimerler yapısal çeşitliliklerinden dolayı yeni özelliklerin araştırılmasında büyük potansiyele sahiptir (Shioda et al. 2001).

Blok kopolimer, rastgele kopolimer, çapraz bağlı polimer, serbest polimer, süper-dallanmış polimer, düşük molekül ağırlıklı polimer, yüksek dallanmış polimer, kimyasal bileşimi farklı polimer, farklı bağlanma yoğunluklu polimer, standart ikili karma polimer ve Y-şeklindeki ikili karma polimer fırçaları hazırlamak için yüzeyde başlatılan kontrollü radikal polimerleşme başarılı şekilde kullanılır (Barbey et al. 2009).

Blok/graft kopolimerler yapılarının incelenmesiyle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Yeni özellikleri ile kolloid kararlılığı ve yüzey modifikasyonları alanındaki geniş uygulamaları nedeniyle son zamanlarda bir hayli dikkat çekmektedir.

3.2 BLOK/ GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ

Blok kopolimerler genellikle reaktif uçlara sahip makromonomerler veya makrobaşlatıcılar kullanılarak yapılabilir. Makromonomerlerde polimer zincirinin uçlarında vinil grupları bulunur. Büyüyen bir başka polimer zinciri vinil gruplarına atak yaparak blok kopolimer oluşumu gerçekleştirilebilir. Makro başlatıcılarda polimer bloklarının ucunda polimerizasyon başlatıcısı uçlar bulunur. Örneğin halojen uçlu makromoleküller ATRP yoluyla bloko kopolimer oluşumuna yol açarken RAFT ajanı uçlu makromoleküllerde RAFT polimerizasyonu oluşumuna yol açabilir. (Hazer ve ark 2017, Hazer 1992, Öztürk ve Hazer 2010, Öztürk ve ark. 2010, Öztürk ve ark. 2011, Allı S ve ark. 2012, Öztürk ve ark. 2013, Öztürk ve ark. 2016a, Öztürk ve ark 2016b).

Blok/ Graft kopolimerlerin sentezi fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sentezlenir (Rowe and Boyes 2007).

Blok/graft kopolimer sentezinde uygulanan birinci metod fiziksel adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonda bir diblok kopolimer kullanılır. Bloklardan biri yüzeye güçlü bir şekilde tutunurken (adsorblanırken) diğeri asılı yan grupları oluşturmak için ileriye doğru yönelir (Mori and Müler 2003, Boyes et al. 2003).

Bu yöntem ile substrat yüzeyine hidrofilik-hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler gibi fiziksel etkileşimlerle tutunabilen işlevsel uç gruplu polimer fırçalar hazırlanabilir. Genellikle blok/graft polimerler, bir bölümünün güçlü bir şekilde ara yüzeye yapışması ve ikinci bölümün polimer tabakası oluşturmak için uzandığı iki bileşenli polimer zincirinden oluşan fiziksel adsorpsiyon yaklaşımı kullanılarak sentezlenir (Belder et al. 1997).

Bir fonksiyonel polimer zincir ya da bir diblok kopolimer zinciri olması halinde bu bağlanma noktası, tek bir nokta olabilir. Bağlanma noktalarının fiziksel doğasından dolayı, kararsız ısıya ve çözücüye neden olan blok/graft tabakaları ve zayıf bağlanma yoğunluğu kontrolüne sahiptir. Basit ve tekrarlanabilir bir yöntem olmasına karşın, zincirlerin düşük yoğunluklu olması ve yüzeyde sabit bulunmayışları gibi dezavantajlara sahiptir (Iyer et al. 2003).

Kimyasal adsorpsiyon yönteminde, makromonomerlerin homo ya da kopolimerizasyonu uygulanarak tarak tipi polimerler sentezlenmektedir. Polimetilmetakrilat (PMMA) ya da polietilen (PE) ile butilakrilat (BA), polimetilsikloksan (PDMS), poli(laktik asit) (PLA), poli(etilen glikol) metil eter metakrilat (PEOMA), poli(isobütilvinil eter) (PiVBE) ve polistiren (PS) ile poli(etilen oksit), makromonomerin homo veya kopolimerizasyonu yöntemi ile başarıyla uygulanmış olan makromonomerlerdir. Başka bir metot da, grafting yoluyla yüzeye bağlanmış monomerler yöntemidir Kimyasal adsorpsiyonla üç şekilde blok/graft kopolimer hazırlanabilir. Bunlar yüzeye aşılama, yüzeyden aşılama ve yüzey boyunca aşılama yaklaşımlarıdır (Neugebauer et al. 2003).

3.2.1 Yüzeye aşılama yaklaşımı (Grafting to)

Bu yöntemde, önceden sentezlenen ucu fonksiyonelleştirilmiş polimer zincirlerinin uygun koşullar altında uygun bir yüzeye kimyasal olarak bağlanmasını içerir. “Yüzeye aşılama” yöntemleri kendinden sınırlıdır. Çünkü aşılansız zincirler ilave zincirlerin yüzeye yaklaşmasını engeller (Sidorenko et al.2001)

3.2.2 Yüzeyden aşılama yaklaşımı (Grafting from)

Yüzeyden aşılama yaklaşımında, uygun bir yüzeye kovalent olarak bağlanmış başlatıcıdan oluşturulur (Mansky et al. 1997). Yüzeyde tek tabaka halinde dizilmiş başlatıcılar kullanılmak suretiyle zincirlerin yüzeyden dışarıya doğru büyümeleri sağlanmaktadır. Bu şekilde elde edilen polimerlerde ise oldukça yüksek zincir yoğunluklarına ulaşmak mümkündür.

3.2.3 Yüzey boyunca aşılama yaklaşımı (Grafting through)

Bu yöntemde, yüzeyde kolaylıkla polimerleşebilen monomerik birim içeren bir molekül (genelde ikili bağ içeren bir molekül) bağlanır. Ardından çözelti ortamındaki radikalik bir başlatıcı molekül yüzeydeki monomerik birime atak yaparak polimerleşmesini başlatır. Yüzeye bağlı monomerde ki diradikal oluşumu nedeniyle yüzey üzerinde Y şeklinde polimer

elde edilir. Bu prosesin aşılama yoğunluğu substrat üzerindeki reaktif kısımlara geniş polimer zincirlerinin difüzyonu tarafından sınırlandırılır (Roshan et al. 1999).

Son zamanlarda blok/graft kopolimerlerin sentezi, birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bu uygulama alanları; ilaç salınımı için ilaç taşıyıcılarda, elastomerik materyallerde yeni sınıflar oluşturmada, doku ve sistem mühendisliğinde, yüzeylerin, modifikasyonlarında (friksiyon, adezyon, lubrikasyon gibi) ve yüzey kayganlaştırıcılarda, biyomimetik malzemelerde, mikrolitografide, çevreye duyarlı ve akıllı (smart) materyallerde, karbon nanotüplerde, organik ve biyomateryallerin kromatografik ayrımında, mikroelektronik ve optik cihazların fabrikasyonunda, kolloid stabilizasyonunda, aşındırıcı iyon (ion etching) önleyici olarak, mikro ve nano akışkanlarda, elektron-ışın litografi ile roket fırlatmada, multifaz materyallerin üretiminde, katalizör immobilizasyonunda, termal güçlendirmede, optikal ve kimyasal sensörlerde, gözenekli zarlarda, biyomateryal taşıyıcılarda (Boyes et al. 2004, Liu et al. 2004, Santer and Rühle 2004, Granville et al. 2004, Senaratne et al. 2005; Wang et al. 2005, Smith et al. 2004, Tiller et al. 2002, Hong and Gennes 1993, Joanny 1992). Ayrıca protein kromatografisinde rekombinant proteinlerin saflaştırma işlemlerinde hem hızlı hem de proteinlerin doğal konformasyonunu ve biyolojik aktivitelerinin korunarak ayrılması işlemlerinde tarak tipi polimerler kullanılmaktadırlar (Senaratne et al. 2005).

3.3 AMFİFİLİK KOPOLİMERLER

Amfifilik blok kopolimerler hidrofobik bir bloğa bağlı hidrofilik bir bloktan oluşmaktadır. Sulu çözeltilerde kritik misel konsantrasyonun da kopolimerin özelliklerinden dolayı nanoboyutta çekirdek/kabuk yapısında polimerik miseller oluşur. Miselizasyonda hidrofobik çekirdek alanı hidrofobik ilaçlar için koruyucu hazne olarak davranır, bu ilaçlar kimyasal, fiziksel veya elektrostatik olarak yüklenebilir; bu çekirdek kısmı oluşturan bloğun fonksiyonalitesine ve çözünene bağlıdır. Her bir amfifilik blok kopolimer ilaç dağıtımına göre uzun sirkülasyon süresi, hedeflenen kısmı tanıma ve ilaç salım profilinde modifikasyonlar gibi belirli avantajlara sahiptir. Etkili taşıma sistemlerinin gelişimi ilaçların başarısı için oldukça önemlidir. Standart formülasyon tekniklerine ek olarak polimerik miseller çözünürleştirme, stabilizasyon ve zorlu ajanların taşınmasında kullanılabilirler.

Amfifilik blok kopolimerlere dayalı misellerin fonksiyonel özellikleri hidrofobik ilaçların dağıtımını ve enkapsülasyon için bu miselleri ideal kılmaktadır. Amfifilik blok kopolimerlerin en az iki farklı kimyasal yapıya sahip alanları bulunmaktadır ve bu kimyasal yapı bir bloğun

seçici olarak çözüdüğü çözücüde zincir etkileşiminin sonucu olarak faz ayırımına uğramaktadırlar. Bu proses nanoboyutta supramoleküler çekirdek/kabuk yapılarının oluşumuyla sonuçlanmaktadır. Amfifilik blok kopolimerlerin misel olarak toplanması hidrofilik ve hidrofobik bloklar ile çevreleyen ortam arasındaki ilişkilerle açıklanabilmektedir. Misel oluşturma prosesi esnasında hidrofilik kısım çekirdek ve dış su fazı arasındaki kısmı oluştururken hidrofobik blok çekirdek alanı oluşturmaktadır. Bu yüzden hidrofobik çekirdek su fazı ve hidrofilik kabuk arasında arayüzey gibi davranan hidrofilik kabuk tarafından sabitleştirilir. Polimerik misellerin sağladığı bu özgün yapı suda çözünürlüğü zayıf olan bileşikler için nano boyutta depo veya stabilizatör vazifesi görmektedir. Polimerik misellerin ilaç taşıyıcı olarak kullanılması yoğun ilgi görmektedir (Jones and Leroux 1999, Rosler et al. 2001, Katota et al. 1992).

Amfifilik polimerlerin kendinden toplanması miseller, polimerzomlar, silindir gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır. Agregatın tipini genelde polimerin molekül kütlesi ile bloklar arasındaki oran ve çevresel koşullar (sıcaklık, iyonik şiddet, pH değeri) belirlemektedir (Discher et al. 2000, Fredrickson and Bates 1996, Allen et al. 1999, Discher and Eisenberg 2002, Soo and Eisenberg 2004).

Amfifilik kopolimerler hidrofobik ve hidrofilik polimerlerden ibaret hem polar hem non-polar fazlara ilgi duyan kopolimerlerdir. Çözücü veya yüzey ortamlarında hidrofilik ve hidrofobik bloklar birbirine yapışarak misel, mikroemülsiyon ve adsorblanmış polimer tabakaları oluştururlar. Amfifilik kopolimerler çok geniş bir bileşim aralığı, morfolojileri ve sahip oldukları özelliklerinden dolayı literatürde dikkate değer bir ilgi odağı olmaya devam etmektedirler. Özellikle hidrofilik segment olarak polietilen glikol içeren amfifilik kopolimerler, yüksek oranda düzenle kendi içinde büzülen (self-assembly), faz oluşumu eğilimi ve biyo uyumluluklarından dolayı büyük öneme sahiptirler (Velichkova et al. 1995, Wesslen et al. 1989).

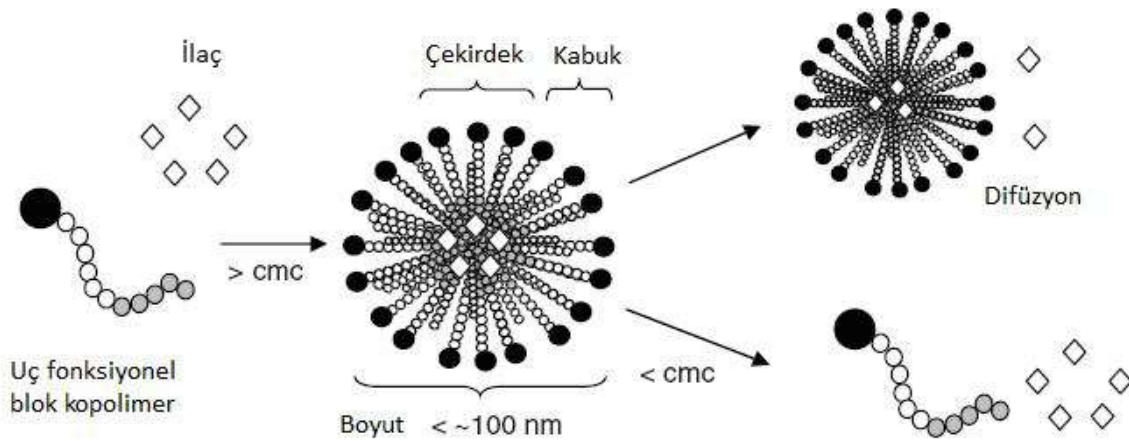
Bir bloğa göre çözücü ortamında diğer blok çökeceğinden kopolimer zincirleri misel yığılımları oluştururlar ve kolloidal dağılım halini alır. Miselin ortasında çökmüş blok, etrafında da çözünen bloklar saçılmış halde bulunurlar (Riess et al. 2003).

Blok/graft kopolimerler genel olarak başlıca ana zincir üzerindeki bir aktif merkezden polimerizasyon gerçekleştirilerek (grafting from) veya büyüyen bir zincir ana zincir üzerine

atak yaptırılarak (grafting to) ya da bir makromonomer yanında bir monomerin polimerizasyonu ile elde edilebilirler (Gao and Matyjaszewski 2007).

Misel oluşumları nedeniyle amfifilik kopolimerler özellikle boya endüstrisinde lateks olarak, yüzey örtücü ve yapıştırıcı olarak; biyoteknolojide ilaçların kaplanmasında ve yüzey aktif madde olarak kullanılmaktadırlar (Gitsov et al. 1992).

Adı geçen bu yapıların yanında amfifilik kopolimerler tarak ve yıldız şeklinde de olabilirler. Tüm bu yapılar içinde miseller en yaygın olarak çalışılanlardır. Bu yapıların küçük boyutları uzun sirkülasyon ömürlü taşıyıcılar olmalarını sağlamaktadır. Diğer bir özellikleri ise blok kopolimerlerin uç gruplarından dolayı yüksek yüzey fonksiyonlitesine sahip olmalarıdır. Amfifilik blok kopolimerlerden oluşan misellerin avantajları düşük molekül ağırlıklı sürfaktanların aksine kritik misel konsantrasyonu olarak ifade edilen artan stabilitelidir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Uç fonksiyonel polimerler ile misel oluşumu.

Polimerin yapısı ve oluşan agregat arasındaki hassas ilişki, blok uzunluğu ve moleküler kütle dağılımı açısından iyi tanımlanmış polimer yapılarını gerektirmektedir. RAFT polimerizasyonu önceden molekül ağırlığı tahmin edilebilen amfifilik yapıların sağlanmasında ideal bir tekniktir. İlk blok monomerin RAFT ajanı varlığında polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Sonraki adımda bu polimer ikinci bloğu oluşturacak olan diğer monomer ile birlikte çözünmekte ve polimerizasyon yeniden başlatılmaktadır. İkinci adım ek RAFT ajanı gerektirmez, birinci adımda hazırlanan polimer RAFT ajanı gibi davranır bu yüzden Makro RAFT ajanı olarak adlandırılmaktadır.

Araştırma grubumuzda Serbest Radikal Polimerizasyonu, biyobozunur polimer modifikasyonları, amfifilik polimer sentezleri çalışmaları son on yıldır gerçekleştirilmektedir. Ayrıca grubumuzda genellikle polietilen gruplar içeren amfifilik blok/graft kopolimerler hazırlanmıştır (Hazer 2010, Kalaycı ve ark. 2010, Balcı ve ark. 2010, Hazer 2017, Hazer 2003, Biswas ve Hazer 2015, Şanal ve ark. 2017, Hazer 1989, Hazer 2002, Hazer 1995b, Hazer B 2003, Keles ve Hazer 2009, Çakmaklı ve ark. 2005).

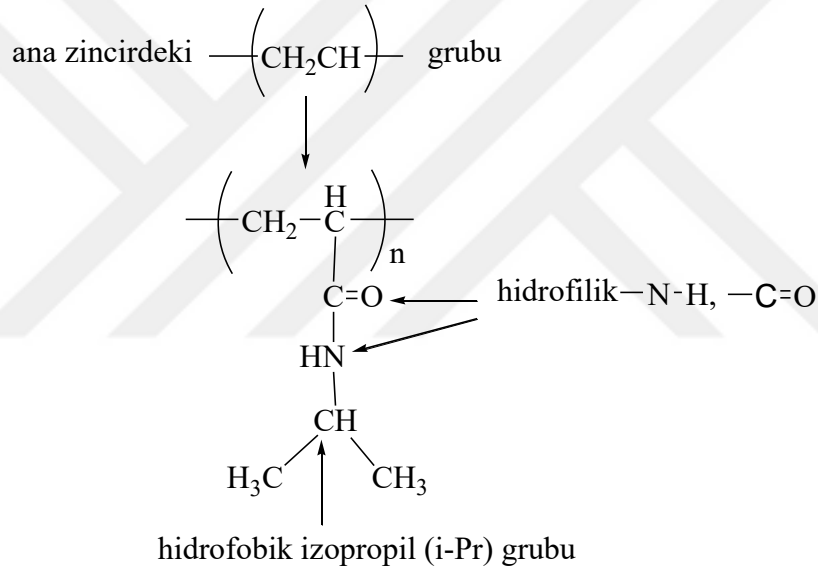
3.4 ÇEVREYE DUYARLI N-İZOPROPİLAKRİLAMİT MONOMERİ VE UYGULAMA ALANLARI

İlaçların istenmeyen etkilerini azaltmak ve tedavi edici etkisini arttırmak için ilaç taşıyıcı sistemlerin tasarımı ve optimizasyonu üzerine birçok araştırma yapılmıştır. İdeal ilaç taşıyıcı sistemlerin gelişiminde nano boyutta ilaç taşıyıcılara ilgi artmıştır (Brigger et al. 2002). Boyutlarının mikron altında olmasından dolayı ilaç taşıyıcı sistemlerin, intravenöz olarak vücuda verilmesi mümkün olur. Böylelikle taşıyıcı sistem insan vücudundaki birçok bariyeri atlamış olur. Buna ek olarak, bu nanopartiküller ilacın kontrollü salımını, lipofilik ilaçların vücuda verilebilmesini ve ilaçların kararlılığının artmasını sağlar. Nanopartiküller daha iyi hedeflendirme ve nüfuz etme özelliği katarlar. Partikül boyutu, yüzey yükü, bileşim ve yüzeydeki ligandların varlığı nanotaşıyıcıların insan vücudundaki farmakokinetiğini etkiler.

Polimerik ilaç salım araştırmaları özel bölgeye ilaç hedeflendirme konusunda genişletilmiştir. İlaç hedeflendirme, çevresel faktörlere duyarlı sistemlerin biyolojik sıvının pH'ı ve vücut sıcaklığı gibi vücudun fizyolojik şartlarına bağlı olarak verdiği değişikliklerle sağlanmaktadır. Bu sistemler pH duyarlı veya sıcaklık duyarlı ilaç taşıyıcı sistemler olarak adlandırılır. Örneğin, pH duyarlı ilaç taşıyıcı sistemlerin kanser tedavisinde kullanımı araştırılmaktadır. Kanser hücreleri normal hücrelere göre farklı pH gösterirler. Bu fark, salımın başlatılmasını, anti-kanser ajanlarının seçici olarak kanser hücrelerine hedeflenmesini ve normal hücrelerde görülen ilacın toksik etkisinin azalmasını sağlar. Benzer olarak, alt kritik çözelti sıcaklığına (LCST) sahip sıcaklık duyarlı polimerler de biyomedikal ve ilaç formülasyonlarında kullanılmaktadır.

Normal şartlarda, insan vücudunun sıcaklığı 37°C'dir. Patolojik durumlarda veya pirojen varlığında vücut sıcaklığı normal sıcaklıktan sapma gösterir. Bu sıcaklık değişimi, sıcaklık duyarlı ilaç taşıyıcı sistemler için ilaç salımını tetikleyen bir etki oluşturur. Sıcaklık duyarlı ilaç taşıyıcı sistemler kanser tedavisinde sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistemler için

sıcaklık duyarlı olan birçok polimer kullanılabilir. Bu polimerler, çözeltinin ısıtılması ve soğutulmasına bağlı olarak tersinir, sıcaklık kontrollü sol-jel geçişi gösterir. Sol-jel geçişi sıcaklık duyarlı polimerin alt kritik çözelti sıcaklığı ile ilgilidir. Bu sıcaklığın altında polimer çözeltisi homojendir. Polimer zincirleri şişmiş ve suda çözünür bir hal alır. Bu haldeyken su ile polimerin hidrofolik kısımları birbirine bağlıdır. Böylece polimer zincirleri arasındaki etkileşim ve polimerler arası birleşme engellenmiş olur. Bu sıcaklığın üstüne çıkıldığında faz geçişi gözlenir. Bu haldeyken su molekülleri ve polimerin arasındaki hidrojen bağları kırılır, su polimer zincirlerinden uzaklaşır. Polimer polimer etkileşimi baskın olur. Sonuç olarak polimer büzülür. Polimer zincirleri arasındaki hidrofobik etkileşimler ortaya çıkar. Polimerin agregasyonuna veya çökmesine neden olur. Faz geçişinin gözlemlendiği sıcaklığa da bulutlanma noktası denir.

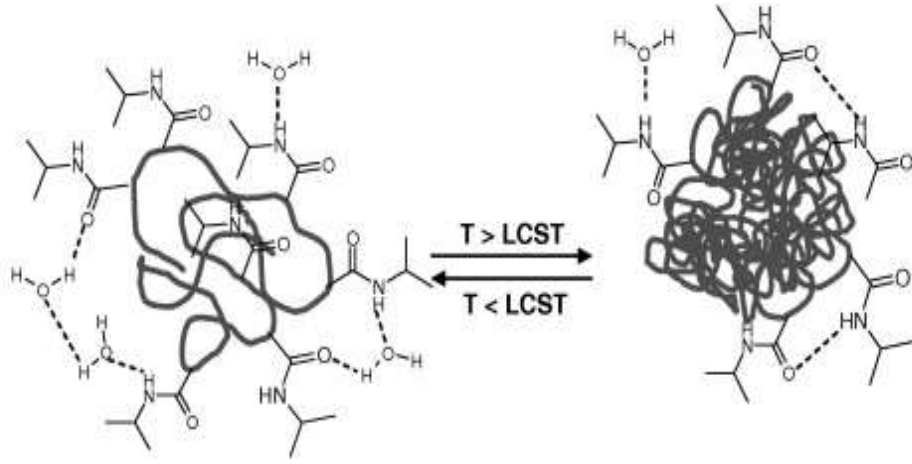


Şekil 3.2 PNIPAM'ın kimyasal yapısı.

Sıcaklık duyarlı polimerlerin ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilmeleri için bu polimerler biyouyumlu, biyobozunur olmalı ve toksik olmamalıdır. Alt kritik çözelti sıcaklığında normal vücut sıcaklığına yakın olması gerekmektedir. Bu özellikleri taşıyan ve kanser tedavisinde kullanılan ilaç taşıyıcı sistemlerde sıklıkla tercih edilen sıcaklık duyarlı polimerlerden biri de PNIPAM'dır.

PNIPAM alt kritik çözelti sıcaklığı 32 °C olan sıcaklık duyarlı bir polimerdir. Normal fizyolojik vücut sıcaklığına yakın olan bu sıcaklıkta yumak-küre geçişi gösterir. PNIPAM hem hidrofobik hem de hidrofilik gruplar içerir. İzopropil grupları hidrofobik özellik gösterirken amit grupları hidrofilik özelliktedirler. Sıcaklık değişimine bağlı olarak PNIPAM

çözeltisi hızlı, tersinir faz geçişi gösterir. Alt kritik çözelti sıcaklığının altında polimerik zincirler açılmış, hidrate ve hidrofilik halde, üstünde ise dehidrate ve büzülmüş haldedirler.



Şekil 3.3 PNIPAM'ın alt kritik çözelti sıcaklığının altında ve üstündeki geçişi (Housni and Narain 2007)

PNIPAM'ın bulutlanma noktası, tuz, yüzey aktif madde eklenmesi veya hidrofilik ya da hidrofobik monomerler ile kopolimerizasyonu ile değiştirilebilir. Hidrofobik monomerler alt kritik çözelti sıcaklığını düşürürken hidrofilik monomerler alt kritik çözelti sıcaklığını artırır. Polimerin alt kritik çözelti sıcaklığının ayarlanmasının yanında, polimerik biyobozunur kısımların polimer zincirine eklenmesi ilaçların tedavi etkinliğini arttırmaktadır (Kokardekar et al. 2012).

Örneğin PNIPAM'ın metakrilik asit ve PEG ile kopolimerizasyonu sonrasında alt kritik çözelti sıcaklığında artış gözlenmiştir. Aynı zamanda sistemin pH duyarlı ilaç taşıyıcı sistem olarak da kullanılmasına olanak sağlamıştır (Hazer ve ark. 2017, Brazel and Peppas 1996).

Anti-kanser ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılmak üzere, çift duyarlı nanojel sistemler geliştirilmiştir. Sıcaklık duyarlı Poli(N-izopropilakrilamit) ve pH duyarlı Poliakrilik asit'in (PAA) kopolimerizasyonu ile elde edilen nanojeller ilaç taşıyıcı sistem olarak kanser ilaçlarında kullanılmıştır. Alt kritik çözelti sıcaklığı yaklaşık 32 °C olan PNIPAM'ın pH duyarlı poliakrilik asit ile kopolimerizasyonu ile farklı pH' larda farklı alt kritik çözelti sıcaklığına sahip olması sağlanmıştır (Xiong et al. 2011).



BÖLÜM 4

DENEYSEL KISIM

4.1 KULLANILAN MADDELER

Poli(etilen glikol) (PEG): Yapılan çalışmalarda molekül ağırlığı PEG-2000 ve PEG-8000 olan PEG kullanılmıştır. Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

Poli(etilen glikol metil eter) :mPEG-500 ve mPEG-2000 Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

4-dimetilaminopiridin (DMAP): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. %99 saflıkta olup alındığı gibi kullanılmıştır.

Metilmetakrilat (MMA): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al_2O_3) geçirilerek kullanılmıştır.

2,2'-azobisizobütironitril (AIBN): Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

1-Dodekantiol ($C_{12}H_{26}S$) : Merck firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

Trikaprilmetylmonyum klorid: Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Karbondisülfid (CS_2): Merck firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

2-Propanol (C_3H_8O): Merck firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

Toluen ($C_6H_5CH_3$): Aldrich firmasından satın alınmıştır. Na üzerinden damıtılarak kullanılmıştır.

Aseton (CH₃COCH₃): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl): Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

N,N'- disikloheksilkarbodiimid (DCC): Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Tetrahidrofuran (THF): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Sodyum metali üzerinden destillenerek kullanılmıştır.

N-İzopropilakrilamid (NIPAM): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. N-izopropilakrilamid (NIPAM) monomeri n-hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutularak kullanılmıştır.

Vinil benzil klorid (VBC): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al₂O₃) geçirilerek kullanılmıştır.

Diklorometan (CH₂Cl₂): Sigma-Aldrich firmasından alınmış ve fosfor pentoksit üzerinden kurutularak destillenmiş ve orta fraksiyonu kullanılmıştır.

Metanol (CH₃OH): Merck ürünü olup blok kopolimerizasyonunda fraksiyonlu çöktürme prosesinde çöktürücü olarak kullanıldı.

Petrol Eteri (40°-60°): Carlo Erba'dan alındı ve saflaştırılmadan kullanıldı.

n-Hekzan (C₆H₁₄): Sigma-Aldrich firmasından alındı, saflaştırıldıktan sonra çöktürücü olarak kullanıldı.

Sodyum Hidroksit (NaOH): Merck A.G ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı.

Kloroform (CHCl₃): Sigma-Aldrich firmasından alındı saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

Dietil eter (C₂H₅)₂O: Merck firmasından alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır.

Metil metakrilat (MMA): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al₂O₃) geçirilerek kullanılmıştır.

Tert-butil metakrilat (tBMA): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al₂O₃) geçirilerek kullanılmıştır.

Stiren (S): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al_2O_3) geçirilerek kullanılmıştır.

n-Butil metakrilat (nBMA): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al_2O_3) geçirilerek kullanılmıştır.

Vinil Benzil Klorid (VBC): Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al_2O_3) geçirilerek kullanılmıştır.

Sodyum Hidrür (NaH): Sigma-Aldrich firmasından %60'lık yağ karışımı şeklinde alınmış olup firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)-trityokarbonat (BDATC): (Lai et al. 2002) referansına göre sentezlendi.

S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat (DDMAT): (Lai et al. 2002) referansına göre sentezlendi.

Ttetrabütülamonyumhidrojen sülfat: Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır alındığı gibi kullanılmıştır.

4.2 KULLANILAN CİHAZLAR

Yapılan çalışmalarda elde edilen ürünlerin karakterizasyonları Çankırı Karatekin Üniversitesi NMR Laboratuvarı, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARTMER) ve Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan cihazlarla yapılmıştır. Ölçümlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

4.2.1 Jel Geçirgenlik Kromatografisi Cihazı (GPC)

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılım ölçümleri Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan OmniSEC 4.7 yazılımına sahip Malvern Viscotek jel geçirgenlik kromatografisi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak THF kullanılmış, akış hızı dakikada 1.0 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Kalibrasyon eğrisi molekül ağırlıkları 955 g mol^{-1} ile $1.79 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ aralığın da değişen 8 farklı polistiren standart örneklerine göre kalibre edilmiştir.

4.2.2 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi (FT-IR)

Bülent Ecevit Üniversitesi Kimya Bölümü Anorganik Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Pyris cihazı kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000 cm^{-1} aralığın da alınmıştır. Örnekler ATR yöntemiyle katı olarak ölçülmüştür.

4.2.3 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen graft kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları Çankırı Karatekin Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Agilent Premium Compact 600 MHz cihazı ile elde edilmiştir. Yapılan her ölçümlerde çözücü olarak CDCl_3 , standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

4.2.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_m (erime geçiş sıcaklığı)'nı gösteren termogramları, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Perkin Elmer Jade serisi DSC cihazı kullanılmıştır. Numunelerin termal bozunmaları azot atmosferinde -50 – 100 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığın da 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında incelenmiştir.

4.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin yüzey morfolojileri Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Philips FEI-SEM Quanta 200F model SEM cihazı ile incelenmiştir.

4.2.6 UV-VIS Spektrofotometre

Sentezlenen heterograft kopolimerlerin, oda sıcaklığında, sulu çözeltilerinin, farklı pH'larda ki yüzde geçirgenliklerini ölçmek için Agilent Cary 60 UV-Vis spektrofotometre kullanılmıştır.

4.2.7 Vakumlu Etüv

Elde edilen polimerleri kurutmak için üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi bulunan Nüve marka EV018 model vakumlu etüv kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve

vakummetre vardır. Basıncı 760 mmHg ya düşürmek için GAST marka (Model no: 0523-V3-G2IDX) vakum pompası kullanıldı.

4.2.8 Manyetik Karıştırıcı ve Kontak Termometre

IKA marka RCT Basic model manyetik karıştırıcı ETS-D5 kontak termometre ile birlikte istenilen sıcaklık ve karıştırma hızını elde etmek amacıyla kullanılmıştır.

4.2.9 Dijital Hassas Terazi

Sentezler boyunca tartımlar maksimum 220 g tartım yapabilen 0,0001 g hassasiyetli Precisa marka X3220A model teraziler ile yapılmıştır.

4.3 DENEYLERİN YAPILIŞI

4.3.1 S,S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)-trityokarbonat (BDATC) (R-1) Zincir Transfer Ajanının Sentezi

Bu RAFT ajanı Lai ve arkadaşlarının yayınladığı makaleye uygun olarak sentezlenmiştir. S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)trityokarbonat (BDATC) (R-1) sentezi iki karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı sentez reaksiyonu, yine azot ortamında 25 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta faz transfer katalizörü (tetrabutylamonyumhidrojen sülfat) ile karbon disülfür, kloroform, aseton ve sodyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lai et al. 2002). S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit) trityokarbonat (BDATC) sentezi için karbon disülfid (27.4 g, 0.36 mol), kloroform (107.5 g, 0.9 mol), aseton (52.3 g, 0.9 mol) ve tetrabutylamonyum hidrojen sülfat (2.41 g, 7.1 mmol), 1 Litrelik ceketli reaktöre tartımları alınarak eklenmiştir. Argon gazı 3 dk boyunca reaksiyon ortamına verilmektedir. Sıcaklığı 25 °C'nin altında tutmak için musluk suyu ile soğutuldu. 90 dakika boyunca damla damla sodyum hidroksit (% 50) (201.6 g, 2.52 mol) ilave edilerek. Reaksiyon gece boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bir gece karıştırıldıktan sonra 900 ml deiyonize su eklenir, devamında 120 ml konsantre HCl eklenir. Gaz ve kötü koku çıkışı olmaktadır. Argon gazı reaksiyon ortamına 30 dakika verilerek karıştırılır. Oluşan sarı renkli katı madde süzgeç kağıdın dan süzülür ve süzgeç kağıdında kalan madde saf su ile yıkanır. Elde edilen 40 g toprak renkli madde 30 °C'lik sıcaklıkta vakum etüvde kurutulur. Toluen / aseton (4/1) oranında karıştırılarak veya % 60' lık 2-propanolle kristallendirme yapılarak, daha saf sarı kristalin bir katı madde elde edilir. Erime noktası: 174. 4 °C.

4.3.2 S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) Zincir Transfer Ajanının Sentezi (R-2).

İkinci olarak sentezlenen RAFT ajanı yine Lai ve arkadaşlarının yayınladığı makaleye uygun olarak sentezlenmiştir. S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) sentezi argon ortamında karbon disülfür, 1-Dodekanetiol, kloroform, aseton ve NaOH'in faz transfer katalizörü (trikaprilmetilamonyum klorür) varlığında 10 °C'deki reaksiyonu ile bir karboksil fonksiyonlu RAFT ajanı S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) elde edilmiştir (Lai et al. 2002). S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) sentezi için 1-Dodekantiol (80.76 g, 0.40 mol), aseton (192.4 g, 3.31 mol) ve Aliquot 336 (Tricaprylylmethylammonium chloride, 6.49 g, 0.016 mol) argon atmosferi altında 10 ° C'ye soğutulmuş ceketli bir reaktörde karıştırılır. Sodyum hidroksit çözeltisi (% 50) (33.54 g, 0.42 mol) 20 dakikada ilave edilir. Aseton(40.36 g, 0.69 mol) içerisinde karbon disülfür(30.42 g, 0.40 mol) 15 dakika önce den başka bir balonda karıştırılır. Sonra reaksiyon ortamına 20 dakika boyunca damla damla verilir, renk yavaş yavaş turuncuya dönmektedir. On dakika sonra kloroform (71.25 g, 0.60 mol) bir porsiyon halinde ilave edilir, ardından 30 dakika boyunca damla damla % 50'lik sodyum hidroksit çözeltisi (160 g, 2 mol) eklenir. Reaksiyon gece boyunca karıştırılır. 600 mL su eklenir, ardından 100 ml konsantre HCl (dikkat! gaz, koku) eklenir. Takibinde argon gazı asetonun ortamdaki tamamen ayrılması için güçlü verilir, yoksa reçine kıvamında kalmaktadır. Sonra süzülerek elde edilen katı 500 ml 2-propanolde çözülür ve süzülür. 2-propanol çözeltisi konsantre edilir. Tamamen kurutulmuş tartımla 19 g elde edilen katı 50 ml hekzanla kristallendirilir. Sarı renkli bir madde elde edilir. Daha saf bir madde yapmak için bir gece 40 ml hekzan'da manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak süzülür. Diğer bir yöntem 50 ml hekzanı kaynama sıcaklığına getirilir sonra içerisine elde edilen katı madde eklenir. Erime noktası: 62. 3 °C.

4.3.3 PEG-2000 Makro RAFT Ajanı (R-2-2000) Sentezi

Makro RAFT Ajanı olarak kullanılan S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) ve polietilenglikol (2000) ile Makro RAFT Ajanı (R-2-2000) sentezi literatüre göre iki basamakta oda sıcaklığında ve disikloheksilkarbodiimid (DCC) ve 4-(Dimetilamino) pridin (DMAP) maddeleri kullanılarak sentezlendi.

Bu deney iki aşamadan oluşuyor birinci aşamada polietilenglikol (2000) (4 g, 0.002 mol) ve disikloheksilkarbodiimid (DCC)(0.41, 0. 002 mol) 20 mL CH₂Cl₂ çözüldürülerek argon gazı

geçirildi. 30 °C' de yağ banyosunda 1 saat karıştırıldı. İkinci aşamada ise bir saat sonra S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) (R-2) (0.73 g, 0.002 mol) ve 4-(Dimetilamino)pidin (DMAP) 0.03 g, 0.0025 mol 20 mL CH₂Cl₂ çözüldürülerek 15 dk karıştırılır. 30 °C' de yağ banyosundaki diğer karışıma damla damla eklenir. Daha sonra 30 °C' de 24 saat karıştırıldı. Takibinde çözücü çeker ocak ta 24 saat uçuruldu, 5 mL CH₂Cl₂ ile çözüldürülerek 15 mL petrol eteri ile çöktürülmüştür. Sonra ince film oluşması için 1 g alınarak 15 mL CHCl₃ çözüldürüldükten sonra süzgeç kağıdından süzerek 5.5 cm' lik petri kaplarına eklendi. Üzerleri kartonla kapatıldı. Sarı renkli madde elde edildi. Daha saf madde elde etmek için 5 mL asetonla iki defa yıkandı.

4.3.4 PEG-8000 Makro RAFT Ajanı (R-2-8000) Sentezi

Makro Raft Ajanı olarak kullanılan S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) ve polietilenglikol (8000) ile Makro RAFT Ajanı (R-2-8000) Sentezi literatüre göre iki basamakta oda sıcaklığında disikloheksilkarbodiimid (DCC) ve 4-(Dimetilamino)pidin (DMAP) maddeleri kullanılarak sentezlendi.

Bu deney iki aşamadan oluşuyor birinci aşamada polietilenglikol (8000) (8 g, 0.001 mol) ve disikloheksilkarbodiimid (DCC) (0.21, 0.001 mol) 20 mL CH₂Cl₂ çözüldürülerek argon gazı geçirildi. 30 °C' de yağ banyosunda 1 saat karıştırıldı. İkinci aşamada ise bir saat sonra S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) (R-2) (0.36 g, 0.001 mol) ve 4-(Dimetilamino)pidin (DMAP) 0.03 g, 0.0025 mol, 20 mL CH₂Cl₂ çözüldürülerek 15 dk karıştırıldı. 30 °C' de yağ banyosundaki diğer karışıma damla damla eklenir. Daha sonra 30 °C' de 24 saat karıştırıldı. Takibinde çözücü çeker ocakta 24 saat uçuruldu, 5 mL CH₂Cl₂ ile çözüldürülerek 15 mL petrol eteri ile çöktürüldü. Sarı renkli madde elde edildi. Daha saf madde elde etmek için 5 mL asetonla iki defa yıkandı.

4.3.5 R-2-2000 ve R-2-8000 Kullanarak Metilmetakrilatın RAFT Polimerizasyonu

Makro RAFT Ajanlarından (R-2-2000 ve R-2-8000) sırasıyla her bir deney için 0.30 g, 0.60 g, 0.90 g, 1.20 g ve 1.50 g alınarak, AIBN (0.02 g), 3 g MMA değerleri sabit tutularak, 5 mL Toluene içerisinde çözüldürülerek argon gazı geçirilir. Sonra yağ banyosunda 5 saat 95 °C de karıştırılır. Sonra saat camına eklendi. Şişede kalan kısım olursa CHCl₃ ile yıkanarak alındı. Bir gece çeker ocakta çözücünün uçması için bekletildi. Sonra ince film oluşması için 1 g alınarak 15 mL CHCl₃ çözüldürüldükten sonra süzgeç kâğıdından süzerek 5.5 cm' lik petri kaplarına eklendi. Üzerleri kartonla kapatıldı.

4.3.6 R-2-2000 ve R-2-8000 ile N-İzopropilakrilamitin polimerizasyonu

N-izopropilakrilamid (NIPAM) monomeri n-hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı ve oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. NIPAM monomerinden belirli miktarlarda tartıldı, sırasıyla her bir deney için 15 mg AIBN tartılarak, 5 mL Toluen içerisinde çözündürülerek argon gazı geçirildi. Sonra yağ banyosunda 4 saat 80 °C karıştırıldı. Sonra saat camına eklendi. Şişede kalan kısım olursa CHCl₃ ile yıkanarak alındı. Polimer bir gece 30 °C 'de vakumlu etüvde kurutuldu.

4.3.7 R-2 ile 4-Vinil benzil klorür ve N-İzopropilakrilamidin blok kopolimerizasyonu

Elde edilen Zincir Transfer Ajanından (R-2) 0.365 g (1 mmol), 10 g Vinil benzil klorür monomerinden ve 0.0525 mg (0.31mmol) AIBN tartılarak alındı. 5 mL Toluen içerisinde çözündürülerek içerisinden bir dakika argon gazı geçirildi. Sonra yağ banyosunda 5 saat (300 dk) 80 °C magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yağ banyosundan alınarak saat camına eklendi. Şişede kalan kısım CHCl₃ ile yıkanarak alındı. CHCl₃ ile çözündürülüp metanol ile çöktürüldü. Polimer bir gece 30 °C 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Devamında, elde edilen vinil benzil kloridinden her bir deney için yaklaşık 0.5 g, N-izopropilakrilamid monomerinden 2.14 g ve 3.40 g, AIBN'den 15 mg tartılarak, 5 mL Toluen içerisinde çözündürüldü. Daha sonra argon gazından geçirildi. Sonra yağ banyosunda 4 saat 80 °C magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Dört saat sonra saat camına eklendi. Şişede kalan kısım CHCl₃ ile yıkanarak alındı. Polimer bir gece 30 °C 'de vakumlu etüvde kurutuldu.

4.3.8 R-2 RAFT Ajanı ile 4-vinil benzil klorür, stiren, n-bütül metakrilat ve tert-bütül metakrilatın polimerizasyonu

Örnek olarak 4-vinil benzil klorürün polimerizasyonu aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi.

AIBN (0.052 g, 0.31 mmol), çözücü olarak 5 mL toluen, R-2 (0.365 g, 1.0 mmol) ve vbc (10.0 g, 65.8 mmol) bir 30 mL'lik Pyrex tüpüne eklendi. Argon bir dakika boyunca bir iğneden tüpe verildi. Tüp sıkıca kapatıldı ve 5 saat 80 ° C'de bir yağ banyosuna konuldu. Polimerizasyondan sonra, reaksiyon karışımı, polimerin çökeltilmesi için metanol içine döküldü. Polimer, 40 ° C'de 24 saat vakumda kurutuldu. Daha fazla saflaştırma için ham polimer (yaklaşık 0.5 g) kloroform (10 mL) içerisinde çözündürüldü ve metanol (200 mL) içinde yeniden çöktüldü. Kopolimer verimi gravimetrik olarak belirlendi.

Aynı polimerizasyon işlemi uygulanarak 4-vinil benzil klorürü yerine stiren, n-bütül metakrilat ve tert-bütül metakrilat konularak homopolimerler elde edildi.

4.3.9 Blok Kopolimerizasyon

Elde edilen Poli(4-vinil benzil klorid)(Pvbc), Poli(styrene)(PS), Poli(n-bütül metakrilat)(PnBMA) and Poli(tert-bütül metakrilat)(PtBMA) polimerlerinin ucu hala RAFT ajanı içerdiğinden bu polimerler ikinci farklı monomerlerin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerler elde edildi. Örnek olarak, Pvbc (0.66 g), AIBN (15 mg), nBMA (3.82 g) 10 mL toluende çözündürülüp içinden 1 dakika süreyle argon gazı geçirildi ve 7 saat 95 °C ta polimerleştirildi. Oluşan polimer çözeltisi 10 mL CHCl₃ ile seyreltilip 250 mL metanolden çöktürüldü. Polimer ayrılıp saf metanol içinde 24 saat bekletildi, havada bir gün kurutuldu ve sonar vakumda 40 °C ta bir gün daha kurutuldu.

-Stiren ve vbc'nin gelişigüzel polimerleştirilmesi (PSvbc)

Stiren ve vbc'nin (PSvbc) kopolimerizasyon prosedürü için, stiren (9.0 g, 90 mmol), vbc (1.17 g, 7.6 mmol), R-2 (0.365 g, 1.0 mmol) ve AIBN (0.052 g, 0.31 mmol) ve 5 mL toluen bir 30 ml Pyrex tüpüne eklendi. Daha sonra yukarıdaki polimerizasyon işleminin aynısı kullanılarak PSvbc gelişigüzel kopolimer elde edildi.

4.3.10 Fraksiyonlu Çöktürme

Fraksiyonlu çöktürme, ilgili homopolimerlerden arındırılmış saflaştırılmış polimerler sağlar. Atıf yapılan referanslarda açıklanan prosedür kullanıldı. (Öztürk ve ark.2011, Hazer ve Baysal 1986).

Örneğin elde edilen numunelerden 0.5 veya 2.0 g polimer numunesi, Vs (10 mL) olarak kodlanan 8 veya 10 mL CHCl₃ içinde çözülür. Metanol, birinci çökeltinin tamamlanmasına kadar karıştırılarak çözeltiye damla damla ilave edilir. Kullanılan metanol (mL) Vn olarak kodlandı. Dekantasyondan sonra, çözücünün üst tabakası, eğer varsa, ikinci fraksiyonlama için çözücü olmayan maddenin eklenmesi ile muamele edilir. Daha fazla çökeltme gözlenene kadar aynı prosedür tekrarlanır. Gama (γ) değerleri, her bir fraksiyon için kullanılan çözücü olmayan (Vn) toplam hacmin CHCl₃ (Vs) oranı olarak aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır (4.1):

$$\gamma = V_n / V_s \quad (4.1)$$

4.3.11 Polimer filmlerinin hazırlanması ve su alımı ölçümleri

İlk olarak, tetra hidrofuran (THF) çözücüsü ile çözülmüş polimer filmler hazırlandı. 1.0 g polimer 20 mL THF içerisinde çözüldürüldü. Petri kabına (F = 5 cm) süzöldü. Petri kabı, çözücünün yavaş buharlaşması için bir parça temiz karton ile kapatıldı. Petri kabındaki polimer filmleri çıkarmak için birkaç saat deiyonize suya batırıldı. Şişmiş film sudan alındı, hafifçe bir kağıt mendille silindi ve tartıldı. Daha sonra film 24 saat 60 ° C'de vakum altında kurutuldu.

4.3.12 Tarak tipi P(vbc-b-stiren)-g-Polietilen Glikol (Mn:2000 ve 500) Graft Kopolimerin NaH ile Sentezi

Williamson reaksiyonuna göre P(vbc-b-stiren)-g-Polietilen Glikol (Mn:2000 ve 500) graft kopolimerler sentezlendi. Bunun için (Mn:2000 ve 500) molekül ağırlığına sahip Polietilen Glikoller kullanılarak birer seri hazırlandı.

Örnek olarak PSvG5-1 kodlu deney koşulları şöyle: 1.0 g poli(PSvbc) 10 mL destillenmiş THF de oda sıcaklığında çözüldükten sonra 2 dk argon gazından geçirildi ve 0.040 g sodyumhidrür ilave edildi. Bu çözelti üzerine 10 mL THF de çözülmüş 0.22 g (0.4 mmol) Polietilen glikol metil eteri (Mn:500) yavaş yavaş ilave edilerek 70 °C de 1 saat reflux edildi. Daha sonra çöktürme işlemi için 200 mL saf suya %1 lik HCl çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığına getirilen polimer çözeltisi hazırlanan çöktürme çözeltisine aktarıldı. Elde edilen polimer tekrar destillenmiş kloroform da çözüldü ve metanolde çöktürüldü. Saflaştırılmış polimer vakumlu etüvde 36 saat kurutulmaya bırakıldı. Daha sonra kurutulan polimer tartıldı. Aynı prosedür uygulanarak PSvG5-1, PSvG5-2, PSvG5-3, PSvG5-4, PSvG5-5 ve Mn:2000 kullanarak PSvG2-1, PSvG2-2, PSvG2-3, PSvG2-4, PSvG2-5 elde edildi.

BÖLÜM 5

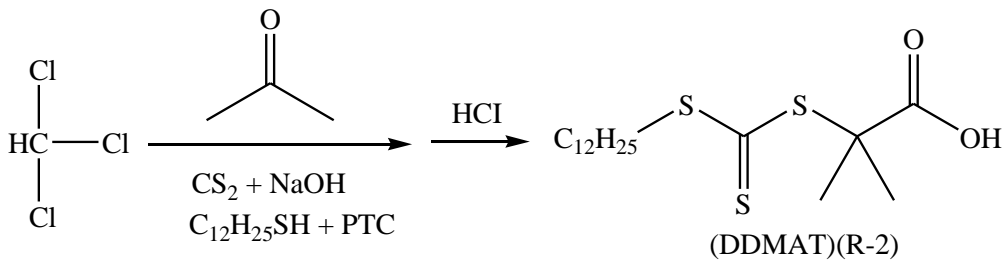
BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 DENEYLERİN SONUÇLARI

Yapılan bu çalışmada ilk olarak tritiyo karbonat yapısına sahip Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir R-2 ve R-1 RAFT ajanları literatüre göre sentezlendi (Lai et al. 2002). Daha sonra Makro RAFT ajanı elde etmek amacıyla asit uçlu R-2 RAFT ajanı ile 2000 ve 8000 molekül ağırlığına sahip poli(etilen glikol) reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla disikloheksilkarbodiimid (DCC) ve 4-(Dimetilamino)piridin (DMAP) ikilisi kullanıldı. Kondenzasyon reaksiyonu olarak bilinen bu yöntem ile Makro RAFT ajanı sentezlendi. Bu Makro RAFT ajanı ile Metil metakrilatın ve NIPAM'ın polimerizasyonu yapıldı.

Yine Zincir Transfer Ajanı R-2 ile N-İzopropilakrilamid, vinil benzil klorür, n bütül metakrilat, tert bütülmetakrilat ve stirenin homo polimerizasyonu yapıldı. Elde edilen homopolimerler Makro RAFT ajanı olarak kullanıldı ve N-İzopropilakrilamid, vinil benzil klorür, n bütül metakrilat, tert bütülmetakrilat ve stirenin blok kopolimerleri sentezlendi. R-2 ile elde edilen N-İzopropilakrilamid ile vinil benzil klorürün, stiren ile vinil benzil klorürün blok kopolimeri elde edildi. Stiren ile vinil benzil klorürün polimerizasyon kinetiği incelendi. Bunun devamında Stiren ile vinil benzil klorürün klor uçlarından polietilen glikolle NaH ve THF varlığında graft kopolimerler elde edildi.

5.2 S-1-DODESİL-S'-(α,α' -DİMETİL- α'' -ASETİK ASİT)TRİTİYOKARBONAT (DDMAT) ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ (R-2)



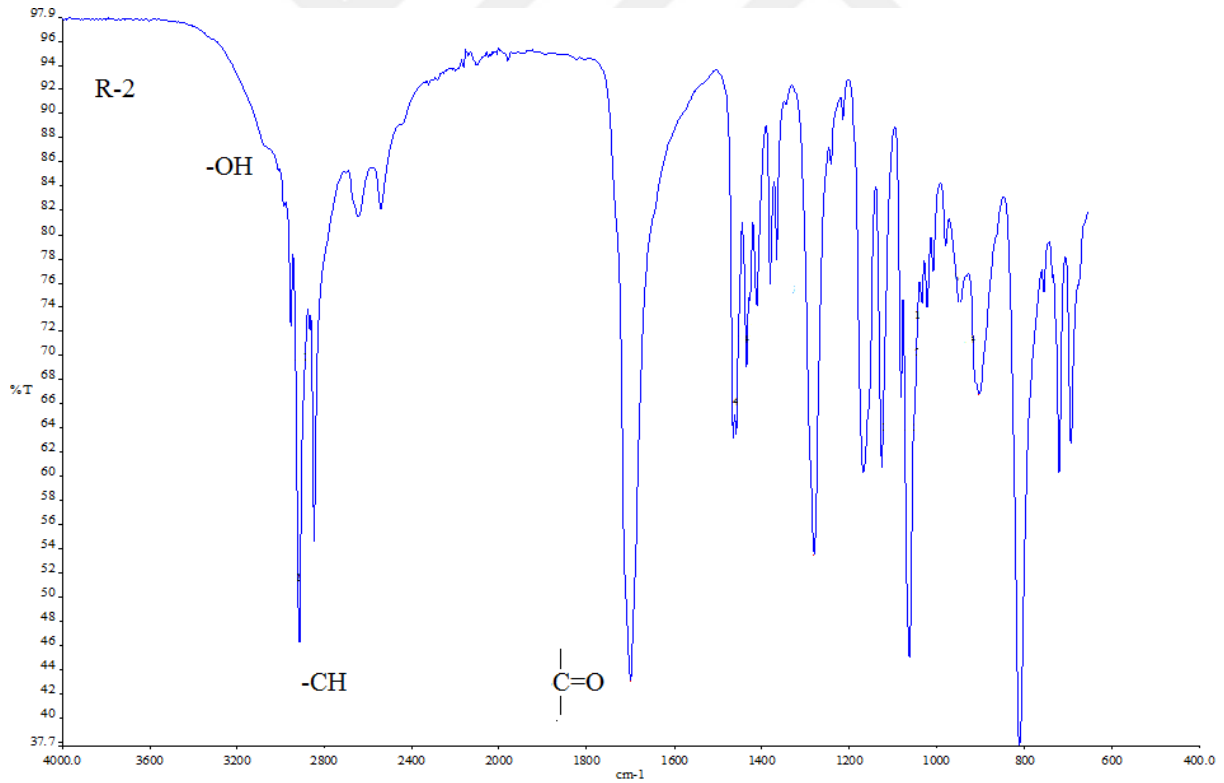
Şekil 5.1 R-2 RAFT Ajanına ait sentez mekanizması.

Tritiyokarbonat esaslı ve sonu asit ile sonlanan Zincir Transfer Ajanı S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit)tritiyokarbonat (DDMAT) RAFT Ajanı sentezlendi. Çizelge 5.1 bu deneyin sonuçlarını özetlemektedir. Elde edilen Zincir Transfer Ajanı verimi oldukça yüksektir.

Çizelge 5.1 RAFT Ajanı (R-2) sentezine ait veriler.

Kodu	CS ₂ (g)	CHCl ₃ (g)	(CH ₃) ₂ CO (g)	Aliquot (g)	NaOH (g)	Dodekantiol (g)	Zaman (h)	Verim (g)
R-2	30.42	48.46	40.36	6.49	33.54	80.76	24	93
1.Saflaştırma	-	-	-	-	-	-	-	24

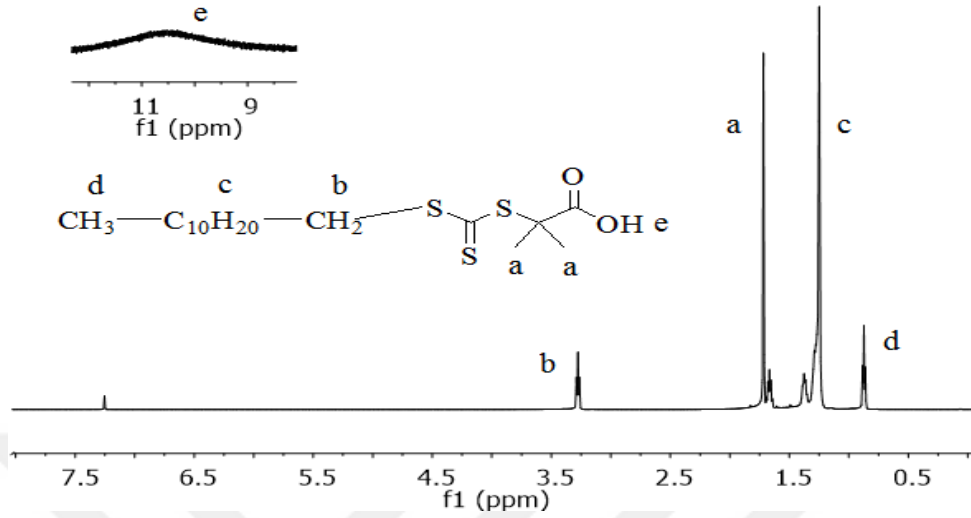
Fonksiyonel gruplar karbonil ve karbon oksijen gruplarının varlığı hem ¹H NMR hem de FT-IR analizleri ile doğrulandı. Şekil 5.2' de RAFT Ajanının karakteristik karbonil ve karbon oksijen pikleri sırası ile 1725 cm⁻¹ ve 1075 cm⁻¹ de görüldü.



Şekil 5.2 R-2 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.

Şekil 5.3'te RAFT Ajanının ¹H NMR spektrumlarını göstermektedir. -CH₃ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 0.9 ppm' de görülmüştür. -SCH₂ grubunun

protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 3.2 ppm'de görüldü. Sonuçların birbiri ile tutarlı olduğu görüldü.



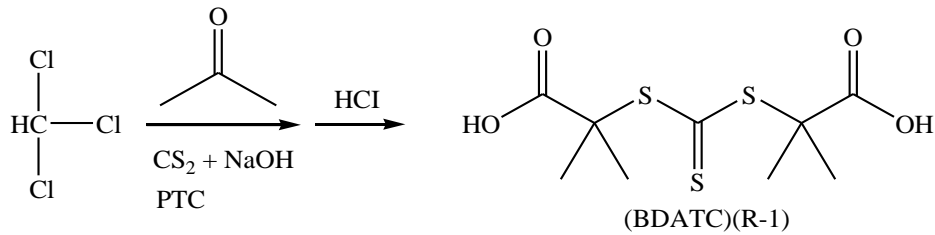
Şekil 5.3 R-2 RAFT Ajanına ait ¹H NMR spektrumu.

5.3 S,S'-BİS(α,α'-DİMETİL-α''-ASETİK ASİT)-TRİTİYOKARBONAT (BDATC) (R-1) ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ.

Zincir Transfer Ajanı R-1'in sentezi yine literatüre göre yapıldı (Lai et al. 2002). Çizelge 5.2 bu deneysel koşulları içermektedir.

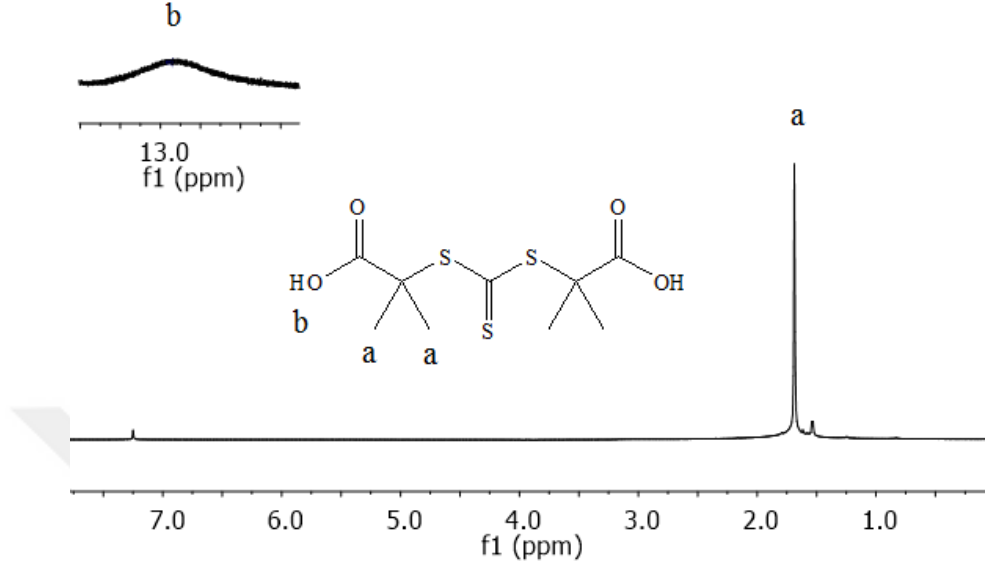
Çizelge 5.2 RAFT Ajanı (R-1) sentezine ait veriler.

Kodu	CS ₂ (g)	CHCl ₃ (g)	(CH ₃) ₂ CO (g)	TBAHS (g)	NaOH (g)	Zaman (h)	Verim (g)
R-1	27.4	107.5	52.3	2.41	201.6	24	41
5.Saflaştırma	-	-	-	-	-	-	7.3



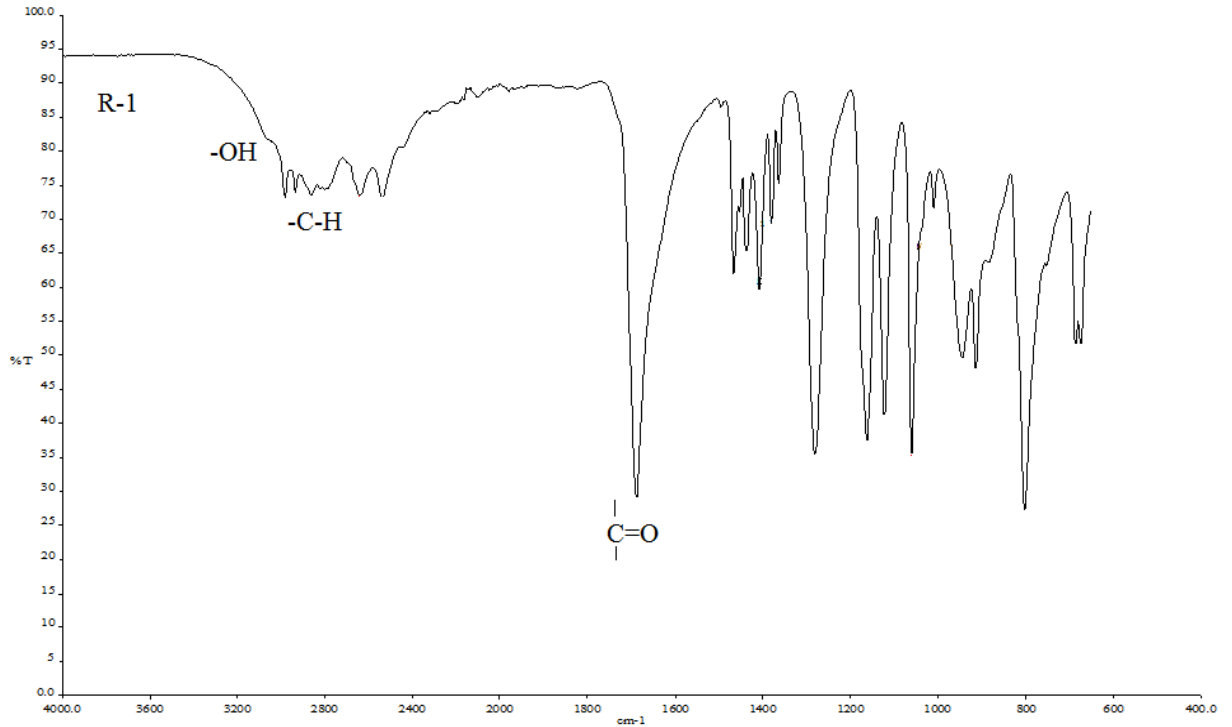
Şekil 5.4 R-1 RAFT Ajanı sentez mekanizması.

Şekil 5.5' te R-1'e ait ^1H NMR spektrumlarını göstermektedir. $-\text{CH}_3$ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 1.67 ppm' de ve $-\text{OH}$ fonksiyonlu grubun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 12.9 ppm' de görülmüştür



Şekil 5.5 R-1 RAFT Ajanına ait ^1H NMR spektrumu.

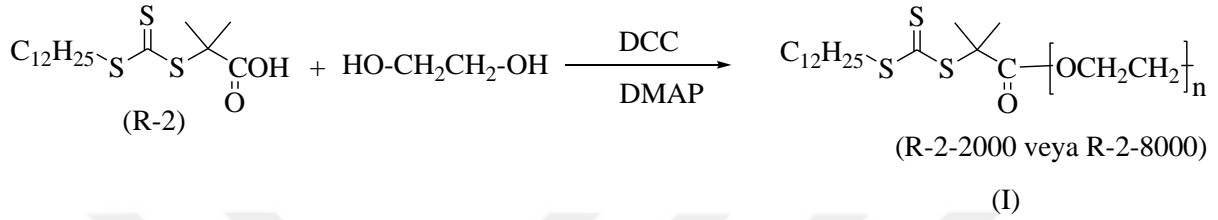
Şekil 5.6 R-1 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu göstermektedir. RAFT Ajanının karakteristik karbonil ve karbon oksijen pikleri sırası ile 1710 cm^{-1} ve 1060 cm^{-1} de görüldü.



Şekil 5.6 R-1 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.

5.4 PEG-MAKRO RAFT AJANLARININ (R-2-2000 VE R-2-8000) SENTEZİ.

R-2 RAFT Ajanı ile Makro RAFT Ajanı sentezlemek için molekül ağırlığı 2000 veya 8000 olan polietilenglikol kullanılmıştır. Bu reaksiyon polietilen glikollerin R-2 ile esterleşme reaksiyonu olarak literatüre göre (Zhang et al. 2008, Jin et al. 2010) iki basamakta oda sıcaklığında disikloheksilkarbodiimid (DCC) ve 4-(Dimetilamino)pidin (DMAP) maddeleri kullanılarak elde edildi(Şekil 5. 7).



Şekil 5.7 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarına ait sentez mekanizması.

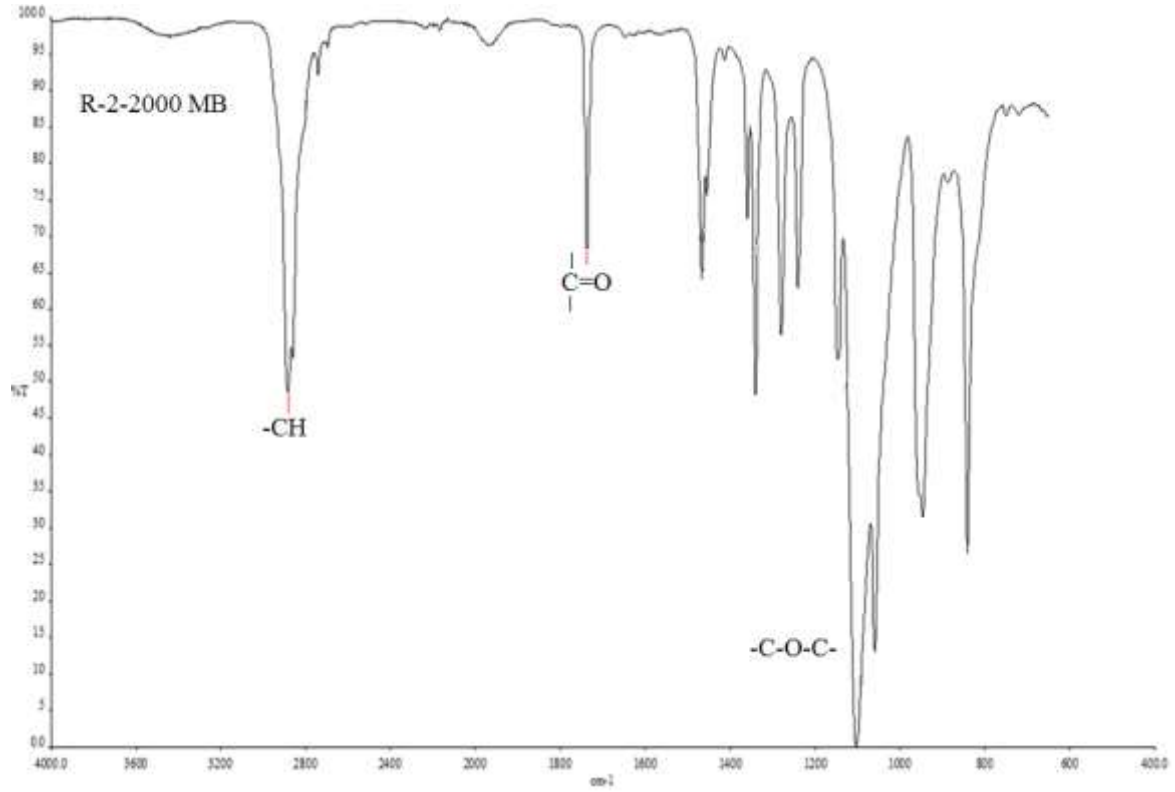
Çizelge 5.3 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarının sentezine ait deneysel veriler (24 h, 25 mL CH₂Cl₂).

KOD	R-2 (g)	PEG2000 (g)	PEG8000 (g)	DCC (g)	DMAP (g)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI	Verim	
									(g)	wt%
R-2-2000	0.73 (2mmol)	4 (2mmol)	-	0.42 (2mmol)	0.03 (0.25mmol)	2488	2594	1.043	3.42	72.3
R-2-8000	0.36 (1mmol)	-	8.00 (1mmol)	0.21 (1mmol)	0.03 (0.25mmol)	8239	8487	1.030	7.05	84.3

5.5 R-2-2000 MAKRO RAFT AJANINA AİT KARAKTERİZASYONLAR

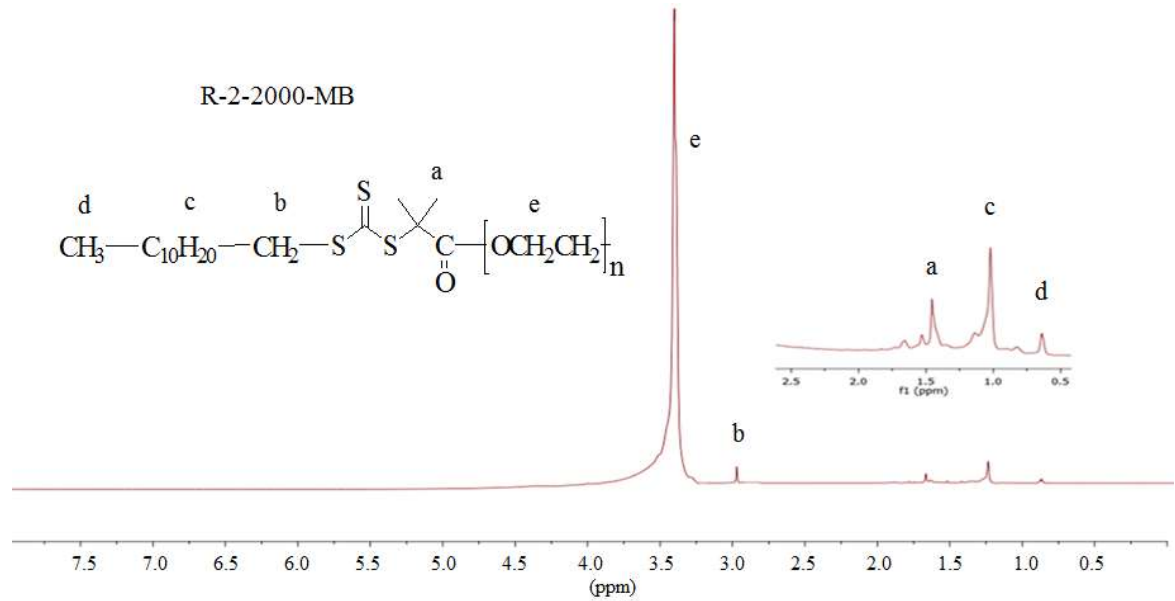
R-2-2000 Makro Başlatıcının M_w değeri 2.594 g/mol ve M_n değeri 2.488 g/mol, oranı (M_w / M_n) 1.04 g/mol dür. GPC kromatogramı tek omuzludur.

R-2-2000 Makro RAFT Ajanının spektrumu yapısında bulunan ester pikine ait karakteristik sinyaller bulunmaktadır. Şekil 5.8' de RAFT Ajanının karakteristik estere ait 1734 cm⁻¹ karbonil piki, bunun yanı sıra PEG grubunun varlığını gösteren -C-H gerilme titreşimi 2884 cm⁻¹, -C-O- eterik kısmına ait pik 1100 cm⁻¹'de, -OH kısmına ait pik 3400 cm⁻¹'de görülmüştür.



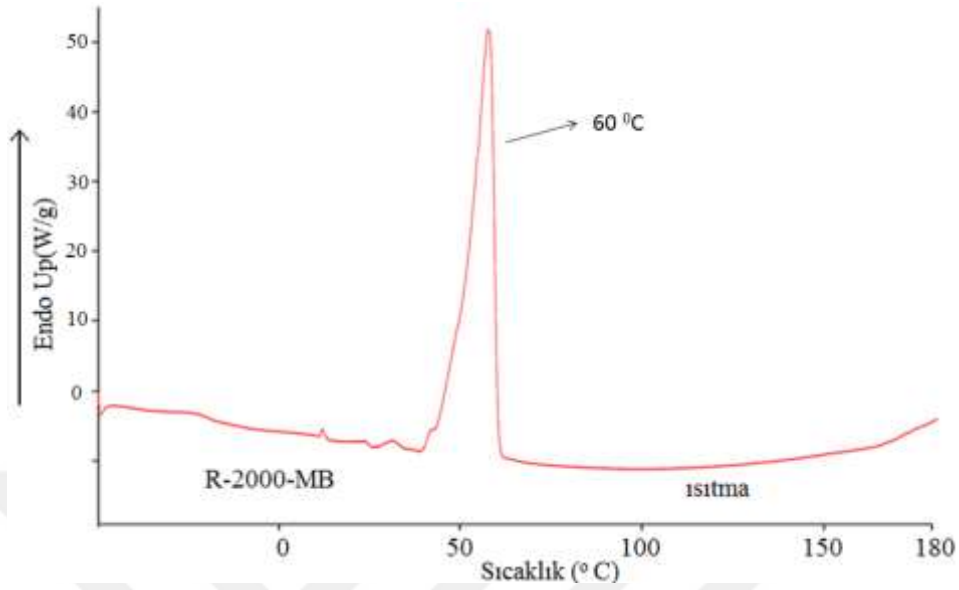
Şekil 5.8 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.

Şekil 5.9’da RAFT Ajanının ^1H NMR spektrumlarını göstermektedir. $-\text{CH}_3$ grubunun protonları 0.9 ve 1.6 ppm’de aralığında görülmüştür. RAFT ajanına ait, $-\text{SCH}_2$ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 2.9 ppm’ de, PEG ait, $-\text{OCH}_2$ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.49 ppm’ de görüldü.



Şekil 5.9 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.10'da R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait DSC termogramı verilmektedir. Termogramdan camsı geçiş sıcaklığının 60 °C olduğu görülmektedir.

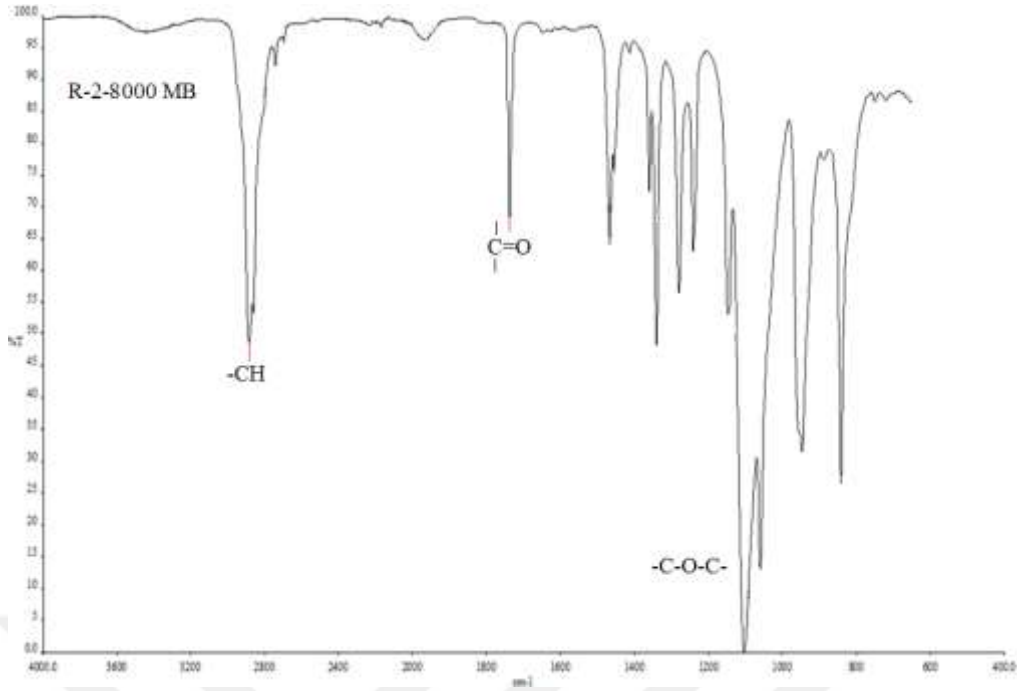


Şekil 5.10 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına ait DSC termogramı.

5.6 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT FT-IR SPEKTRUMU

R-2-8000 Makro Başlatıcının M_w değeri 8487 g/mol ve M_n değeri 8239 g/mol, oranı (M_w / M_n) 1.03 g/mol dür. GPC kromatogramı tek omuzludur.

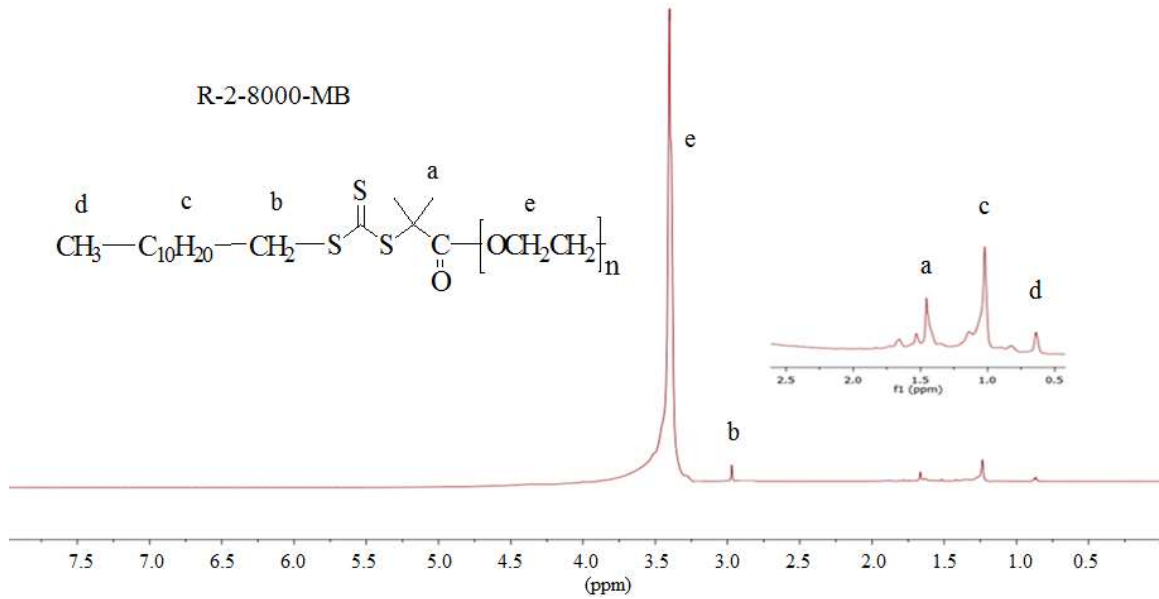
Makro Başlatıcı polimerlerin spektrumları yapılarında bulunan ester piklerine ait karakteristik sinyaller bulunmaktadır. Şekil 5.11'de RAFT Ajanının karakteristik estere ait 1734 cm^{-1} karbonil piki, bunun yanı sıra PEG grubunun varlığını gösteren -C-H gerilme titreşimi 2884 cm^{-1} , -C-O- eterik kısmına ait pik 1100 cm^{-1} 'de, -OH kısmına ait pik 3400 cm^{-1} 'de görülmüştür.



Şekil 5.11 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.

5.7 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT ¹H NMR SPEKTRUMU

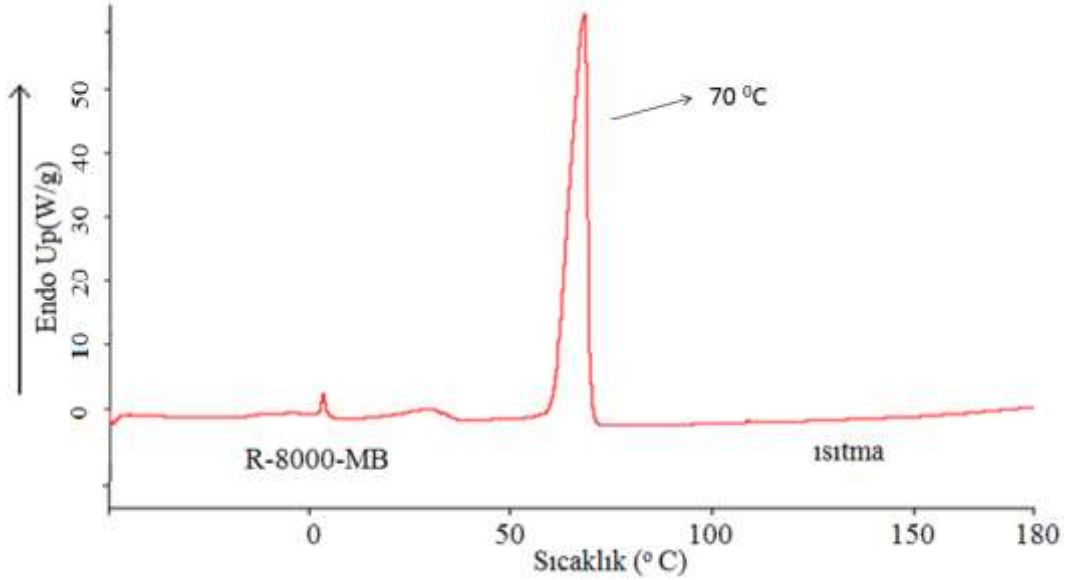
Şekil 5.12’de R-2-8000 Makro RAFT Ajanının ¹H NMR spektrumlarını göstermektedir. -CH₃ grubunun protonları 0.9 ve 1.6 ppm’de aralığında görülmüştür. RAFT ajanına ait, -SCH₂ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 2.9 ppm’ de, PEG ait -OCH₂ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.45 ppm’ de görüldü.



Şekil 5.12 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait ¹H NMR spektrumu

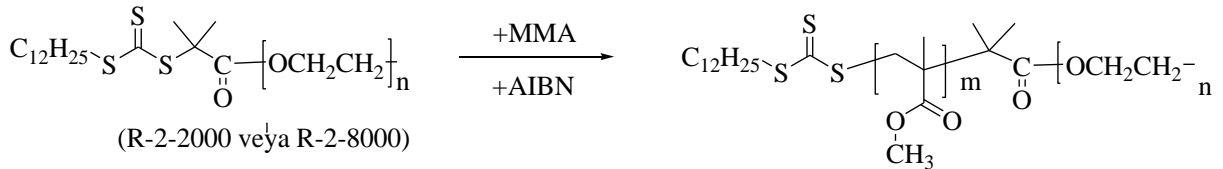
5.8 R-2-8000 MAKRO RAFT AJANINA AİT DSC TERMOGRAMI

R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait DSC termogramında camsı geçiş sıcaklığı 70 °C de görülmüştür.



Şekil 5.13 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait DSC termogramı.

5.9 R-2-2000 VE R-2-8000 İLE METİLMETAKRİLATIN RAFT POLİMERİZASYONU



Şekil 5.14 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanları ile Metilmetakrilatın RAFT polimerizasyon şeması.

R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanları ile metilmetakrilatın polimerizasyonu 95 °C, 5 mL Toluen çözücüsü içerisinde ve AIBN başlatıcısı kullanılarak yapılmıştır. Makro RAFT ajanlarının miktarı 0,3 g, 0,6 g, 0,9 g, 1,2 g, ve 1.5 g değerlerinde alınarak metilmetakrilat miktarı sabit tutuldu. Elde edilen polimerlerin polidispersite indeksleri RAFT polimerizasyonuna uygun bir şekilde 1.04 ve 1.47 g/mol aralığında değişmektedir. R-2-8000 Makro RAFT ajanı ile elde edilen polimerlerin PDI değerleri R-2-2000 Makro RAFT ajanı ile elde edilen polimerlerin PDI değerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen PDI

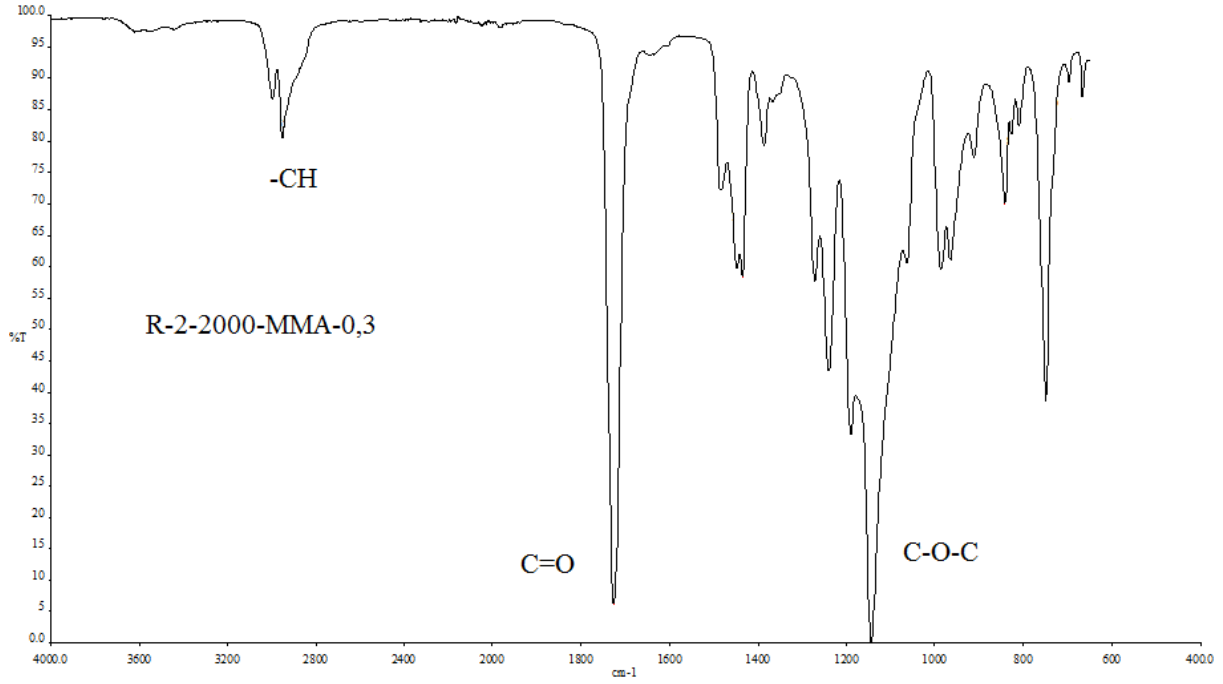
değerlerinin bire yakın olmaları RAFT polimerizasyonunda molekül ağırlığı kontrolünün daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.4 Makro RAFT Ajanı (R-2-2000 ve R-2-8000) ile Metilmetakrilatın RAFT polimerizasyonuna ait veriler (95° C, 5 saat, 5mL Toluen, 3 g MMA, 0.02 AIBN)

KOD	R-2-2000 (g)	R-2-8000 (g)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI	Verim	
						(g)	wt%
R-2-2000-MMA-0,3	0.30	-	10797	15241	1.41	3.11	93.6
R-2-2000-MMA-0,6	0.60	-	10687	15747	1.47	3.41	94.7
R-2-2000-MMA-0,9	0.90	-	8583	11391	1.32	3.71	95.1
R-2-2000-MMA-1,2	1.20	-	9326	12551	1.34	3.82	90.9
R-2-2000-MMA-1,5	1.50	-	7187	8823	1.22	4.08	90.6
R-2-8000-MMA-0,3	-	0.30	33910	35348	1.04	3.01	90.6
R-2-8000-MMA-0,6	-	0.60	17657	23122	1.31	3.40	93.9
R-2-8000-MMA-0,9	-	0.90	12498	14723	1.17	3.49	89.1
R-2-8000-MMA-1,2	-	1.20	11222	13914	1.24	3.91	92.6
R-2-8000-MMA-1,5	-	1.50	11682	13868	1.18	4.11	90.9

5.10 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT FT-IR SPEKTRUMU

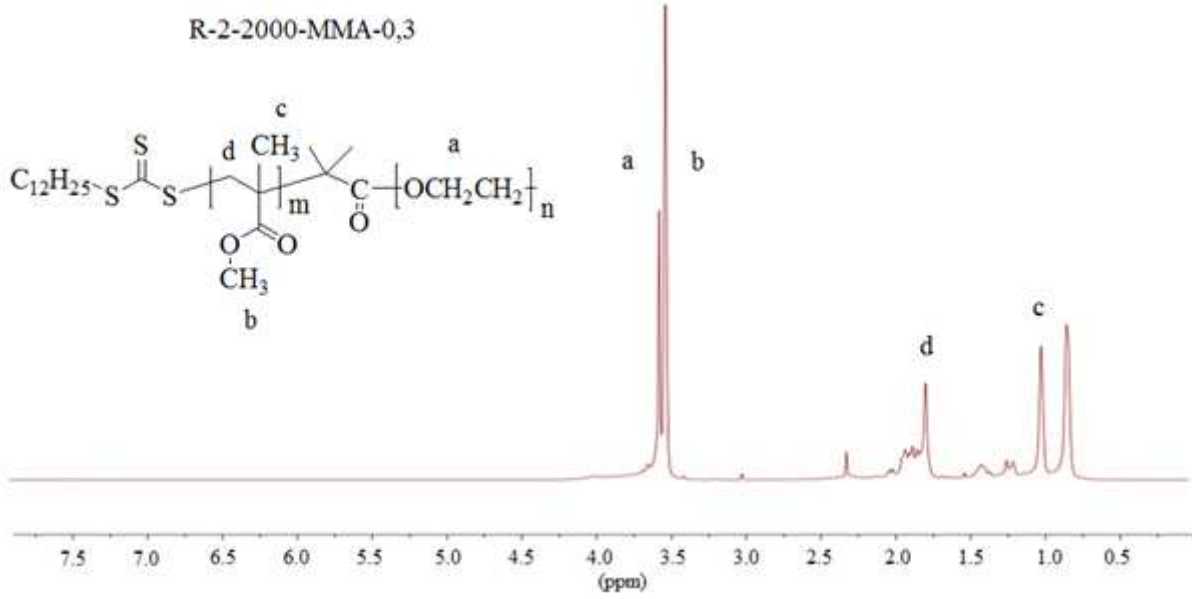
Elde edilen blok polimerlerin yapılarında bulunan ester piklerine ait karakteristik spektrum sinyalleri bulunmaktadır. Şekil 5.15' de Makro RAFT Ajanının karakteristik ester grubuna ait 1725 cm⁻¹ karbonil piki, bunun yanı sıra PEG grubunun varlığını gösteren, -O-C- eterik kısmına ait pik 1160 cm⁻¹'de, -C-H gerilme titreşimi 2995 cm⁻¹ ve 2950 cm⁻¹ aralığında görülmüştür. PMMA grubunun varlığını gösteren -OCH₃ kısmına ait pik 1386 cm⁻¹' de, -O-C- kısmına ait pik 1160 cm⁻¹'de PEG grubuyla üst üste çakışık durumda görülmüştür.



Şekil 5.15 R-2-2000-MMA-0,3 kopolimerine ait FT-IR spektrumu.

5.11 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT ¹H NMR SPEKTRUMU

Şekil 5.16'da Makro RAFT Ajanının ¹H NMR spektrumunu göstermektedir. -CH₃ grubunun protonları 0.9 ve 1.6 ppm aralığında görülmüştür. RAFT ajanına ait, -SCH₂ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 2.9 ppm' de, PEG ait, -OCH₂ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.53 ppm' de görüldü. PMMA grubunun, -CH₃ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 0.75 ppm ve 1 ppm aralığında, -OCH₃ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise, 3.58 ppm' de, -CH₂ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 1.80 ppm'de görülmektedir.

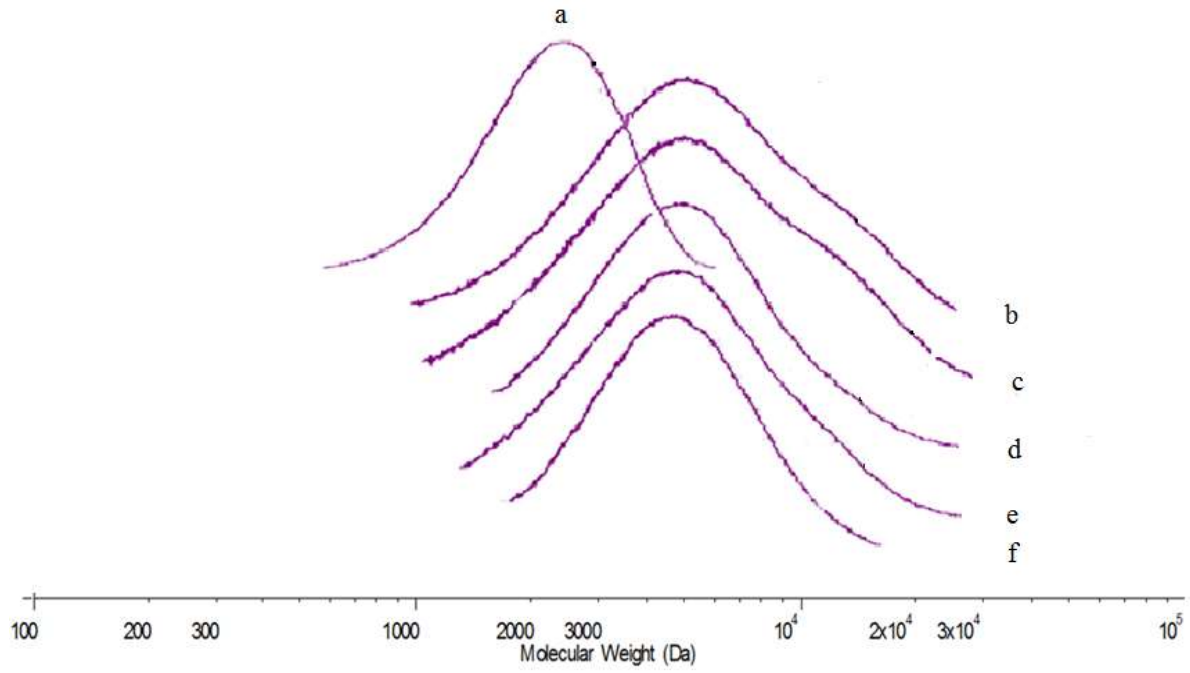


Şekil 5.16 R-2-2000-MMA-0,3 blok kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu.

5.12 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT GPC KROMATOGRAMLARI

PEG(2000)-b-PMMA homopolimerinin kütlece-ortalama mol kütesinin sayıca-ortalama mol kütesine oranı (M_w/M_n) 1.2 g/mol ve 1.4 g/mol aralıkların da değişmektedir.

Şekil 5.17 R-2-2000 M B, R-2-2000-MMA-0,3, R-2-2000-MMA-0,6, R-2-2000-MMA-0,9, R-2-2000-MMA-1,2, R-2-2000-MMA-1,5 ait GPC kromatogramlarını göstermektedir. GPC kromatogramları tek omuzludur. Molekül ağırlıkları sırası ile 15241 g/mol, 15747 g/mol, 11391 g/mol, 12.551 g/mol ve 8823 g/mol olarak değişmektedir.



Şekil 5.17 (a) R-2000 M B, (b) R-2-2000-MMA-0,3, (c) R-2-2000-MMA-0,6, (d) R-2-2000-MMA-0,9, (e) R-2-2000-MMA-1,2, (f) R-2-2000-MMA-1,5 blok kopolimerlere ait GPC kromatogramları.

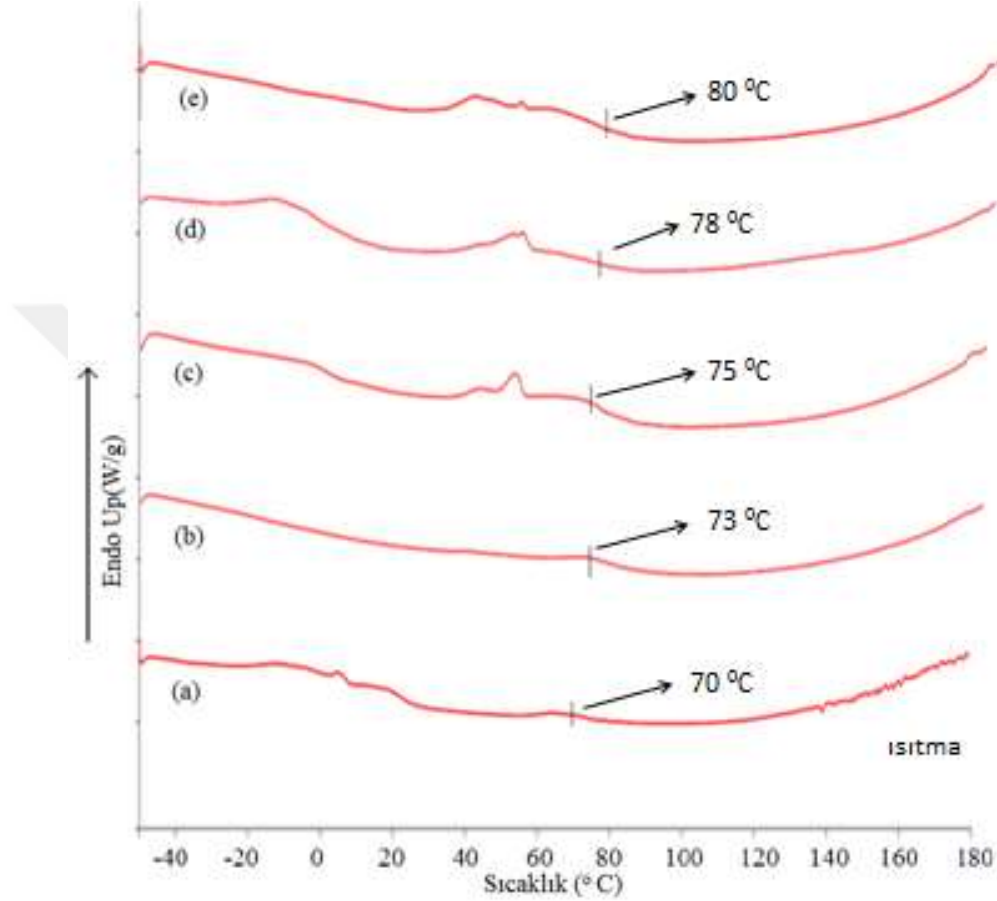
5.13 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT DSC TERMOGRAMLARI

Şekil 5.18’de PMMA-PEG kopolimerlerinin DSC termogramları verilmiştir. Elde edilen blok kopolimerlerin DSC termogram sonuçları en düşük T_{g2} (camsı geçiş) sıcaklık değerleri Çizelge 5. 5 verilmektedir.

Çizelge 5.5 PMMA-PEG (R-2-2000-MMA) kopolimerlerinin DSC termogram verileri.

KOD	DSC (°C)	
	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)
R-2-2000-MMA-0.3	-	70
R-2-2000-MMA-0.6	-	73
R-2-2000-MMA-0.9	-	75
R-2-2000-MMA-1.2	-	78
R-2-2000-MMA-1.5	-	80

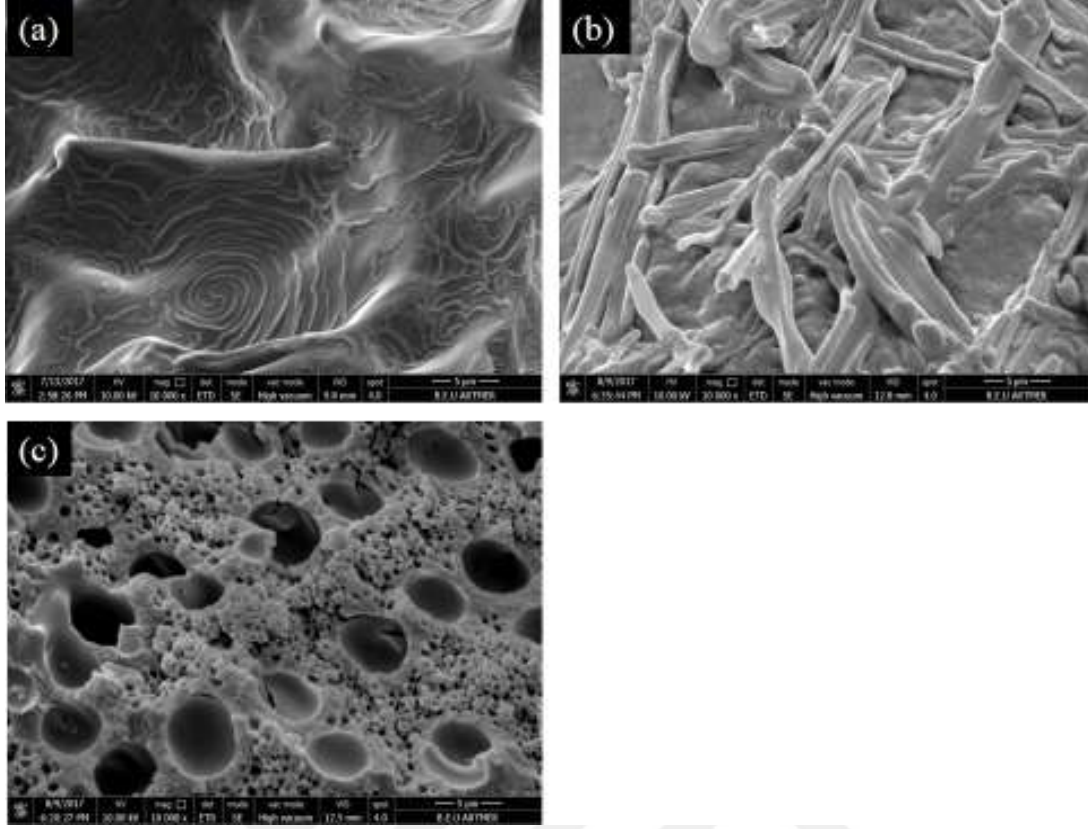
Bu sonuçlar metilmetakrilatın camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 105 °C' den 70 °C' ye kadar düşürdüğü görülmüştür. Makro RAFT ajanının miktarı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığında azaldı. Bu değerin daha düşük sıcaklıklarda gelmesine etki eden faktör Makro RAFT ajanının yapısında bulunan tritiyo grubunun ve poli etilen glikolden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 5.18 (a) R-2-2000-MMA-0,3, (b) R-2-2000-MMA-0,6, (c) R-2-2000-MMA-0,9, (d) R-2-2000-MMA-1,2, (e) R-2-2000-MMA-1,5 blok kopolimerlere ait DSC termogramları.

5.14 R-2-2000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNE AİT KIRIK YÜZEY MORFOLOJİLERİ

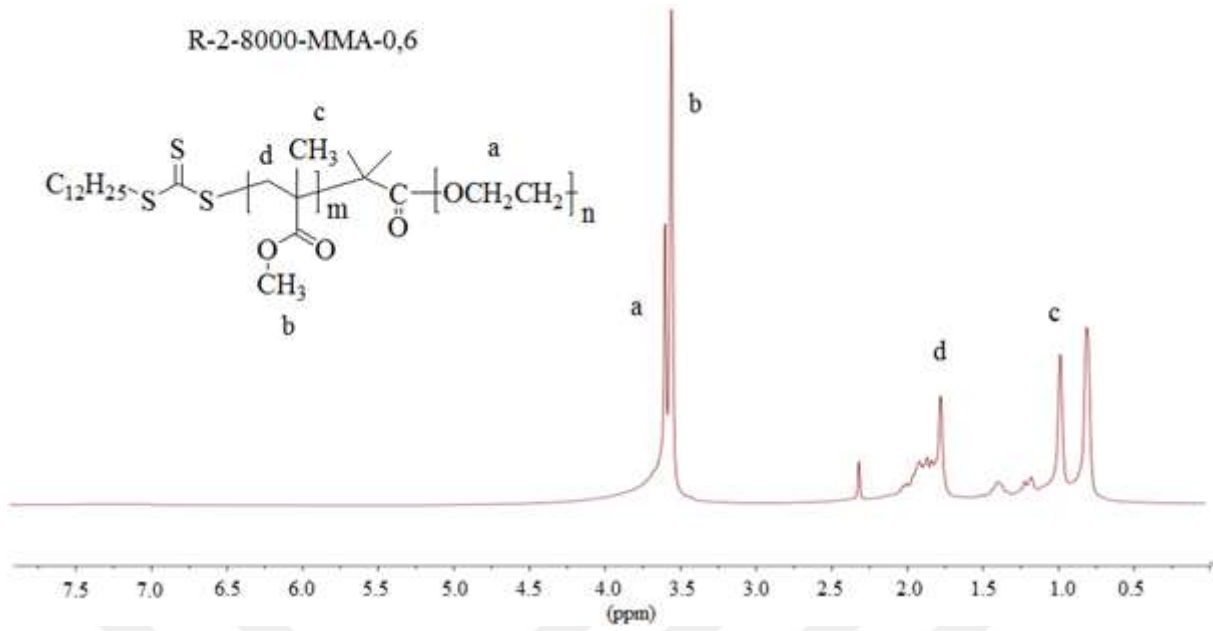
Şekil 5.19'da PEG-2000, R-2-2000 M B, R-2-2000-MMA ait 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsüdür. Mat ve düz bir yüzeye sahip olan polietilen glikol RAFT ajanı ile reaksiyonundan sonra çubuk şeklini, yapıya metilmetakrilatın girmesiyle yüzey morfolojisi tamamen değişerek nizami bir şekilde polietilen glikollerin çiçek halkaları gibi boşluklar oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 5.19 (a) PEG-2000, (b) R-2-2000 M B, (c) R-2-2000-MMA ait 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.

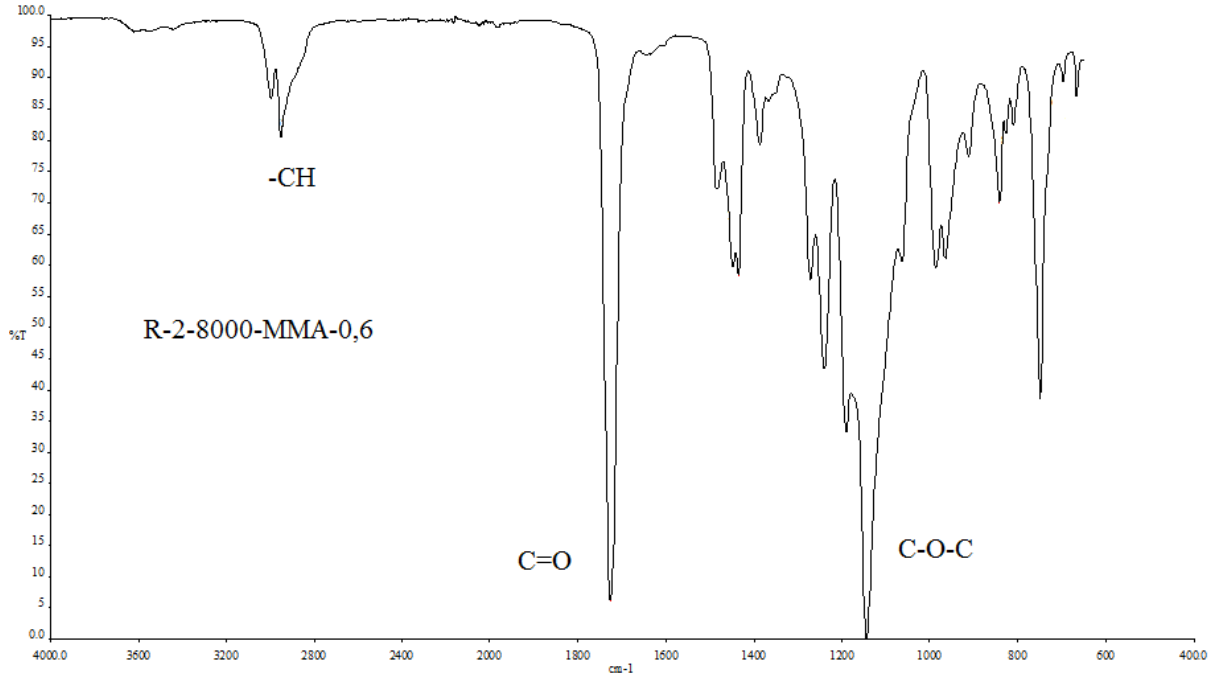
5.15 R-2-8000-MMA AİT ¹H NMR SPEKTRUMU

Şekil 5.20’de Makro RAFT Ajanının ¹H NMR spektrumunu göstermektedir. -CH₃ grubunun protonları 0.75 ve 1.6 ppm aralığında görülmüştür. PEG ait, -OCH₂ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.52 ppm’ de görüldü. PMMA grubunun, -CH₃ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 0.8 ppm ve 1 ppm aralığında, -OCH₃ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise, 3.63 ppm’ de, CH₂ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 1.80 ppm’de görüldü.



5.16 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERİNE AİT FT-IR SPEKTRUMU

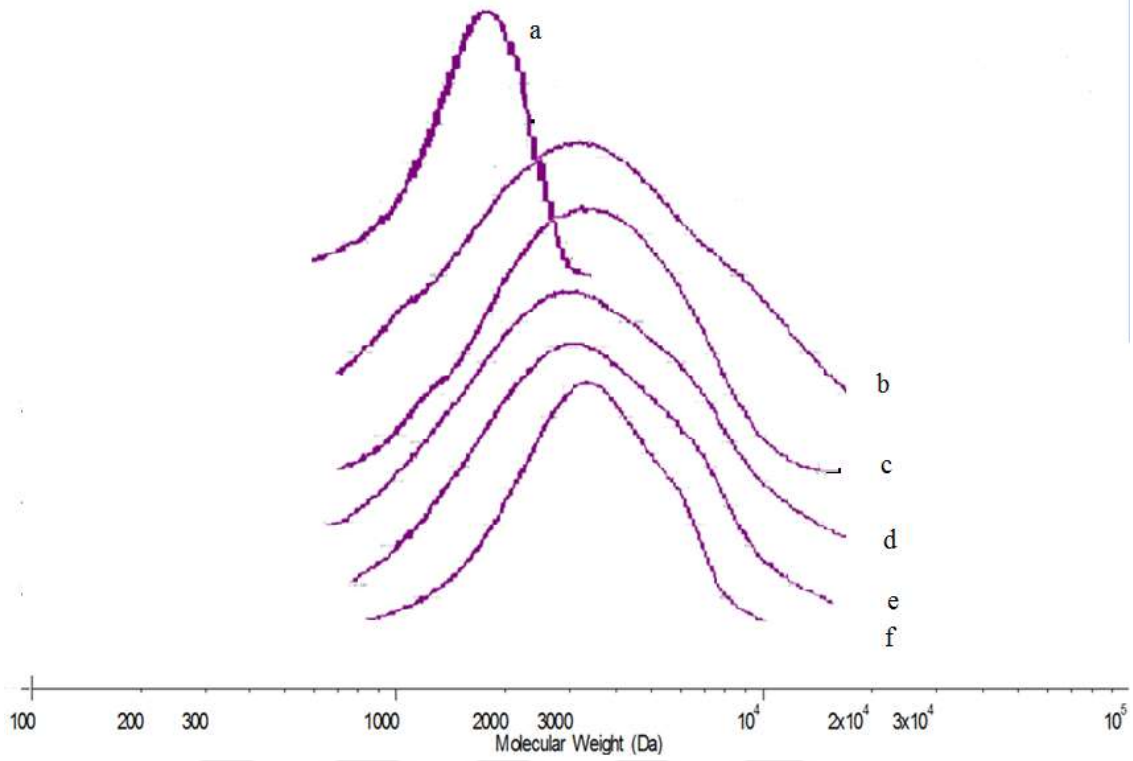
Elde edilen blok polimerlerin yapılarında bulunan ester piklerine ait karakteristik spektrum sinyalleri bulunmaktadır. Şekil 5.21' de Makro RAFT Ajanının karakteristik ester grubuna ait 1725 cm^{-1} karbonil piki, bunun yanı sıra PEG grubunun varlığını gösteren, -O-C- eterik kısmına ait pik 1160 cm^{-1} 'de, -C-H gerilme titreşimi 2995 cm^{-1} ve 2950 cm^{-1} aralığında görülmektedir. PMMA grubunun varlığını gösteren -OCH₃ kısmına ait pik 1386 cm^{-1} ' de, -O-C- kısmına ait pik 1160 cm^{-1} 'de PEG grubuyla üst üste çakışık durumda görülmektedir.



Şekil 5.21 R-2-8000-MMA-0,6 kopolimerine ait FT-IR spektrumu.

5.17 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN GPC KROMATOGRAMLARI

Şekil 5.22' de R-2-8000, R-2-8000-MMA-0,3, R-2-8000-MMA-0,6, R-2-8000-MMA-0,9, R-2-8000-MMA-1,2, R-2-8000-MMA-1,5 Makro başlatıcı ve blok kopolimerlere ait GPC kromatogramlarını göstermektedir. GPC kromatogramları tek omuzludur. Molekül ağırlıkları sırası ile 35348 g/mol, 23122 g/mol, 14723 g/mol, 13914 g/mol ve 13868 g/mol olarak değişmektedir.



Şekil 5.22 (a) R-2-8000 MB, (b) R-2-8000-MMA-0,3, (c) R-2-8000-MMA-0,6, (d) R-2-8000-MMA-0,9, (e) R-2-8000-MMA-1,2, (f) R-2-8000-MMA-1,5 blok kopolimerlerinin GPC kromatogramları.

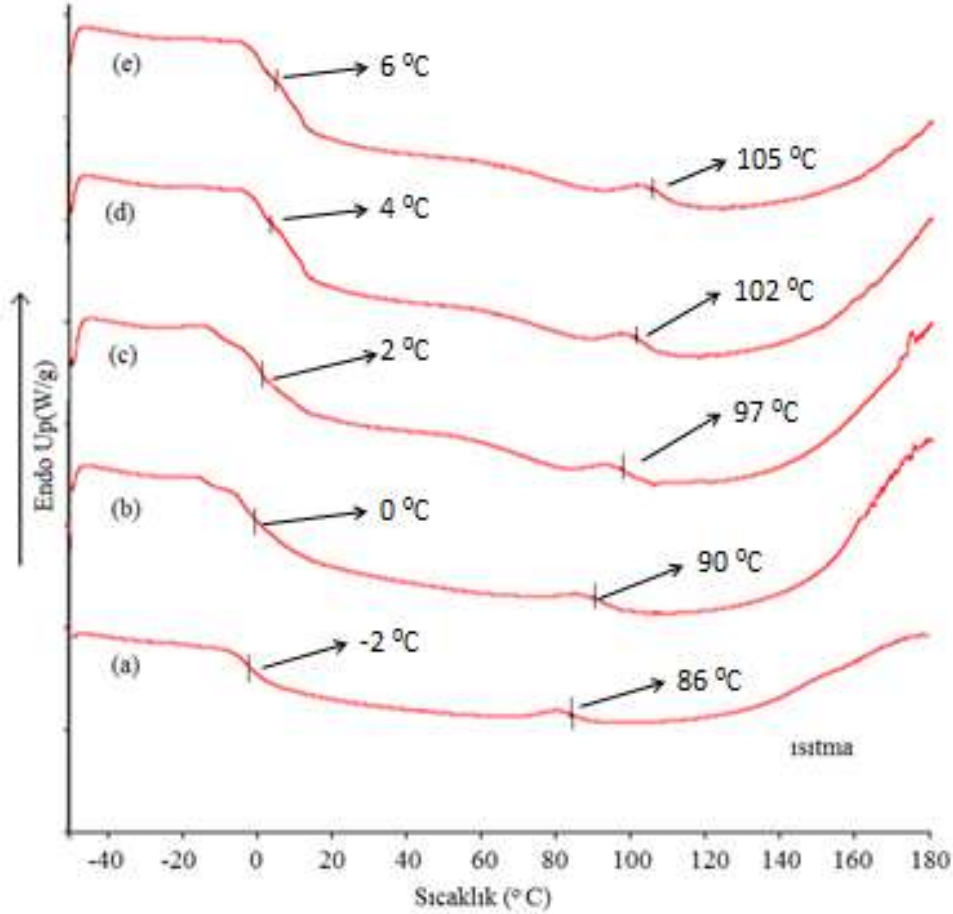
5.18 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN DSC TERMOGRAMLARI

Elde edilen blok kopolimerlerin, DSC termogram sonuçları T_{g1} (camsı geçiş) sıcaklık değerleri Çizelge 5.6 verilmektedir.

Çizelge 5.6 PMMA-PEG (R-2-8000-MMA) kopolimerlerinin DSC termogram verileri.

KOD	DSC (°C)	
	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
R-2-8000-MMA-0.3	-2	86
R-2-8000-MMA-0.6	0	90
R-2-8000-MMA-0.9	2	97
R-2-8000-MMA-1.2	4	102
R-2-8000-MMA-1.5	6	105

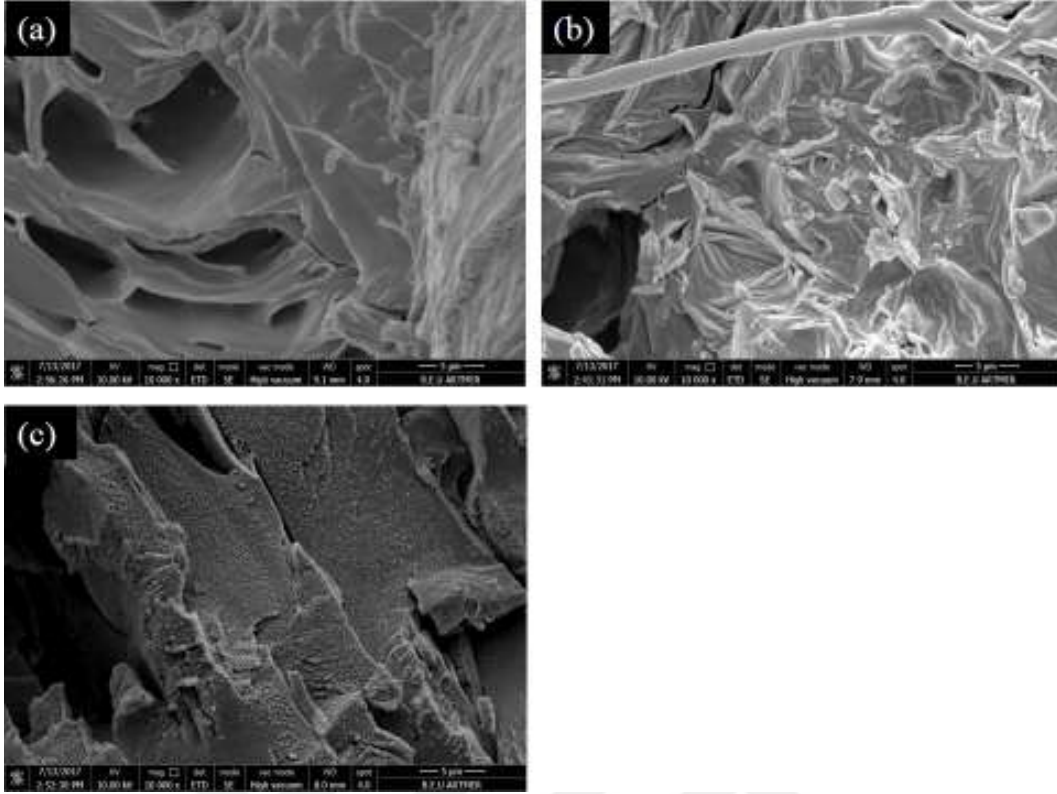
Diğer taraftan blok polimerlerin T_{g1} (camsı geçiş) sıcaklık değerini 100 ° C'den 86 ° C ye kadar düşürdüğü, en düşük T_{g2} (camsı geçiş) sıcaklık değeri R-2-8000-MMA-0,3 numunesine aittir. Makro RAFT ajanının miktarı azaldıkça camsı geçiş sıcaklığında azaldı. Aynı şekilde camsı geçiş sıcaklığının daha düşük değerlerde gelmesine etki eden faktör olarak Makro RAFT ajanının yapısında bulunan tritiyo grubunun ve polietilen glikolden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 5.23 (a) R-2-8000-MMA-0,3, (b) R-2-8000-MMA-0,6, (c) R-2-8000-MMA-0,9, (d) R-2-8000-MMA-1,2, (e) R-2-8000-MMA-1,5 blok kopolimerlerinin DSC termogramları.

5.19 R-2-8000-MMA BLOK KOPOLİMERLERİNİN KIRIK YÜZEY MORFOLOJİLERİ

Şekil 5.24'de PEG-8000, R-2-8000 M B, R-2-8000-MMA ait 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsüdür. Damarlı ve düz bir yüzeye sahip olan polietilen glikol RAFT ajanı ile reaksiyonundan sonra çubuk şeklini, yapıya metilmetakrilatın girmesiyle yüzey morfolojisi yaprak halini almıştır. Polietilenglikoller ise yüzeye boncuk boncuk serpilmiş olarak görülmektedir.

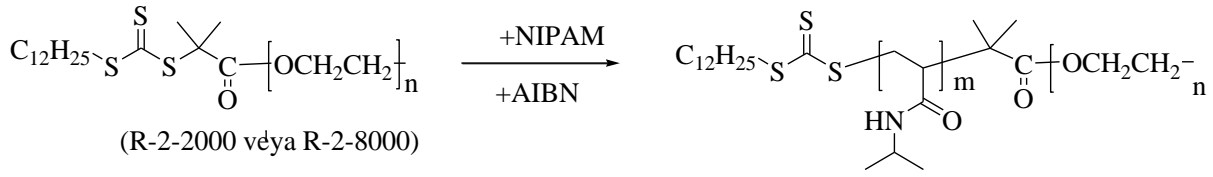


Şekil 5.24 (a) PEG-8000, (b) R-2-8000 M B, (c) R-2-8000-MMA ait 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.

5.20 R-2-2000 VE R-2-8000 İLE N-İZOPROPİLAKRİLAMİTİN RAFT POLİMERİZASYONU

R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT ajanı ile N-İzopropilakrilamitin polimerizasyonu yapıldı. Elde edilen polimerlerin verimleri yüksek ve polidispersite indeksi bire yakın elde edilmiştir. İdeal RAFT polimerizasyonu sonuçları ile uyumludur. R-2-2000 ile elde edilen polimerlerin PDI değerleri R-2-8000 ile elde edilen PNIPAM polimerlerinden daha düşük değerdedir. R-2-2000 ile NIPAM'ın RAFT polimerizasyonu daha kontrollü bir şekilde olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.25'de reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. Çizelge 5.7'de polimerizasyon sonuçları ve polimerizasyon şartları verilmektedir. Birinci deney N-İzopropilakrilamitin R-2 ile polimerizasyonu yoluyla PNIPAM RAFT uçlu PNIPAM polimerinin elde edilmesini gösteriyor. Bunun altında PNIPAM-R-2-2000 ve PNIPAM-R-2-8000 kopolimerlerinin sentez koşulları ve sonuçları verilmektedir. Bu kopolimerlerin oda sıcaklığındaki su çekme deneyleri yüzde binleri aştığı görülüyor. Ayrıca R-2-2000 ile elde edilen PNIPAM-R-2-2000 kopolimerlerinin hafifçe PNIPAM-R-2-8000 kopolimerlerinden yüksek molekül ağırlıklı bulunduğu görülmektedir. RAFT polimerizasyonunun sonucu olarak PDI değerlerinin 1.38 g/mol daha düşük kaldığı gözleniyor. RAFT polimerizasyonunun tipik

özelliği olarak bu polimerleşmede PDI dar bir aralıkta görülmektedir. PDI 1.38 g/mol ve 1.29 g/mol aralığında değişmektedir.



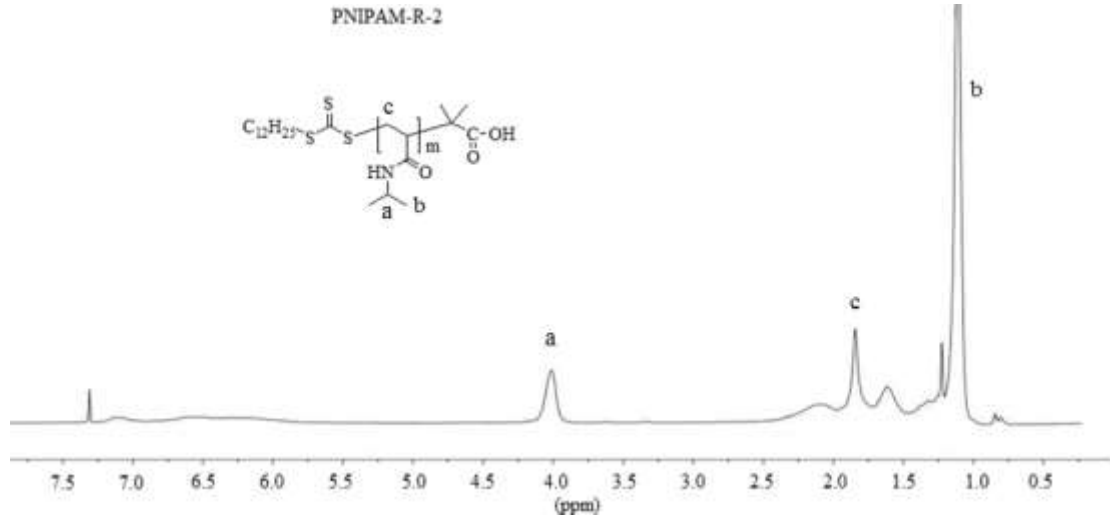
Şekil 5.25 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanları ile N-İzopropilakrilamitin RAFT polimerizasyon şeması.

Çizelge 5.7 N-İzopropilakrilamitin RAFT polimerizasyonu (80 °C, Toluene 5 mL).

Kodu	NIPAM (g)	R-2 (mg)	AIBN (mg)	Zaman (dk)	Verim (g)	Su çek. (wt%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PNP-R-2	0.54	30	15	360	0.45		3123	3915	1.25
		R-2-8000 (g)							
PNPG8-1	1.82	0.53	14	240	2.26	1193	14427	19942	1.38
PNPG8-2	3.46	0.54	15	240	3.72	2230	14370	19618	1.37
		R-2-2000 (g)							
PNPG2-1	1.90	0.52	14	240	2.28	1460	15099	19539	1.29
PNPG2-2	3.47	0.54	15	240	3.64	2112	16844	21828	1.30

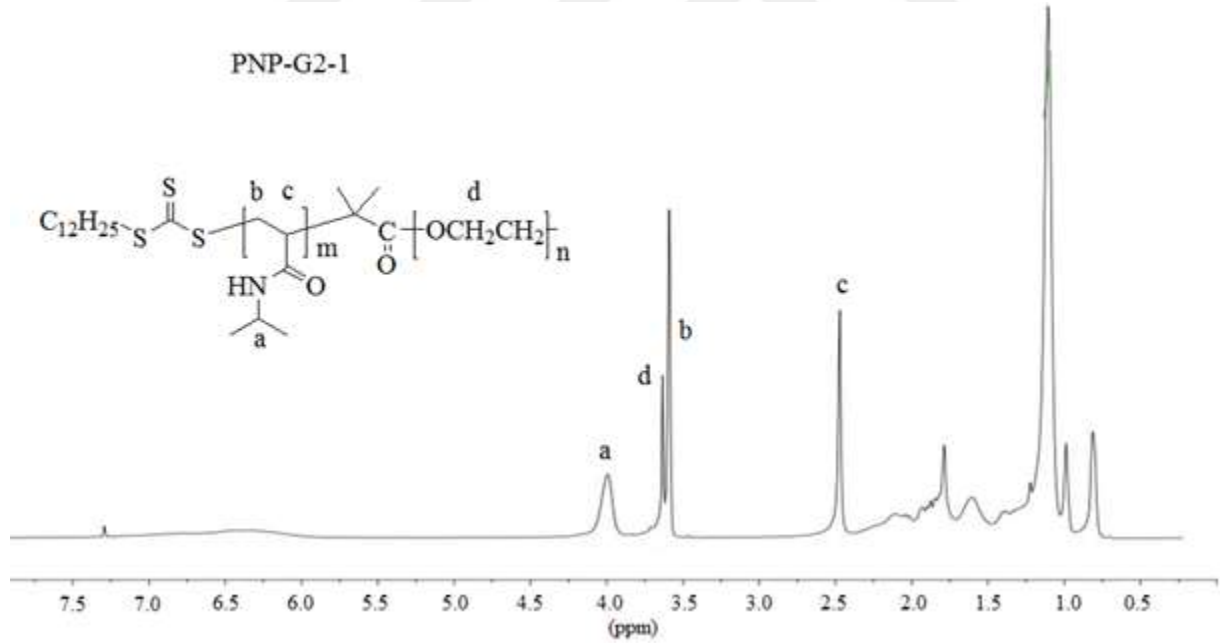
5.21 PNIPAM-PEG (PNP-R-2, PNP-G2-1 VE PNP-G8-1) BLOK KOPOLİMERLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Şekil 5.26'da blok kopolimerdeki N-İzopropilakrilamitin -CH₃ grubuna ait protonlar 1.2 ppm de, -CH grubuna ait kimyasal kayma piklerinin protonları 4.1 ppm de görülmektedir. N-İzopropilakrilamitin -CH₂ grubuna ait protonlar 1.75 ppm de görülmektedir.



Şekil 5.26 PNIPAM-R-2 ait ^1H NMR spektrumu.

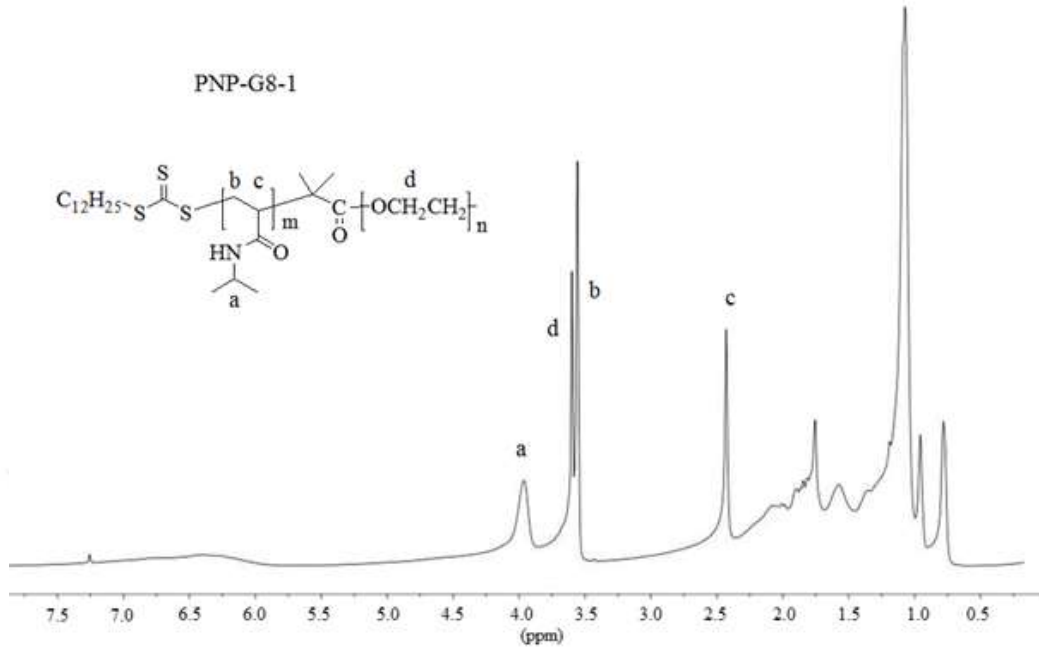
Şekil 5.27’de PNP-G2-1 ait ^1H NMR spektrumlarını göstermektedir. $-\text{CH}_3$ grubunun protonları 0.9 ve 2.5 ppm aralığında görülmüştür. PEG’e ait, $-\text{OCH}_2$ eterik grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.68 görüldü. PNIPAM ait izopropil grubunun $-\text{CH}$ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 4.1 ppm’ de görüldü.



Şekil 5.27 PNP-G2-1 ait ^1H NMR spektrumu.

Şekil 5.28’de PNP-G8-1 ait ^1H NMR spektrumlarını göstermektedir. $-\text{CH}_3$ grubunun protonları 0.9 ve 2.4 ppm aralığında görülmektedir. PEG’e ait, $-\text{OCH}_2$ eterik grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.66 görüldü. PNIPAM’a ait, izopropil grubunun $-\text{CH}$ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 4.1 ppm’ de görüldü.

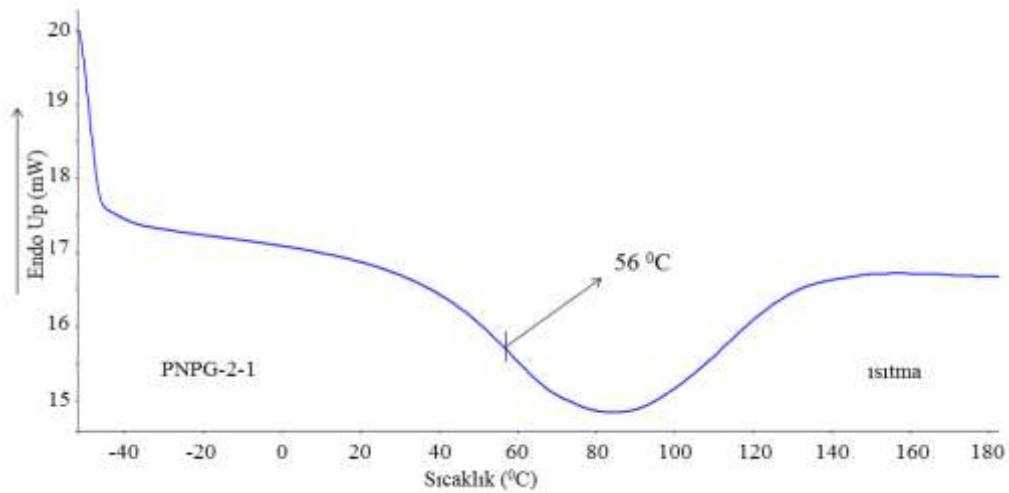
PNIPAM'a ait $-CH_2$ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 3.62 ppm' de görülmektedir.



Şekil 5.28 PNP-G8-1 ait ¹H NMR spektrumu.

5.22 PNP-G2-1 HOMOPOLİMERİNE AİT DSC TERMOGRAMI

Elde edilen PNP-G2-1 homopolimerine ait Şekil 5.29'da DSC termogram grafiğinden T_g (camsı geçiş) sıcaklığı değeri ($T_{g1} = 56^\circ C$)' de görülmüştür.



Şekil 5.29 PNP-G2-1 ait DSC termogramı.

5.23 PNIPAM KOPOLİMERLERİNİN ÇÖZELTİ ÖZELLİKLERİ

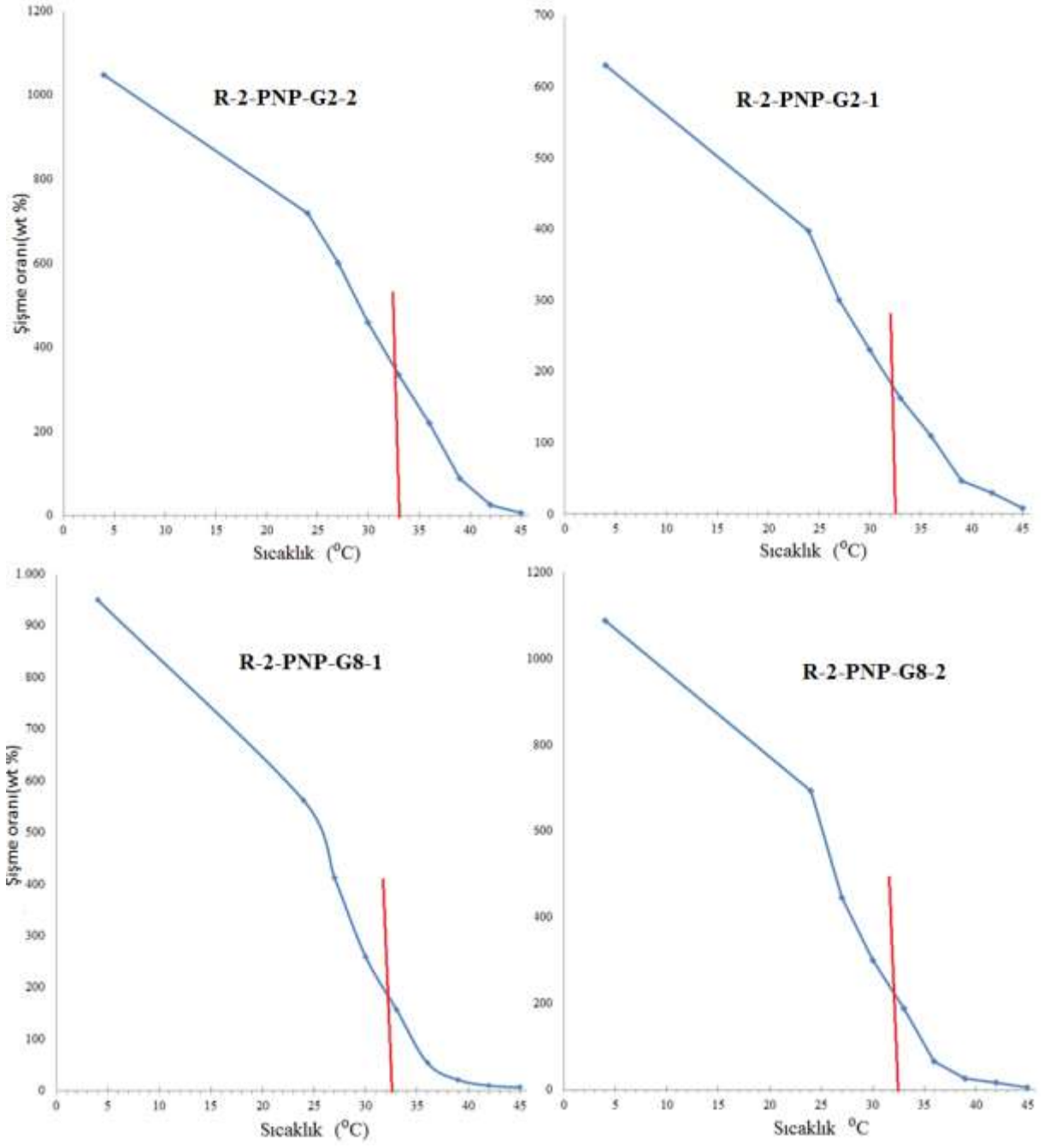
PNIPAM sıcaklığa duyarlı bir polimerdir ve 32 ° C sıcaklığında altında çok iyi çözünürken üzerinde bir sıcaklıkta çözünmez. Bu yüzden 32 ° C sıcaklık kritik sıcaklık olarak verilir (Hazer ve ark. 2017, Brazel and Peppas 1996, Xiong et al. 2011). Blok kopolimerlerin kritik sıcaklığını anlamak için +4 ° C, 24 ° C, 27 ° C, 30 ° C, 33 ° C, 36 ° C, 39 ° C, 42 ° C ve 45 ° C sıcaklıklarında şişme değerleri ölçüldü. Sentezlenen PNIPAM kopolimerleri saf su içerisinde 24 saat bekletildi. Sudan alınan polimerler dikkatli bir şekilde kurutulduktan sonra veriler alındı. En fazla şişme oranının olduğu değer +4 ° C ve en düşük şişme oranının olduğu değer ise 45 ° C olduğu görüldü. Tüm veriler alındıktan sonra grafiğe aktarıldı. Grafikte çizilen eğimle alt kritik çözelti sıcaklığı R-2-PNP-G8-1 için 32 ° C, R-2-PNP-G8-2 için 33 ° C, R-2-PNP-G2-1 ve R-2-PNP-G2-2 için 32.7 ° C olarak bulunmuştur.

Şişme değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı: (Allı ve Hazer 2008).

$$\text{Su alımı (ağr.\%)} = [(M_s - M_d) / M_d] \times 100 \quad (5.1)$$

Burada, M_s , şişmiş polimer filmin ağırlığıdır ve M_d , kurutulmuş polimer filmin ağırlığıdır.

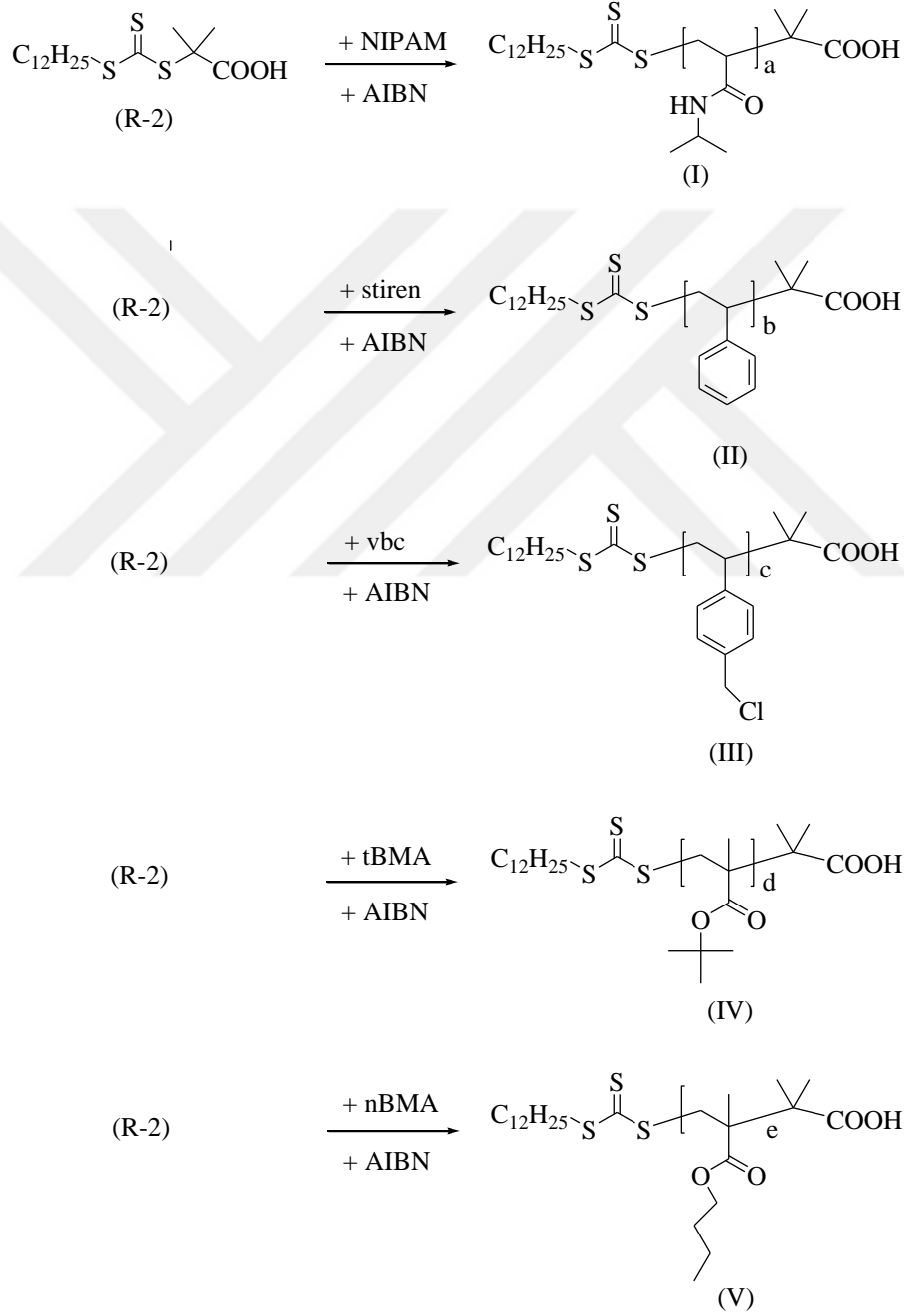
Şişme değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen S şeklindeki eğrilerde ani düşüş noktaları kritik sıcaklık olarak işaretlendi. Kritik sıcaklıklar 32 ° C ve 33 ° C arasında bulunmuştur. Çalışma grubumuzdaki Elif Ayyıldızın PNIPAM-PEG Double Hidrofilik Polimerlerin sentezi çalışmasında kritik çözelti sıcaklığı 36 ° C olarak bulunmuştur (Hazer ve ark. 2017). Burada en fazla 33 ° C olarak bulunması bu polimerin hidrofobik özelliğinin daha öne çıktığını göstermektedir.



Şekil 5.30 R-2-PNP-G2-1, R-2-PNP-G2-2, R-2-PNP-G8-1 ve R-2-PNP-G8-2'in LCST grafikleri.

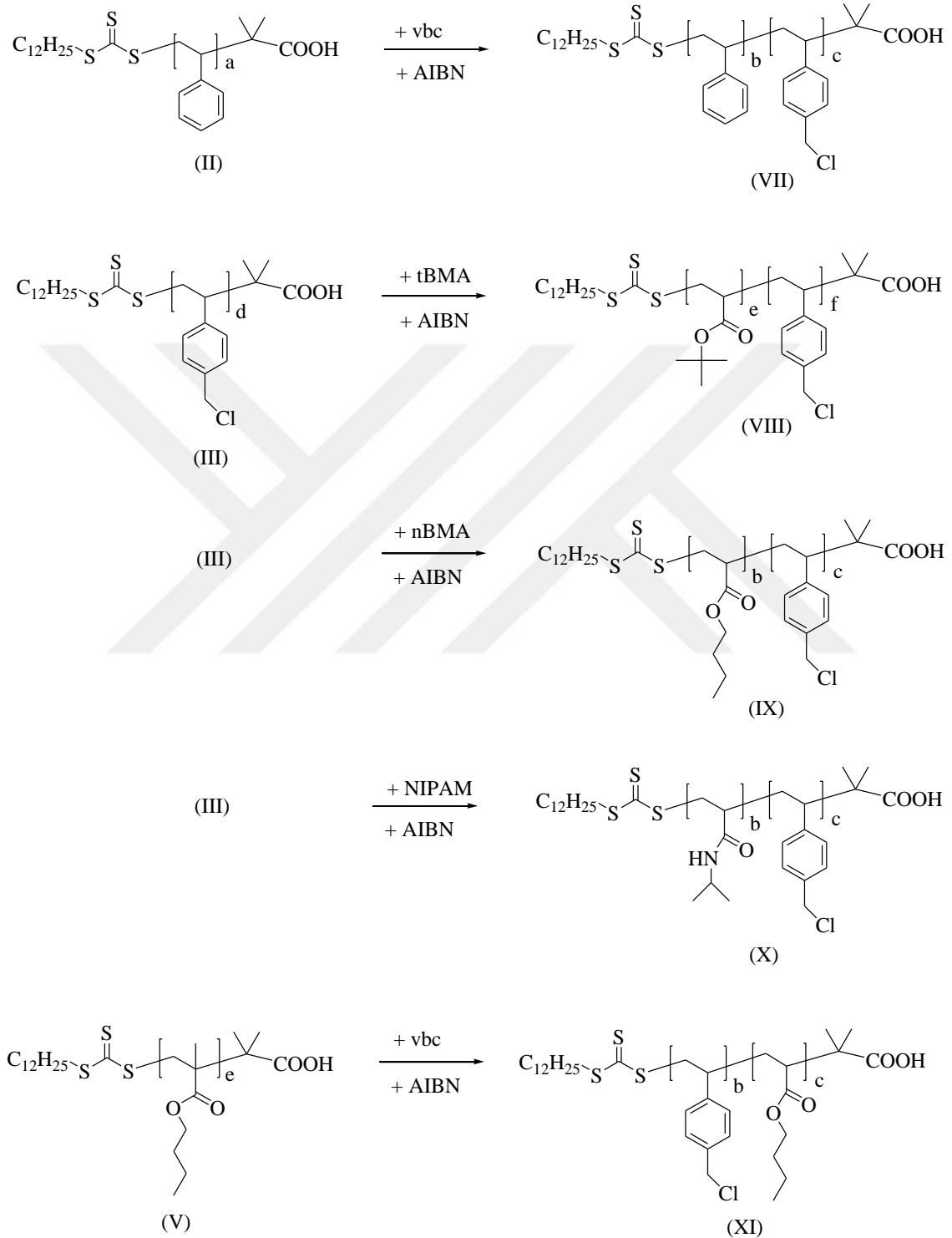
5.24 POLİMERİK RAFT AJANLARI İLE BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ

RAFT polimerizasyonu işlemi uygulanarak 4-vinil benzil klorür, NIPAM, stiren, n-bütül metakrilat ve tert-bütül metakrilat homopolimerleri elde edildi. Bu polimerlerin uçları hala RAFT Ajanı içerdiğinden bunlarda polimerik RAFT Ajanı olarak yeni vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanıldı ve blok kopolimerler elde edildi. Şekil 5.31’ de polimerik RAFT Ajanlarının elde edilmiş reaksiyon şemaları verilmektedir.



Şekil 5.31 Polimerik RAFT Ajanları: (I) PNIPAM-R-2, (II) PS-R-2, (III) Pvbc-R-2, (IV) PtBMA-R-2, (V) PnBMA-R-2 genel mekanizması.

Elde edilen Pvc, PS, PnBMA, PNIPAM ve PtBMA polimerlerinin ucu hala RAFT ajanı içerdiğinden bu polimerler ikinci farklı monomerlerin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerler elde edildi. Şekil 5.32’i blok kopolimerlere ait şemayı göstermektedir.



Şekil 5.32 Blok kopolimerlerin genel mekanizması.

Çizelge 5.8’de NIPAM ve Pvbc blok kopolimeri ile yapılan deney verilerini göstermektedir. Ayrıca elde edilen bu blok kopolimerlerin su emicilikleri kendi ağırlıklarının 500 ve 1000 katı aralığında su çektikleri görülmektedir. PDI değerleri Pvbc için 1.34 g/mol, PNIPAM için 1.25 ve PnBMA için 1.47 g/mol olarak RAFT polimerizasyonuna uygun olarak elde edilmiştir. Pvbc için polimerizasyon kinetiği, K genel hız sabiti 2.00 L / mol.s olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.8 Vbc, NIPAM ve nBMA’nın RAFT polimerizasyonuna ait veriler (80 °C, 5 mL Toluen).

Kodu	vbc (g)	R-2 (g)(mmol)	AIBN (g)(mmol)	Zaman (dk)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Ln[Mo]/[M] K=1.83x10 ⁻⁴
Pvbc-10	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	300	8.65	7514	10091	1.34	2.00

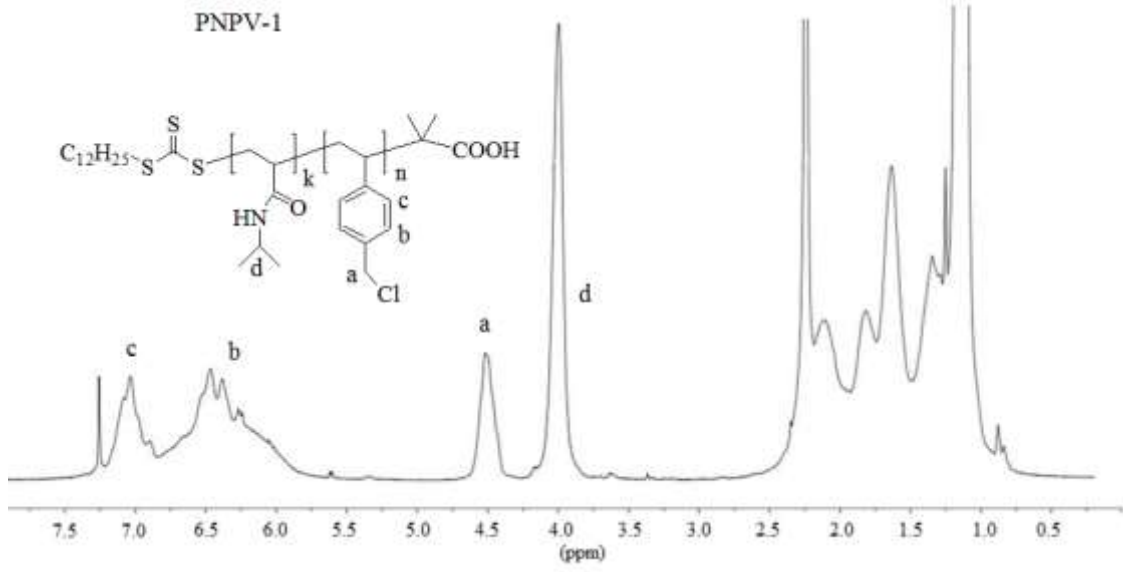
Kodu	NIPAM (g)	nBMA (g)	R-2 (mg)	AIBN (mg)	Zaman (dk)	Verim (g)	Su çek. (wt%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
Pnp-R-2	0.54	-	30	15	360	0.45		3123	3915	1.25
PnBMA-R-2	-	10	102	23	360	6.75		19209	28310	1.47

Çizelge 5.9 Pvbc ve NIPAM’ın blok kopolimerizasyonuna ait veriler (80 °C, 5 mL Toluen).

Kodu	NIPAM (g)	Pvbc-10 (g)	AIBN (mg)	Zaman (dk)	Verim (g)	Su çek. (wt%)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
Pnpv-1	2.14	0.56	15	240	2.43	662	12136	17499	1.44
Pnpv-2	3.40	0.54	15	240	3.58	1208	11013	17502	1.59

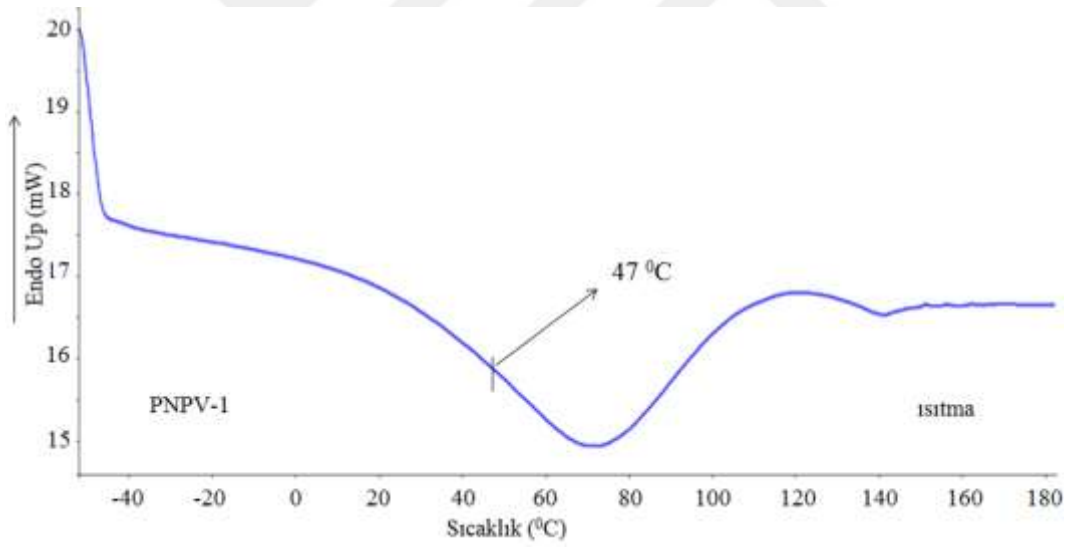
5.25 BLOK KOPOLİMERLERİN KARAKTERİZASYONLARI

GPC sonuçları Çizelge 5.8 ve 5.9’da yer almaktadır. NMR spektrumlarında ise grupların karakteristik pikleri görülmektedir. Şekil 5.33’de PNPV-1 ait ¹H NMR spektrumlarını göstermektedir. PNIPAM ve Pvbc ait -CH₃ grubunun protonları 0.9 ve 2.5 ppm aralığında görülmektedir. Pvbc ait, -CH₂-Cl grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 4.5 ppm’ de, aromatik halkaya ait protonların değerleri ise 6.4 ve 7.3 ppm aralığında görülmektedir. PNIPAM grubunun, -CH protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri ise 4,1 ppm’ de keskin bir pik olarak görülmektedir.



Şekil 5.33 PNPV-1 blok kopolimerine ait ¹H NMR spektrumu.

PNPV-1 blok polimerine ait camsı geçiş sıcaklığı $T_{g1} = 47\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak bulunmuştur. Şekil 5.34'de DSC termogram grafiğini göstermektedir.



Şekil 5.34 PNPV-1 blok kopolimerine ait DSC termogramı.

5.26 STİREN VE VİNİL BENZİL KLORÜRÜN RAFT POLİMERİZASYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Monomer miktarı, RAFT Ajanı ve AIBN miktarı sabit alınarak değişen zamanlarda polimerizasyonlar gerçekleştirildi. Polimerizasyon koşulları ve ürünlerin molar kütleleri Stiren için Çizelge 5.10'da ve vinil benzil klorür için Çizelge 5.11'da listelenmiştir.

Çizelge 5.10 Stirenin RAFT polimerizasyonu (80 ° C, 5 mL toluen).

Kodu	S g (mol)	R-2 g (mmol)	AIBN g (mmol)	Zaman (min)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Ln Mo]/[M] K=4.17x10 ⁻⁵
PS-11	10.0 (0.10)	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	350	5.44	3883	4208	1.08	0.785
PS-12	10.3 (0.10)	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	240	4.86	3575	3864	1.08	0.695
PS-13	10.0 (0.10)	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	180	3.59	3228	3514	1.09	0.444
PS-14	10.0 (0.10)	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	120	2.64	2579	2843	1.10	0.306
PS-15	10.0 (0.10)	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	60	1.08	1730	1953	1.13	0.114

Çizelge 5.11 Vinil benzil klorürün RAFT polimerizasyonu (80 ° C, 5 mL toluen).

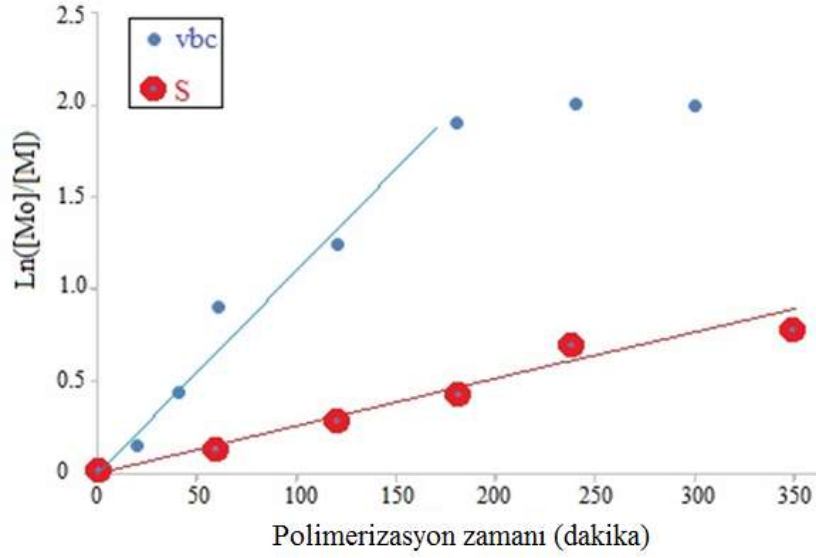
Kodu	vbc g	R-2 g (mmol)	AIBN g (mmol)	Zaman (min)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Ln[Mo]/[M] K=1.83x10 ⁻⁴
Pvbc-62	7.35	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	20	1.05	94691 2798	149632 3122	1.58 1.12	0.15
Pvbc-61	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	40	3.56	63606 4313	102674 4889	1.61 1.13	0.44
Pvbc-6	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	60	5.96	89885 5148	143807 6171	1.60 1.20	0.91
Pvbc-7	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	120	7.11	51887 6391	71968 8241	1.39 1.29	1.24
Pvbc-8	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	180	8.50	106104 7109	162431 9202	1.52 1.30	1.90
Pvbc-9	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	240	8.66	7862	9894	1.26	2.01
Pvbc-10	10.05	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	300	8.65	7514	10091	1.34	2.00

Stiren ve vbc'nin polimerizasyon kinetiği, aşağıdaki denklem kullanılarak toplam hız sabiti bu reaksiyonlar için hesaplandı.

$$\ln ([Mo] / [M]) = K.t \quad (5.2)$$

[Mo], monomerin polimerizasyondan önce molar konsantrasyonudur ve [M] polimerizasyon tamamlandıktan sonra reaksiyona girmemiş monomer konsantrasyonu; K genel hız sabiti ve t polimerizasyon süresidir. S ve vbc için toplam hız sabitleri, Ln [Mo / M] ile polimerizasyon

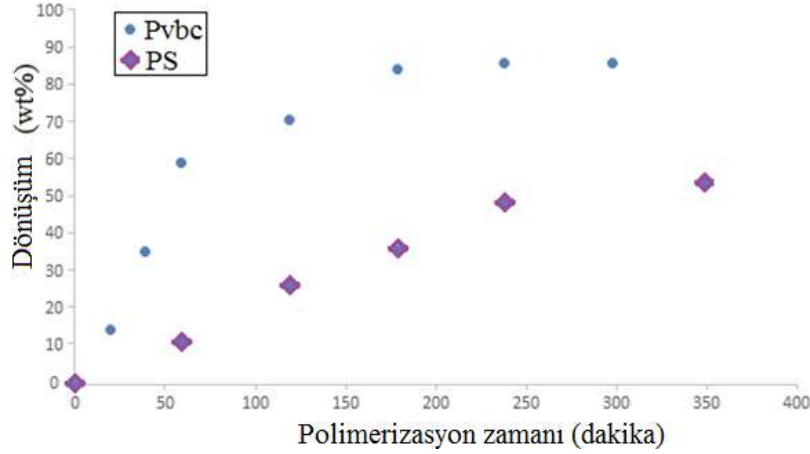
süresi arasında çizilen doğrusal grafiklerin eğimlerinden genel hız sabitleri hesaplanarak (Şekil 5.35) stiren için $K = 0.42 \times 10^{-4}$; vbc için 1.83×10^{-4} L / mol.s elde edildi. Benzer şekilde çizelgelerdeki değerler kullanılarak monomerin yüzde dönüşümüne karşı polimerizasyon zamanı grafikleri elde edildi.



Şekil 5.35 RAFT-2 ve AIBN varlığında stiren ve vbc için polimerizasyon kinetiği.

Bu koşullar altında vbc'ün RAFT polimerizasyonu, stirene göre daha hızlı olduğu hem genel hız sabiti değerlerine hemde dönüşüm grafiğine bakarak söylenebilir. Aynı sonuç, dibenzil tritiyokarbonat kullanılarak vbc homopolimerizasyonu hakkında da rapor edilmiştir (Couture and Améduri 2012) Şekil 5.36' da vbc ve stiren için polimerizasyon dönüşüm grafiği aynı koşullar altında vbc polimerizasyonunun stirenin polimerizasyonundan daha hızlı olduğunu teyit etmektedir.

Yine bu sonuçlarla uyumlu akrilonitril ve bütadien içinde geçerlidir. Akrilonitril ve bütadien kopolimerizasyonunda reaktivite oranları sırasıyla 2.0 ve 0.1 dir. Bu reaktivite oranlarına göre akrilonitrilden oluşan zincir ucundaki bir aktif merkezin, kendi türünde monomer katma isteği bütadien katma isteğinin iki katı olacaktır. Bütadien ise tersine akrilonitril katma isteğindedir. Bu nedenle akrilonitril, bütadiene göre başlangıçta daha hızlı harcanır ve oluşan polimer zincirleri daha fazla sayıda akrilonitril birimleri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe akrilonitril derişimi azalır ve ortam bütadien açısından zenginleşir. Dışarıdan akrilonitril katılmaz ise daha sonraları oluşan polimer içerisinde bütadien oranı başlangıç anlarında elde edilen polimere göre daha yüksek değer alır (Saçak 1998).

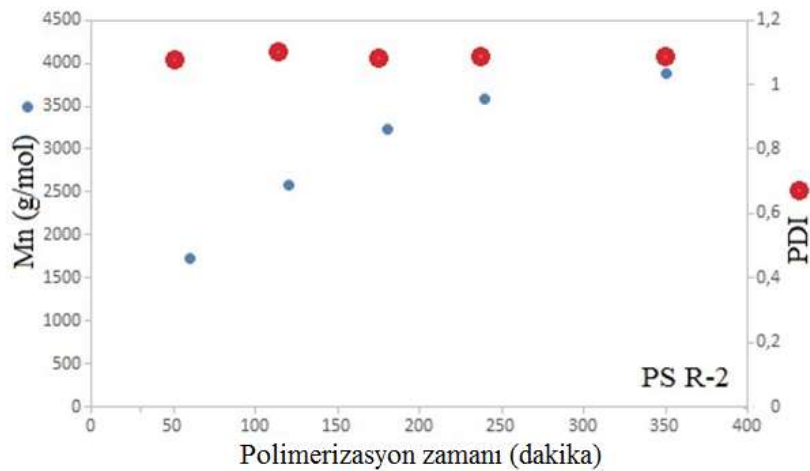


Şekil 5.36 Stiren ve vbc RAFT polimerizasyonları için dönüşüm grafikleri.

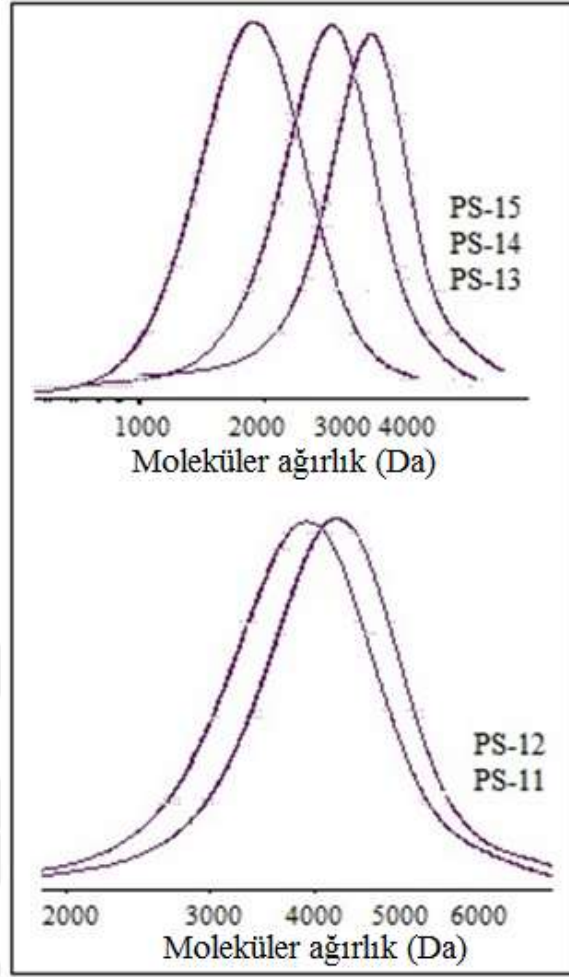
Benzoil peroksit varlığında vinil benzil klorür nitroksi aracılı kütle polimerizasyonunun da Wendler ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Genel hız sabitini 130 °C'de 1.11×10^{-4} olarak buldular, bu da daha düşük polimerizasyon sıcaklığında (yaklaşık 80 °C) RAFT polimerizasyonundan daha düşüktü (Wendler et al. 1998).

Tüm homopolimerlerin dar molar kütleleri elde edildi. Polimerizasyon ilerledikçe, elde edilen polimerlerin molar kütleleri artar. Stirenin polimerizasyonunda çok dar polidispersite (Şekil 5.37) ve unimodal GPC kromatogramları (Şekil 5.38) elde edilmiştir.

Genel oran sabitleri: stiren için $K = 0.42 \times 10^{-4}$; Vbc için 1.83×10^{-4} L / mol.s elde edildi. Bu koşullar altında vbc'ün RAFT polimerizasyonu, stireninkinden daha hızlıdır. Aynı sonuç, dibenzil tritiyokarbonat kullanılarak vbc homopolimerizasyonu hakkında da rapor edilmiştir.

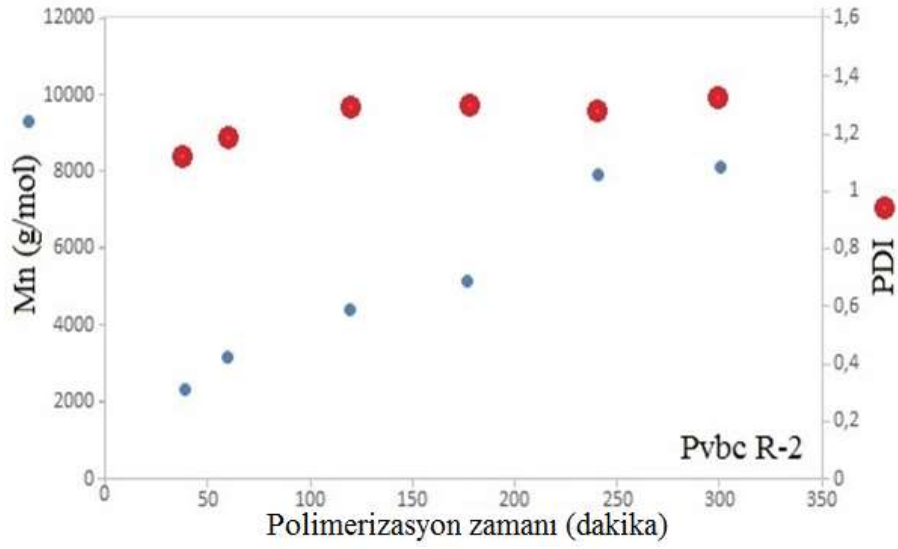


Şekil 5.37 Stirenin RAFT polimerizasyonu: Polimerizasyon süresi ile Mn ve PDI varyasyonları.

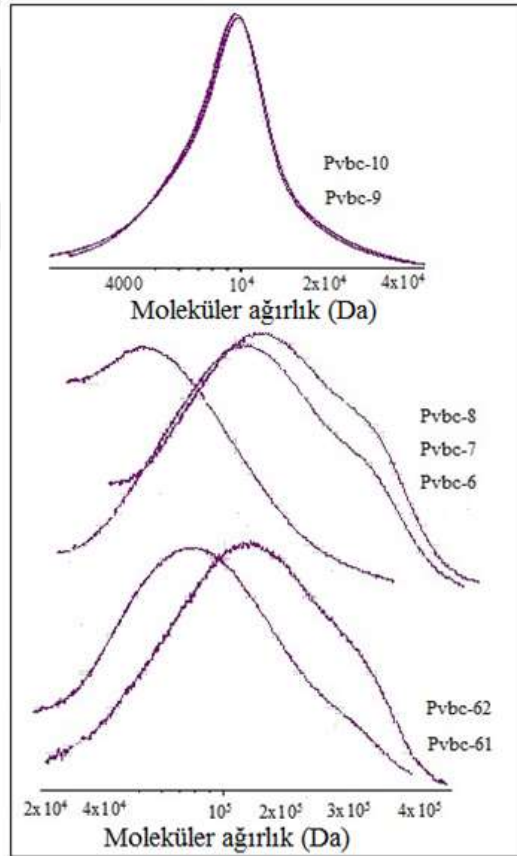


Şekil 5.38 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polistiren numunelerinin GPC kromatogramları.

Daha düşük polimerizasyon süreleri için daha büyük polidispersite (Şekil 5.39) ve tek boyunlu GPC kromatogramları (Şekil 5.40) vbc polimerizasyonunda gözlenmiştir. En yüksek polimerizasyon süreleri için Pvbc örnekleri (Çizelge 5.11’de Pvbc-9 ve -10) unimodal GPC kromatogramları gözlenmiştir. Bunun nedeni, klorometil kısımlarına zincir transfer reaksiyonları ve / veya kısmi zincir transfer ajanı kaybı olabilir. Bimodal GPC kromatogramları analiz edildiğinde, molar kütleler 2798 ila 7514 g / mol arasında daha uzun polimerizasyon süresi ile düzgün bir şekilde artar (Save et al. 2005, Zhang et al. 2011).



Şekil 5.39 Vbc' ün RAFT polimerizasyonu: Polimerizasyon süresi ile Mn ve PDI varyasyonu.



Şekil 5.40 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen Pvc örneklerinin GPC kromatogramları.

5.27 VİNİL BENZİL KLORÜR İLE STİRENİN GELİŞİGÜZEL KOPOLİMERİZASYONU

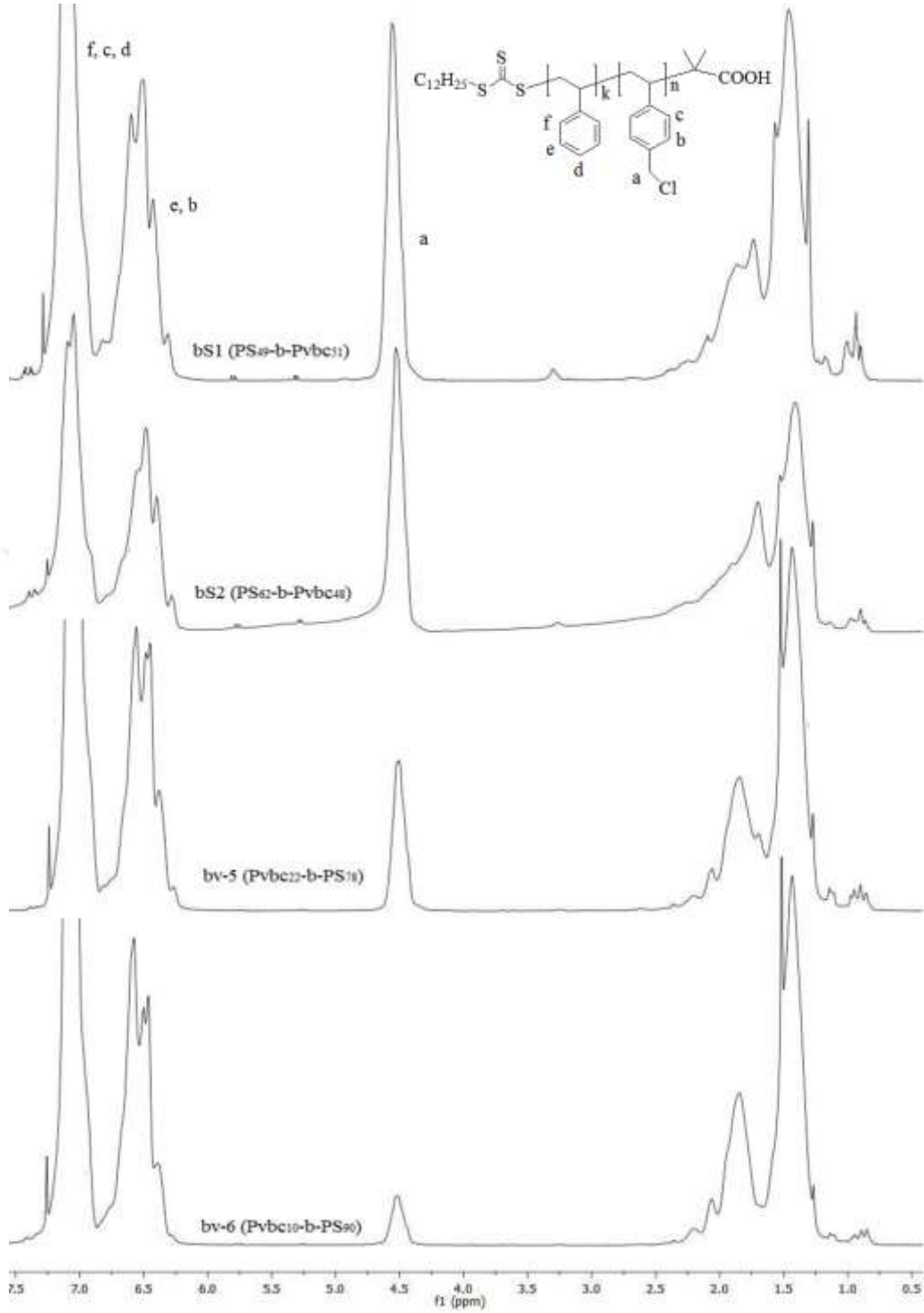
Kopolimer zincirindeki vbc ünitelerini kontrol etmek için, bir dizi stiren ve vbc karışımı 80 ° C'de sabit miktarda AIBN ve RAFT ajanı R-2 kullanarak polimerize edilmiştir. Monomerlerin çok yakın reaktivite oranlarından dolayı (70 °C' de vbc için 0.95, stiren için 0.62) rastgele dağıtılmış kopolimer bileşimi elde edilmiştir. Çizelge 5.12'da, 80 ° C' de 5 saat boyunca R-2/AIBN tarafından başlatılan 4-vinil benzil klorür (vbc) ile stirenin kopolimerizasyonunun sonuçlarını ve koşullarını içerir. Kopolimer bileşiminin, başlangıçtaki karışımın bileşimine çok yakın olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar ayrıca, Save ve ark. tarafından S-(Benzyldithio) benzoat zincir transfer ajanından elde edilen sonuçlar ile de benzerdir (Save et al. 2005).

Çizelge 5.12 Vinil benzil klorür ile stirenin R-2/AIBN tarafından başlatılan kopolimerizasyonu (80 °C, 5 h, 5 mL toluen).

Kodu	Başlangıçtaki				Polimer					
	S g(mmol)	vbc g(mmol)	vbc (mol%)	R-2 g(mmol)	AIBN g(mmol)	Verim (g)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Vbc *(mol%)
PSvbc-1	9.0 (90)	1.17 (7.6)	7.8	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	5.10	3718	4049	1.089	8
PSvbc-2	8.0 (80)	2.09 (14)	15	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	4.81	3802	4133	1.087	14
PSvbc-3	5.5 (55)	4.52 (30)	35	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	5.47	3988	4318	1.083	34
PSvbc-4	4.0 (40)	6.04 (40)	50	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	6.28	4085	4468	1.094	47
PSvbc-5	2.5 (25)	7.60 (51)	67	0.365 (1.0)	0.052 (0.31)	6.64	4355	4757	1.092	64

*(¹H NMR)

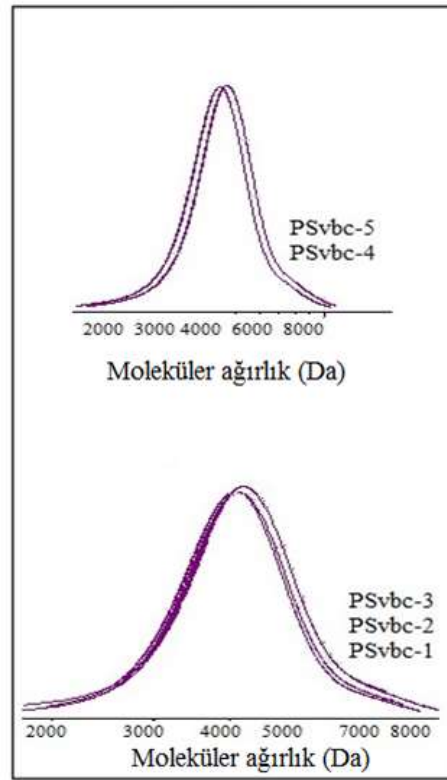
Şekil 5.41'de Pvbc-b-PS blok kopolimerine ait ¹H NMR spektrumunu göstermektedir. Pvbc ait, -CH₂-Cl grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 4.6 ppm' de, Pvbc ve PStirenin aromatik halka protonlarının değerleri 6.7 ve 7.1 ppm aralığında görülmektedir.



Şekil 5.41 Pvbc-b-PS blok kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu.

Başlangıç bileşimindeki vbc'de artış, kopolimerlerin molar kütledeki artışa ve kopolimer içine dahil olan vbc birimlerine neden olur. Böylece, molar kütlelerin kontrol edilmesi ve kopolimerin vbc dahil edilmesi, başlangıçtaki monomer içeriğini değiştirerek mümkündür. İlginç bir şekilde, elde edilen PS-co-vbc kopolimerlerinin GPC kromatogramları tek modelliydi (Şekil 5.42) ve Pvbc homopolimerleri çoğunlukla tek modelliydi. Vbc'nin

polimerizasyonundaki stiren monomeri, tek modelli GPC kromatogramlarında, dallanmaya yol açan klorometil sarkan grupların yan reaksiyonunu inhibe eder.



Şekil 5.42 RAFT polimerizasyonu ile elde edilen P (vbc-co-S) kopolimer numunelerinin GPC kromatogramları.

5.28 PVBC POLİMERİK RAFT BAŞLATICISI İLE t-BMA'IN BLOK KOPOLİMERİZASYONU

S, vbc, nBMA ve tert-BMA'nın RAFT polimerizasyonu, ilgili makro-polimerlerin, "Makro RAFT Ajanı" olarak adlandırılan tritiokarbonat uçlarıyla sonuçlandı. Bu şekilde Ptert-BMA, PnBMA, Pvbc ve PS makro RAFT ajanları elde edildi. Çizelge 5.11, bu makro RAFT ajanlarını göstermektedir. Bu şekilde, Pvbc-9, PS-12 ve PnBMA-1 makro RAFT ajanları, blok kopolimerlerin elde edilmesi için tert-BMA, nBMA, vbc ve stirenin kontrollü yaşayan polimerizasyonunda kullanıldı. Pvbc-b-tert-BMA blok kopolimerleri, bv-1, bv-2, bv-3, bv-7 ve bv-4 olarak kodlandı (Çizelge 5.13). RAFT polimerizasyonu sırasında, homopolimerin (tert-BMA) oluştuğunu fark ettik. Bu durum, genel olarak, makro RAFT ajanının azalan miktarının, elde edilen polimerin molar kütledeki artışa yol açtığı genel kural ile uyumludur.

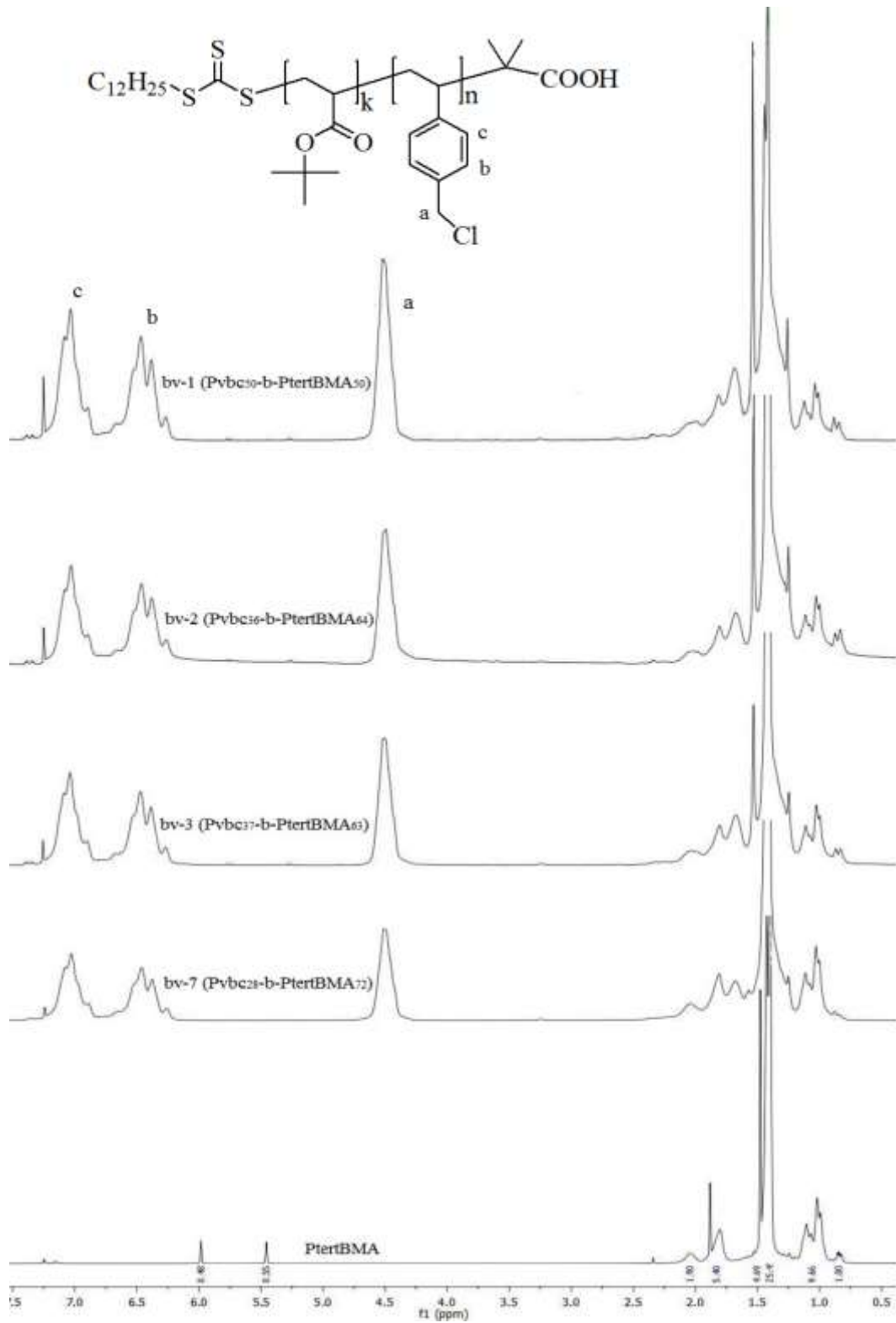
Polimer çözeltisi jelleştiğinde, homo poli (tert-BMA) metanol çözeltisinde kalırken, blok kopolimer çöker. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri, blok / aş kopolimerlerinin oluşumu için kesin kanıt sağlar (Wu et al.1999).

Bu ayrıca ilgili homopolimerlerden ve reaksiyona girmemiş başlangıç materyallerinden arınmış saflaştırılmış polimerler sağlar (Hazer ve Akyol 2016).

Çizelge 5.13 Polimerik RAFT ajanları kullanarak blok kopolimerlerin sentezi (90 °C, 6 h, 5 mL toluen).

Kodu	Pvbc-9 (g)	AIBN (mg)	PS-12 (g)	tert-BMA (g)	vbc (g)	S (g)	Verim (g)	vbc (mol%)	GPC		
									Mn	Mw	PDI
bv-1	0.50	23	-	1.02	-	-	0.50	50	7372	10210	1.39
bv-2	0.50	25	-	2.03	-	-	0.66	36	7681	11926	1.55
bv-3	0.50	27	-	3.33	-	-	1.27	37	7974	13092	1.64
bv-7	0.58	10	-	4.24	-	-	3.43	28	9471	24165	2.55
bv-5	0.64	26	-	-	-	3.04	1.86	22	8363	12219	1.46
bv-6	0.64	25	-	-	-	8.22	1.86	10	14485	23119	1.60
bs-1	-	23	0.67	-	2.03	-	1.85	49	5076	6327	1.25
bs-2	-	24	0.67	-	4.15	-	3.80	62	6886	9200	1.34

Şekil 5.43'de Pvbc-b-PtertBMA blok kopolimere ait ¹H NMR spektrumu göstermektedir. Pvbc ait, -CH₂-Cl grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 4.5 ppm' de, Pvbc aromatik halka protonlarının değerleri 6.5 ve 7.2 ppm aralığında görülmektedir.



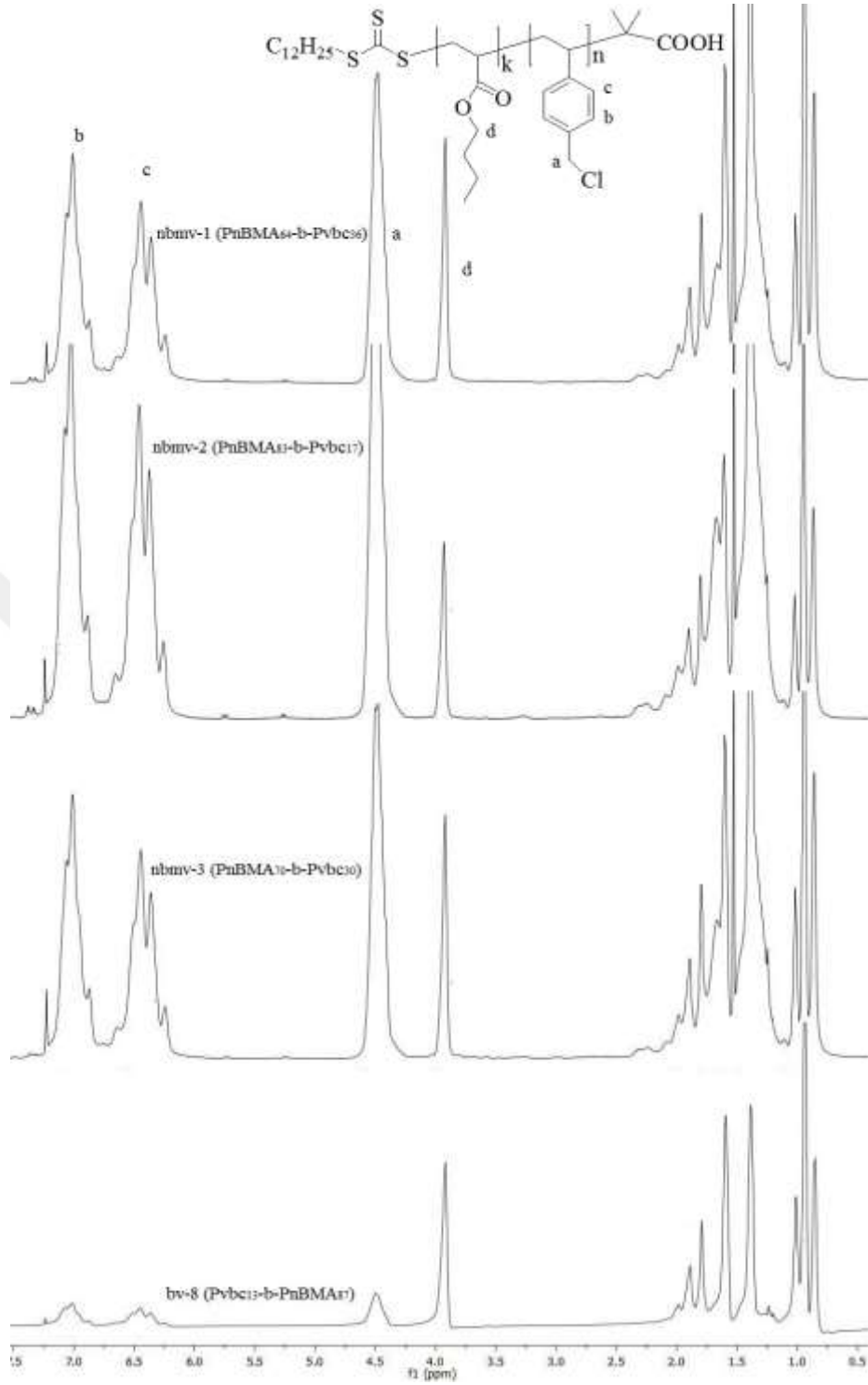
Şekil 5.43 Pvc-b-PtertBMA blok kopolimerine ait 1H NMR spektrumu.

PnBMA ve vbc, Pvbc ve nBMA'nın blok kopolimer sentez verileri Çizelge 5.14'de verilmektedir. Blok kopolimer sentezi AIBN varlığında, 90 °C, 6 saatte, 5 mL toluen içerisinde gerçekleştirilmiştir. PDI değerleri 1.89 ve 2.44 g/mol değerleri arasında değişmektedir. Vbc monomereinin miktarı arttıkça molekül sayısı ve molekül ağırlığı artmakta ve PDI değeri azalarak RAFT polimerizasyonuna uygun olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.14 PnBMA-b-vbc, Pvbc-b-nBMA'nın blok kopolimer sentez verileri (90 °C, 6 h, 5 mL toluen).

Kodu	PnBMA (g)	AIBN (mg)	Pvbc (g)	nBMA (g)	vbc (g)	Verim (g)	vbc (mol%)	GPC		
								Mn	Mw	PDI
nbmV-1	0.63	18	-	-	2.22	1.76	64	9618	22607	2.35
nbmV-3	0.66	16	-	-	2.46	2.05	70	10485	23055	2.20
nbmV-2	0.64	17	-	-	4.22	2.70	83	16463	31184	1.89
bv-8	-	15	0.66	3.82	-	4.02	13	11978	29202	2.44

Şekil 5.44 Pvbc-b-PnBMA blok kopolimere ait ¹H NMR spektrumunu göstermektedir. Pvbc ait, -CH₂-Cl grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 4.6 ppm' de, Pvbc aromatik halka protonlarının değerleri 6.2 ve 7.3 ppm aralığında görülmektedir. PnBMA grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 3.9 ppm' de görülmektedir.



Şekil 5.44 Pvbc-b-PnBMA blok kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu.

Fraksiyonlu çöktürme işlemi için, 0.51 g polimer 8.0 mL CHCl_3 (Vs) içinde çözülür. Çözelti, birinci çökelti gözlenene kadar CH_3OH ile titre edildi (boşa kalan metanol hacmi Vn1, mL yazıldı). Daha sonra titrasyon, polimer çökeltirmeden devam eder, boşa kalan metanol hacmi

V_n , mL yazılır. Bu nedenle gamma değeri γ_1 and γ_2 olarak hesaplanır ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanır.

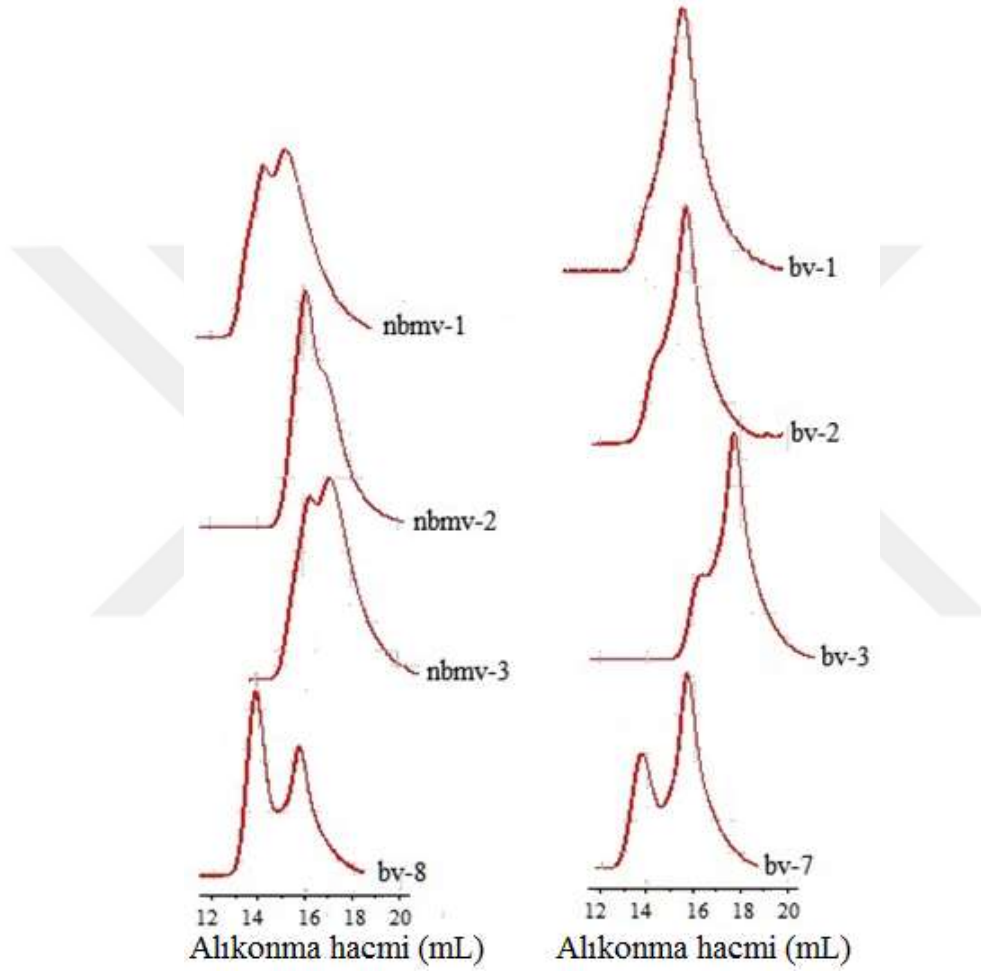
$$\gamma = V_n / V_s \quad (5.3)$$

Blok kopolimerin gamma değeri, ilgili homopolimerlerin arasında bulunan gama değeri olarak blok kopolimer oluşumu kesin olarak teyit edilmiştir. Çizelge 5.15 blok kopolimerler için fraksiyonlu çöktürme sonuçlarını göstermektedir.

Çizelge 5.15 Blok kopolimerlerin fraksiyonlu çöktürme sonuçları. Çözücü (CHCl_3)/ çöktürücü (CH_3OH).

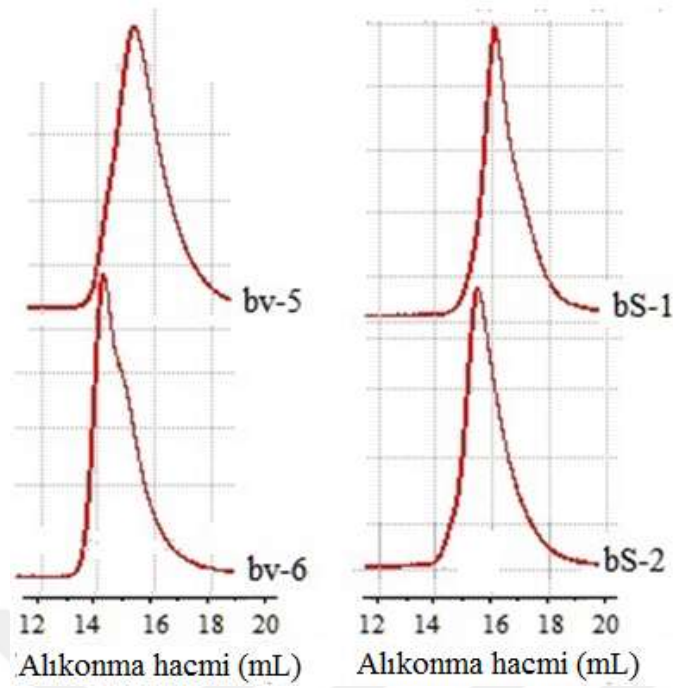
		$\gamma = V_n / V_s$
Örnek		Çökeltme Başlangıç-Sonuç
Pvbc-9	homopolimer	0.56- 0.75
PtBMA	homopolimer	çökeltme yok, ∞ (>14)
bv-1	Pvbc ₅₀ -b-Ptert-BMA ₅₀	1.7 - 1.9
bv-2	Pvbc ₃₆ -b-Ptert-BMA ₆₄	7.2 - 7.9
bv-3	Pvbc ₃₇ -b-Ptert-BMA ₆₃	8.9 - 10
bv-7	Pvbc ₂₈ -b-Ptert-BMA ₇₂	8.2 - 10
Pvbc-9	homopolimer	0.56 - 0.75
PnBMA	homopolimer	çökeltme yok, ∞ (>14)
Pvbc-10	homopolimer	0.5 - 1.1 2.0 g/10 mL CHCl_3
PnBMA-R2	homopolimer	5.2 - 5.9
bv-8	Pvbc ₁₃ -b-PnBMA ₈₇	4.16 - 5.27
nbmV-1	PnBMA ₆₄ -b-Pvbc ₃₆	3.60 - 4.22
nbmV-3	PnBMA ₇₀ -b-Pvbc ₃₀	3.33 - 4.32
nbmV-2	PnBMA ₈₃ -b-Pvbc ₁₇	4.75 - 5.16
PS-12	homopolimer	1.00 - 1.25
Pvbc-9	homopolimer	0.56 - 0.75
PSvbc-5	PS-gelişigüzel-Pvbc	0.71 - 0.82
bv-5	Pvbc ₂₂ -b-PS ₇₈	0.64 - 0.84
bv-6	Pvbc ₁₀ -b-PS ₉₀	0.68 - 0.88
PS-12	homopolimer	1.00 - 1.25
bS-1	PS ₄₉ -b-Pvbc ₅₁	1.03 - 1.17
bS-2	PS ₆₂ -b-Pvbc ₄₈	0.60 - 0.83

Gamma değerleri Pvbc-b-PtBMA blok kopolimerleri için 1.7' den 10' a kadar iken Pvbc homopolimerinin 0.56'sı ve PtBMA homopolimerinin değeri 14'ten büyüktür. Blok kopolimerin artan PtBMA' sı, çökmeyi daha yüksek gama değerine kaydırmıştır. Benzer durum Pvbc-b-PnBMA blok kopolimerleri durumunda, fraksiyonlu çökeltme sonuçlarının blok kopolimer oluşumunu açık bir şekilde teyit ettiği, bu blok kopolimerlerin bazı GPC kromatogramlarının ise tek boyunlu olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.45).



Şekil 5.45 Blok kopolimer PnBMA-b-Pvbc (nbmv-1, nbmv-2, nmv-3, bv-8 Çizelge 5.14) ve Pvbc-b-PtBMA (bv-1, bv-2, bv-3, bv-4 Çizelge 5.13 de) ait GPC kromatogramları.

PS-b-Pvbc blok kopolimerleri için, ilgili homopolimerlerin çok yakın gamma değerleri nedeniyle, bu çözücü / çöktürücü sistem blok kopolimer oluşumunun tam tanımını vermemiştir. Bununla birlikte, PS-b-Pvbc blok kopolimerlerinin unimodal GPC kromatogramları, blok kopolimer oluşumunun kesin onayını vermiştir (Şekil 5.46).



Şekil 5.46 Blok kopolimer PS-b-Pvbc (bS-1, bS-2, Çizelge 5.13 de) ve Pvbc-b-PS (bv-5, bv-6 Çizelge 5.13 de) ait GPC kromatogramları.

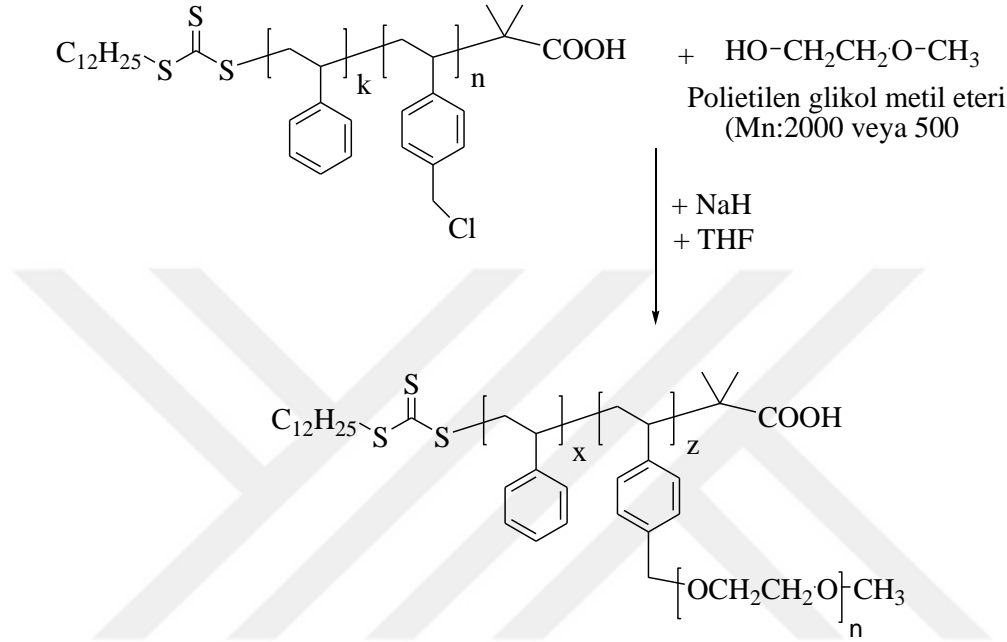
Çizelge 5.16 da mekanik özellikleri incelenen blok kopolimerlerin gerilme ve uzama değerleri verilmektedir. Çizelgede açık bir şekilde yapıya polimerik RAFT ajanı Pvbc eklendikçe yüzde uzama miktarının arttığı görülmektedir. Gerilme değerlerinde ise Pvbc miktarı arttıkça azalma görülmektedir. bv-8 kırık bir polimer olduğu için mekanik özelliği incelenemedi.

Çizelge 5.16 Blok kopolimer Pvbc-b-PnBMA sentezi (95 °C, Toluen 10 mL).

Kodu	AIBN (mg)	Pvbc-9 (g)	nBMA (g)	Zaman dk	Verim (g)	vbc (mol%)	GPC Mn	GPC Mw	*Gamma PDI	Gerilme (MPa)	Uzama %	
bv-8	15	0.66	3.82	420	4.02	13	11978	29202	2.44	-	-	
bv82	18	0.52	6.01	290	5.07	-	-	-	3.2-3.7	17.6±0.2	181±8.3	
bv84	16	0.42	6.12	275	4.68	-	-	-	4.4-4.8	16.1±0.4	109±18	
bv86	18	1.21	6.14	300	5.83	-	-	-	3.3-3.8	19.3±0.8	74±10	
bv88	17	0.52	6.10	283	5.30	-	-	-	4.2-4.7	16±0.1	156±8	
PnBMA-5 (*2.0 g/10 mL CHCl ₃)	11	-	16.6	80	10.7	-	67862	115422	1.70	2.7-3.3	11±1	182±8

5.29 GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ

Graft kopolimerlerin sentezi, ilgili homopolimerlerin RAFT ajanı olarak kullanılması ile elde edilen blok kopolimerlerden P_{vbc}-b-PSiren kullanılmıştır. NaH varlığında, THF içerisinde, PEG (Mn: 2000 ve Mn: 500) kullanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.47 graft kopolimerlerin sentez mekanizmasını göstermektedir.

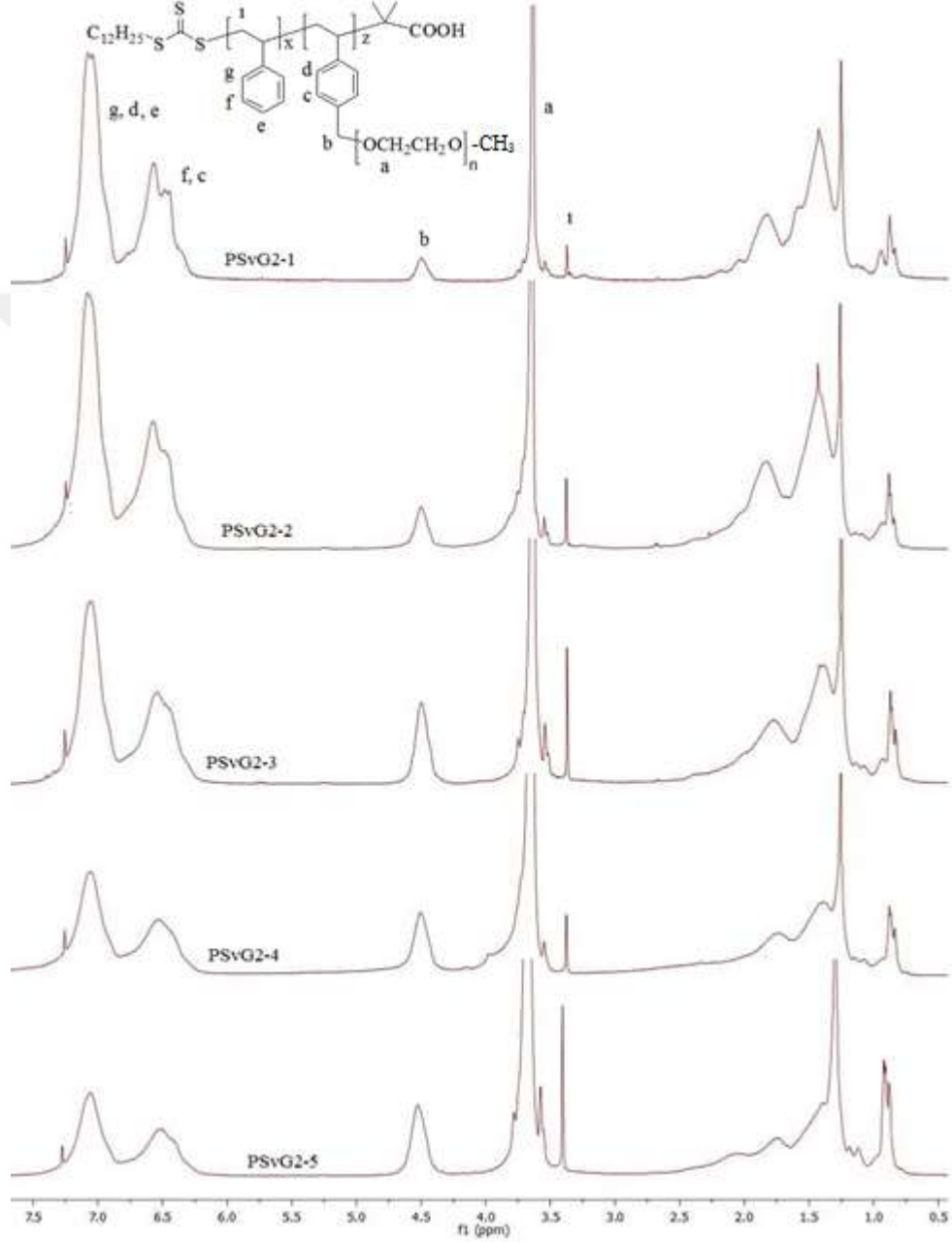


Şekil 5.47 Graft Kopolimerlerin Sentez mekanizması.

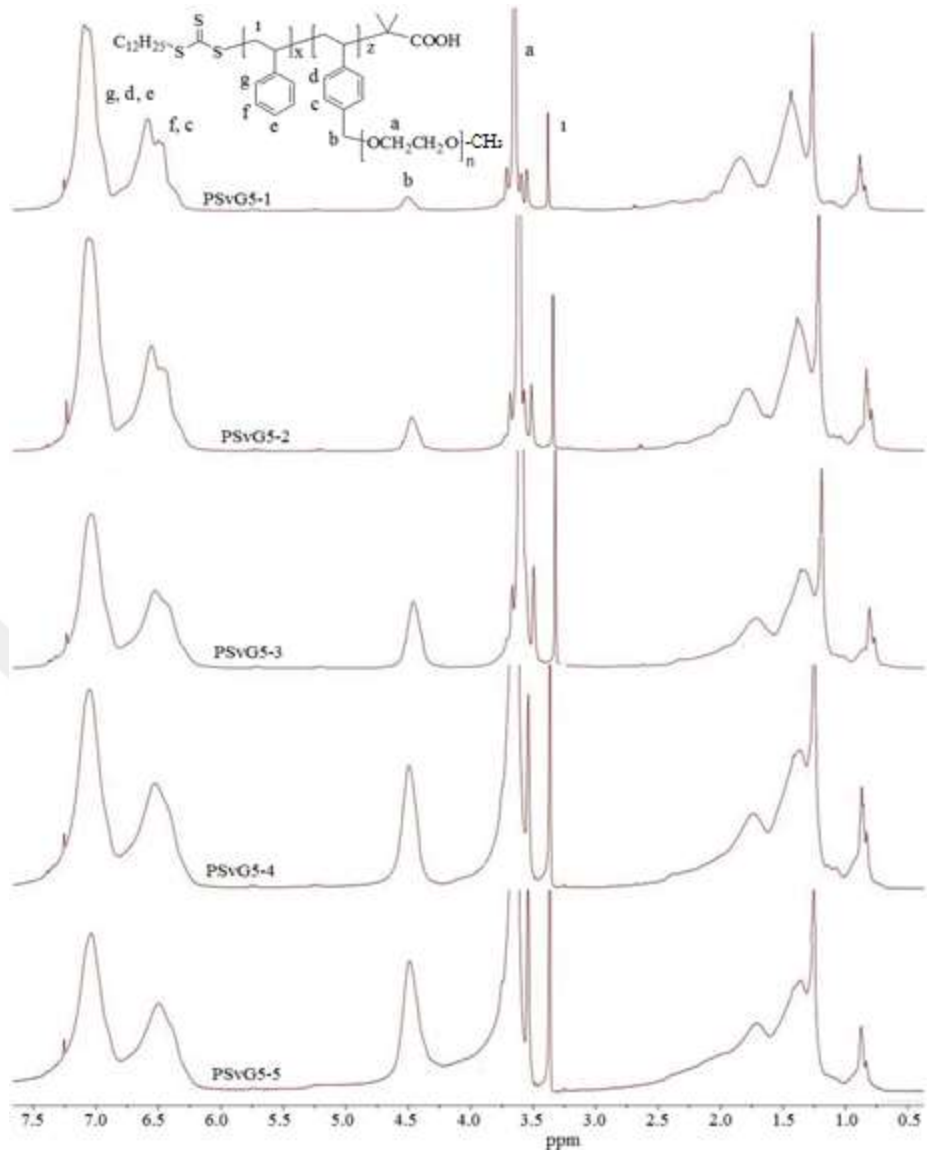
Çizelge 5.17 Williamson reaksiyonu ile PS_{vbc} üzerinde PEG aşılama (70 °C, 20 mL THF, 1 h reflaks)

Kodu	PS _{vbc} Type	PS _{vbc} g	mPEG500 g (mmol)	PEG dönüşüm. (mol%)	NaH (g)	Verim (g)	Su çekme sw	Su çekme dry	(wt%)
PS _{vG5} -1	-1	1.0	0.22 (0.4)	16	0.040	1.17	0.660	0.467	41
PS _{vG5} -2	-2	1.0	0.38 (0.7)	18	0.070	1.26	0.875	0.652	34
PS _{vG5} -3	-3	1.0	0.83 (1.5)	28	0.150	1.37	0.929	0.676	37
PS _{vG5} -4	-4	1.0	1.10 (2.0)	35	0.200	1.45	1.506	0.962	56
PS _{vG5} -5	-5	1.0	1.38 (2.5)	41	0.250	1.23	0.881	0.396	122
			mPEG2000 g(mmol)	PEG dönüşüm. (mol%)					
PS _{vG2} -1	-1	1.0	0.80 (0.4)	15	0.040	1.09	0.609	0.456	33
PS _{vG2} -2	-2	1.0	1.40 (0.7)	23	0.070	1.21	0.938	0.717	31
PS _{vG2} -3	-3	1.0	3.00 (1.5)	36	0.150	1.59	0.815	0.559	46
PS _{vG2} -4	-4	1.0	4.00 (2.0)	38	0.200	n.d.	0.400	0.170	135
PS _{vG2} -5	-5	1.0	5.00 (2.5)	52	0.250	n.d.	1.51	0.69	119

Şekil 5.48 PSvG2 ve Şekil 5.49 PSvG5 graft kopolimerlerine ait ^1H NMR spektrumunu göstermektedir. Pvbc ait, $-\text{CH}_2-\text{O}-$ grubunun protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 4.6 ppm' de, PStiren aromatik halka protonlarının değerleri 6.4 ppm ve 7.3 ppm aralığında görülmektedir. PEG grubunun $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonunun karakteristik kimyasal kayma değeri 3.7 ppm' de görülmektedir.



Şekil 5.48 PSvG2 graft kopolimerine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 5.49 PSvG5 graft kopolimerine ait 1H NMR spektrumu.



BÖLÜM 6

SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada ilk önce Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Ajanı olarak kullanılan, yapısında tritiyo grubuna sahip olan S-Dodesil-S'-(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit) tritiyokarbonat (DDMAT)(R-2) ve S-S'-Bis(α,α' -dimetil- α'' -asetik asit) tritiyokarbonat (BDATC) (R-1) Lai ve arkadaşlarının yayınladığı makaleye uygun olarak başarılı bir şekilde yüksek verimle elde edildi (Lai et al. 2002)

RAFT ajanı R-2 ile PEG esaslı Makro RAFT ajanı sentezlendi (Zhang et al. 2008, Jin et al. 2010). Makro RAFT ajanını sentezlerken molekül ağırlığı 2000 ve molekül ağırlığı 8000 olan poli etilen glikol kullanıldı. Elde edilen Makro RAFT ajanı ile Metilmetakrilat ve N-İzopropil akrilamit RAFT polimerizasyonu tekniği ile polimerleştirildi.

Metil metakrilat blok kopolimerlerinin kırık yüzey SEM görüntülerinde, kopolimerlerin mikro gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Özellikle R-2-8000 Makro RAFT ajanı ile elde edilen metil metakrilat polimerlerinin gözenek boyutları ve dizilişlerinin daha düzenli olduğu görülmektedir. Gözenekli amfifilik polimerler, özellikle ilaç taşıma sistemleri için biyomalzemeler olabilir.

PNIPAM-PEG blok kopolimerlerin su içerisinde şişme oranları incelendi ve şişme oranlarının (ağırlıklarının yaklaşık bin katı) çok yüksek olduğu görüldü. Bu filmlerin en fazla şişme oranının olduğu değer $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu görüldü. Kritik sıcaklık değerinin PNIPAM homopolimerinin kine yakın, $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak elde edilmesi ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilirliğini göstermektedir.

R-2 RAFT ajanı ile yapılan polimerleşmelerin tümünde PDI değerleri 1.04 g/mol ve 1.2 g/mol aralığında bulundu. Bu sonuçlar RAFT polimerizasyonunun tipik özelliği olarak RAFT polimerizasyonunun başarıyla uygulandığını gösterdi.

PS-R-2 ve Pvbc-R-2 polimer sentezinin kinetiği incelendi. S ve vbc için toplam hız sabitleri, $\ln [M_0 / M]$ ile polimerizasyon süresi arasında çizilen doğrusal grafiklerin eğimlerinden genel hız sabitleri hesaplanarak stiren için $K = 0.42 \times 10^{-4}$; vbc için $1.83 \times 10^{-4} \text{ L / mol.s}$ elde edildi.

Daha sonra elde edilen homopolimerlerin uçları hala RAFT ajanı içerdiğinden bunlarda polimerik RAFT Ajanı olarak yeni vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanılarak blok kopolimerler sentezlendi. Buna göre Pvbc-b-PS, PnBMA-b-Pvbc, Pvbc-b-PtBMA blok kopolimerleri başarı ile elde edildi.

Stiren ve vbc monomerleri aynı anda RAFT polimerizasyonuna uğratarak stiren-b-vbc gelişigüzel kopolimerleri elde edildi. Böylece hem blok kopolimerlerin sentezlenmesi hem gelişigüzel kopolimerlerin sentezi bu çalışmada detaylı bir şekilde incelenerek ortaya konuldu. Çalışmamızın son kısmında, Pvbc-b-PS blok kopolimerlerinin vinil klorür uçlarından mPEG poli(etilen glikol) metil eter ile graft kopolimerler elde edildi. Polietilen glikol bloklarının yapıya kazandırıldıktan sonrada yapı aydınlatılması gerçekleştirildi. Böylece Pvbc-b-PS-g-PEG amfifilik tarak tipi blok kopolimerleri elde edildi. Bunun için vinil benzil klorür uçları bazik katalizör mevcudiyetinde polietilen glikol hidroksil uçları ile reaksiyona uğratarak (Williamson reaksiyonu) gerçekleştirildi.

Elde edilen blok kopolimerler GPC, $^1\text{H NMR}$, FT-IR, DSC, SEM teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

RAFT ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolünün mümkün olduğu görüldü. Homopolimer ve kopolimerde heterojenlik indisinin 1'e yakın bir değer olması polimerlerin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir.

R-2 RAFT ajanı ve Polimerik Makro RAFT ajanı kullanılmasıyla, dar molekül ağırlığı dağılımı (<1.5) gösteren ürünler elde edilmiştir.

Ürün içinde homopolimerlerin oluşumu fraksiyonlu çöktürmeyle uzaklaştırılarak daha saf polimerler elde edilmiştir.

Tritiyo sonlu zincir uçlarının aktivasyonu sayesinde zincir büyütme reaksiyonları başarıyla gerçekleştirilerek,

- istenilen moleköl ağırlığının polimer dönüşümüyle doğrusal bağıntı içinde olması,
 - dolayısıyla istenilen moleköl ağırlığının elde edilmesi,
 - monodisperse yakın dar bir moleköl ağırlığı dağılımı elde edilmesi,
 - zincir sonunda RAFT ajanı fonksiyonlu gruplarına sahip polimerler elde edilmesi,
 - polimer moleköler mimari yapısının kontrol edilmesi çok bloklu blok/graft kopolimerlerin bu yöntemle elde edilebilirliği,
- ortaya konulmuřtur.





KAYNAKLAR

- Allı A ve Hazer B** (2008) Poly(N-isopropylacrylamide) thermoresponsive cross-linked conjugates containing polymeric soybean oil and/or polypropylene glycol. *European Polymer Journal*, (44): 1701-1713.
- Allı A, Allı S, Becer C R ve Hazer B** (2016) Nitroxide mediated copolymerization of styrene and pentafluorostyrene initiated by polymeric linoleic acid. *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, 118: 279–287.
- Adam E S, Xuwei X and Charles L M** (2010) Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Progress in Polymer Science*, (35) 45–93.
- Advincula R C, Brittain W J, Caster K C and Rhe J** (2004) *Polymer Brushes*. Wiley-VCH, 15-77.
- Akovağı G** (1993) Polimer Ders Notları. ODT Yayınları, Ankara.
- Allcock H R and Lampe F W** (1981) *Contemporary Polymer Chemistry*, New Jersey, 599.
- Allen C, Maysinger D and Eisenberg A** (1999) Nano-engineering block copolymer aggregates for drug delivery. *Colloids Surf B Biointerface*, 16(1-4): 3-27.
- Amiji M and Park K J** (1993) Characterization of organofunctional silane films on zinc substrates. *Journal of Biomaterials Science*, 4: 217-222.
- An Z, Sh Q, Tang W, Tsung C-K, Hawker C J and G D Stucky** (2007) Facile RAFT Precipitation Polymerization for the Microwave-Assisted Synthesis of Well-Defined, Double Hydrophilic Block Copolymers and Nanostructured Hydrogels. *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 14493-14499.
- Atar N** (2006) Suda znen Polimerlerin imento ve Beton zellikleri zerine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *Dmlpınar niversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ktahya.
- Hazer B** (1989) Synthesis and characterization of block copolymers. In Cheremisinoff NP (ed) *Handbook of polymer science and engineering*. 1: Marcel Dekker, New York, 133–176.
- Hazer B** (1995b) Graft Copolymers by free radical coupling reactions. Poly(methyl methacrylate)-polybutadiene graft copolymers. *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.* A32,(4): 477-484.
- Hazer B** (2002) Chemical Modification of Bacterial Polyesters. *Curr. Trends in Polym.Sci.*, 7: 131-138.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer B** (2003) Chemical Modification of Synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6):181-208.
- Hazer B ve Baysal B M** (1986) Preparation of block copolymers using a new polymeric peroxy carbamate. *Polymer*, 27: 961-986.
- Keles E ve Hazer B** (2009) Synthesis of Segmented Polyurethane Based on Polymeric Soybean oil Polyol and Poly (Ethylene Glycol). *J.Polym. Environ*, 17: 153-158.
- Çakmaklı B, Hazer B ve Cömert F** (2005) Synthesis and Characterization of Polymeric Soybean oil-g-methyl Metacrylate (and n-Butyl Metacrylate) Graft Copolymers: Biocompatibility and Bacterial Adhesion. *Biomacromolecules*, 6: 1750 -1758.
- Barbey R, Lavanant L, Paripovic D, Schüwer N, Sugnaux C, Tugulu S and Klok H A** (2009) Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 109: 5437-5527.
- Barner Kowollik C** (2008) *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Belder G F, Brinke G T and Hadziioannou G** (1997) Influence of Anchor Block Size on the Thickness of Adsorbed Block Copolymer Layers. *Langmuir*, 13: 4102-4105.
- Bernaerts K V and Prez F E D** (2006) Dual/heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. *Prog. Polym. Sci.*, 31: 671-722.
- Boyes S G, Akgün B, Brittain J W and Foster M D** (2003) Synthesis and characterization and properties of polyelectrolyte block copolymer brushes prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Their Use in the Synthesis of Metal Nanoparticles. *Macromolecules*, 36: 9539-9548.
- Boyes S G, Granville A M, Baum M, Akgün B, Mirous B K and Brittain W J** (2004) Polymer brushes-surface immobilized polymers. *Surface Science*, 570: 1.
- Boyes S, Brittain W J, Granville A M, Baum M, Mirous B K, Akgun B, Zhao B, Blicke C and Foster M D** (2006) Surface rearrangement of diblock copolymer brushes-stimuli responsive films. *Advances of Polymer Science*, 198:125-147.
- Braunecker WA and Matyjaszewski K** (2007) Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32: 93-146.
- Brazel C S and Peppas N A** (1996) Pulsatile local delivery of thrombolytic and antithrombotic agents using poly(N-isopropylacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels. *Journal of Control Release*, 39:57-64.
- Brigger I, Dubernet C and Couvreur P** (2002) Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54: 631-651.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chessa G, Scrivanti A, Matteoli U and Castelvetro V** (2001) Synthesis of three and six arms polystyrene via living/controlled free radical polymerisation. *Polymer*, 42: 9347 – 9353.
- Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (1998) Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, 31: 5559-5562.
- Coessens V, Pintauer T and Matyjaszewski K** (2001) Functional polymers by atom transfer radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*, 26: (3) 337-377.
- Couture G and Améduri B** (2012) Kinetics of RAFT homopolymerization of vinyl benzyl chloride in the presence of xanthate or trithiocarbonate. *Euro. Polym. J.*, 48: 1348–1356.
- Discher B M, Hammer D A and Bates F S** (2000) “Polymer vesicles in various media”. *Curr Opin Colloid Interface Sci.*, 5(1-2):125-31.
- Discher D E and Eisenberg A** (2002) Polymer vesicles. *Science.*, 297(5583): 967-973.
- Ejaz M, Yamamoto S, Tsujii Y and Fukuda T** (1998) Controlled graft polymerization of methyl methacrylate on silicon substrate by the combined use of the Langmuir-Blodgett and atom transfer radical polymerization techniques. *Macromolecules*, 31: 5934-5936.
- Barner-Kowollik C, Buback M, Charleux B, Coote M L, Drache M, Fukuda T, Goto A, Klumperman B, Lowe A B, Mcleary J B, Moad G, Monteiro M J, Sanderson R D, Tonge M P and Vana P** (2006) Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*: 44.
- Fredrickson G H and Bates F S** (1996) Dynamics of block copolymers: theory and experiment. *Annu Rev Mater Sci.*, 26: 501-50.
- Ganjeh-Anzabi P, Haddadi-Asl V, Salami-Kalajahi M and Abdollahi M** (2013) Kinetic investigation of the reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of 1,3-butadiene. *J Polym Res.*, 20:248
- Gao H and Matyjaszewski K** (2007) Synthesis of Molecular Brushes by “Grafting onto” Method: Combination of ATRP and Click Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 129: 6633-6639.
- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M and Hamer G K** (1993) Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26: 2987-2988.
- Ghannam L, Parvole J, Larvelle G, Francois J and Billon L** (2006) Surface initiated nitroxide mediated polymerization: a tool for hybrid inorganic/organic nanocomposites ‘in situ’ synthesis. *Polymer International*, 59: 8190-8103.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Gitsov I Wooley K L and Frechet J M** (1992) Chemo-enzymatic synthesis of oligosaccharides using a dendritic soluble support. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31: 1200-1202.
- Goto A and Fukuda T** (2004) Kinetics of living radical Polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29: Issue 4, Pages 329-385.
- Granville A M, Boyes G S, Akgün B, Foster D M and Brittain J W** (2004) Synthesis and characterization of stimuli-reponsive semifluocinated polymer brushes prepared by Atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 37: 2790-2796.
- Hamidi M, Azadi A and Rafiei P** (2008) Hydrogel nanoparticles in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60: 1638-1649.
- Hawker C J, Bosman A W and Harth E** (2001) New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*, 101: 3661-3688.
- Hawker C J, Bosman A W and Harth E** (2001) New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations (review). *Chem.Rev.*, 101 (12): 3661-3688.
- Hazer B** (2003) Chemical modification of synthesis and biosynthetic polymers. *Biopolymers*, 10 (6) :181-208.
- Hazer B, Ayyıldız E and Bahadır F** (2017) Synthesis of PNIPAM-PEG Double Hydrophilic Polymers Using Oleic Acid Macro Peroxide Initiator. *J Am Oil Chem Soc.*, 94:1141-1151. DOI 10.1007/s11746-017-3020-0
- Öztürk T, Yılmaz S S, Hazer B and Menciloğlu Y Z** (2010) ATRP of Methyl Methacrylate Initiated with a Bifunctional Initiator Bearing Bromomethyl Functional Groups: Synthesis of the Block and Graft Copolymers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 48:1364-1373.
- Öztürk T, Kaygın O, Göktaş M and Hazer B** (2016) Synthesis and characterization of graft copolymers based on polyepichlorohydrin via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization. <http://dx.doi.org/10.1080/10601325.2016.1166002>. *J. Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53: 362-367.
- Öztürk T, Kaygın O, Yavuz M, Göktaş M and Hazer B** (2016) One-Step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring opening polymerization. DOI: 10.1007/s00289-015-1558-2. *Polym. Bull.*,73: 1497-1513.
- Hazer B** (1992) New macromonomeric initiators (macro inimers). II. Gelation in the bulk polymerization of styrene with macroinimers. *Makromol. Chem.*, 193: 1081-1086.
- Hazer B** (2010) Amphiphilic Poly (3-Hydroxy Alkanoate)s: Potential Candidates for Medical Applications. *Int. J. Polym. Sci.*, Article Number: 423460 DOI: 10.1155/2010/423460.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer B and Akyol E** (2016) Efficiency of Gold Nano Particles on the Autoxidized Soybean Oil Polymer. Fractionation and Structural Analysis. *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 93: 201-213
- Öztürk T and Hazer B** (2010) Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.*, 47: 265–272.
- Balcı M, Allı A, Hazer B, Guven O, Cavicchi K and Cakmak M** (2010) Synthesis and characterization of novel comb-type amphiphilic graft copolymers containing polypropylene and polyethylene glycol. *Polym. Bull.*, 64: 691–705.
- Kalaycı Ö A, Cömert F B, Hazer B, Atalay T, Cavicchi K and Cakmak M** (2010) Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers. *Polym. Bull.*, 65:215–226.
- Öztürk T, Göktaş M and Hazer B** (2010) One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 117: 1638–1645.
- Öztürk T, Göktaş M and Hazer B** (2011) Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-b-ethylene glycol-b-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.* 48:65–72.
- Allı S, Allı A and Hazer B** (2012) Hyperbranched Homo and Thermo responsive Graft Copolymers by Using ATRP-Macromonomer Initiators. *J. Appl. Polym. Sci.*, 124 (1): 536-548.
- Öztürk T, Atalar M N, Goktas M and Hazer B** (2013) One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible- Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator. DOI: 10.1002/pola.26654 *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 51: 2651-2659.
- Biswas C S, Sulu E and Hazer B** (2015) Effect of the Composition of Methanol-Water Mixtures on Tacticity of Poly (N-ethylacrylamide) Gel. *J. Appl. Polym. Sci.*, 132: 41668-41678.
- Biswas C S and Hazer B** (2015) Synthesis and characterization of stereoregular poly(N-ethylacrylamide) hydrogel by using Y(OTf)₃ Lewis acid. *Colloid Polym. Sci.*, 293, 143–152. DOI 10.1007/s00396-014-3399-1
- Şanal T, Oruç O, Öztürk T and Hazer B** (2015) Synthesis of pH and Thermo-responsive Poly(ε-Caprolactone-b-4-vinyl benzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) Brush Graft Copolymers via RAFT Polymerization. *J. Polym. Res.*, 22:3, 1-12.
- Şanal T, Koçak İ and Hazer B** (2017) Synthesis of Comb Type Amphiphilic Graft Copolymers Derived From Chlorinated Poly (ε-Caprolactone) via Click Reaction. *Polymer Bulletin* 74:977–995. DOI:10.1007/s00289-016-1757-5

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hazer B** (1990) Cationic polymerization of tetrahydrofuran initiated by difunctional initiators. Synthesis of block copolymers. *European Polymer Journal*, 26 (11): 1167-1170.
- Hirao A, Kawano H and Ryu S W** (2002) Synthesis of branched polymers by means of living anionic polymerization-Part 6. Synthesis of well-defined comb-like branched polystyrenes and graft copolymers with highly branched architecture. *Polym. Adv. Tech.*, 13: 275.
- Hong J and Gennes P G** (1993) Adhesion via connector molecules: the many-stitch problem. *Macromolecules*, 26: 520-525.
- Hooper A E, Werho D, Hopson T and Palmer O** (2001) Evaluation of amine and amide terminated self assembled monolayers as molecular glues for Au and SiO₂ substrates. *Surface and Interface Analysis*, 31:809-814.
- Housni A and Narain R** (2007) Aqueous solution behavior of p(N-isopropylacrylamide) in the presence of water-soluble macromolecular species. *Eur. Polym. J.*, 43: 4344-4354.
- Hua F J and Yang Y L** (2001) Synthesis of block copolymer by living radical polymerization of styrene with nitroxyl – functionalized poly(ethylene oxide). *Polymer*, 42:1361 – 1368.
- Iyer K S, Zdyrko B, Malz H, Pionteck J and Luzinov I** (2003) Polystyrene layers grafted to macromolecular anchoring layer. *Macromolecules*, 36(17): 6519-6526.
- Jin S K, Hyun J J, Kyung M L, Jung N I and Ji H Y** (2010) Dispersion Polymerization of Acrylonitrile Using a Poly(ethylene glycol)-b-Polyacrylonitrile Macro-RAFT Agent. *Fibers and Polymers*, 11(2): 153-157
- Joanny J F** (1992) Lubrication by molten polymer brushes. *Langmuir*, 8: 989-998.
- Chiefari J, Roshan T A M, Catherine L M, Graeme M, Ezio R, Almar P, Melissa A S and San H T** (2003) Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules*, 36: 2273-2283.
- Lai J T, Filla D and Shea R** (2002) Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents. *Macromolecules*, 35: 6754-6756.
- Jones M C and Leroux J C** (1999) Polymeric micelles: A new generation of colloidal drug carriers. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 48: 101-111.
- Katoka K, Kwon G, Yokoyama M, Okano T and Sakurai Y** (1992) Block copolymer micelles as vehicles for drug delivery. *J. Control Release*, 24:119-132

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kamigaito M, Andove T and Sawamoto M** (2001) Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, 101 (12): 3689–3746.
- Kokardekar R R, Shah V K and Mody H R** (2012) PNIPAM Poly (N-isopropylacrylamide): A Thermoresponsive “Smart” Polymer in Novel Drug Delivery Systems. *Internet Journal of Medical Update*, 7(2): 59-62.
- Kumar A and Gupta R K** (1998) *Fundamentals of Polymers*, New York.
- Kumbar S G, Laurencin C T and Deng M** (2014) Natural and Synthetic Biomedical Polymers. 1-396.
- Kurbanova R** (1996). Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler. S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya
- Li Y Q and You H B** (2006) Polymer Architecture and Drug Delivery. *Pharmaceutical Research*, 23(1): 1-30.
- Li J, Jiang T-T, Shen J-N and Ruan H M** (2012) Preparation and Characterization of PMMA and its Derivative via RAFT Technique in the Presence of Disulfide as a Source of Chain Transfer Agent. *Journal of Membrane and Separation Technology*, 1:2.
- Li I, Howell B A, Ellaboudy A, Kastl P E and Priddy D B** (1995) Synthesis, characterization, and evaluation of initiators for living free radical polymerization: Synthesis of polystyrene with controlled structure. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 36(1): 469.
- Linford M R and Chidsey C D E** (1993) Alkyl monolayers covalently bonded to silicon surfaces. *Journal of American Society*, 115: 12631-12632.
- Liu Y, Klep V, Zydrko B and Luzinov I** (2004) Polymer grafting via ATRP initiated from macroinitiator synthesized on surface. *Langmuir*, 20: 6710- 6718.
- Liu J, Hong C-Y and Pan C-Y** (2004) Dihydroxyl-terminated telechelic polymers prepared by RAFT polymerization using functional trithiocarbonate as chain transfer agent. *Polymer*, 45:4413–4421.
- Lowe A B and McCormick C L** (2002) Homogeneous controlled free radical polymerization in aqueous media. *Australian Journal of Chemistry*, 55(6-7): 367-379.
- Lu L, Zhang H J, Yang N F and Cai Y L** (2006) Toward rapid and well-controlled ambient temperature RAFT polymerization under UV-Vis radiation: Effect of radiation wave range. *Macromolecules*, 39(11): 3770-3776.
- Maboudian R** (1998) Surface processes in MEMS technology. *Surface Science Reports*, 30: 207-270.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Macit H** (2005) Sentetik ve Biyosentetik Polimerlerle Bazı Vinil Monomerlerinin Blok/Graft Kopolimerlerinin Hazırlanması. *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak*
- Mahapatro A and Kulshrestha A S** (2008) *Polymers for Biomedical Applications: American Chemical Society.*
- Major R C and Zhu X Y** (2001) Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface. *Langmuir*, 17: 5576-5580.
- Mansky P, Liu Y, Huang E and Russell T P** (1997) Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes. *Science*, 275: 1458- 1460.
- Matyjaszewski K, Gaynor S, Greszta D, Mardare D and Shigemoto T** (1995) Living and Controlled Radical Polymerization. *J. Phys. Org. Chem.*, 8 (4): 306-315.
- Matyjaszewski K and Davis T P** (2002) *Handbook of radical polymerization.* Hoboken; Wiley.
- Matyjaszewski K** (2003) Editor, Controlled / living radical polymerization, progress in ATRP, NMP and RAFT. *ACS symposium, Series 854, Washington, DC; American Chemical Society.*
- Matyjaszewski K and Spanswick J** (2005) Controlled/living radical Polymerization. 8 (3): 26-33.
- Matyjaszewski K and Xia J** (2001) Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, 101: 9.
- Matyjaszewski K and Tsarevsky N V** (2014) Macromolecular Engineering by Atom Transfer Radical Polymerization. dx.doi.org/10.1021/ja408069v | *J. Am. Chem. Soc.*, 136: 6513–6533.
- Braunecker W A and Matyjaszewski K** (2007) Controlled/living radical polymerization: Features, developments and perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, 32: 93–146.
- McGrath J E** (1981) Chain Reaction Polymerization. *Journal of Chemical Education*, 58(11): 844- 861
- Mirous B K** (2006) *Synthesis and presumptive crosslinking of stimuli-responsive diblock polymer brushes.* Doktora Tezi, Akron University, Akron, 1-19.
- Mishra M K and Yagci Y** (2008) *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology.* CRC Press Taylor & Francis Group, New York.
- Miura Y, Yamaoka K and Abdul M M** (2006) Syntheses of AB₂3 and AB₄5 miktoarm star copolymers by combination of the anionic ring – opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane and nitroxide - mediated radical polymerization of styrene. *Polymer*, 47: 510-519.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Moad G, Rizzardo E and Solomon D H** (1982) Selectivity of the reaction of free-radicals with styrene. *Macromolecules*, 15: 909-914,
- Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (2005) Living radical polymerization by the RAFT process. *Australian Journal of Chemistry*, 58(6): 379-410.
- Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (2006) Living Radical Polymerization by the RAFT Process.-A First Update *Aust. J. Chem.*, 59: 669–692.
- Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (2008) Radical addition fragmentation chemistry in polymer synthesis. *Polymer*, 49:1079-1131.
- Mori H and Müller A H E** (2003) New polymeric architectures with (meth)acrylic acid segments. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1403-1439.
- Müller W, Ringsdorf H, Rump E, Wildburg G, Zhang X, Angermaier L, Knol W and Liley M, Spinke J** (1993) Attempts to mimic docking processes of the immune system recognition-induced formation of protein multiplayers. *Science*, 262: 1706-1708.
- Neugebauer D, Ying Z Y, Pakula T, Sheiko S S and Matyjaszewski K** (2003) Densely-Grafted and Double-Grafted PEO Brushes via ATRP. A Route to Soft Elastomers. *Macromolecules*, 36: 6746-6755.
- Neugebauer D, Zhang Y, Pakula T and Matyjaszewski K** (2003) Heterografted PEO-PnBA brush copolymers. *Polymer*, 44 (22): 6863-6871.
- Nicolas J, Guilleaume Y, Lefay C, Bertin D, Gimes D and Charleux B** (2013) Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci.*, 38: 63-235.
- Ohno K, Koh K, Tsujii Y and Fukuda T** (2003) Fabrication of Ordered Arrays of Gold Nanoparticles Coated with High-Density Polymer Brushes. *Angewandte Chemie International Edition*, 42: 2751-2754.
- Pakula T, Zhang Y, Matyjaszewski K, Lee H, Boerner H, Qin S and Berry G C** (2006) Molecular brushes as super-soft elastomers. *Polymer*, 47: 7198.
- Pan X, Fang C, Fantin M, Malhotra N, Young S W., Peteanu L A, Isse A A, Gennaro A, Liu P and Matyjaszewski K** (2016) Mechanism of Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization: Experimental and Computational Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 138: 2411–2425.
- Peacock A and Calhoun A** (2006) *Polymer Chemistry Properties and Applications*. 1-418.
- Pullan N, Liu M and Topham P D** (2013) Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of 2-chloro-1,3-butadiene. *Polym. Chem.*, 4: 2272-2277.
- Ravve A** (2000) *Principles of Polymer Chemistry*. Klumer Academic, New York.
- Riess G** (2003) Micellization of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.*, 28: 1107-1170.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Roshan T, Mayadunne A, Rizzardo E, Chiefari J, Chong Y K, Moad G and Thang S H** (1999) A more versatile route to block copolymers and other polymer of complex architecture by living radical polymerization: the RAFT process. *Macromolecules*, 32(6): 2071-2074.
- Rosler A, Vandermeulen G W and Klok H A** (2001) Advanced drug delivery device via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 53: 95-108.
- Rowe-Konopachi M D and Boyes S G** (2007) Synthesis of surface initiated diblock copolymer brushes from flat silicon substrates utilizing the RAFT polymerization technique. *Macromolecules*, 40: 879.
- Ruzette A-V and Leibler L** (2005) Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*, 4: 19-31.
- Rzayev Z M O, Türk M and Soylemez E A** (2012) Bioengineering functional copolymers. XXI. Synthesis of a novel end carboxyl-trithiocarbonate functionalized poly(maleic anhydride) and its interaction with cancer cells. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 20: 5053-5061.
- Saçak M** (1998) Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi. Dizi Bildirimleri A.Ü.F.F. *Polimer Kimyası*. Döner Sermaye işletmesi Yayınları No: 50
- Saçak M** (2006) *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 3. Baskı, Ankara.
- Saçak M** (2010) *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, 5. Basım Ankara.
- Santer W and Rühle J** (2004) Motion of nano-objects on polymer brushes. *Polymer*, 45: 8279-8297.
- Save M, Manguian M, Chassenieux C and Charleux B** (2005) Synthesis by RAFT of Amphiphilic Block and Comblike Cationic Copolymers and Their Use in Emulsion Polymerization for the Electrosteric Stabilization of Latexes. *Macromolecules*, 38: 280-289.
- Senaratne W, Andruzzi L and Ober K C** (2005) Reviews, Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current application and future perspectives. *Bio macromolecules*, 6: 2427-2448.
- Senaratne W, Andruzzi L and Ober C K** (2005) Self-Assembled Monolayers and Polymer Brushes in Biotechnology. Current Applications and Future Perspectives. *Biomacromolecules*, 6 (5): 2427-2448.
- Shinoda H, Miller P J and Matyjaszewski K** (2001) Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method. *Macromolecules*, 34: 3186-3194.
- Sidorenko A, Zhai X W, Greco A and Tsukruk V V** (2002) Hyperbranched Polymer Layers as Multifunctional Interfaces. *Langmuir*, 18: 3408-3412.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

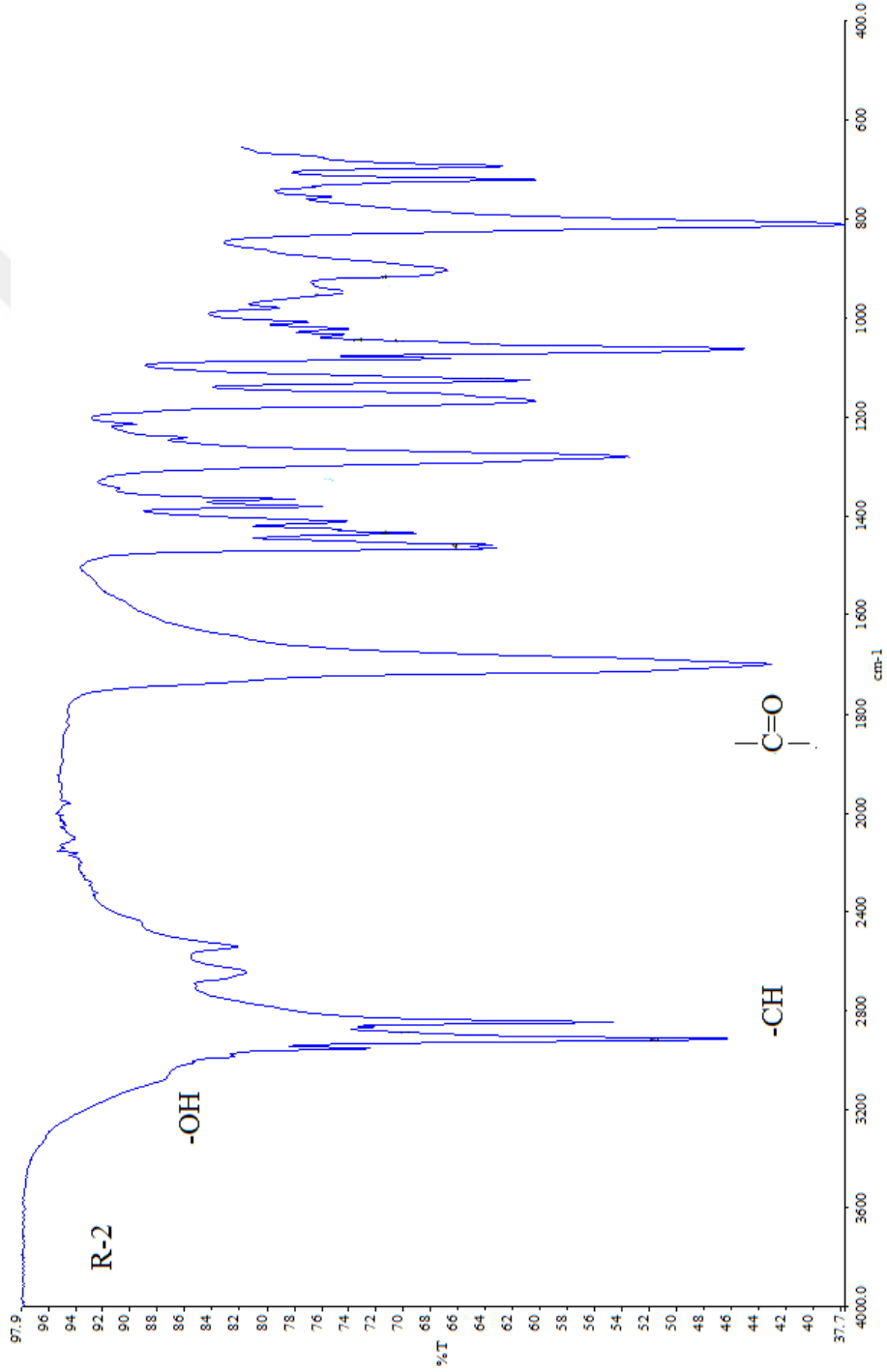
- Sidorenko A, Zhai X W, Peleshanko S, Greco A, Shevchenko V V and Tsukruk V V** (2001) Hyperbranched Polyesters on Solid Surfaces. *Langmuir*, 17: 5924-5931.
- Smith K R, Lewis A P and Weiss S P** (2004) Patterning self-assembled monolayers. *Progress in Surface Science*, 75: 1-65.
- Soo P L and Eisenberg A** (2004). Preparation of block copolymer vesicles in solution. *J Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 42(6):923-938.
- Tang W, Kwak Y, Braunecker W, Tsarevsky N V, Coote M L and Matyjaszewski K J** (2008) Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants. *Am. Chem. Soc.*, 130: 10702–10713
- Tiller J C, Lee S B, Lewis K and Klibanov A M** (2002) Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 79(4): 465-471.
- Tiller J C, Lee S B, Lewis K and Klibanov A M** (2002) Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborne bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*, 79: 465-471.
- Tsujii Y, Ohno K, Fukuda T, Yamamoto S and Goto A** (2006) Structure and properties of high-density polymer brushes prepared by surface-initiated living radical polymerization. *Advances of Polymer Science*, 197:1-45.
- Van Zanten J H** (1994) Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface. *Macromolecules*, 27: 6796-6801.
- Vasilieva Y A, Scales C W, Thomas D B, Ezell R G, Lowe A B, Ayres N and McCormick C L** (2005) Controlled/living polymerization of methacrylamide in aqueous media via the RAFT process. *J. Appl. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 43(14): 3141-3152.
- Velichkova R S and Christova D C** (1995) Amphiphilic Polymers from Macromonomers and Telechelics. *Prog. Polym. Sci.*, 20: 819-887.
- Wang Y P, Pei X W, He X Y and Lei Z Q** (2005) Synthesis and characterization of surface-initiated polymer brush prepared by revers atom transfer radical polymerization, *European Polymer Journal*, 41: 737-741.
- Wang J, Du J, Zhu J and Wilkie C A** (2002) An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 77: 249-253.
- Wendler U, Bohrisch J, Jaeger W, Rother G and Dautzenberg H** (1998) Amphiphilic cationic block copolymers via controlled free radical polymerization. *Macromol. Rapid Commun*, 19:185-190.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

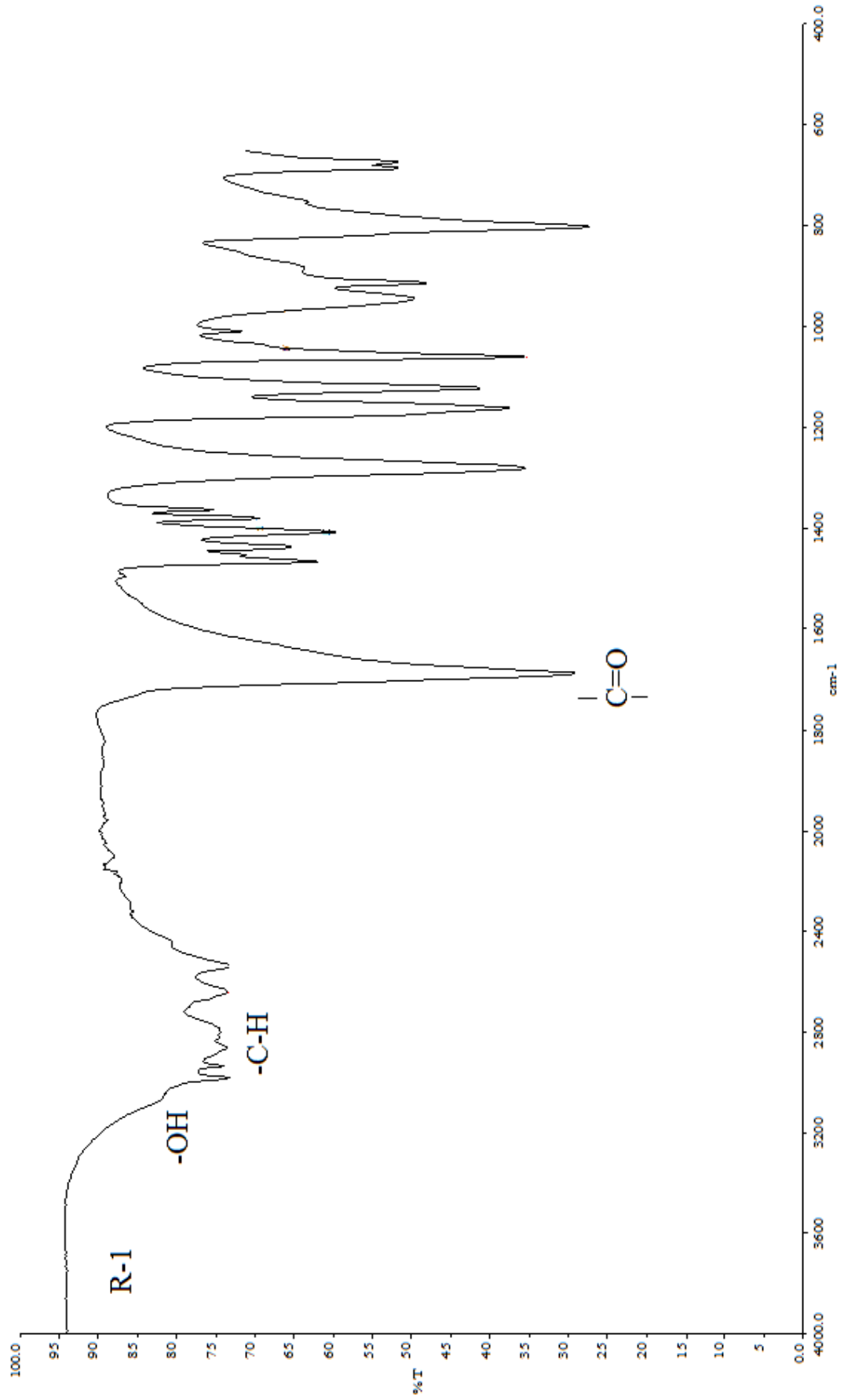
- Wesslen B and Wesslen K B** (1989) Preparation and properties of some water-soluble, comb-shaped, amphiphilic polymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 27: 3915-3926.
- Wu B, Lenz R W and Hazer B** (1999) Polymerization of methyl methacrylate and its copolymerization with caprolactone catalyzed by isobutylalumoxane catalyst. *Macromolecules*, 32: 6856-6859.
- Xiong W, Wang W, Wang Y, Zhao Y, Chen H, Xu H and Yang X** (2011) Dual temperature/pH-sensitive drug delivery of poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) nanogels conjugated with doxorubicin for potential application in tumor hyperthermia therapy. *Colloids and Surfaces B: Bio interfaces*, 84: 447-453.
- Yıldız U, Hazer B and Tauer K** (2012) Tailoring polymer architectures with macromonomer azoinitiators. *Polymer Chemistry*, 3: 1107-1118.
- Zhang Q, Ye J, Lu Y, Nie T, Xie D, Song Q, Chen H, Zhang G, Tang Y, Wu C, and Xie Z** (2008) Synthesis, Folding, and Association of Long Multiblock (PEO₂₃-*b*-PNIPAM₁₂₄)₇₅₀ Chains in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 41: 2228-2234.
- Zhang F and Srinivasan M P** (2001) Self-assembled molecular films of aminosilanes monolayers on a SiO₂ surface formed by chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(4): 1812-1816.
- Zhang C, Zhou Y, Liu Q, Li S, Perrier S and Zhao Y** (2011) Facile synthesis of hyperbranched and star-shaped polymers by raft polymerization based on a polymerizable trithiocarbonate. *Macromolecules*, 44: 2034–2049.
- Zhang X, Xia J and Matyjaszewski K** (1998) Controlled/“Living” Radical Polymerization of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate. *Macromolecules*, 31: 5167-5169.

EK AÇIKLAMALAR A

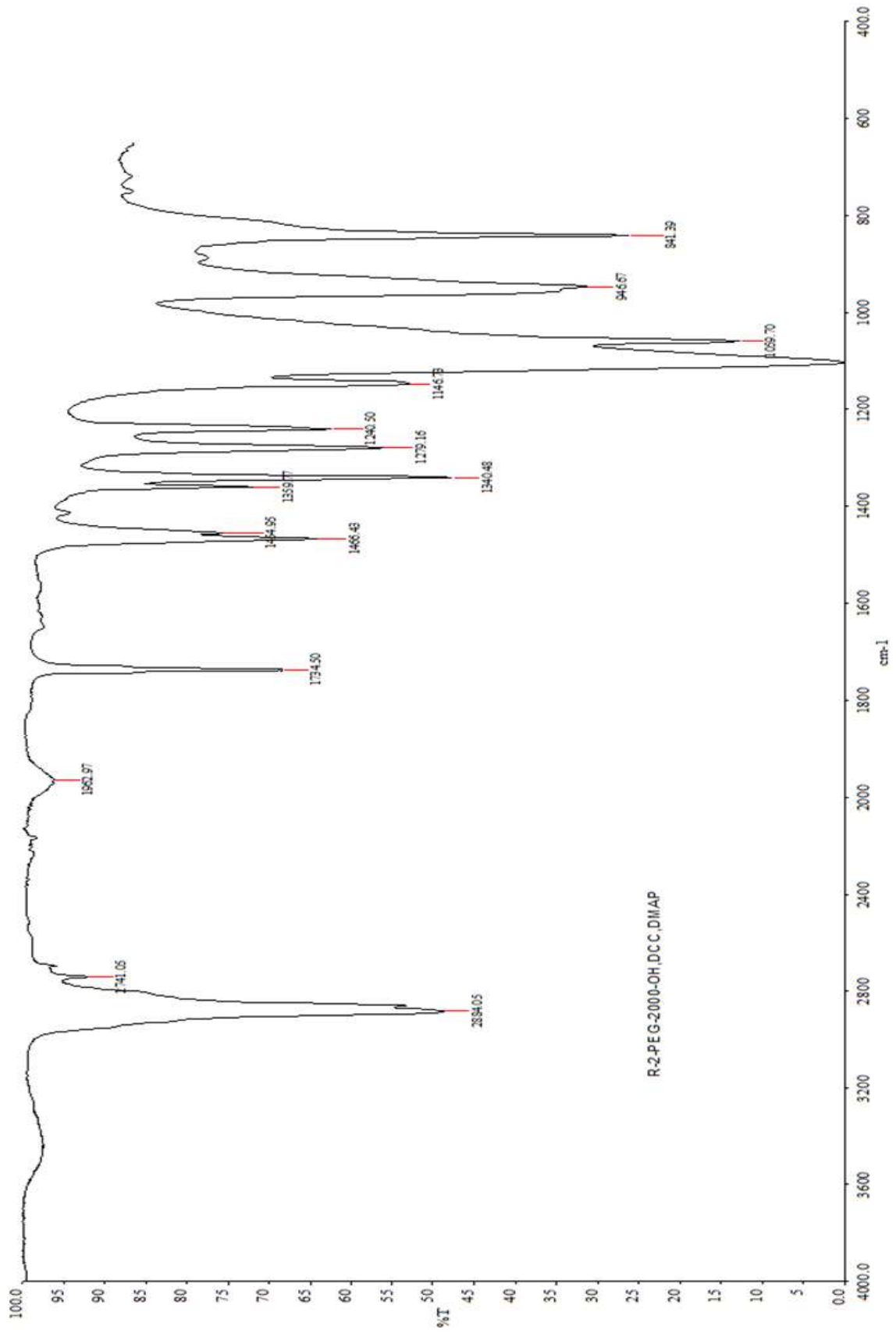
EK A: FT-IR SPEKTRUMLARI



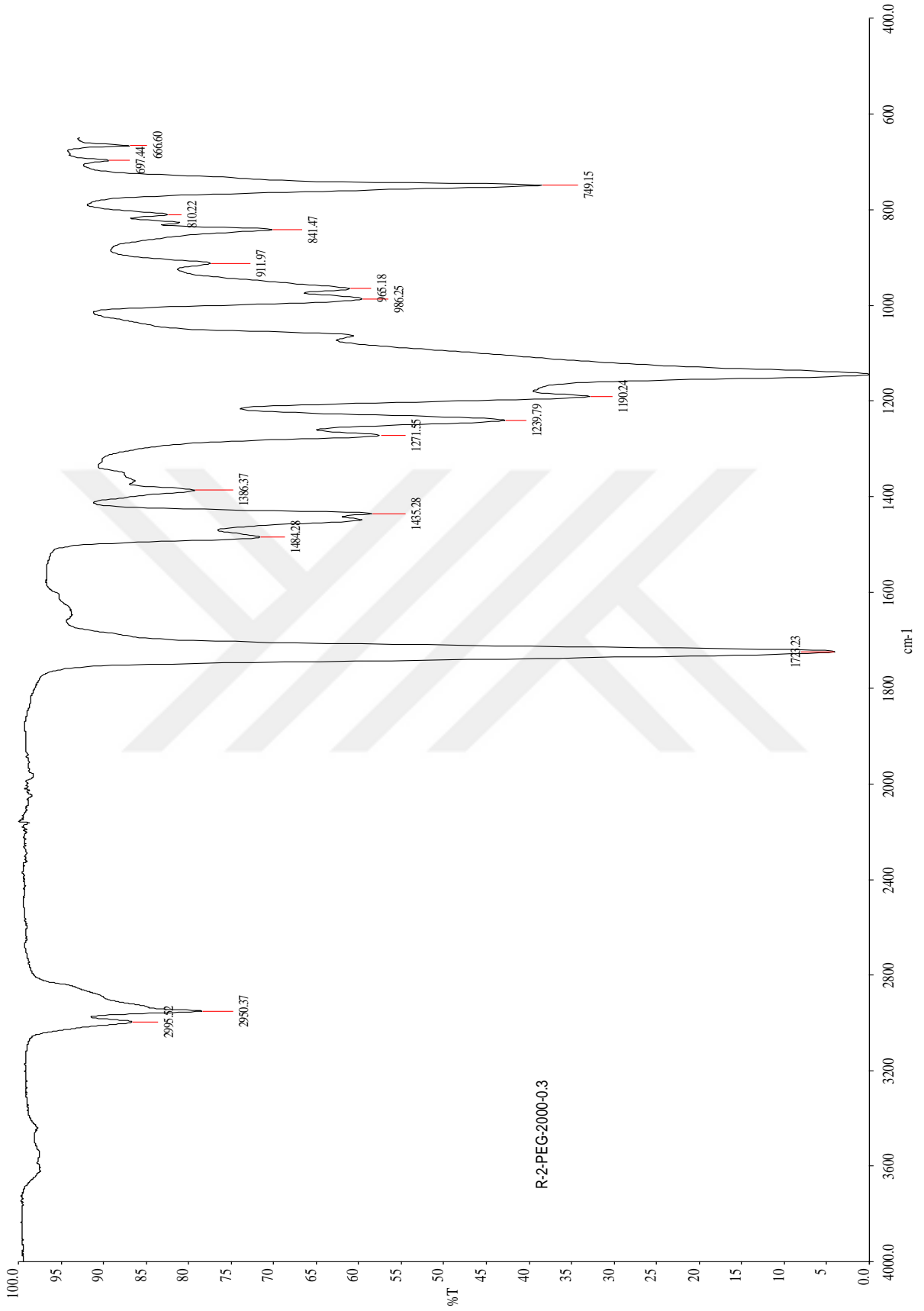
Şekil A.1 R-2 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.



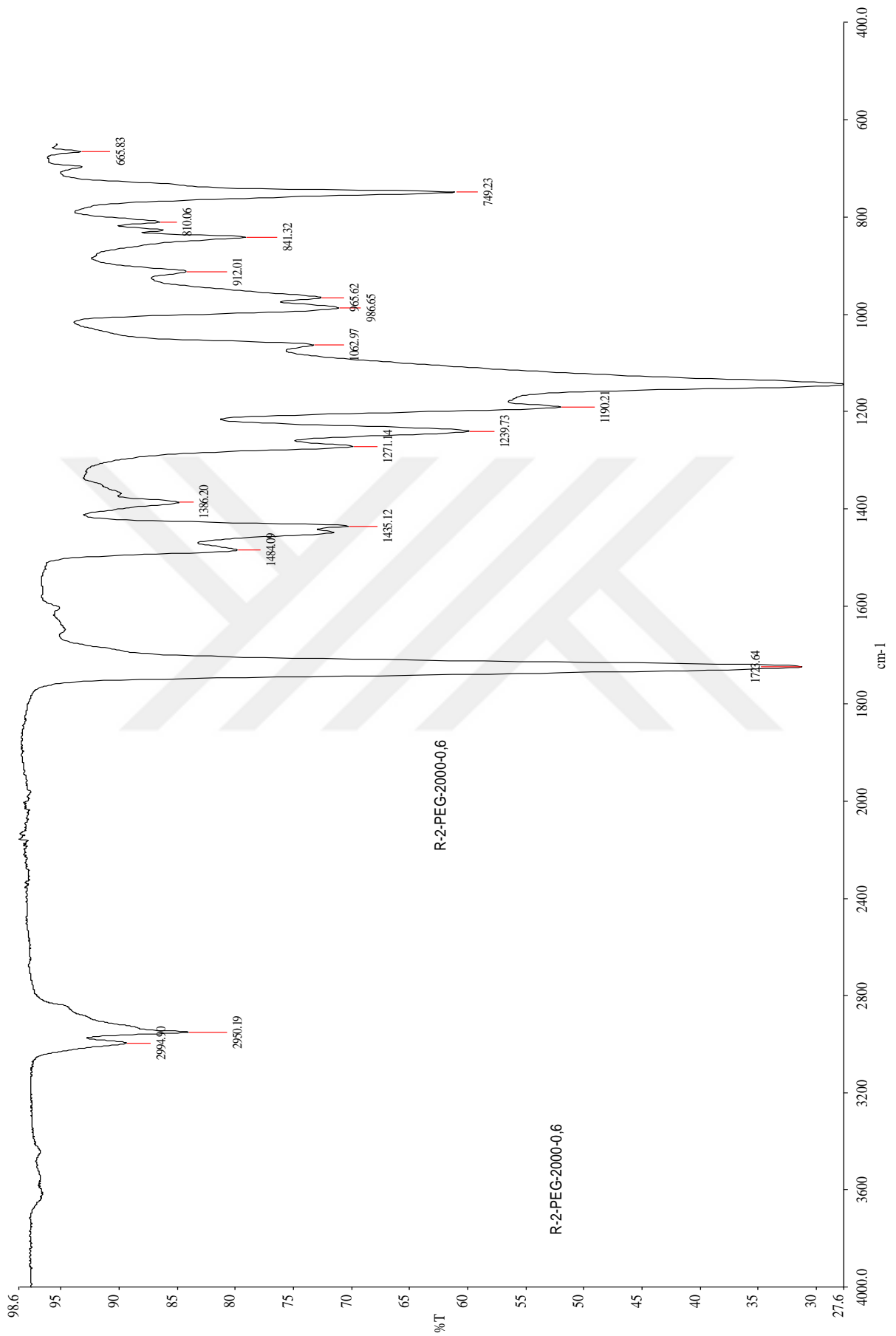
Şekil A.2 R-1 RAFT Ajanına ait FT-IR spektrumu.



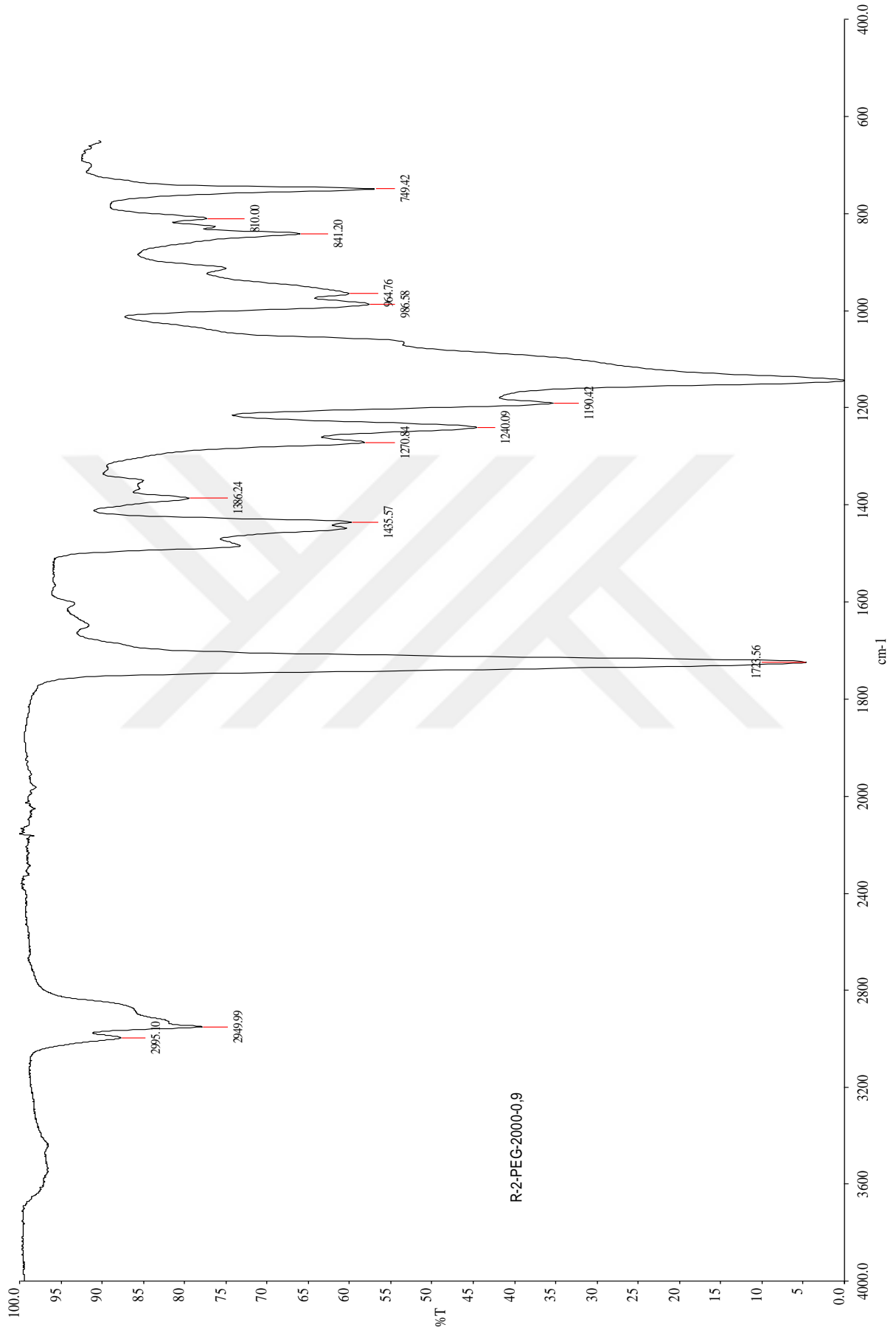
Şekil A.3 R-2-2000 Makro RAFT Ajanına (R-2) ait FT-IR spektrumu.



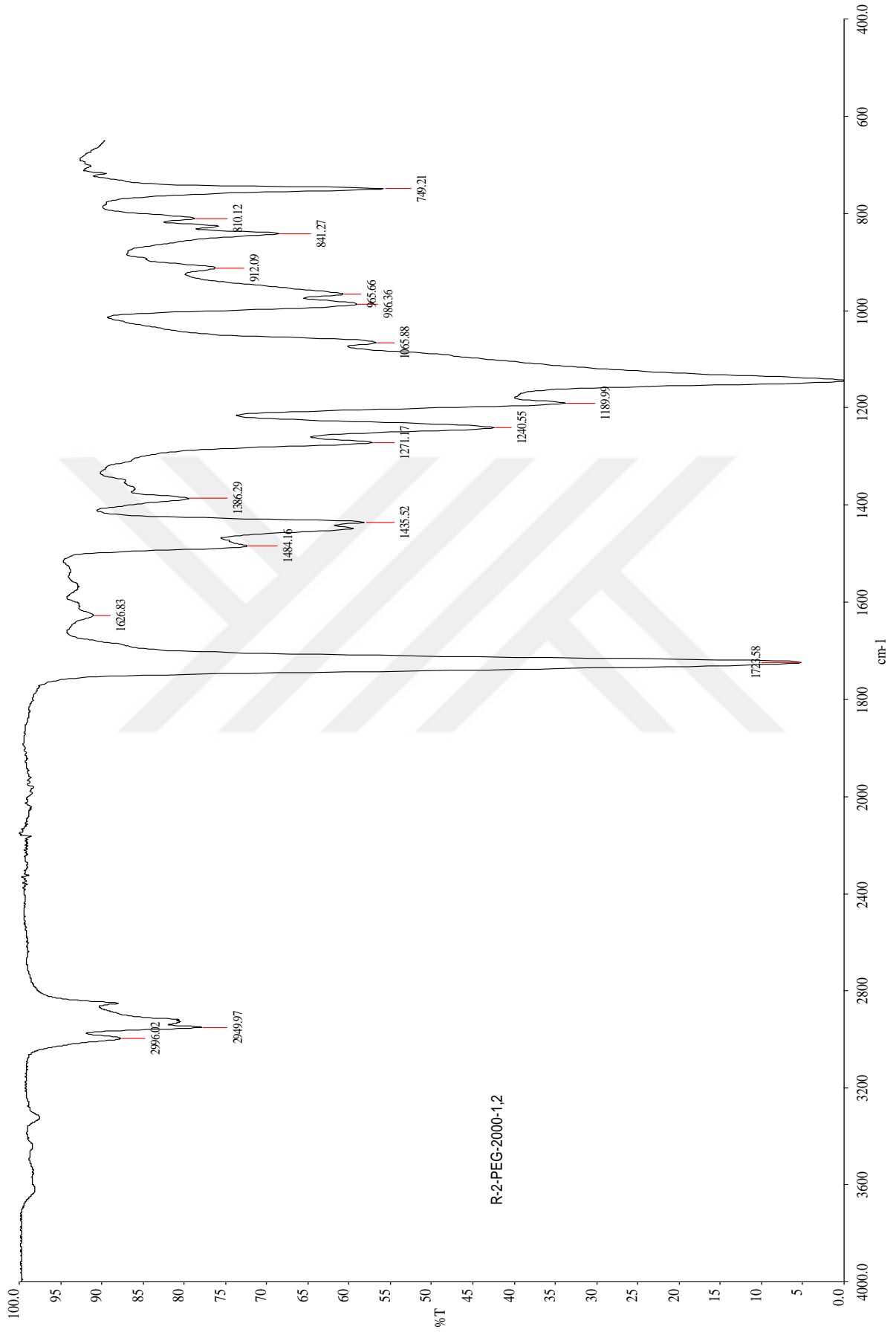
Şekil A.4 R-2-PEG-2000-0.3 PMMA ait FT-IR spektrumu.



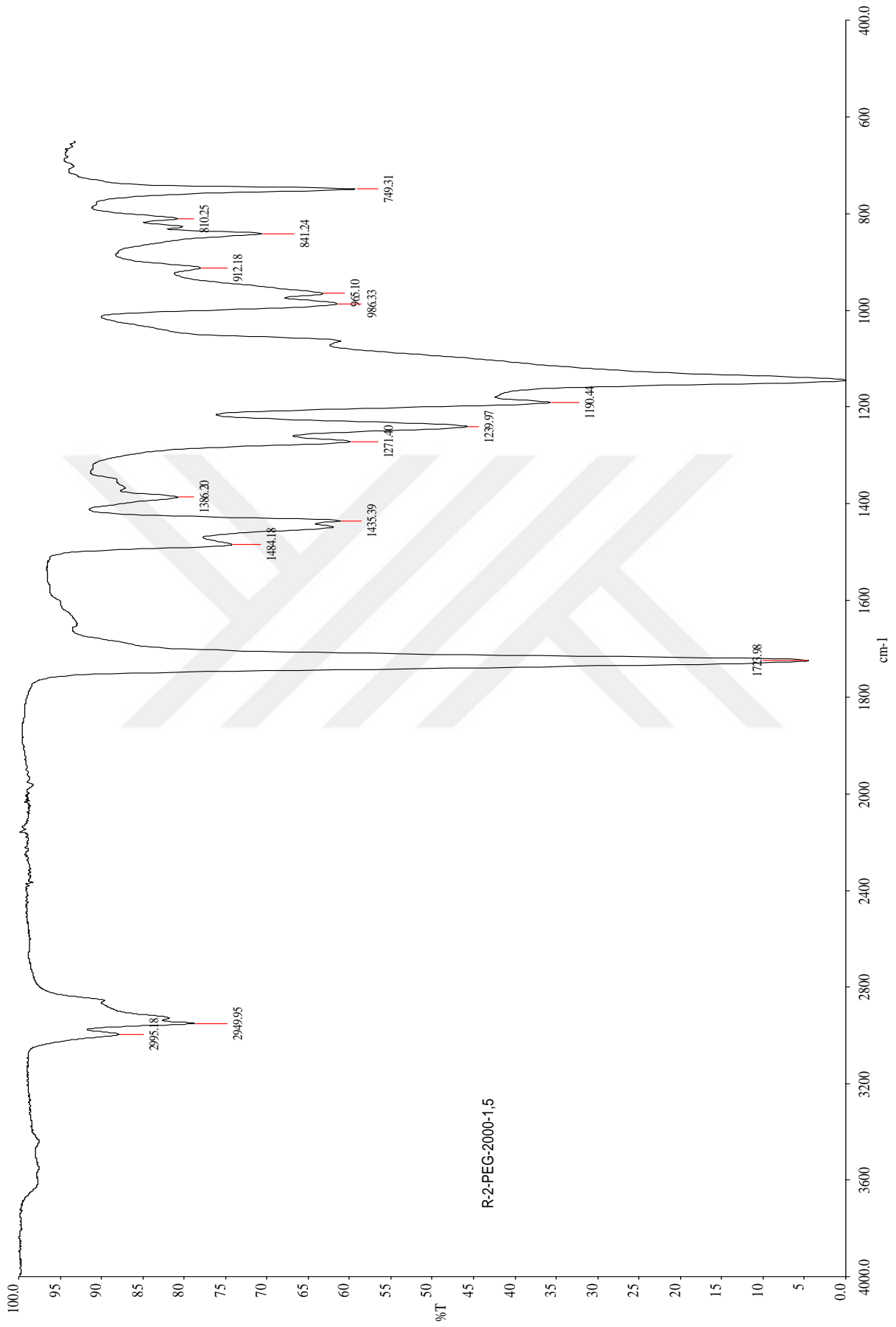
Şekil A.5 R-2-PEG-2000-0.6 PMMA ait FT-IR spektrumu.



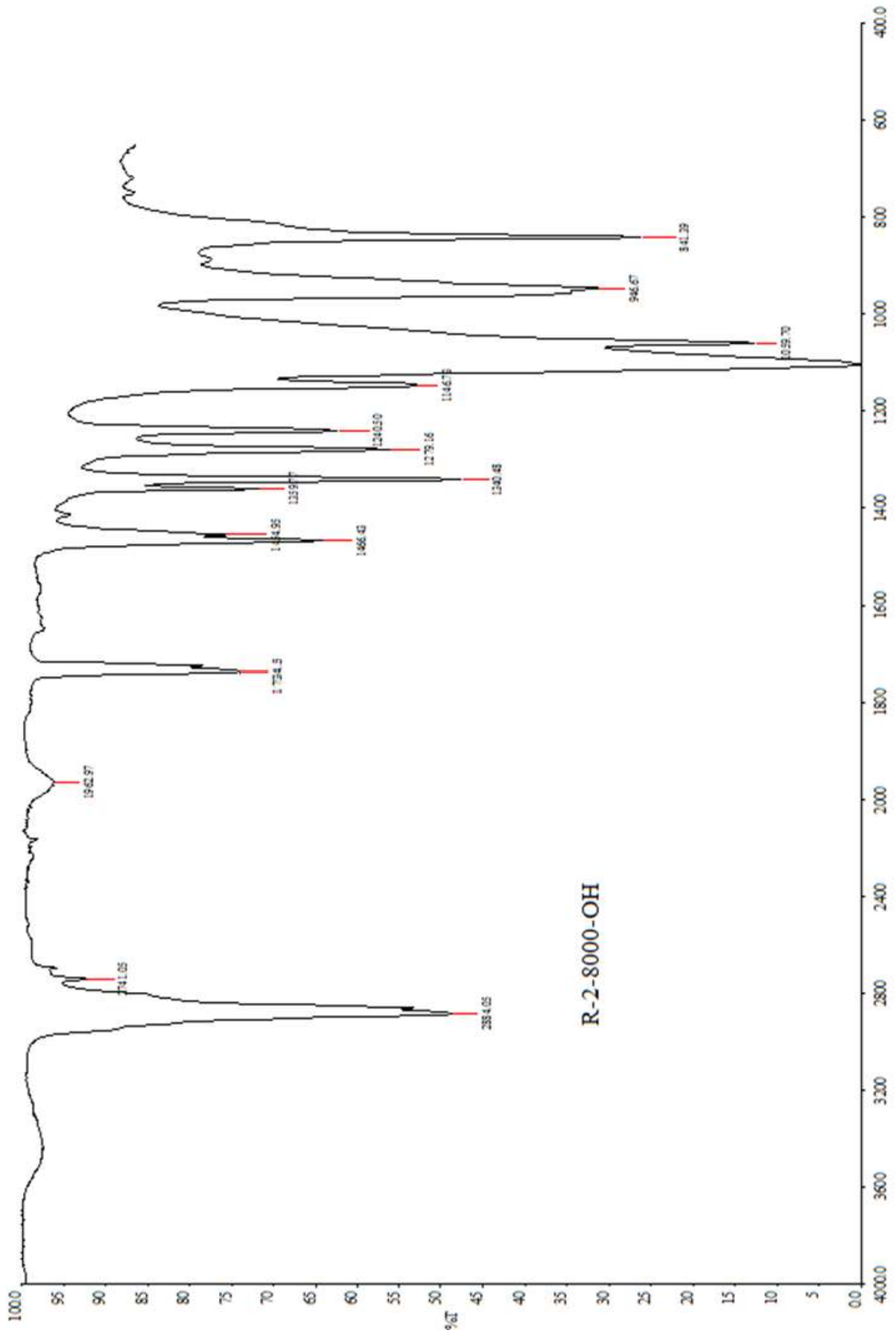
Şekil A.6 R-2-PEG-2000-0.9 PMMA ait FT-IR spektrumu.



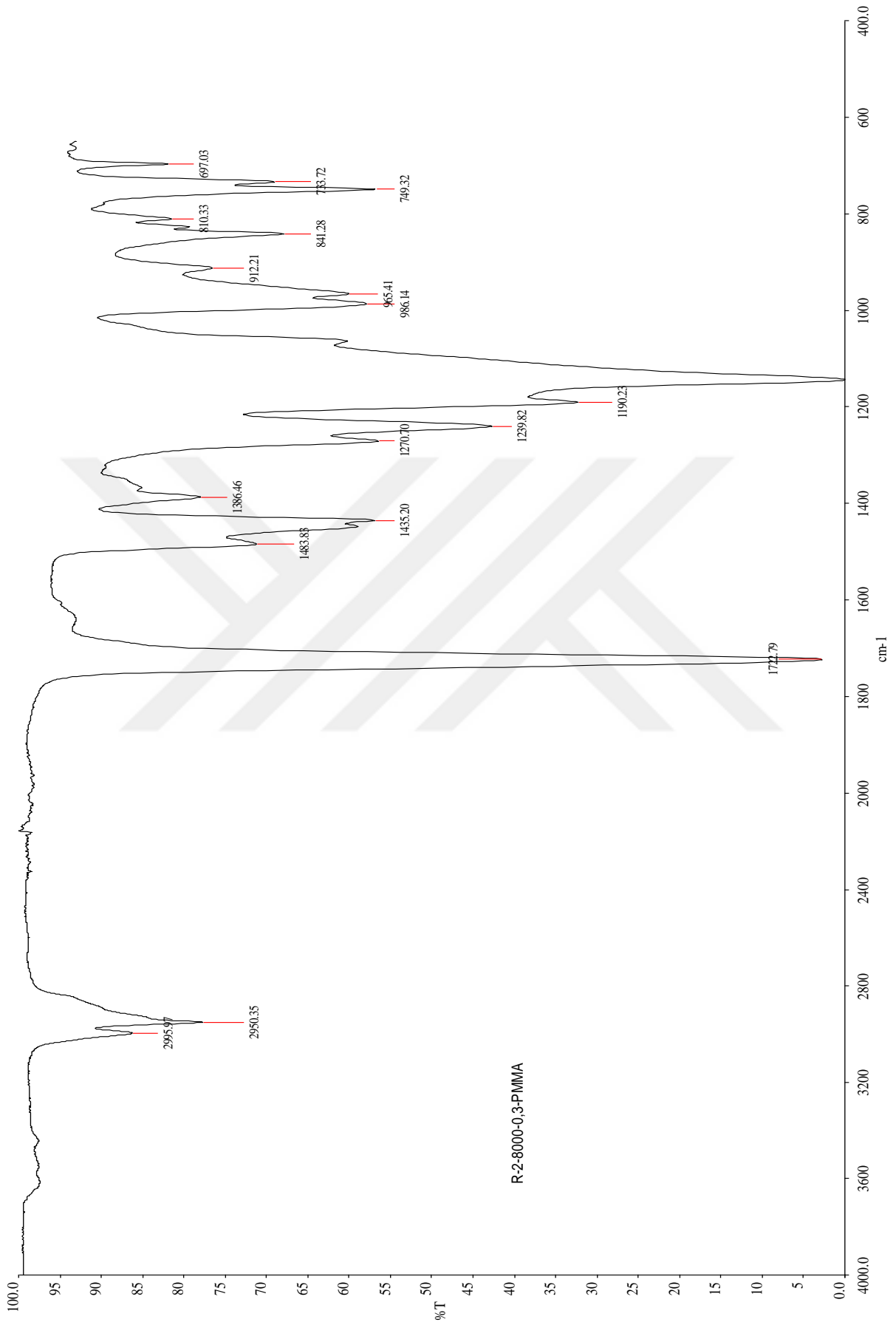
Şekil A.7 R-2-PEG-2000-1.2 PMMA ait FT-IR spektrumu.



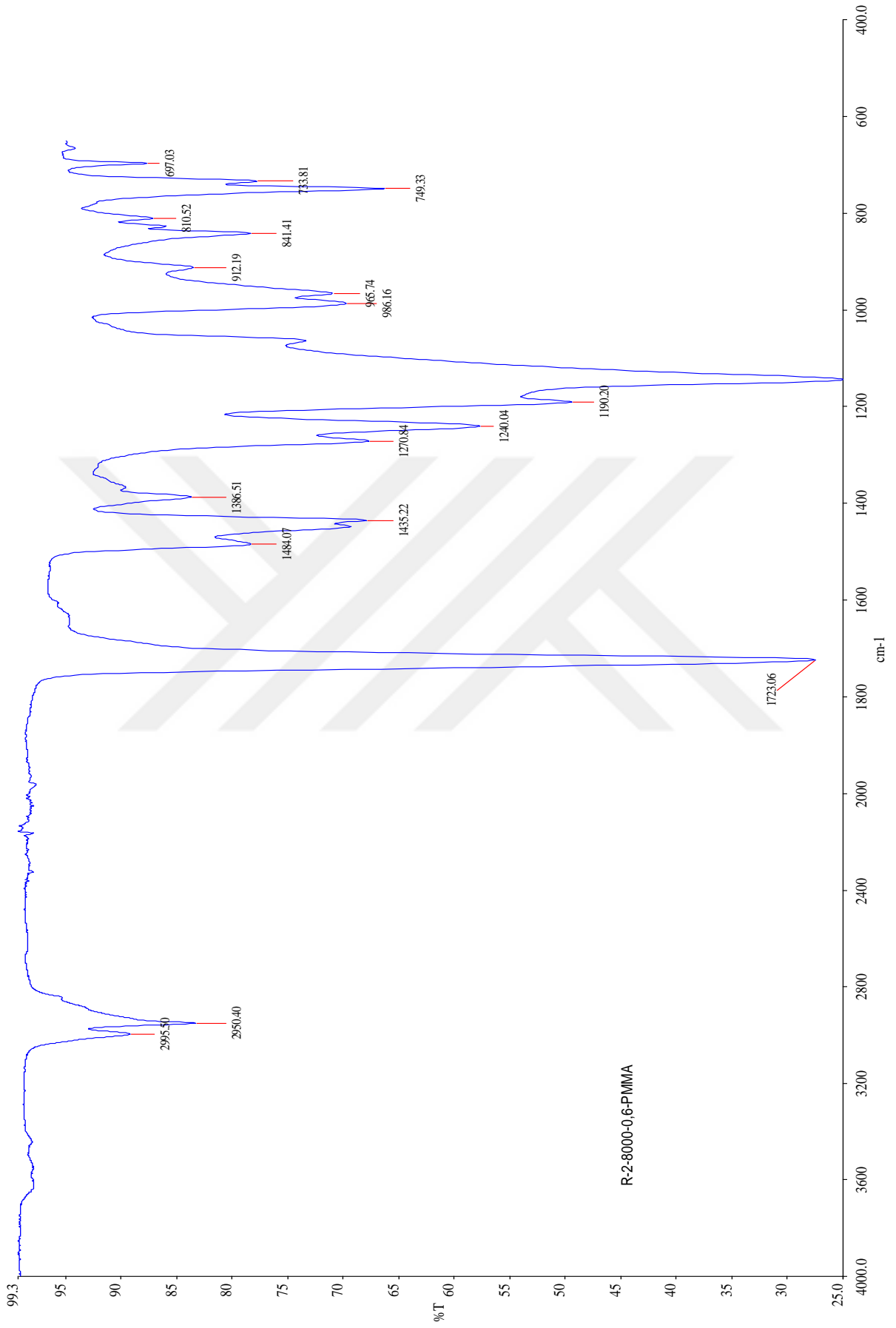
Şekil A.8 R-2-PEG-2000-1.5 PMMA ait FT-IR spektrumu.



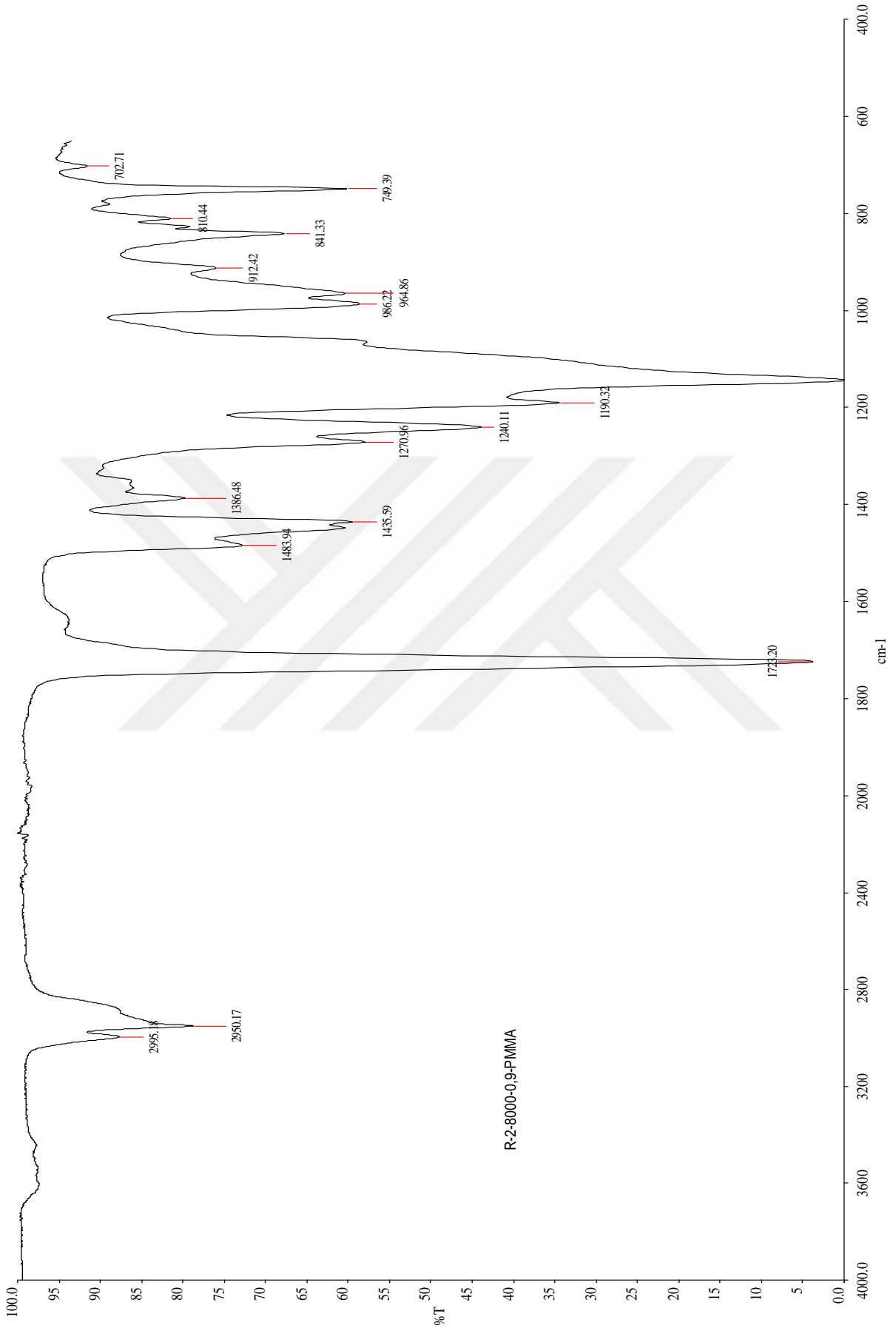
Şekil A.9 Makro RAFT Ajanına (R-2-8000) ait FT-IR spektrumu.



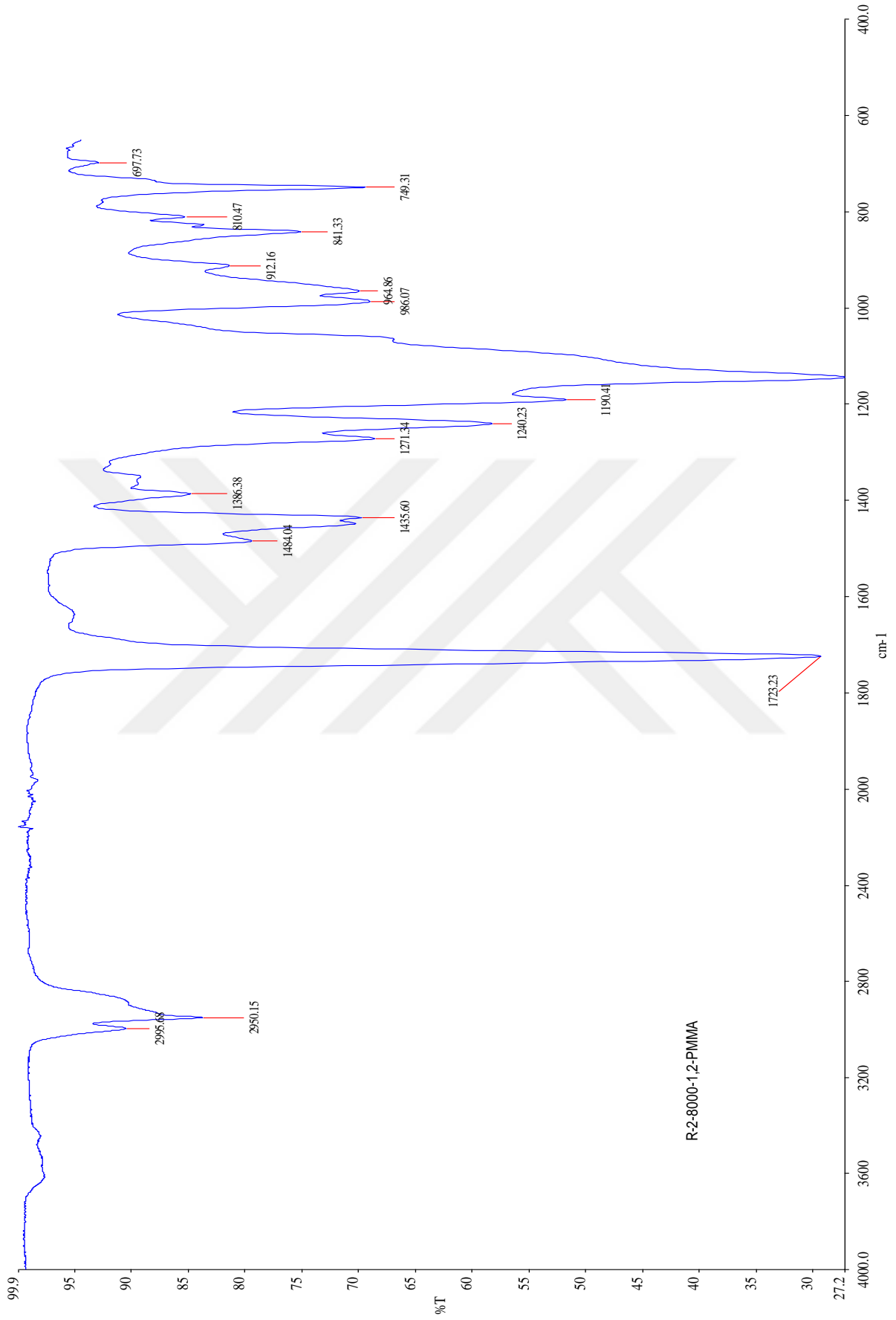
Şekil A.10 R-2-8000-MMA-0,3 ait FT-IR spektrumu.



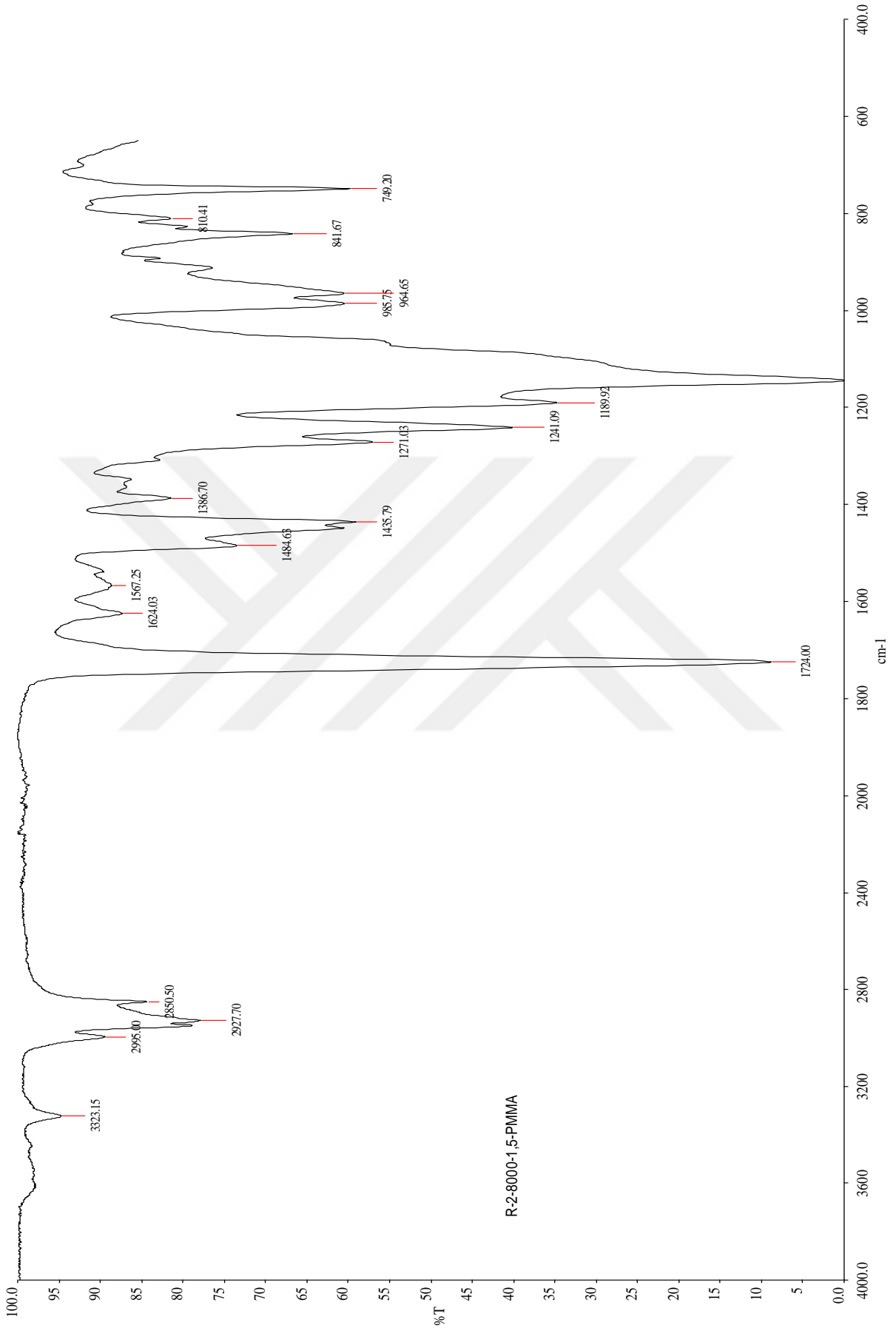
Şekil A.11 R-2-8000-MMA-0,6 ait FT-IR spektrumu.



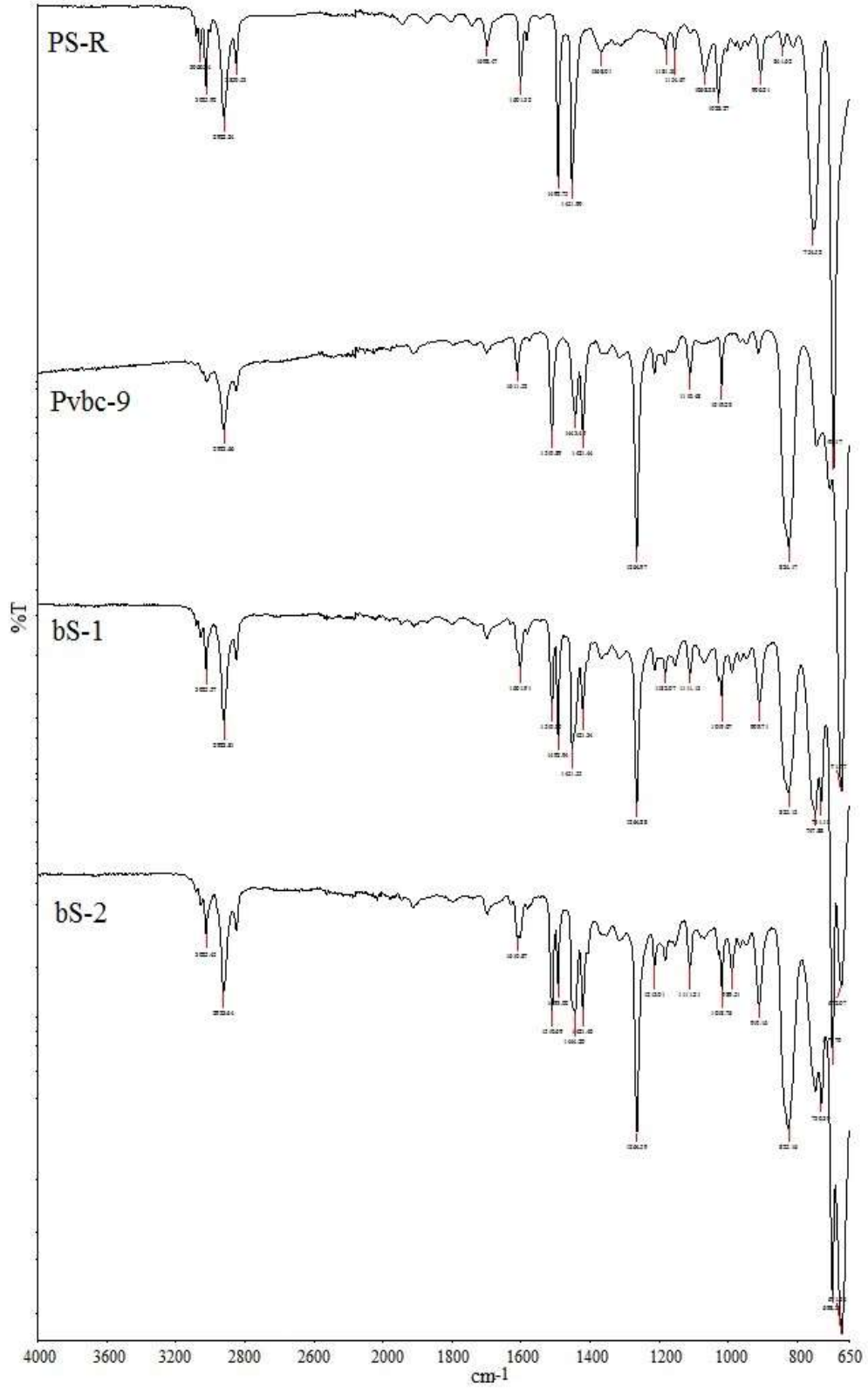
Şekil A.12 R-2-8000-MMA-0,9 ait FT-IR spektrumu.



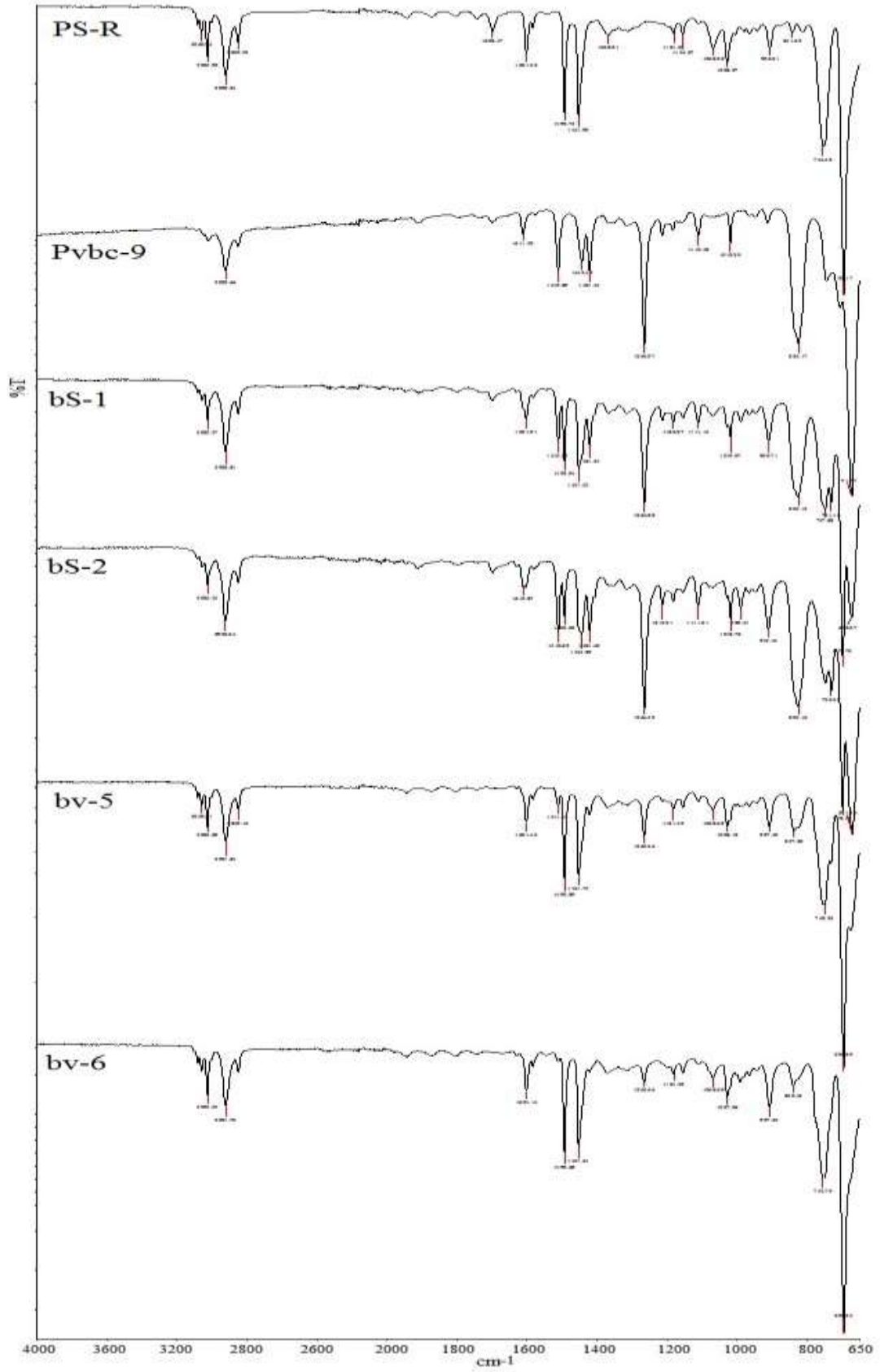
Şekil A.13 R-2-8000-MMA-1,2 ait FT-IR spektrumu.



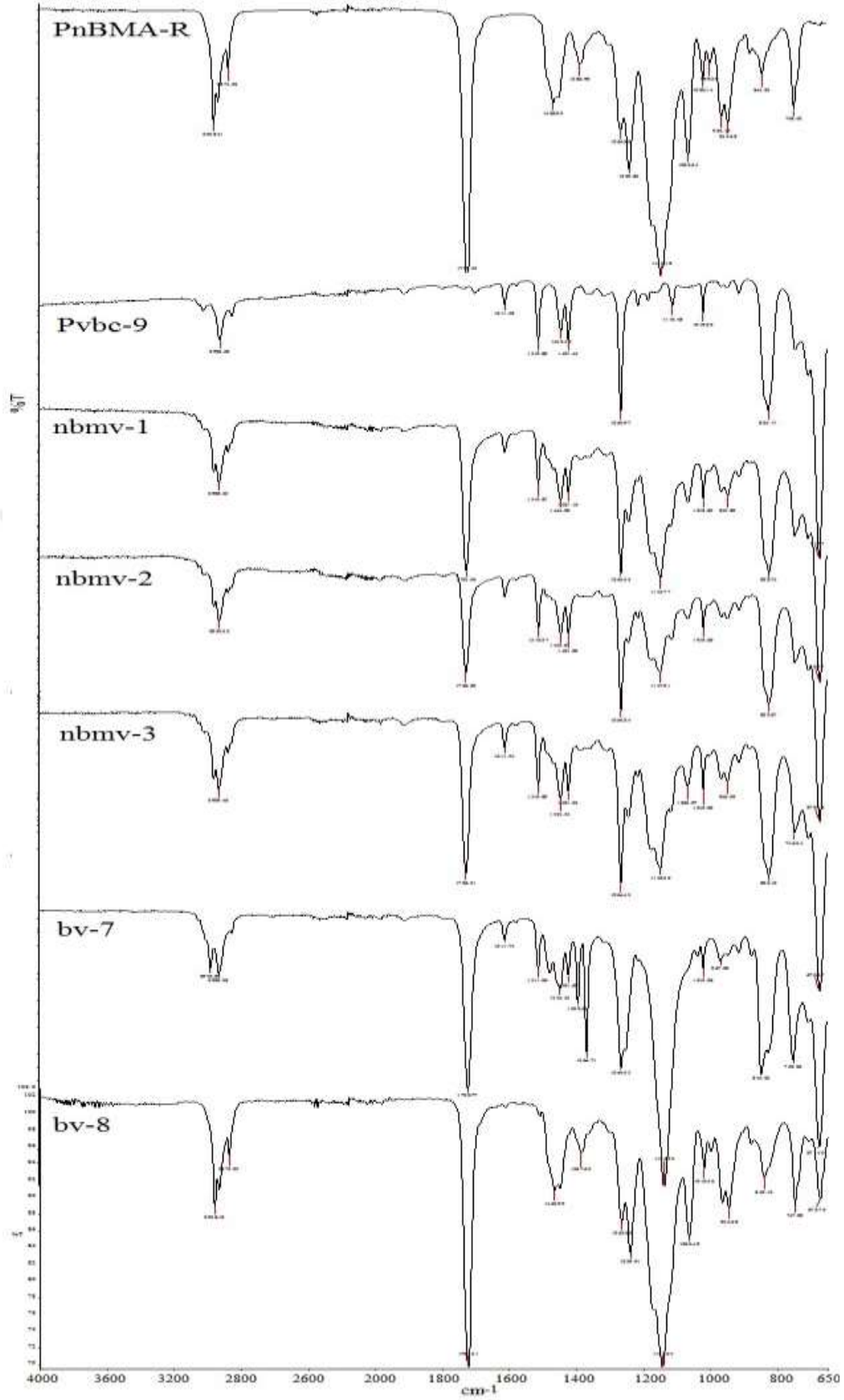
Şekil A.14 R-2-8000-MMA-1,5 ait FT-IR spektrumu.



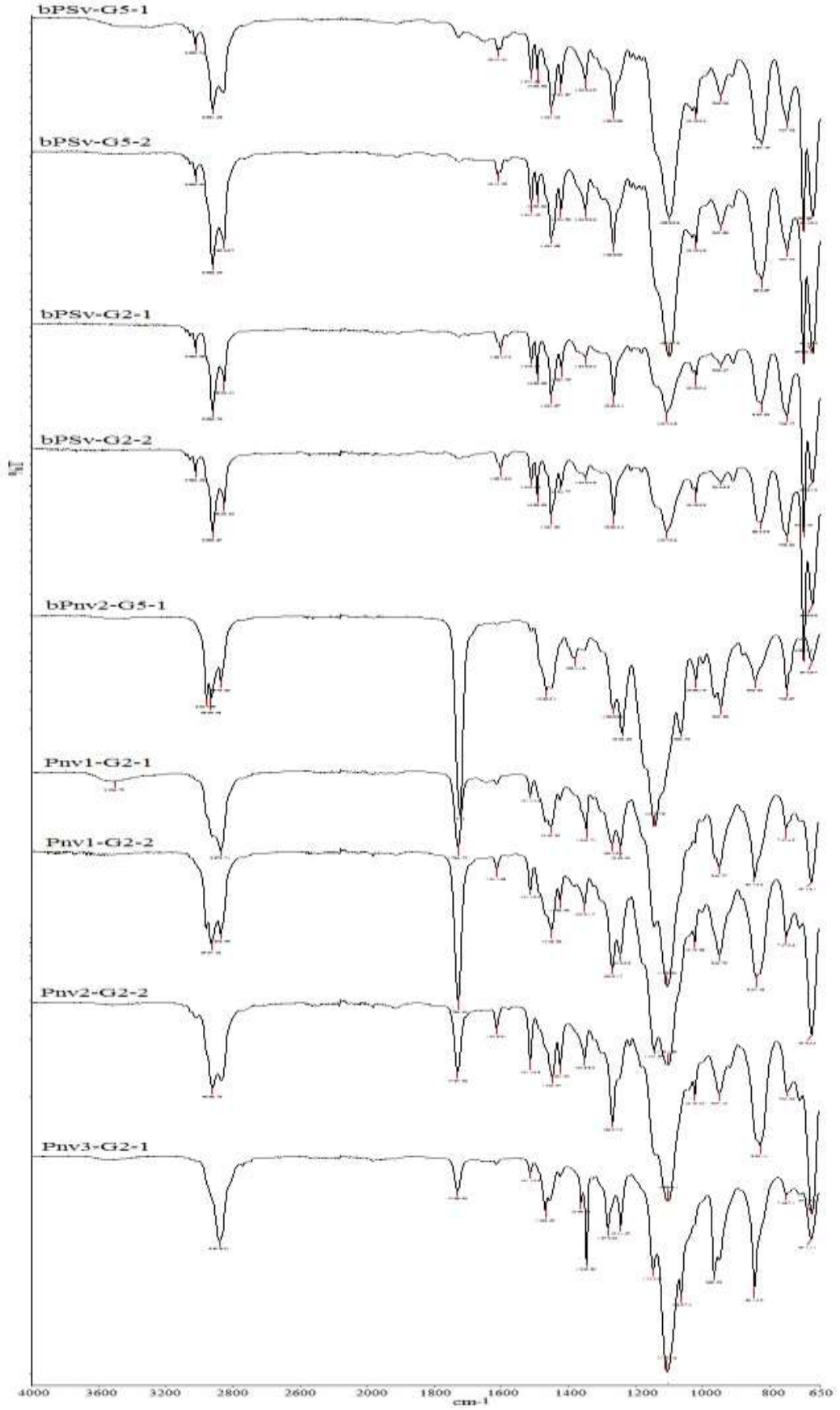
Şekil A.15 PS-R, Pvbc-9, bS-1, bS-2 ait FT-IR spektrumu.



Şekil A.16 PS-R, Pvbc-9, bS-1, bS-2, bv-5, bv-6 ait FT-IR spektrumu.

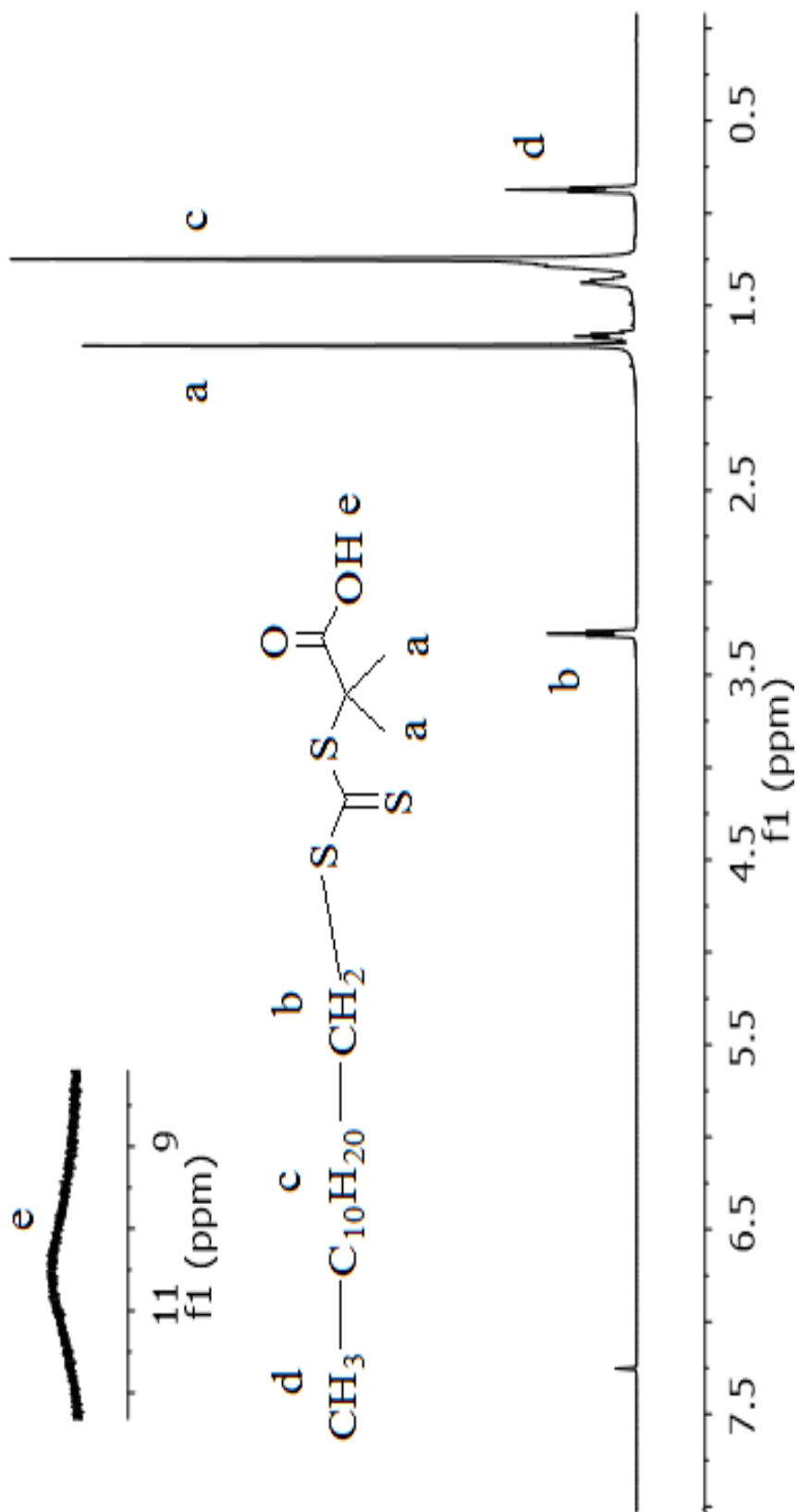


Şekil A.17 PnBMA-R, Pvbc-9, nbmv-1, nbmv-2, nbmv-3, bv-7, bv-8 ait FT-IR spektrumu.

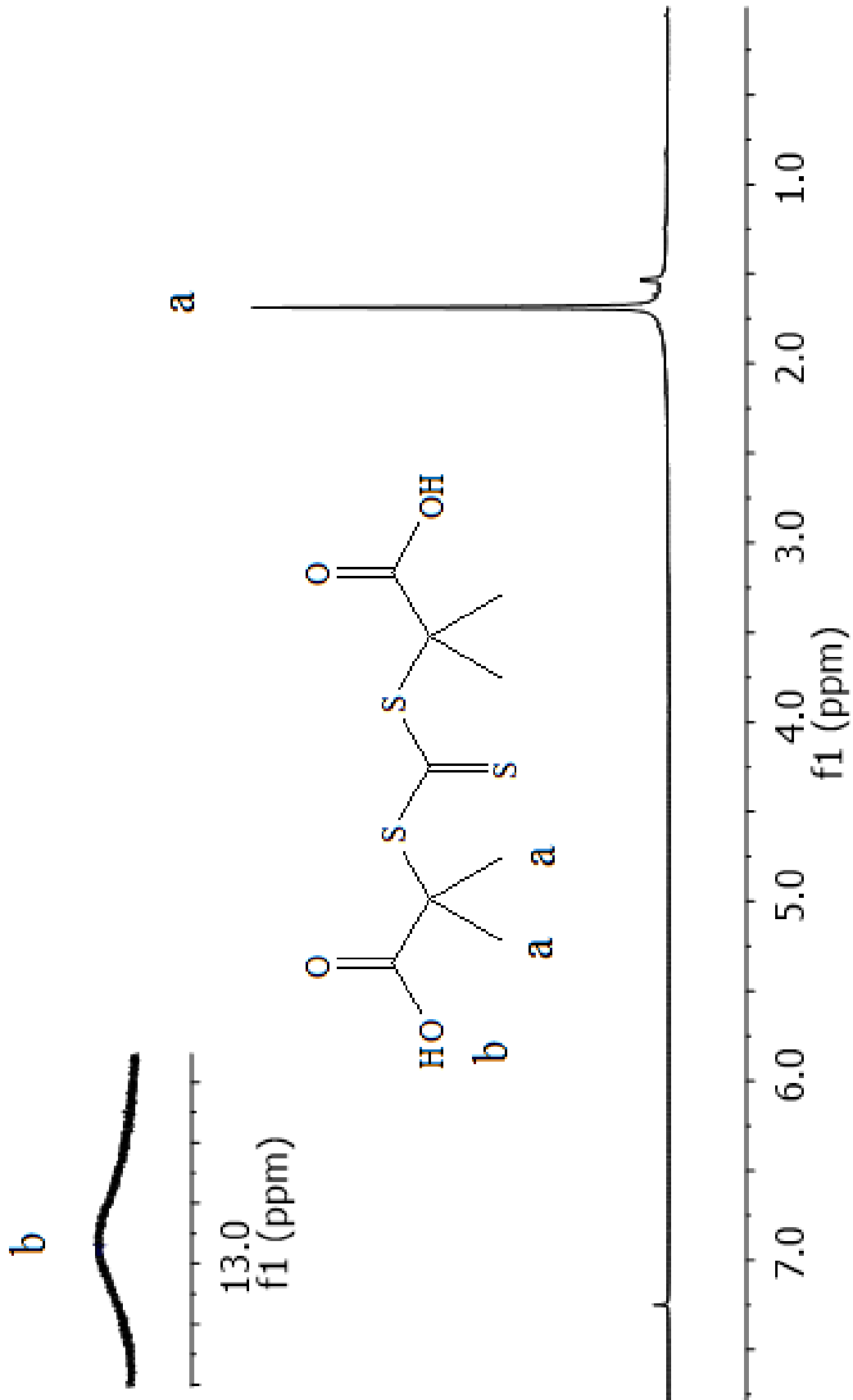


Şekil A.18 bPSv-G5-1, bPSv-G5-2, bPSv-G2-1, bPSv-G2-2, bPnv-2-G5-1, Pnv-G2-1, Pnv-G2-2, Pnv-2-G2-2, Pnv-3-G2-1 ait FT-IR spektrumu.

EK B: ¹H NMR SPEKTRUMLARI

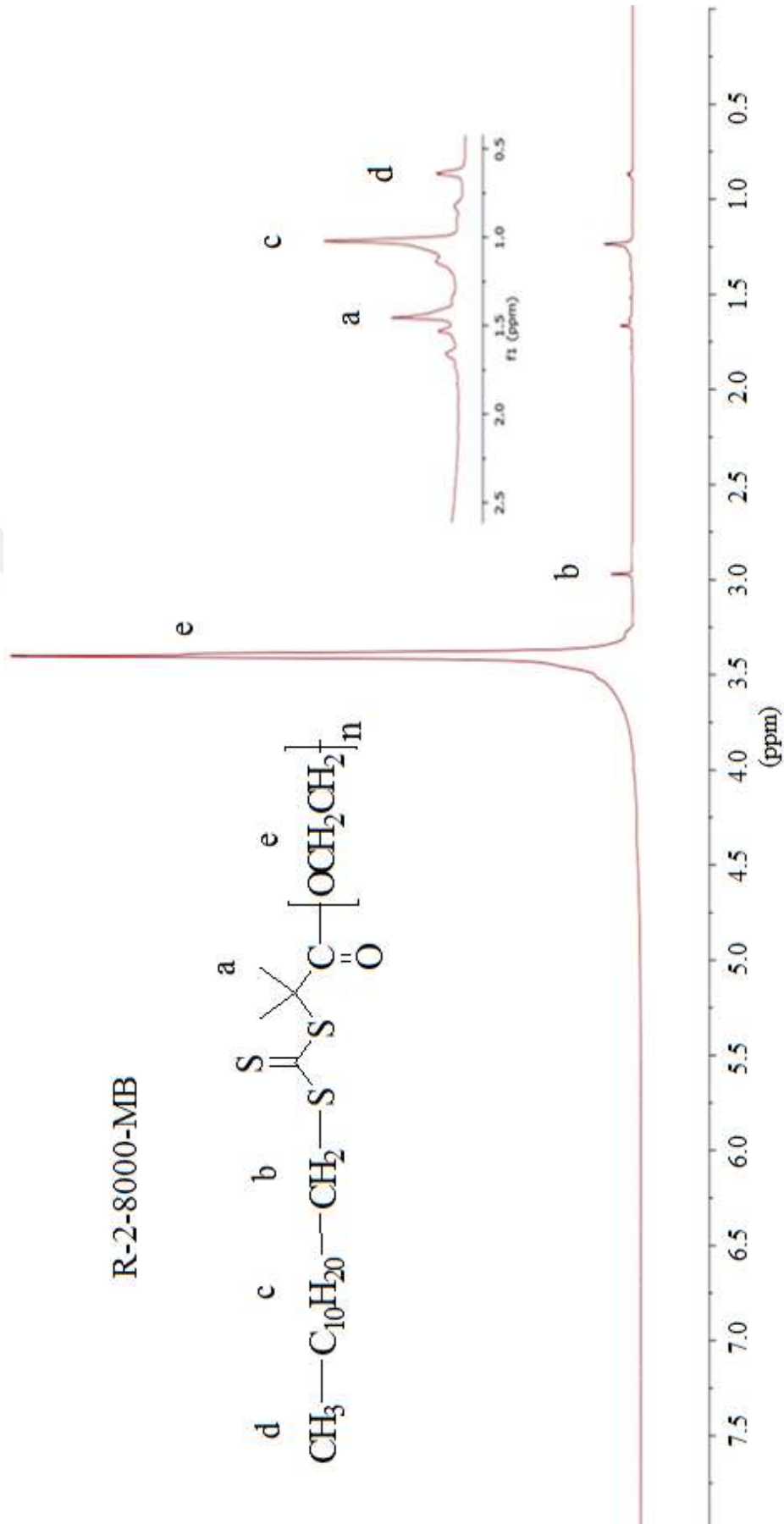


Şekil B.1 R-2 ajanına ait ¹H NMR spektrumu.



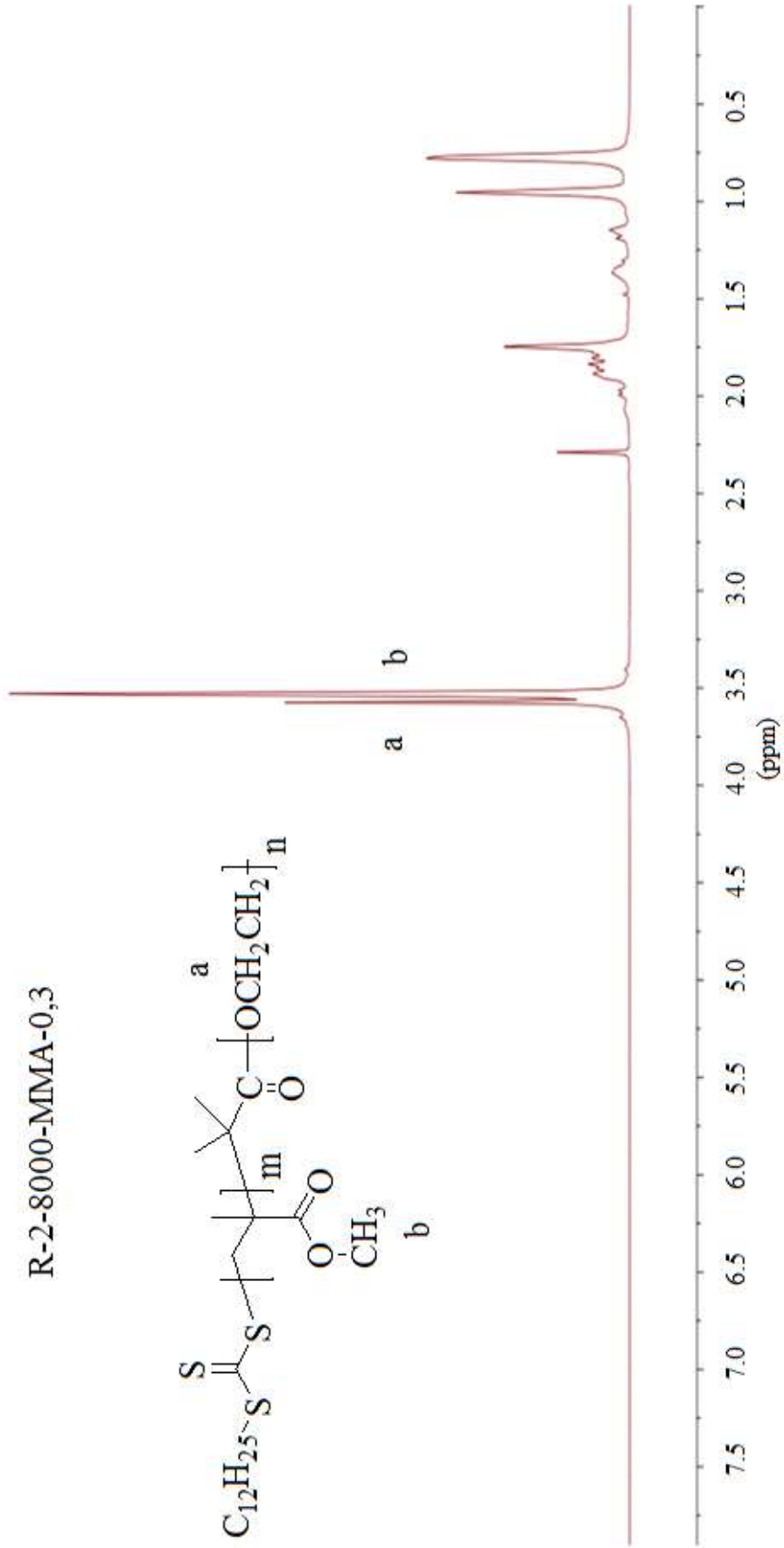
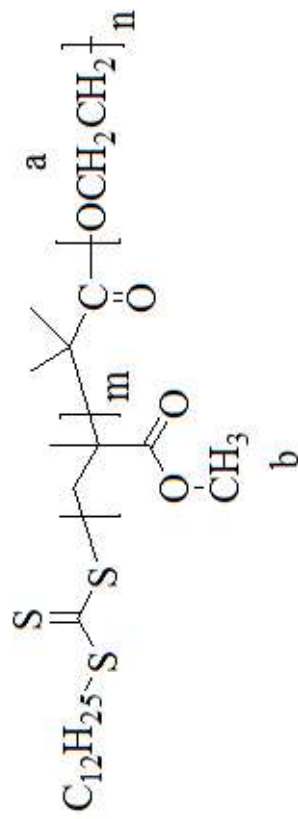
Şekil B.2 R-1 ajanına ait ¹H NMR spektrumu.

R-2-8000-MB



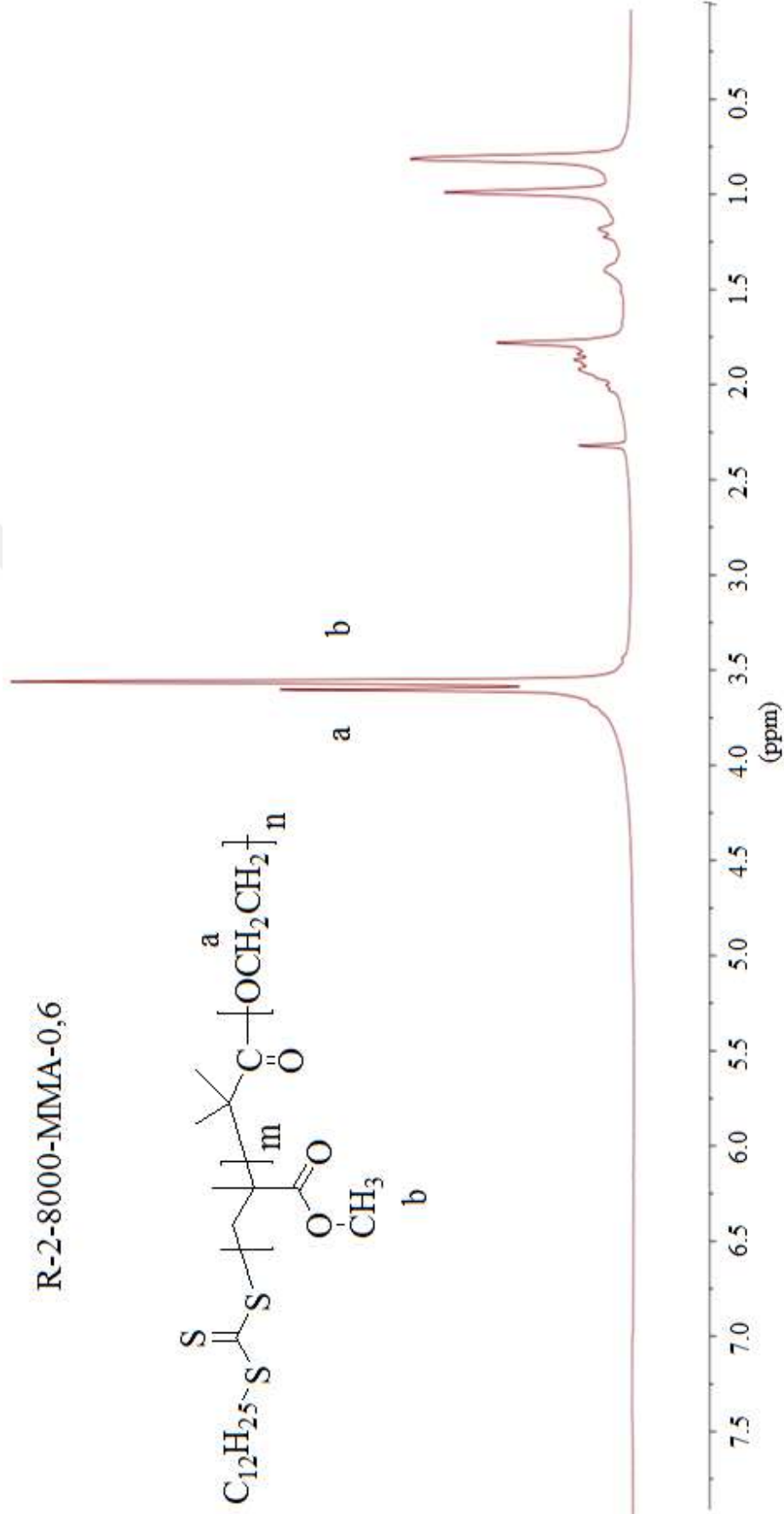
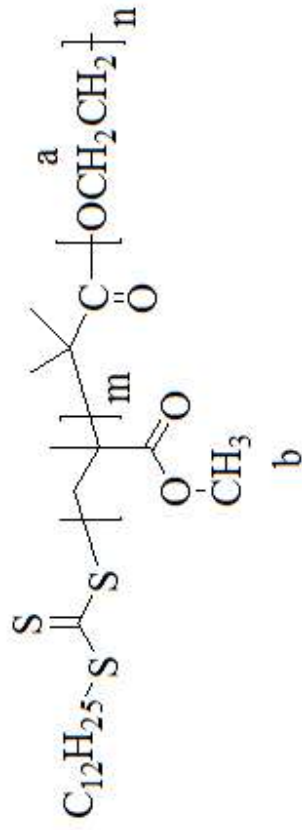
Şekil B.3 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait ^1H NMR spektrumu.

R-2-8000-MMA-0,3



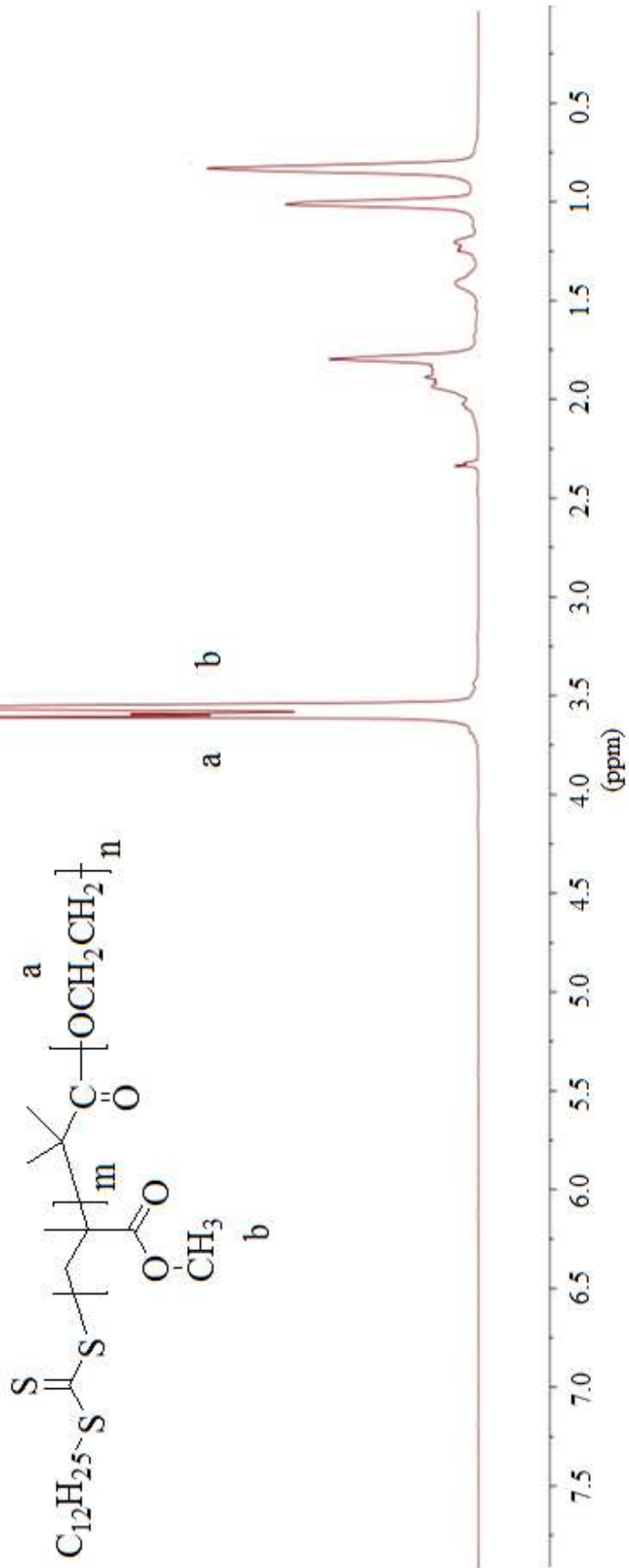
Şekil B.4 R-2-8000-0.3 MMA ait ¹H NMR spektrumu.

R-2-8000-MMA-0,6



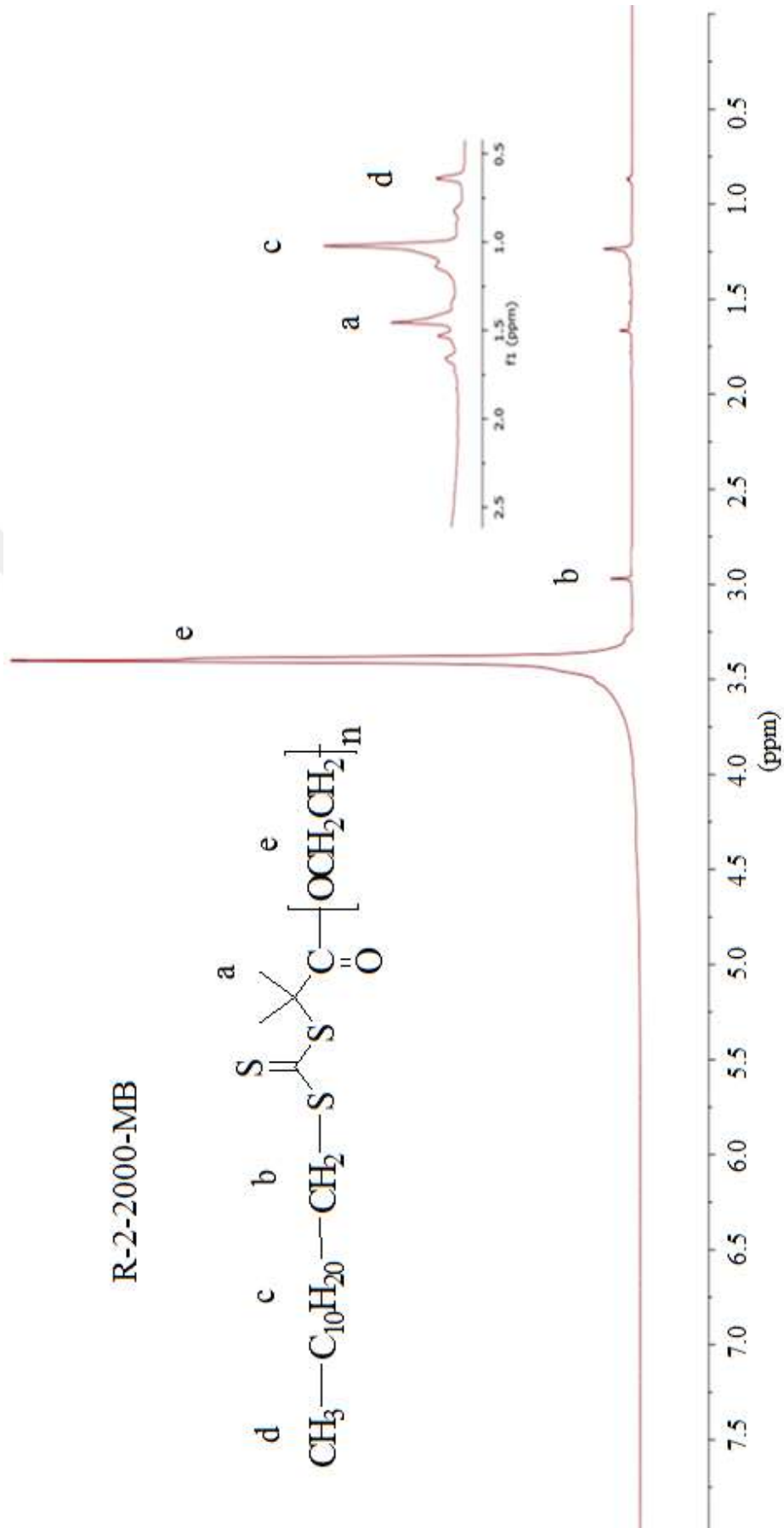
Şekil B.5 R-2-8000-0.6 PMMA ait ^1H NMR spektrumu.

R-2-8000-MMA-0,9

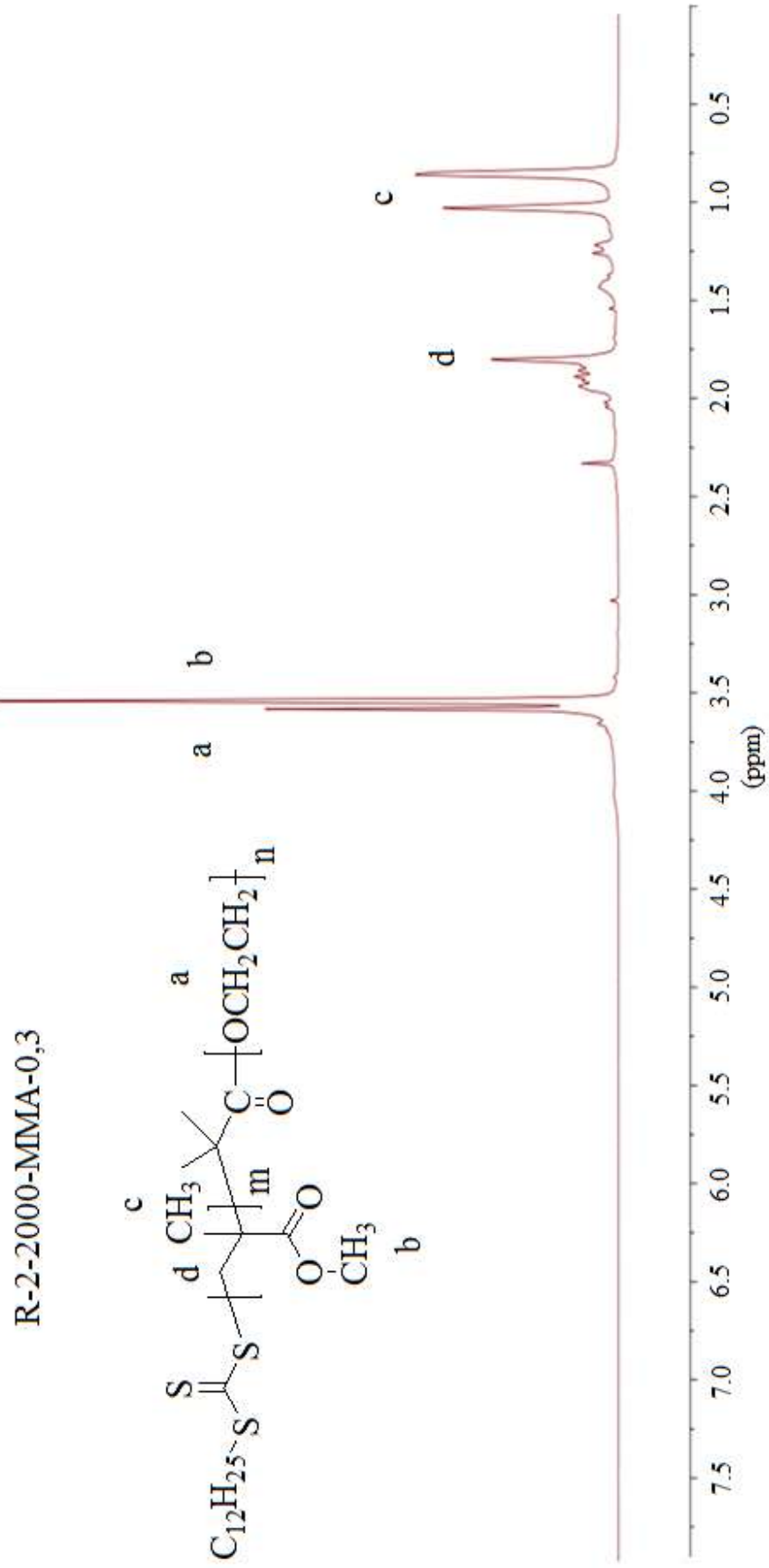


Şekil B.6 R-2-8000-0.9 PMMA ait ¹H NMR spektrumu.

R-2-2000-MB

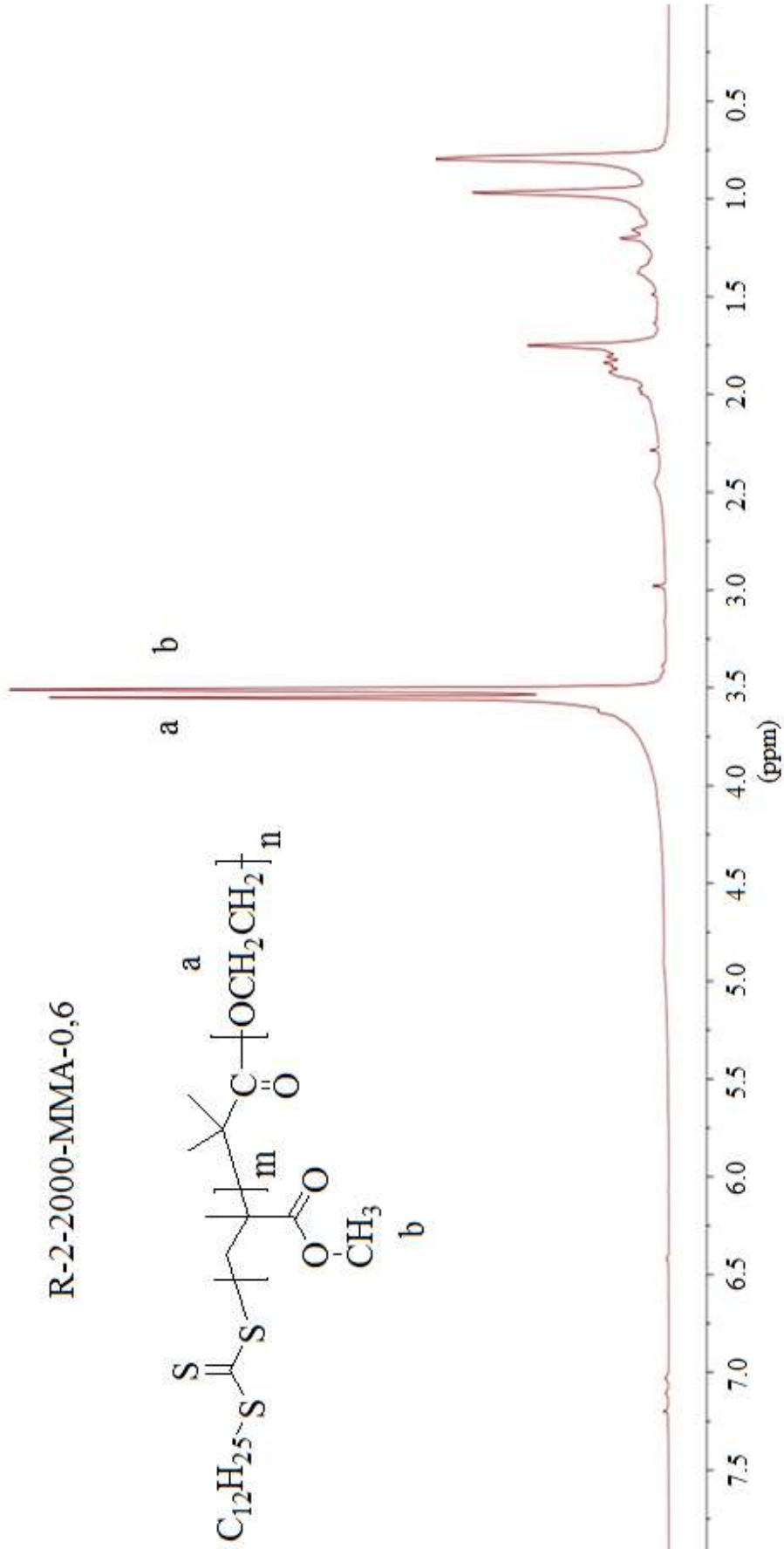
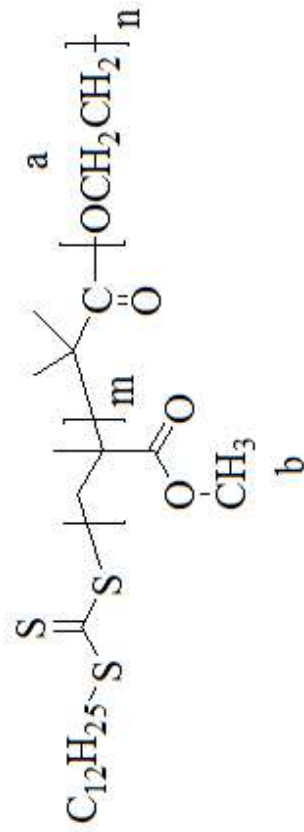


Şekil B.9 R-2-2000 Makro Başlatıcıya ait ^1H NMR spektrumu.



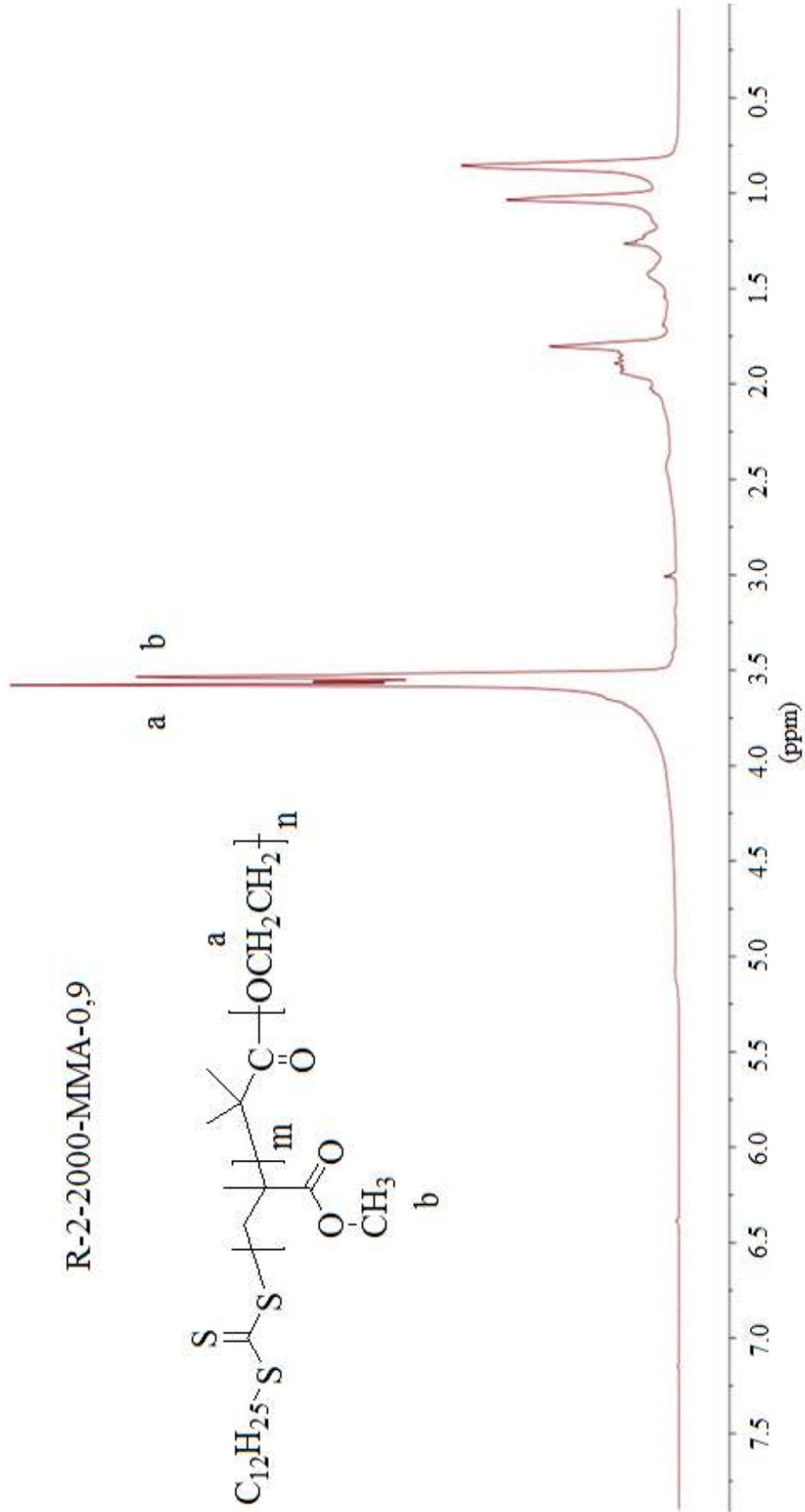
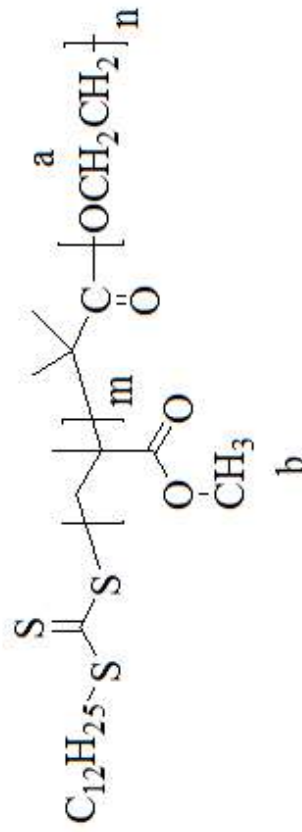
Şekil B.10 R-2-2000-0.3 MMA ait ^1H NMR spektrumu.

R-2-2000-MMA-0,6

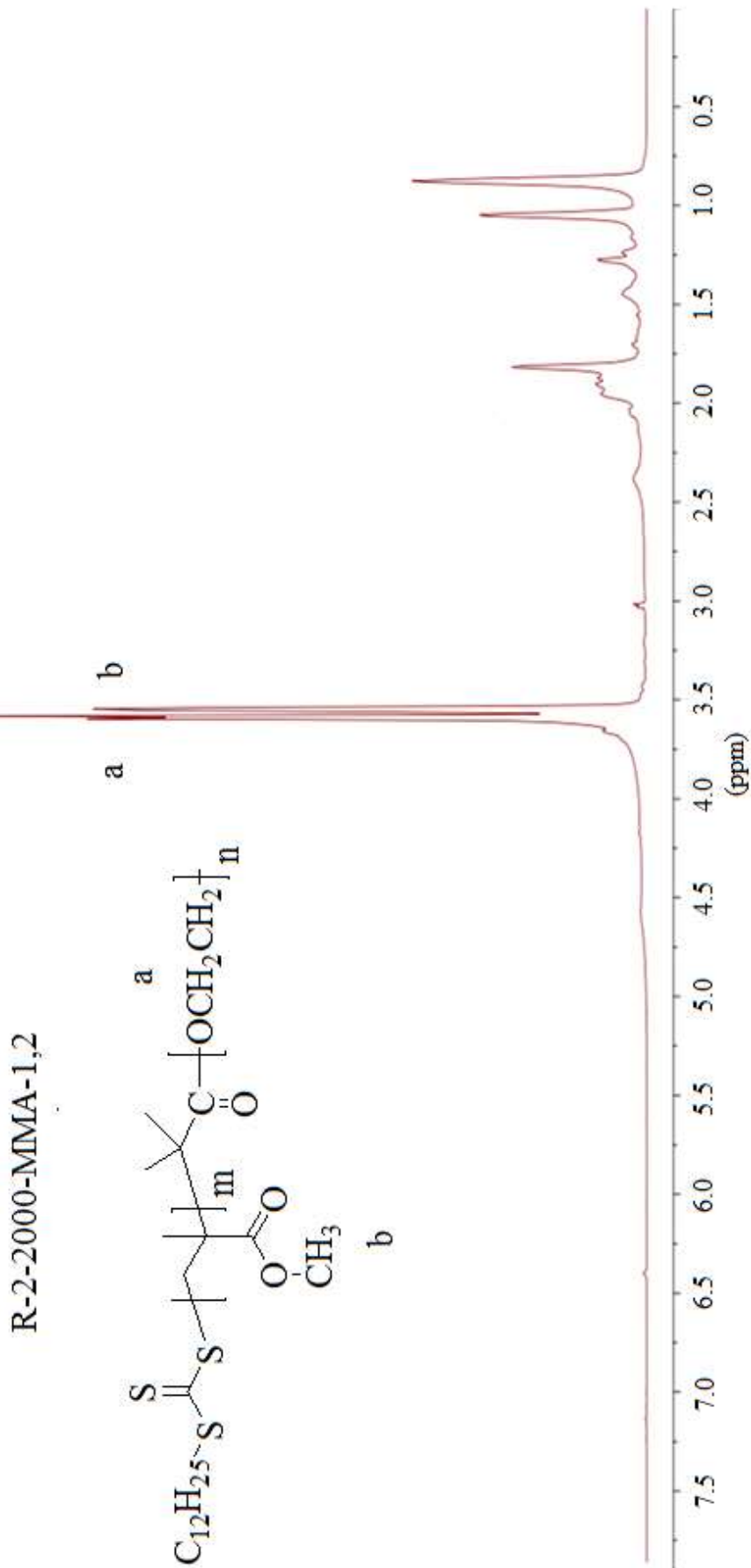


Şekil B.21 R-2-2000-0.6 MMA ait ¹H NMR spektrumu.

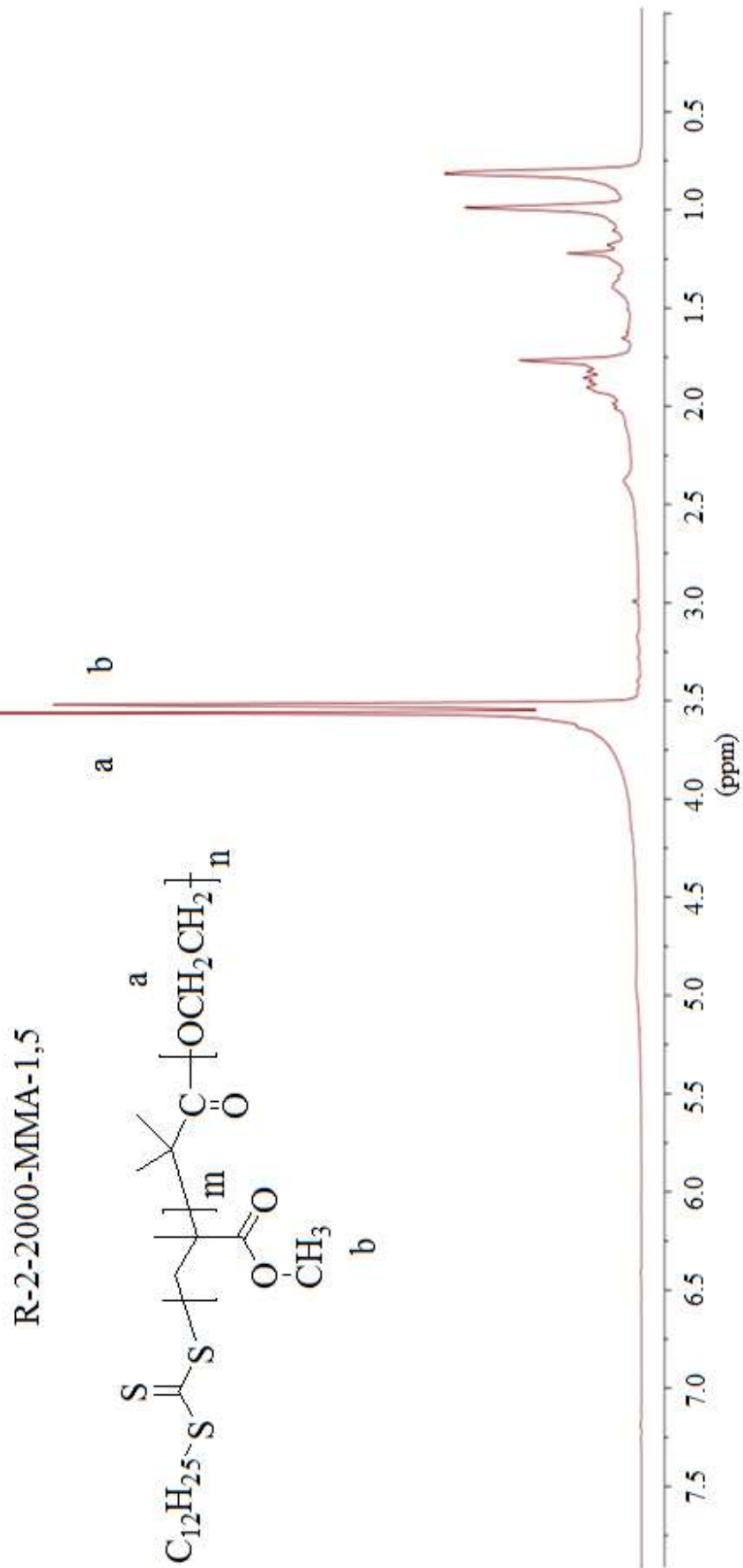
R-2-2000-MMA-0,9



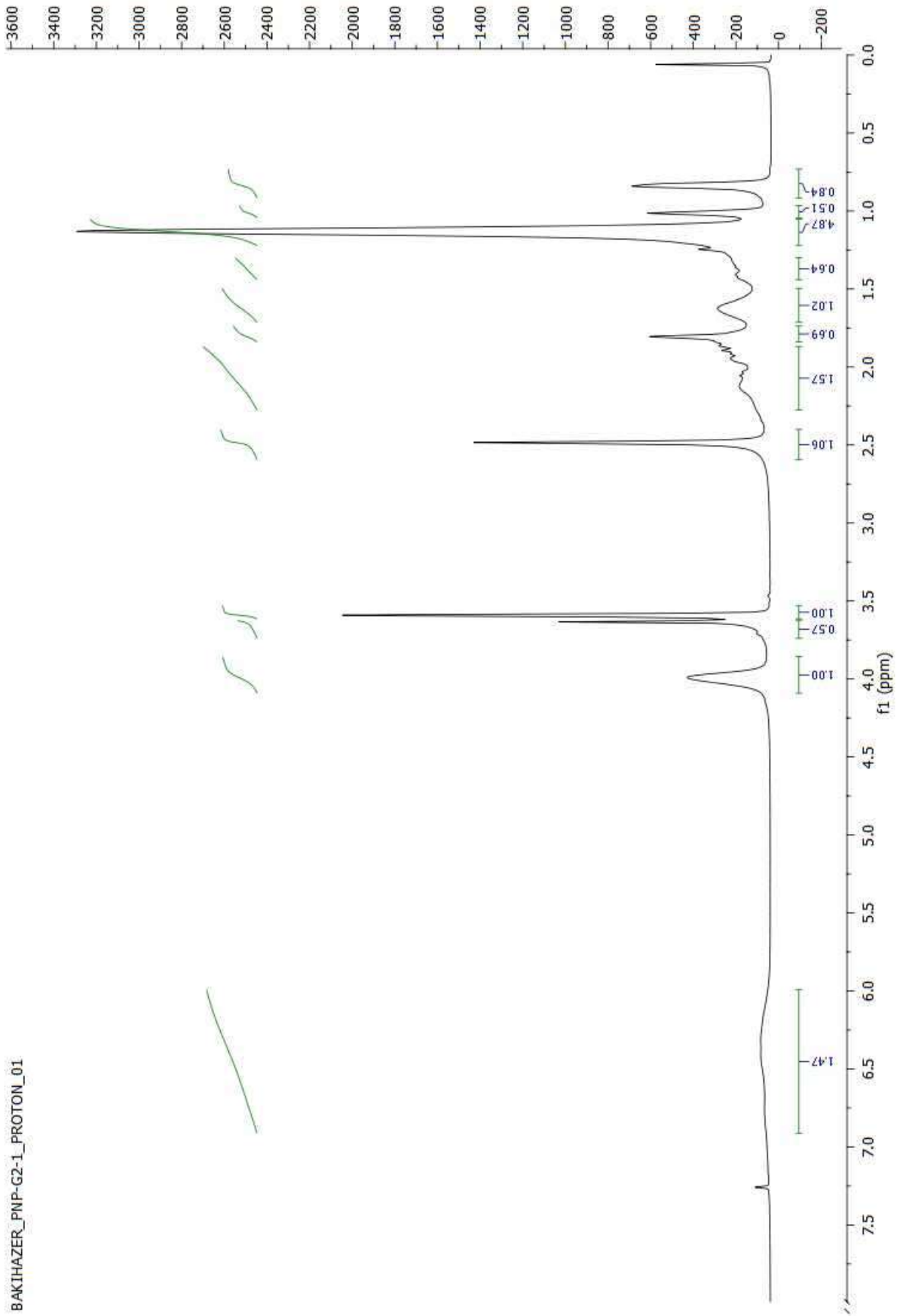
Şekil B.32 R-2-2000-0.9 MMA ait ¹H NMR spektrumu.



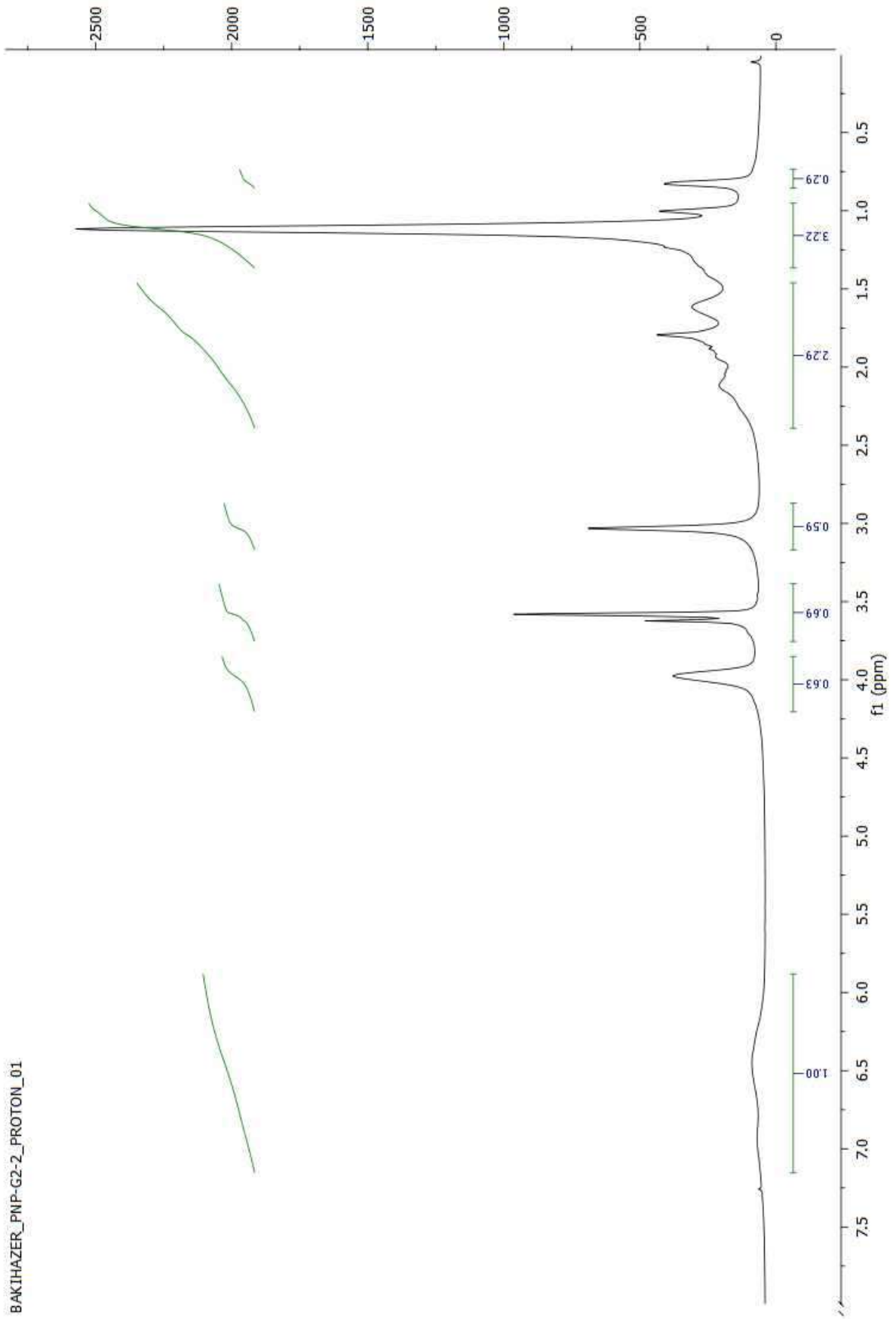
Şekil B.43 R-2-2000-1.2 MMA ait ^1H NMR spektrumu.



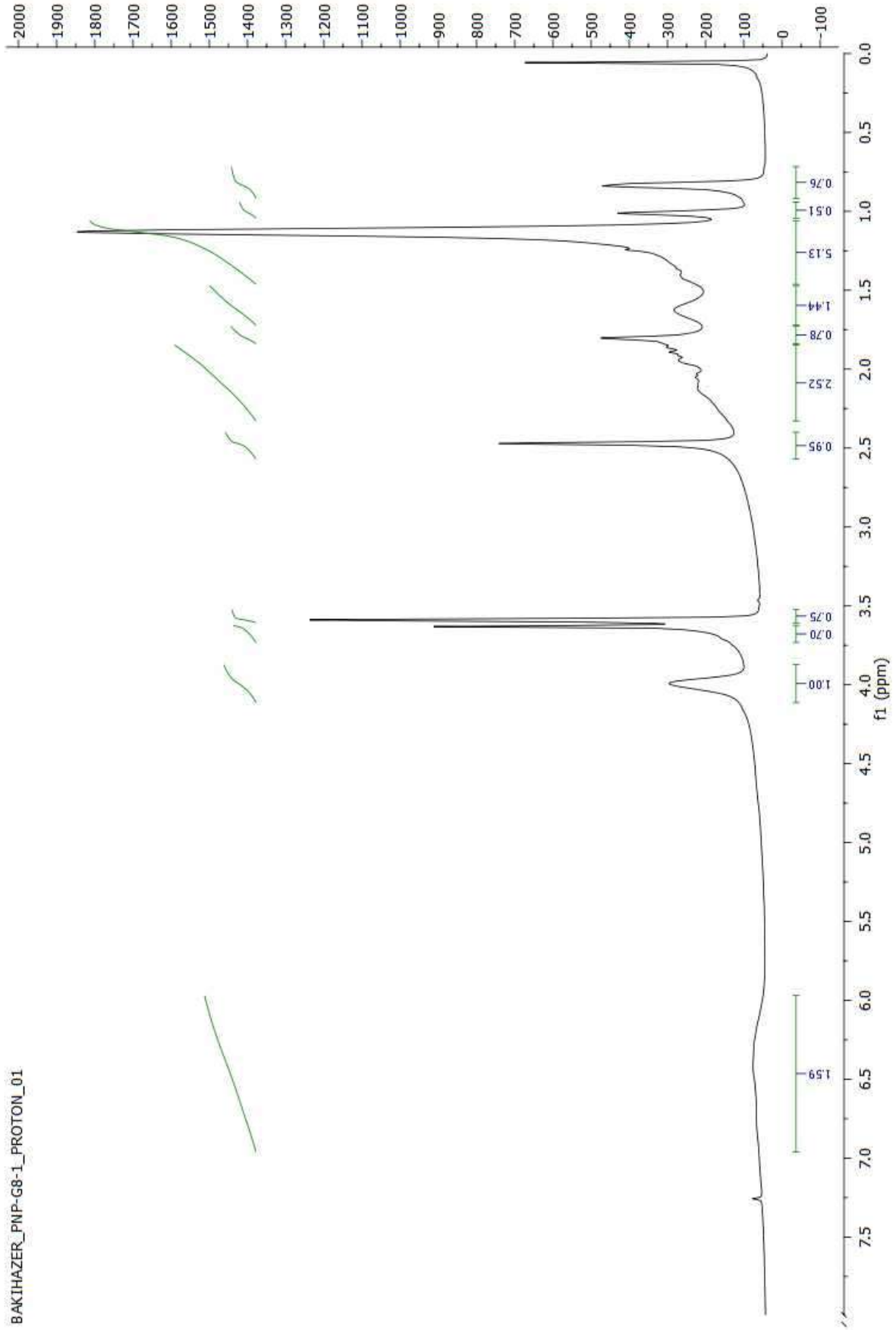
Şekil B.14 R-2-2000-1.5 MMA ait ^1H NMR spektrumu.



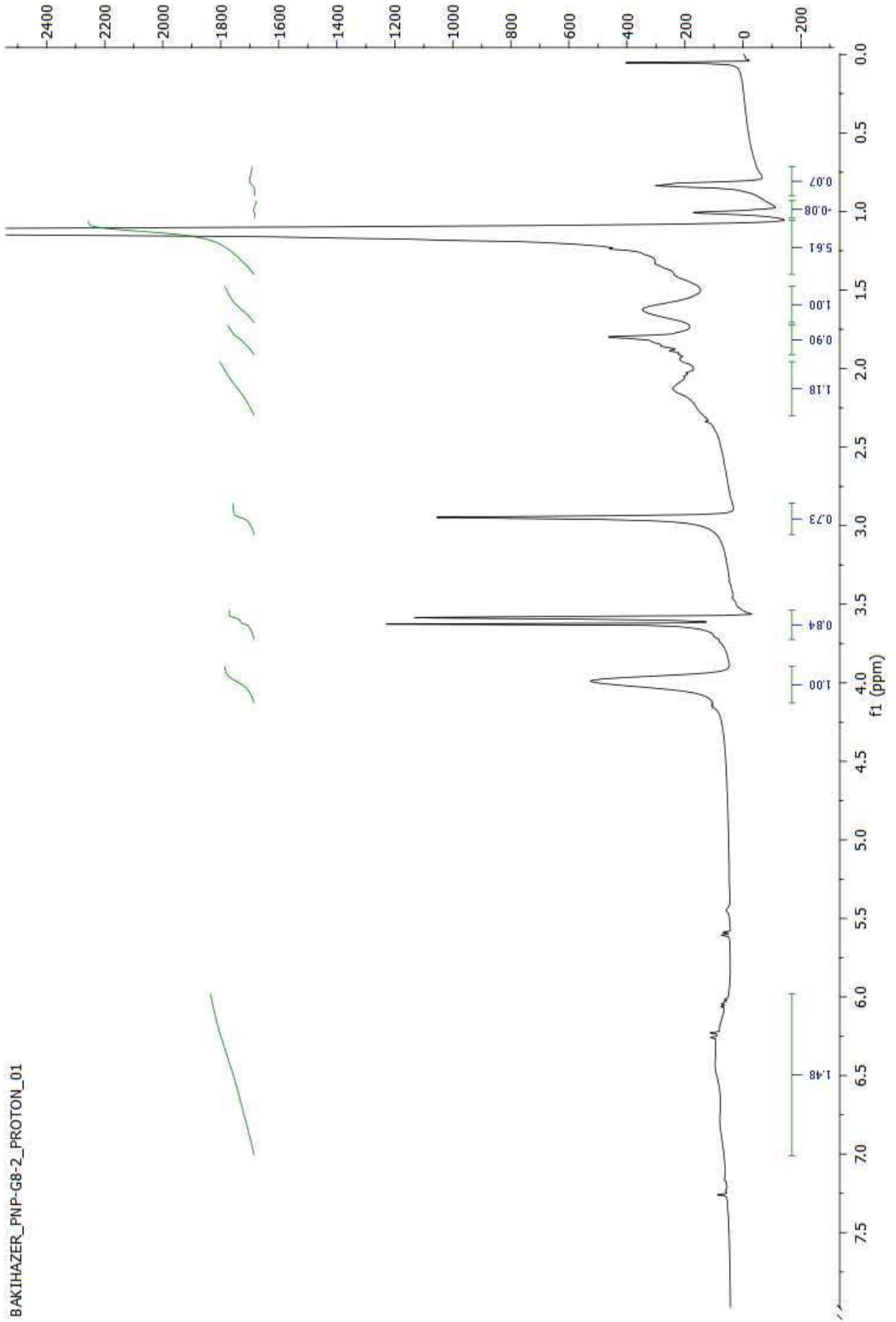
Şekil B.15 R-2-PNP-G2-1 ait ^1H NMR spektrumu.



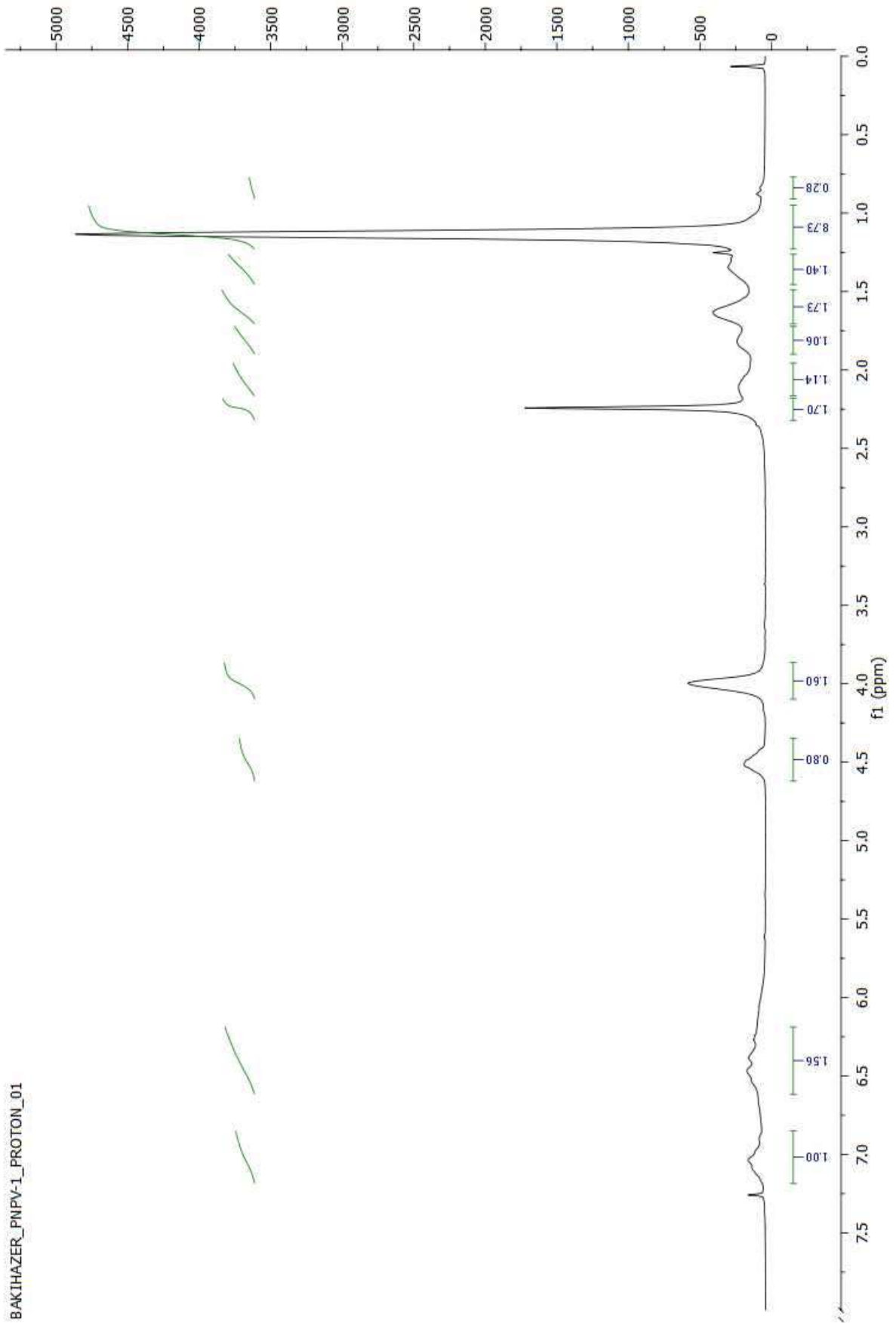
Şekil B.56 R-2-PNP-G2-2 ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil B.17 R-2-PNP-G8-1 ait ^1H NMR spektrumu.

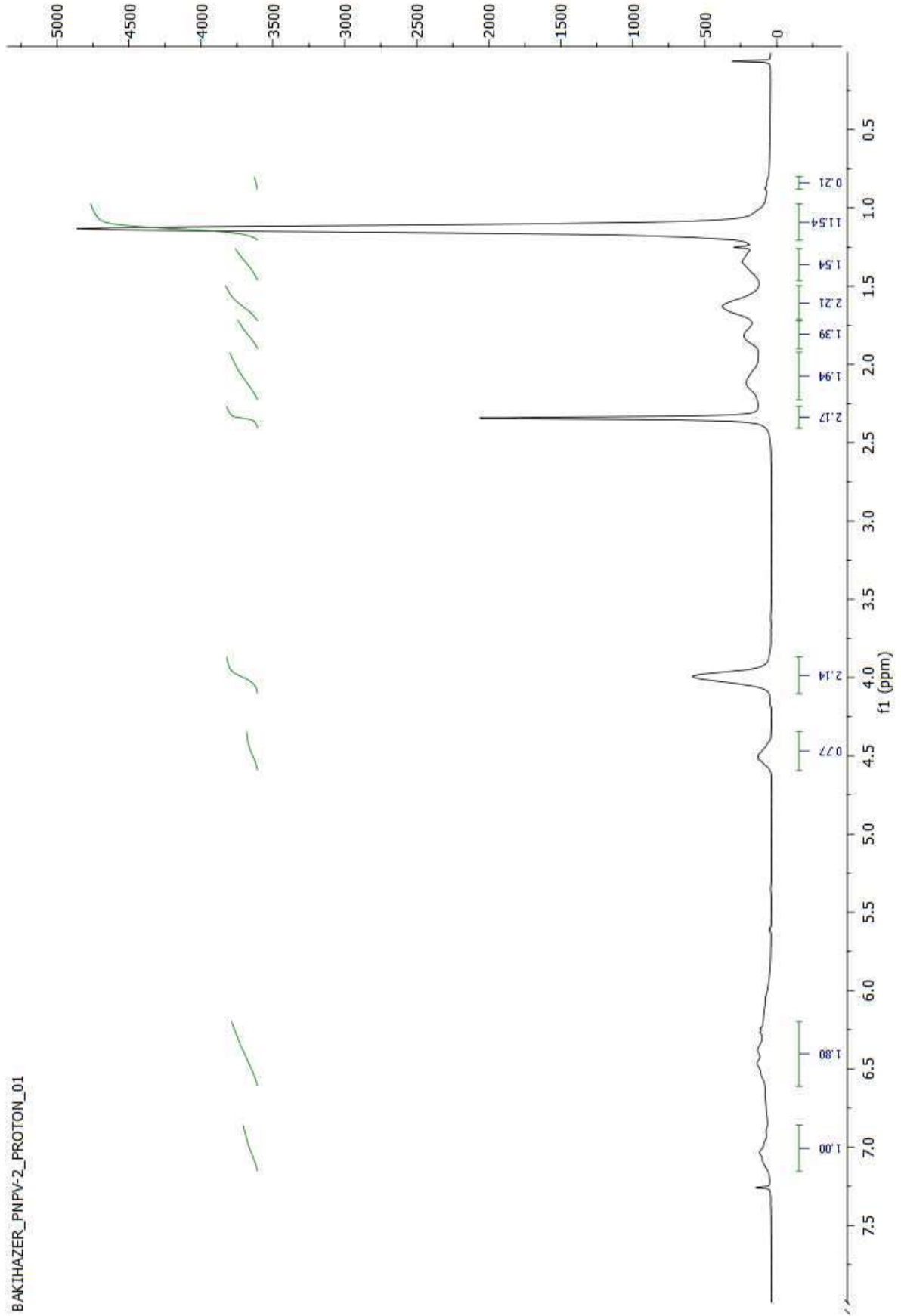


Şekil B18 R-2-PNP-G8-2 ait ^1H NMR spektrumu.



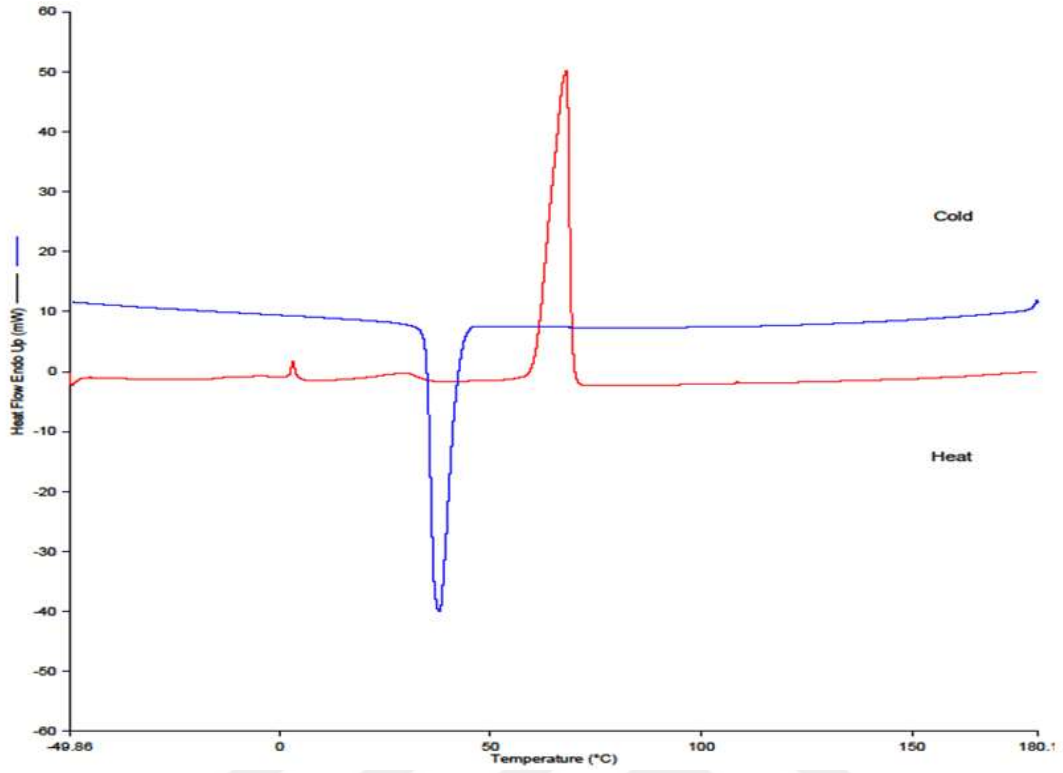
Şekil B.19 R-2-PNPV-1 ait ^1H NMR spektrumu.

BAKHAZER_PNPV-2_PROTON_01

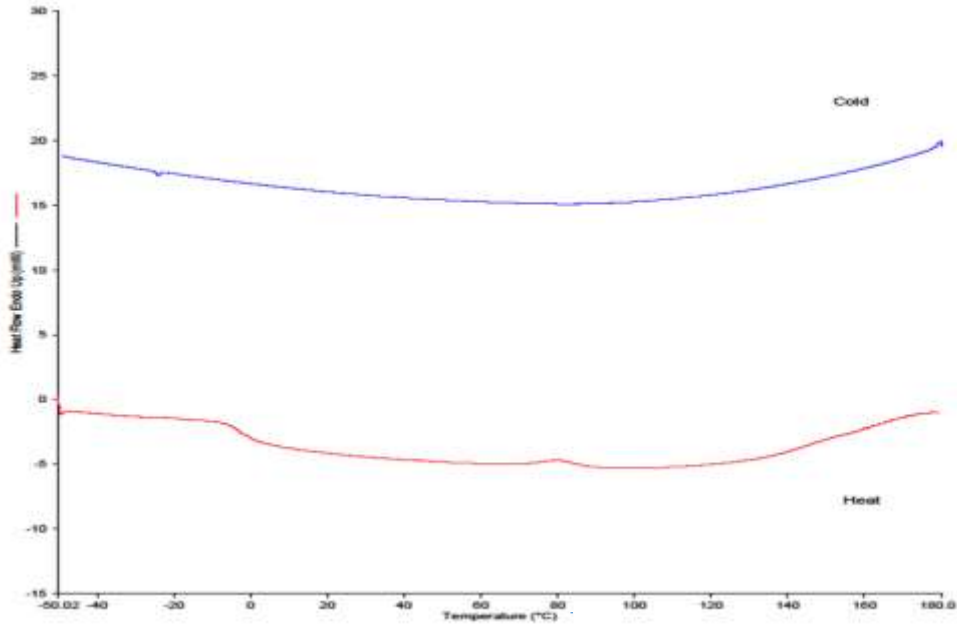


Şekil B.20 R-2-PNPV-2 ait ^1H NMR spektrumu.

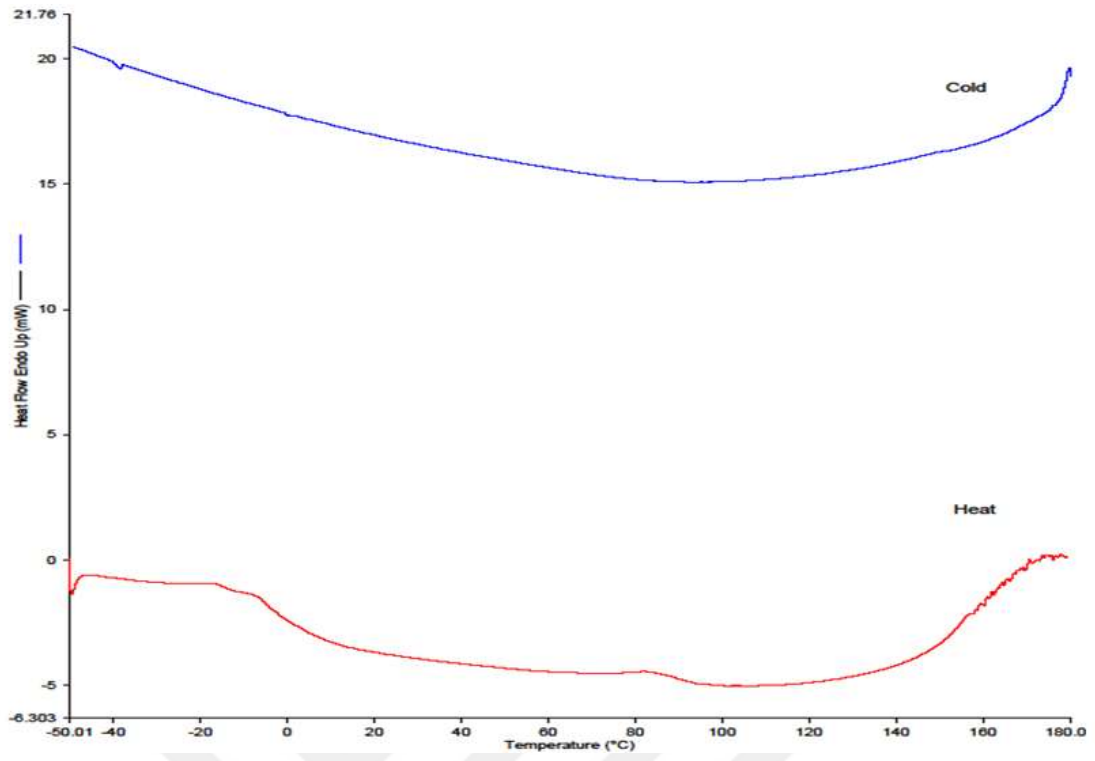
EK C: DSC SPEKTRUMLARI



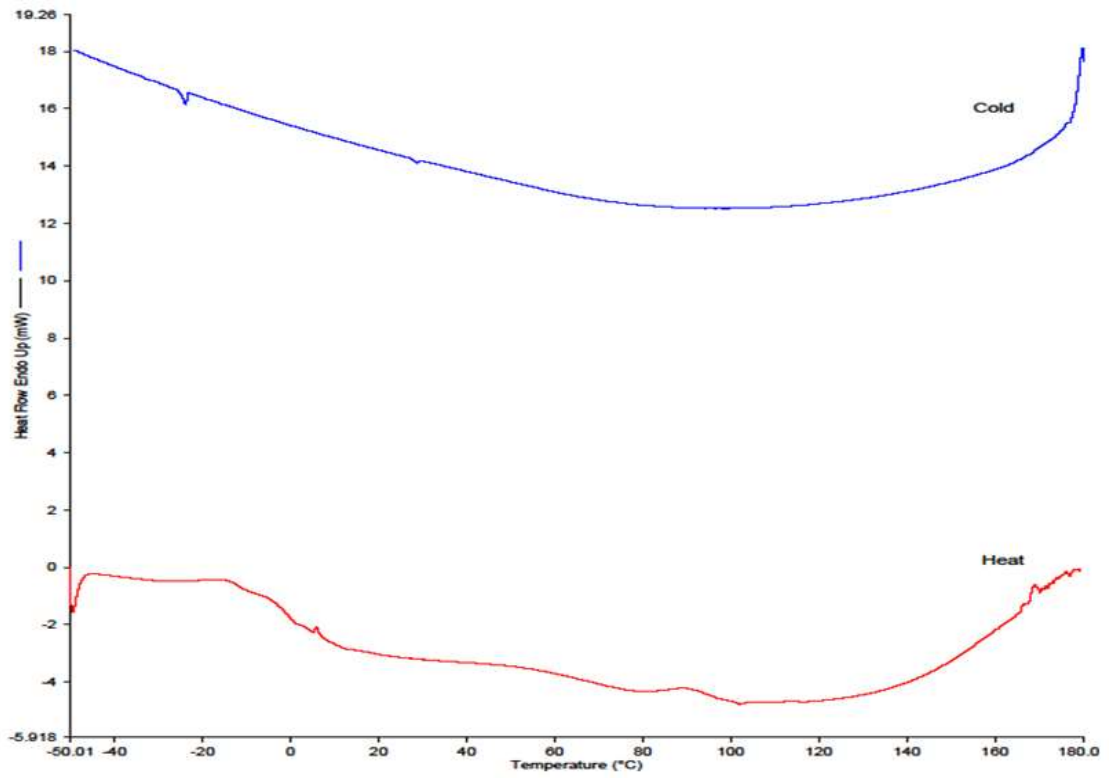
Şekil C.1 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait DSC termogramı.



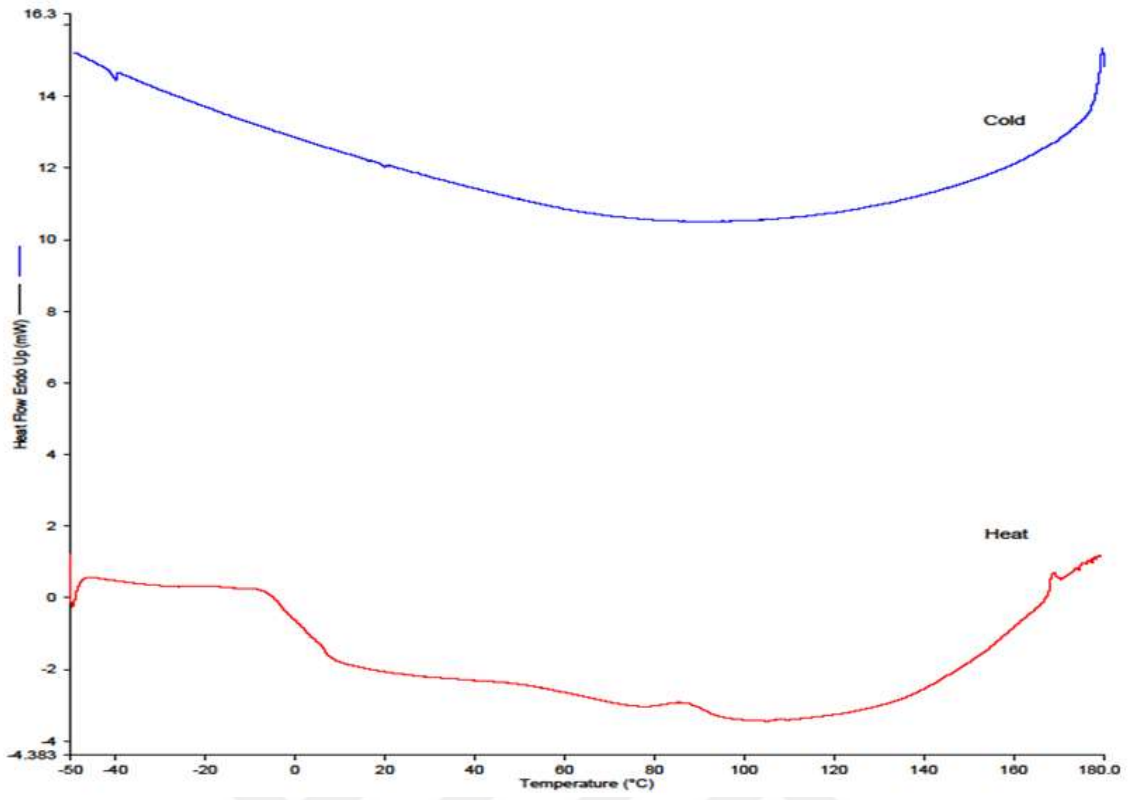
Şekil C.2 R-2-8000-0.3 MMA ait DSC termogramı.



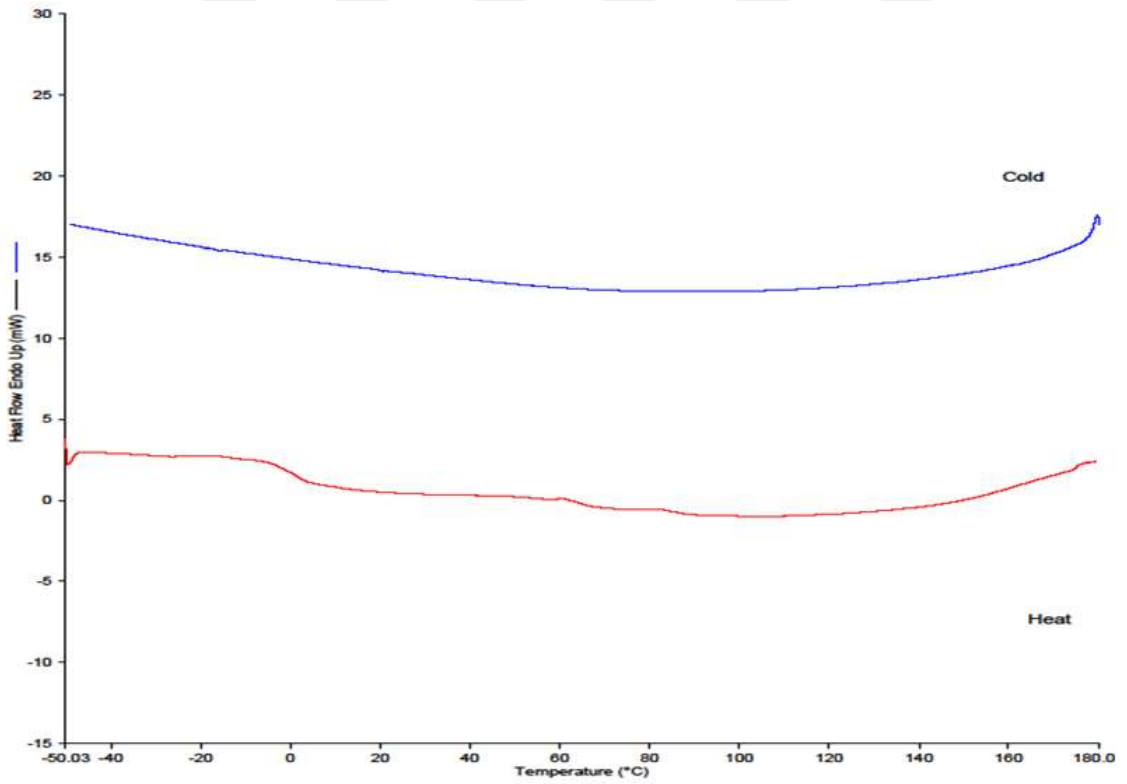
Şekil C.3 R-2-8000-0.6 MMA ait DSC termogramı.



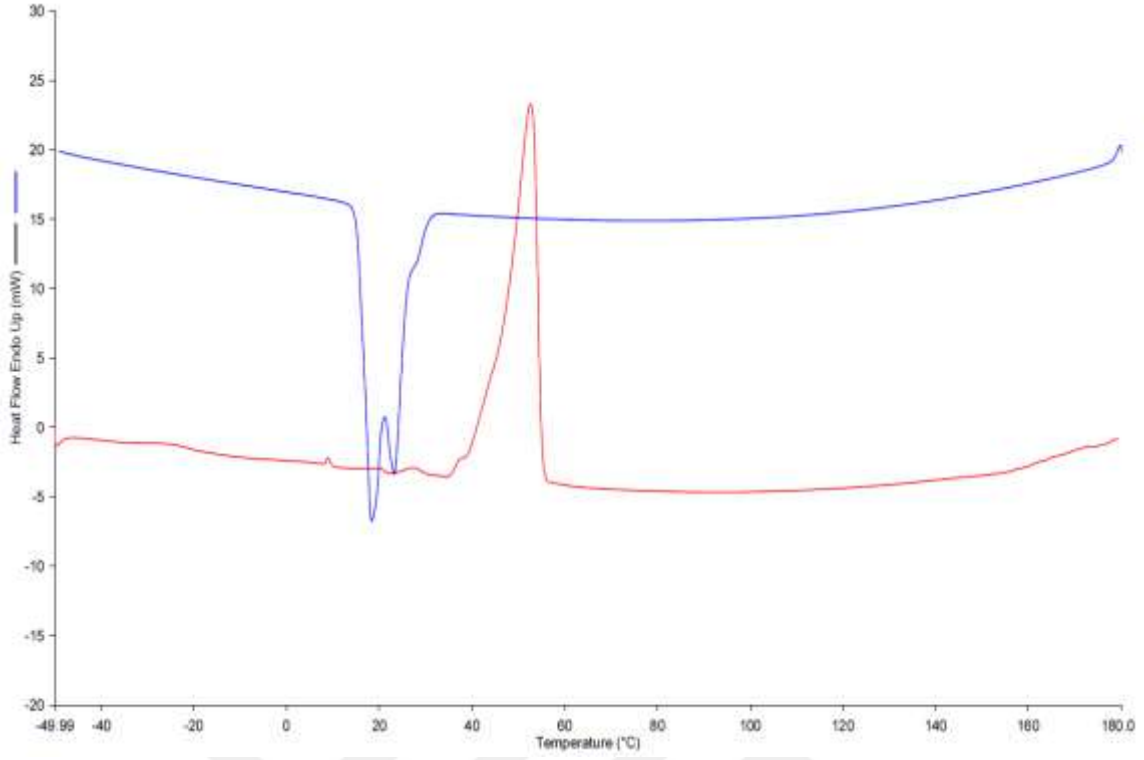
Şekil C.4 R-2-8000-0.9 MMA ait DSC termogramı.



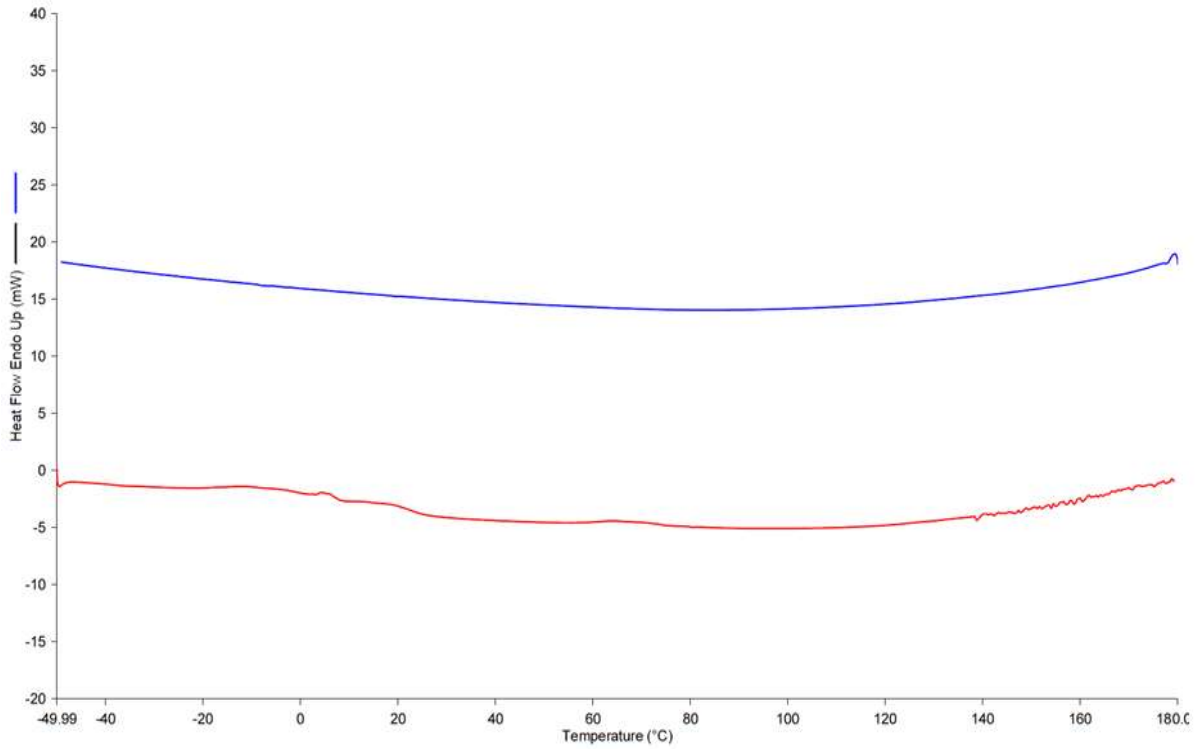
Şekil C.5 R-2-8000-1.2 MMA ait DSC termogramı.



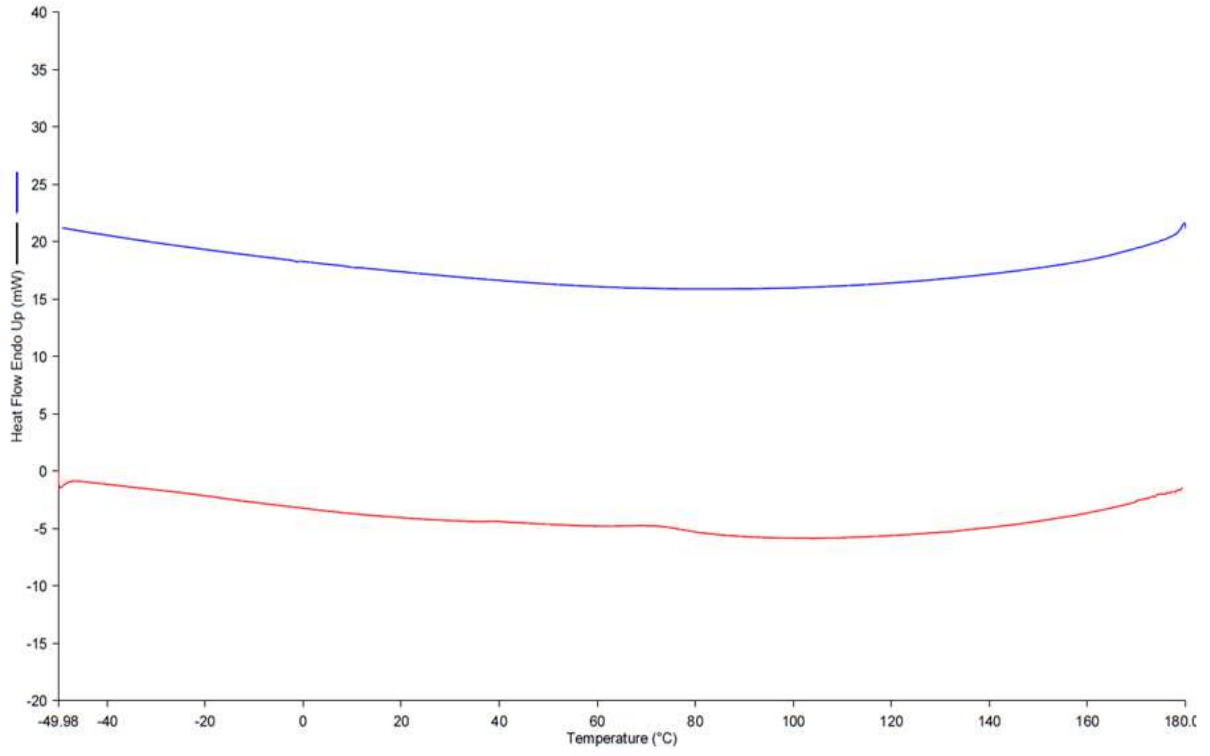
Şekil C.6 R-2-8000-1.5 MMA ait DSC termogramı.



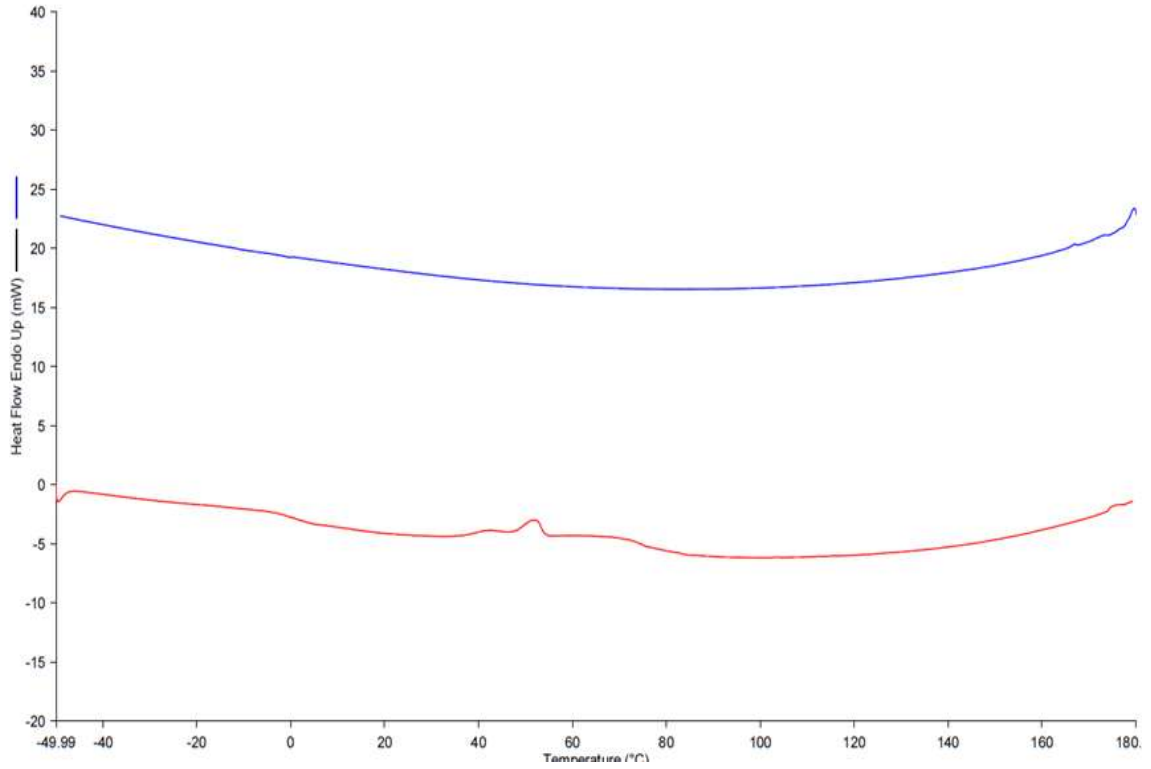
Şekil C.7 R-2-PEG-2000 Makro başlatıcıya ait DSC termogramı.



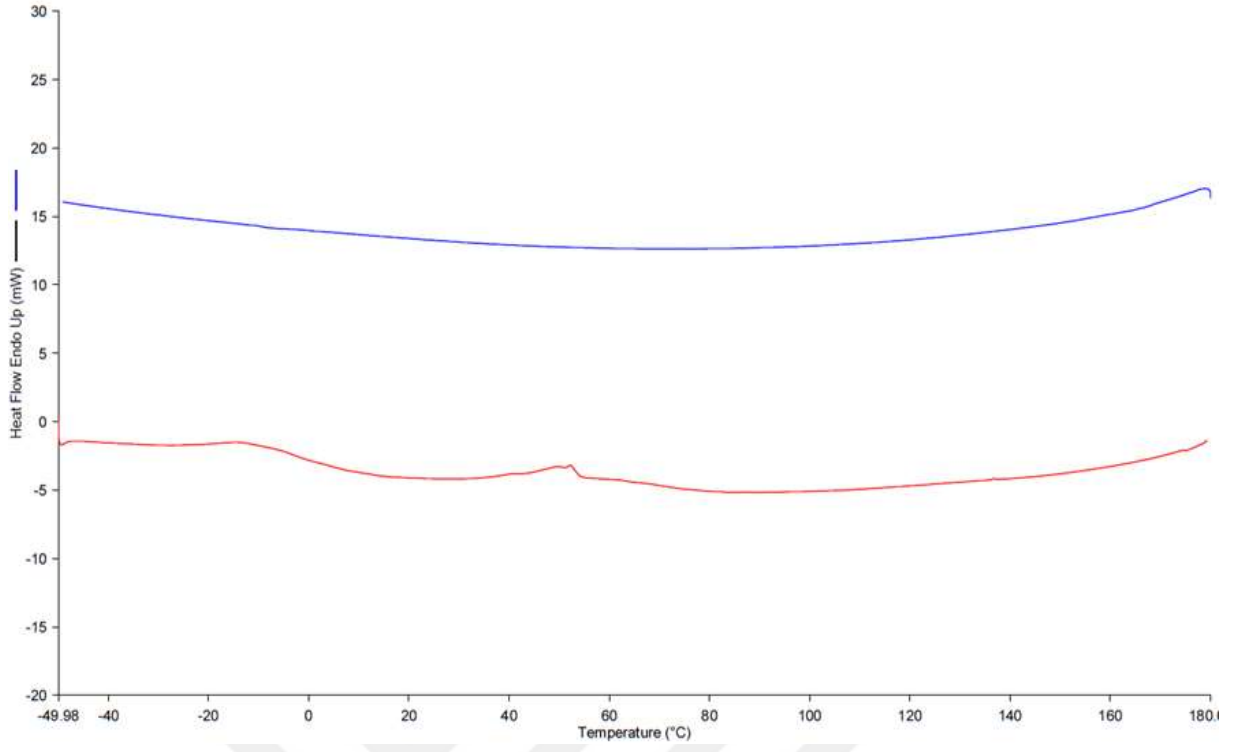
Şekil C.8 R-2-2000-0.3 MMA ait DSC termogramı.



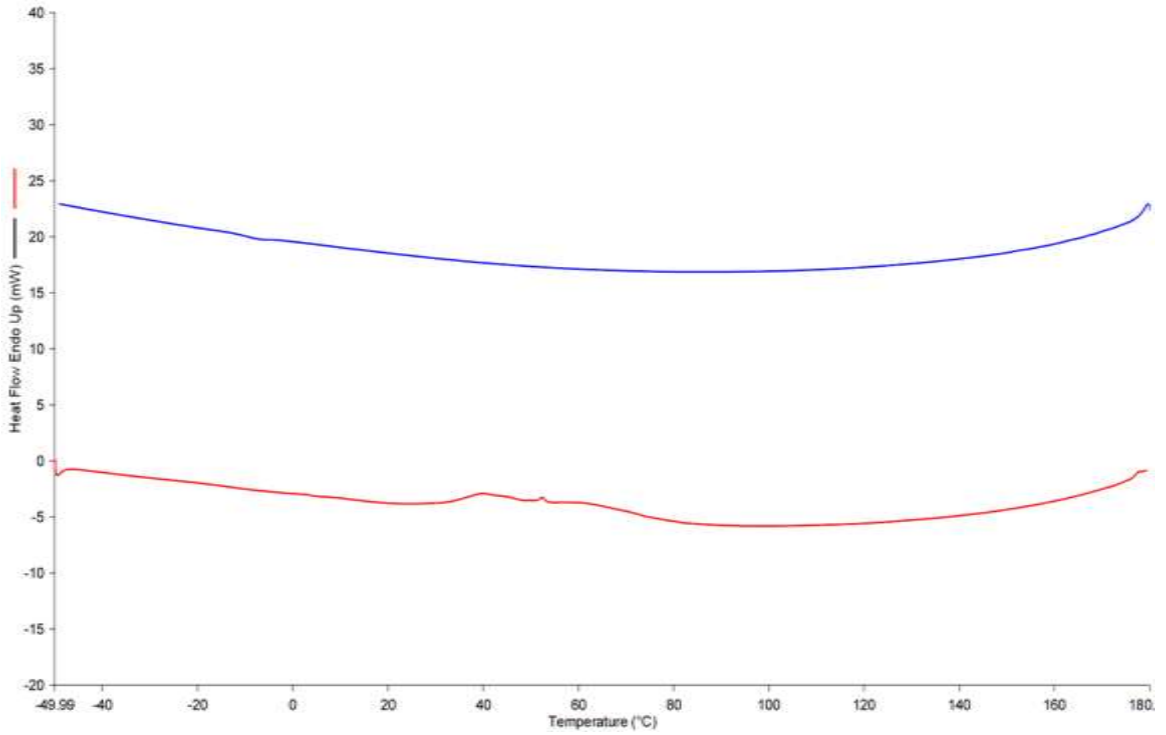
Şekil C.9 R-2-2000-0.6 MMA ait DSC termogramı.



Şekil C.10 R-2-2000-0.9 MMA ait DSC termogramı.

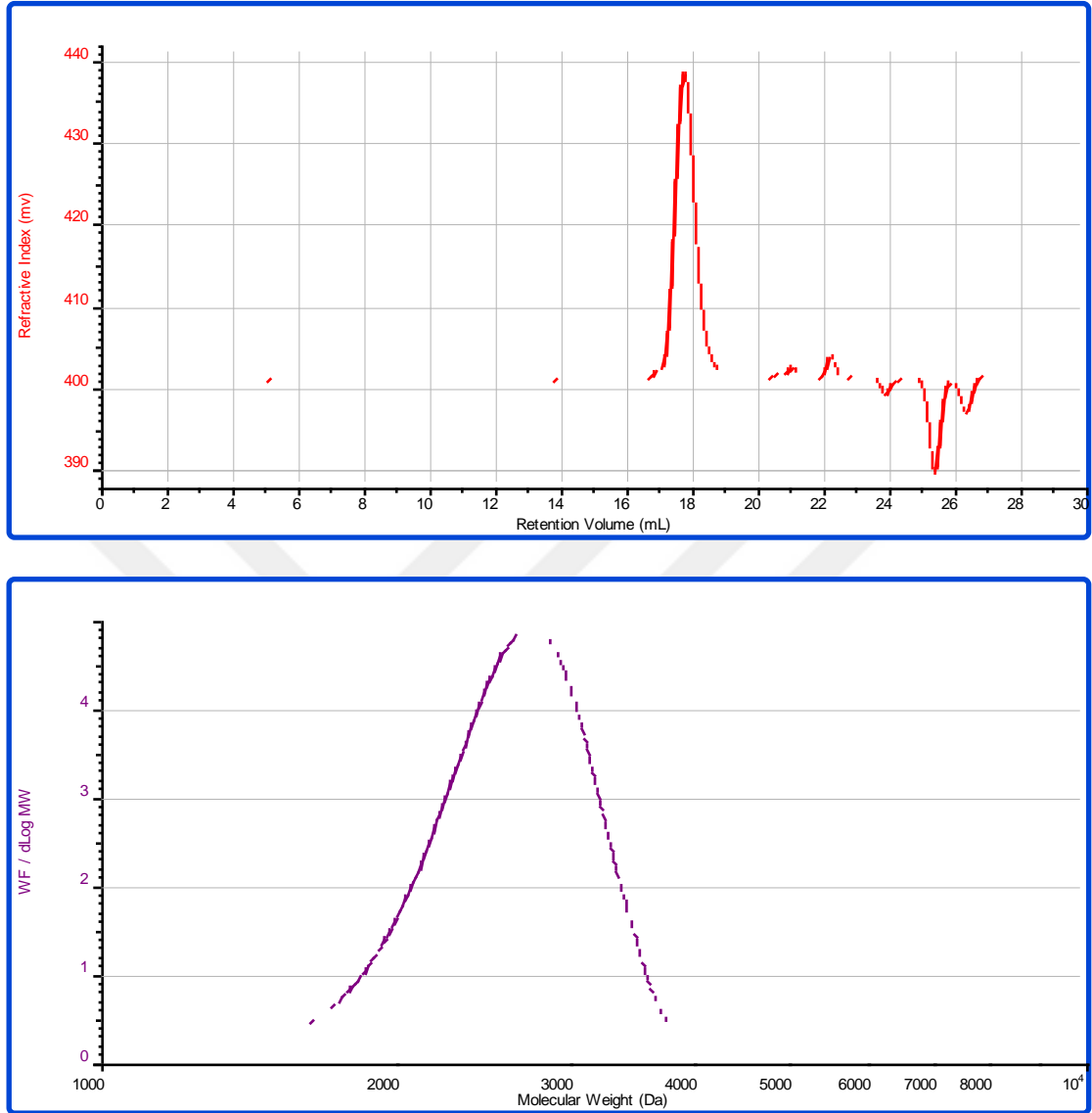


Şekil C.11 R-2-2000-1.2 MMA ait DSC termogramı.



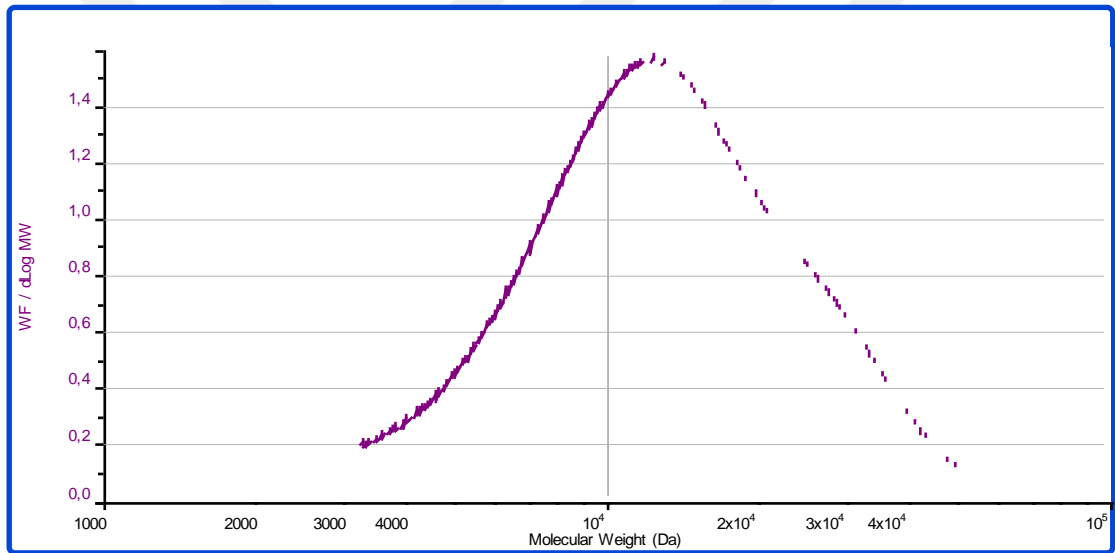
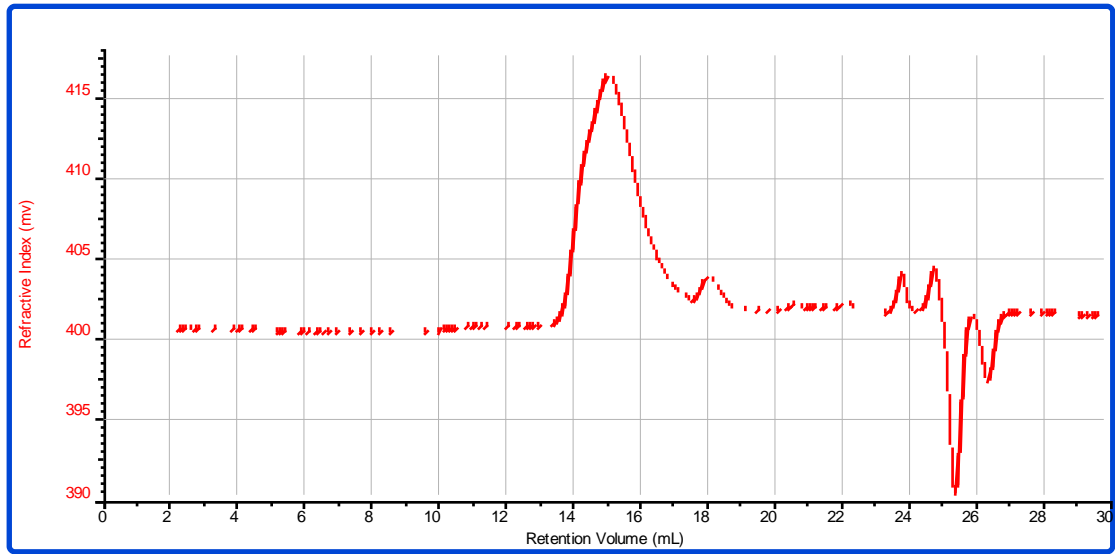
Şekil C.12 R-2-2000-1.5 MMA ait DSC termogramı.

EK D: GPC KROMATOGRAMLARI



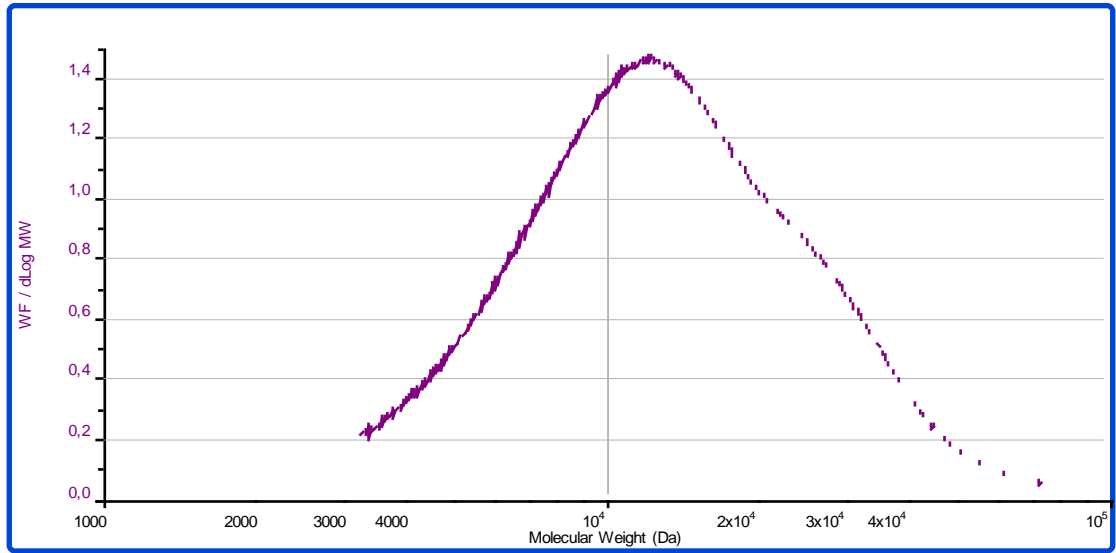
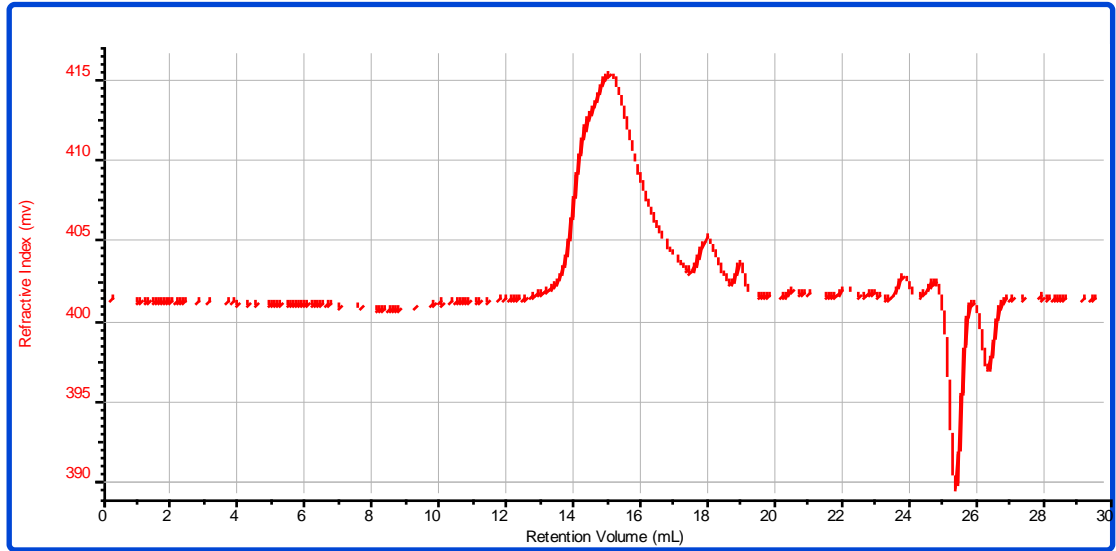
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_16;53;11_R-2-2000-Makroba_lat_c__01.vdt	2.488	2.594	1.043

Şekil D.1 R-2-2000 Makro Başlatıcıya ait GPC kromatogramları.



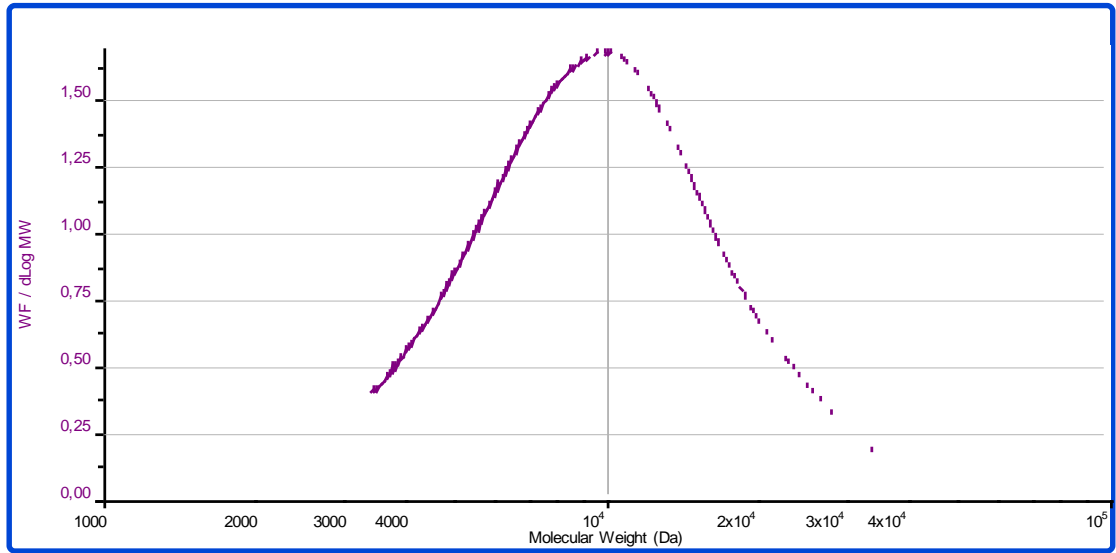
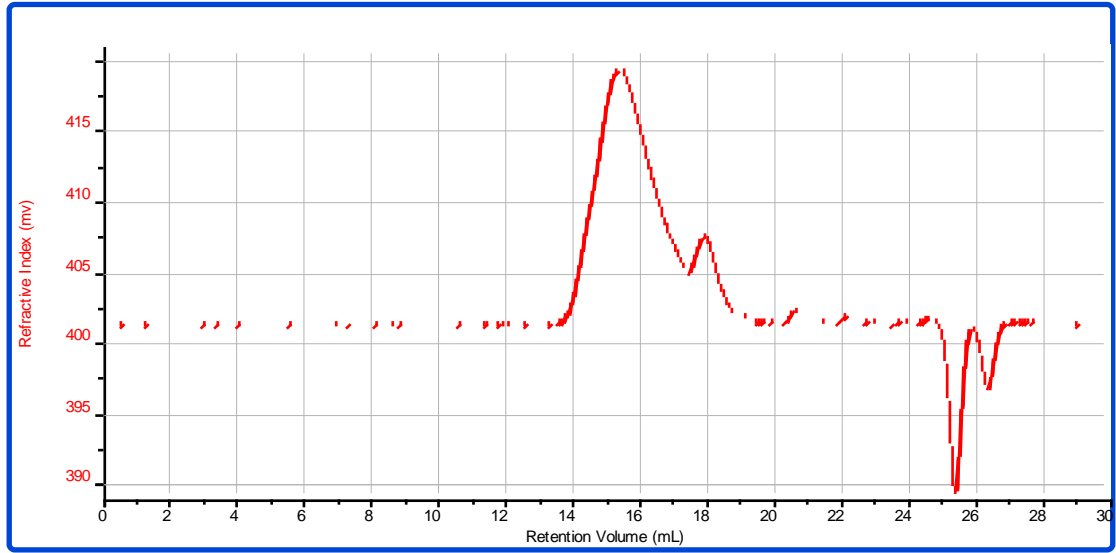
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_14;17;59_R-2-2000-0_3_01.v dt	10.797	15.241	1.412

Şekil D.2 R-2-2000-0.3-MMA ait GPC kromatogramları.



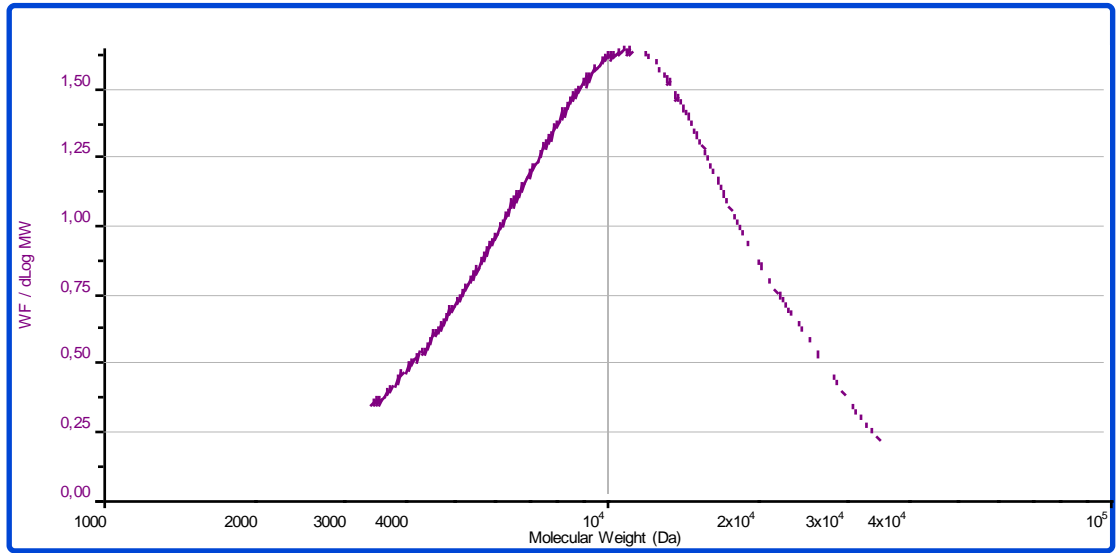
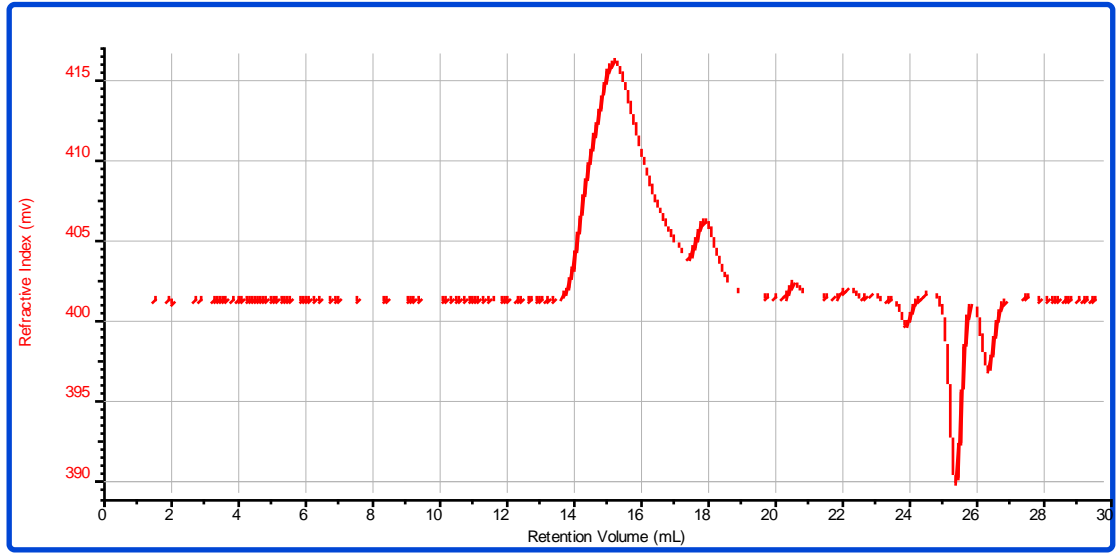
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_14;49;01_R-2-2000-0_6_01.v dt	10.687	15.747	1.474

Şekil D.3 R-2-2000-0.6-MMA ait GPC kromatogramları.



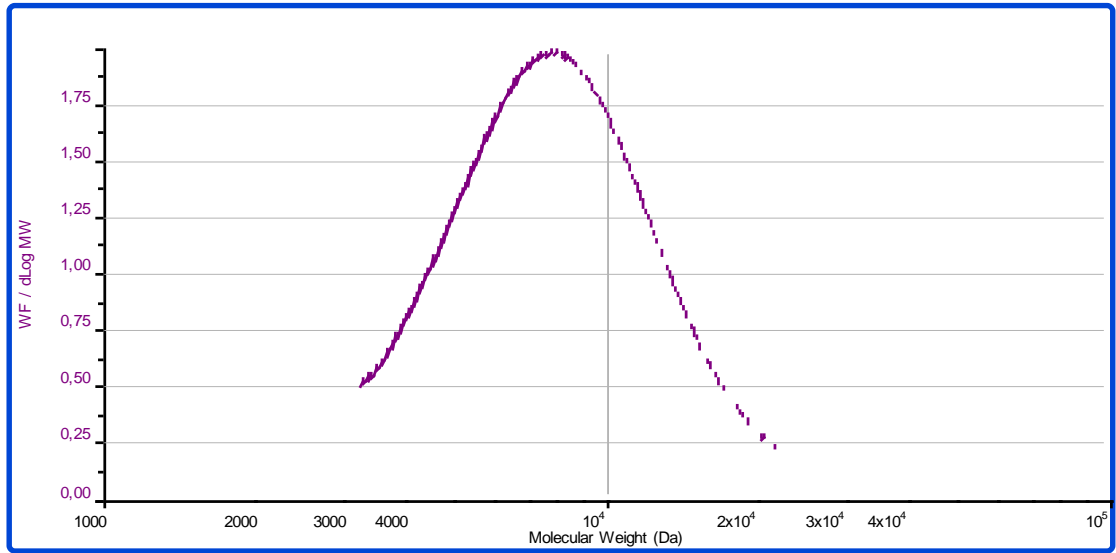
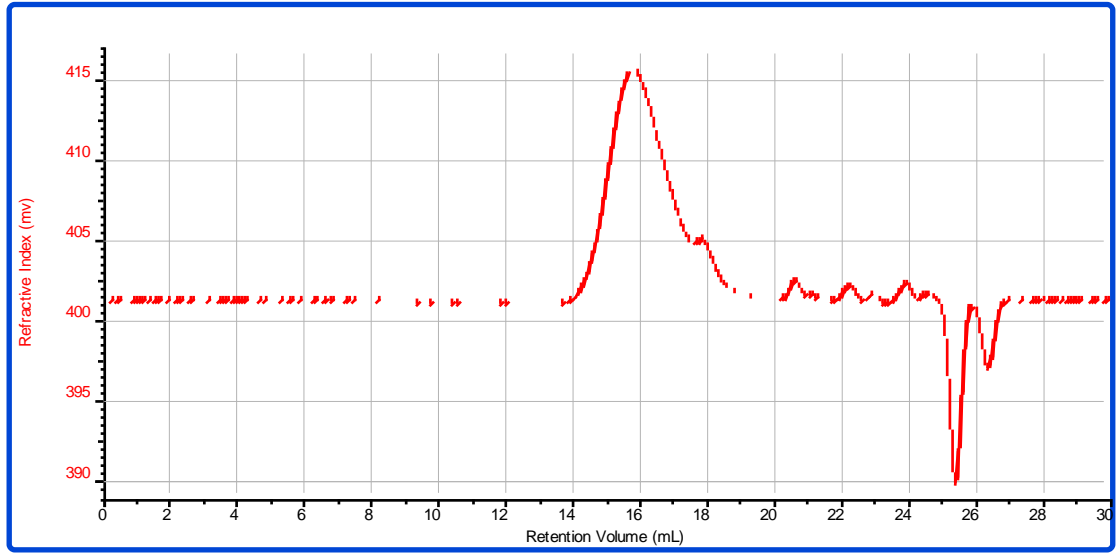
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_15;20;04_R-2-2000-0_9_01.vdt	8.583	11.391	1.327

Şekil D.4 R-2-2000-0.9-MMA ait GPC kromatogramları.



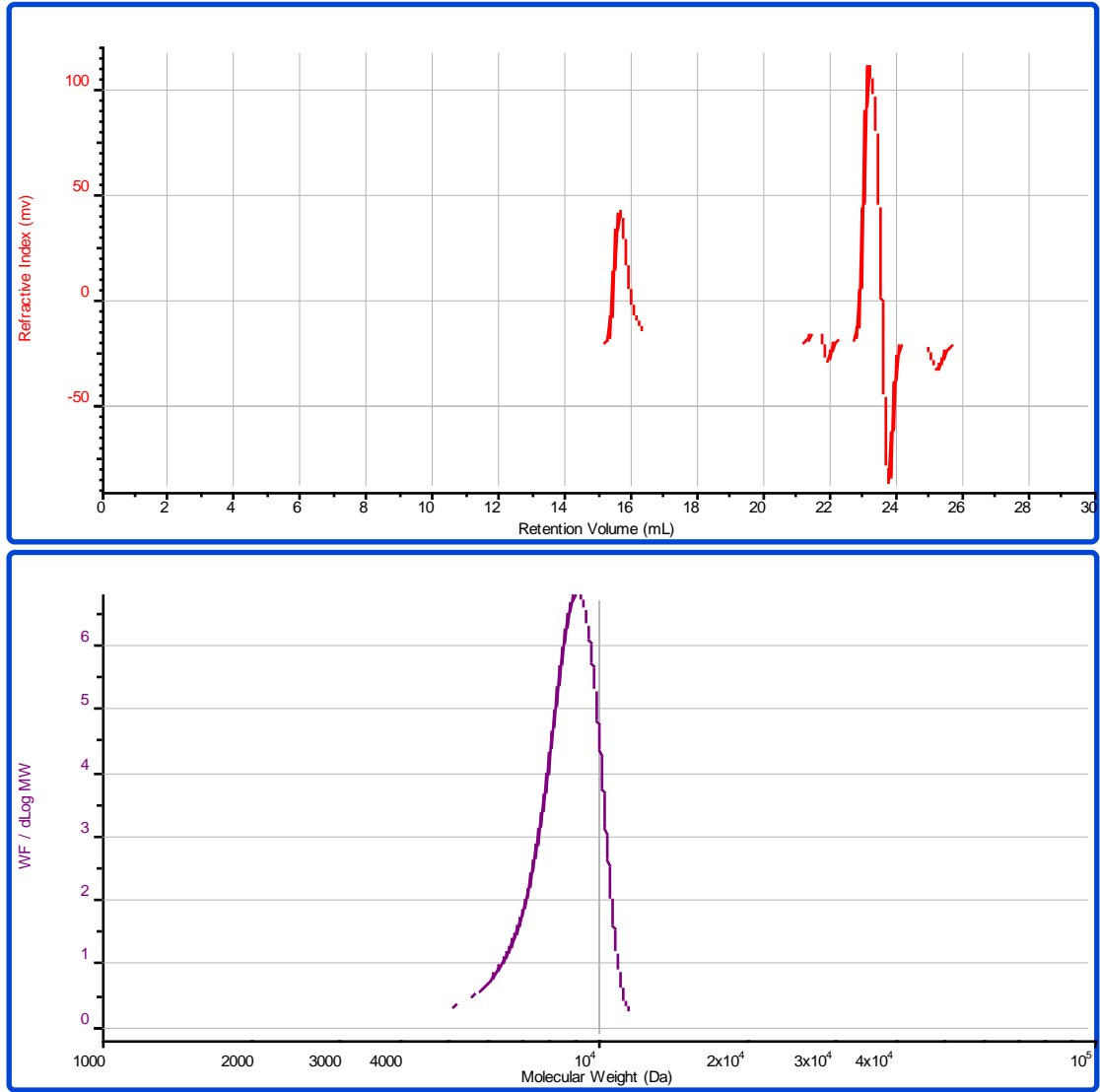
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_15;51;08_R-2-2000-1_2_01.v dt	9.326	12.551	1.346

Şekil D.5 R-2-2000-1.2-MMA ait GPC kromatogramları.



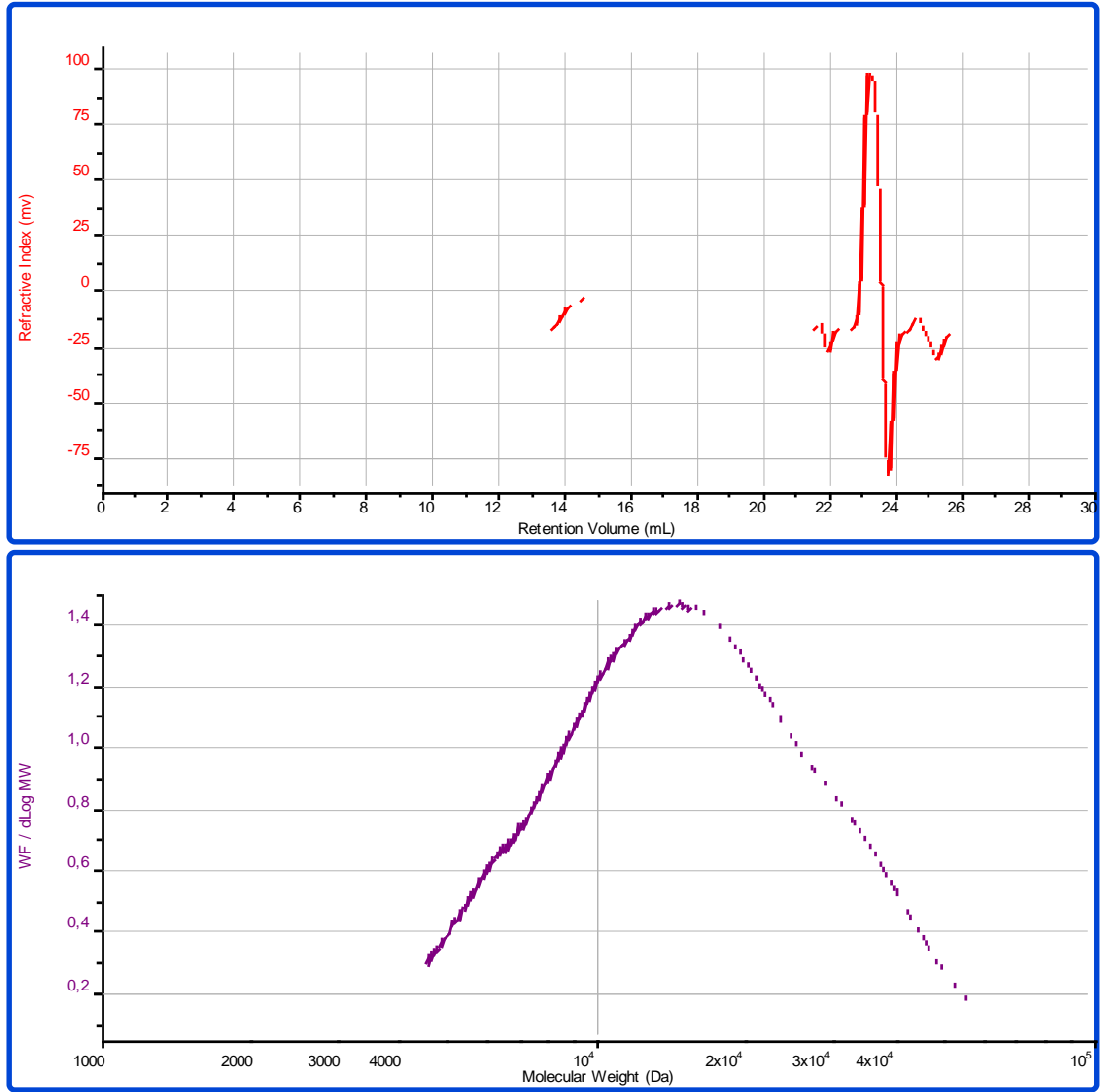
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-08-17_16;22;09_R-2-2000-1_5_01.vdt	7.187	8.823	1.228

Şekil D.6 R-2-2000-1.5-MMA ait GPC kromatogramları.



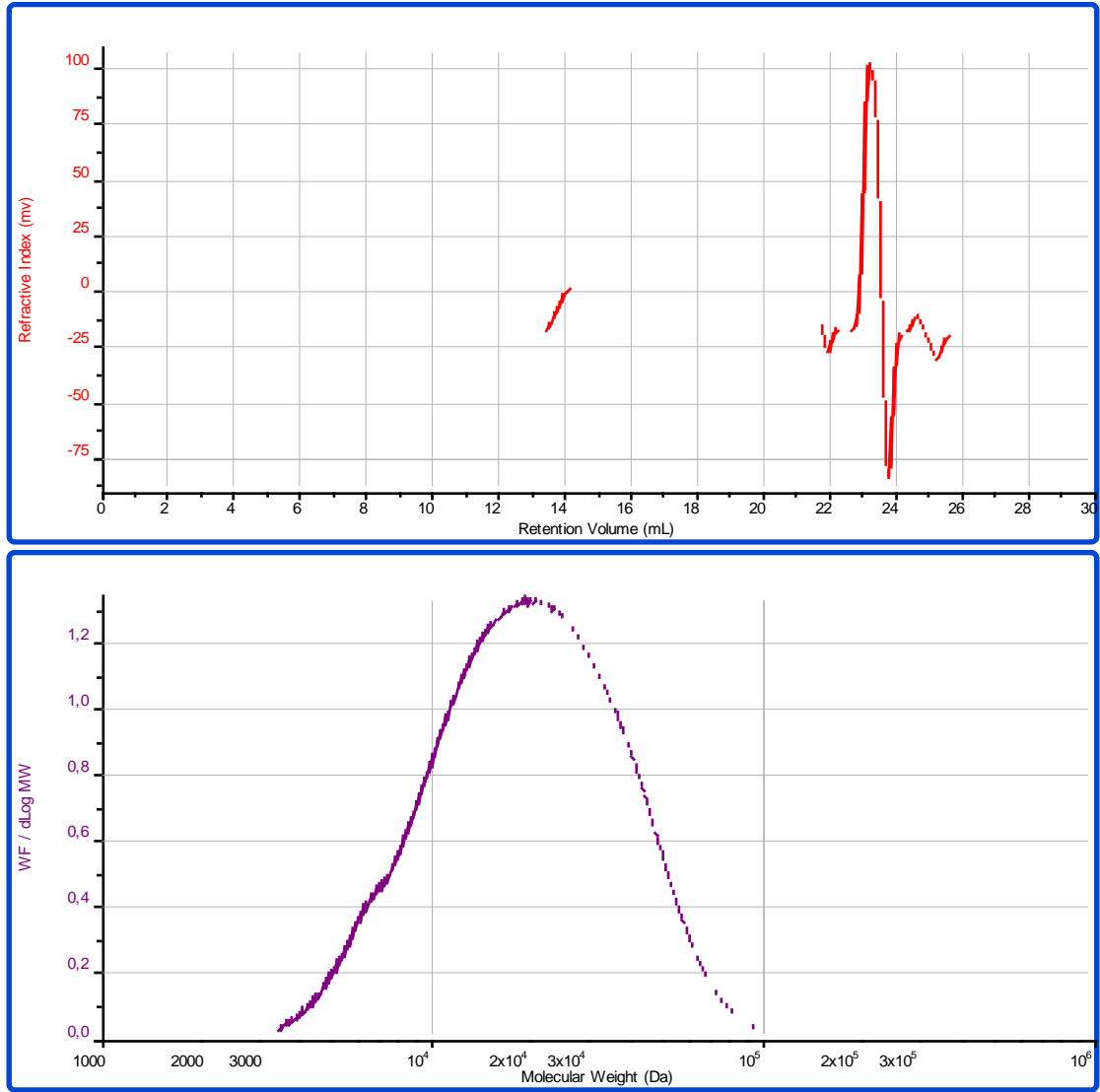
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_06;18;15_R-2-8000-MAKRO_BA_LATICI_01	8.239	8.487	1.030

Şekil D.7 R-2-8000 Makro Başlatıcıya ait GPC kromatogramları.



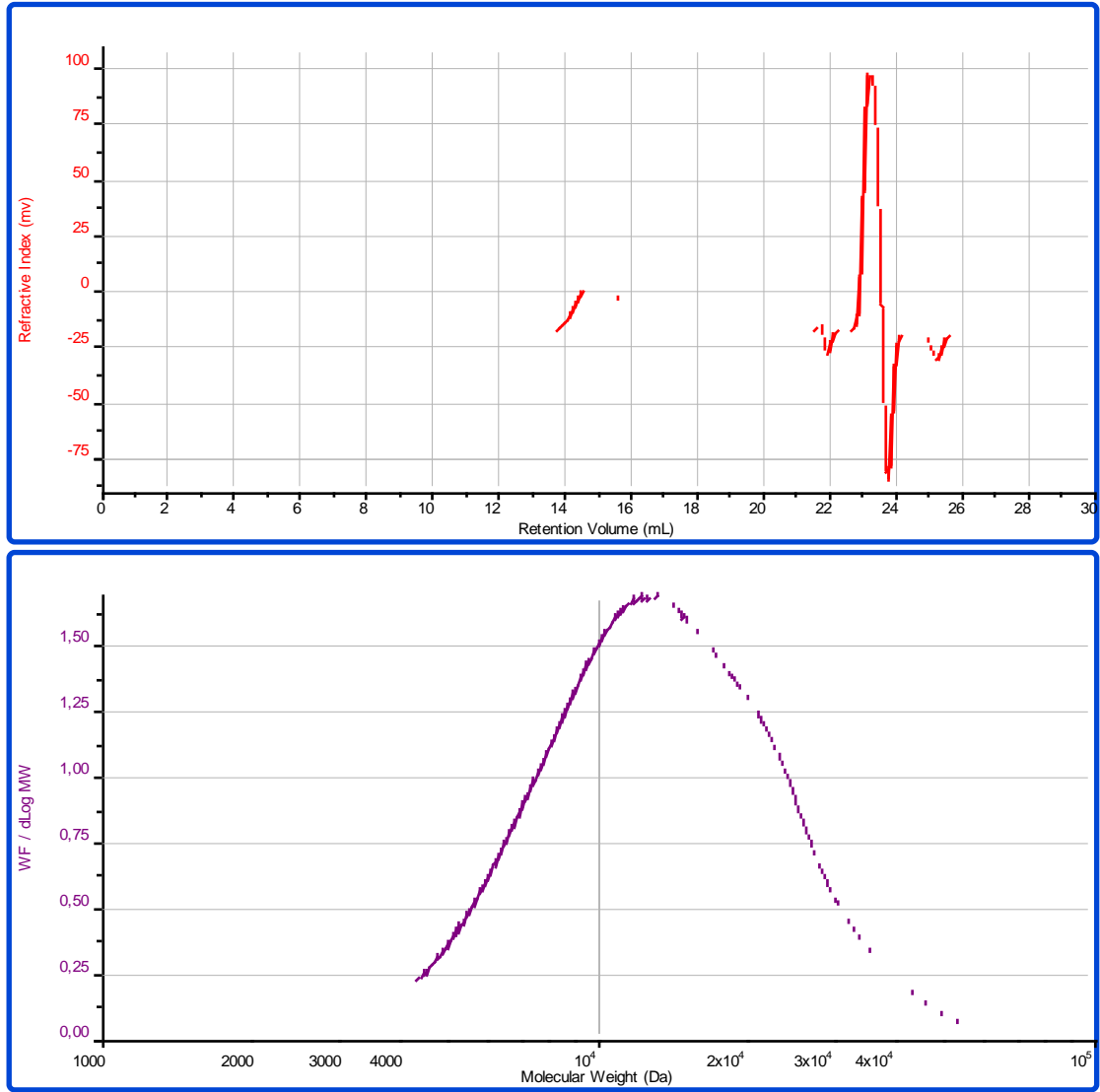
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_02;09;44_R-2-8000-3_01.vd	33.910	35.348	1.042

Şekil D.8 R-2-8000-0.3-MMA ait GPC kromatogramları.



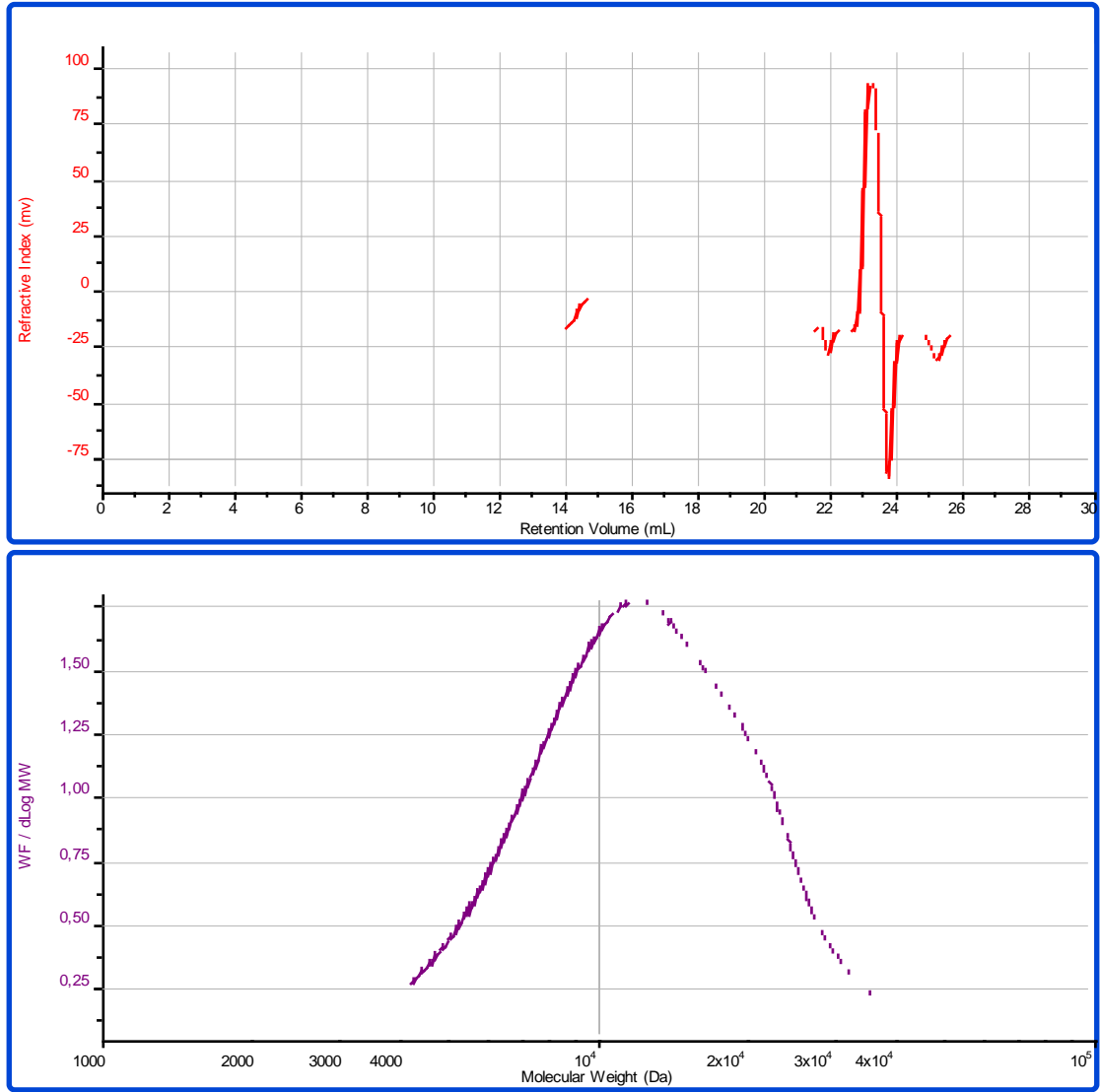
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_02;40;47_R-2-8000-6_01.vdt	17.657	23.122	1.310

Şekil D.9 R-2-8000-0.6-MMA ait GPC kromatogramları.



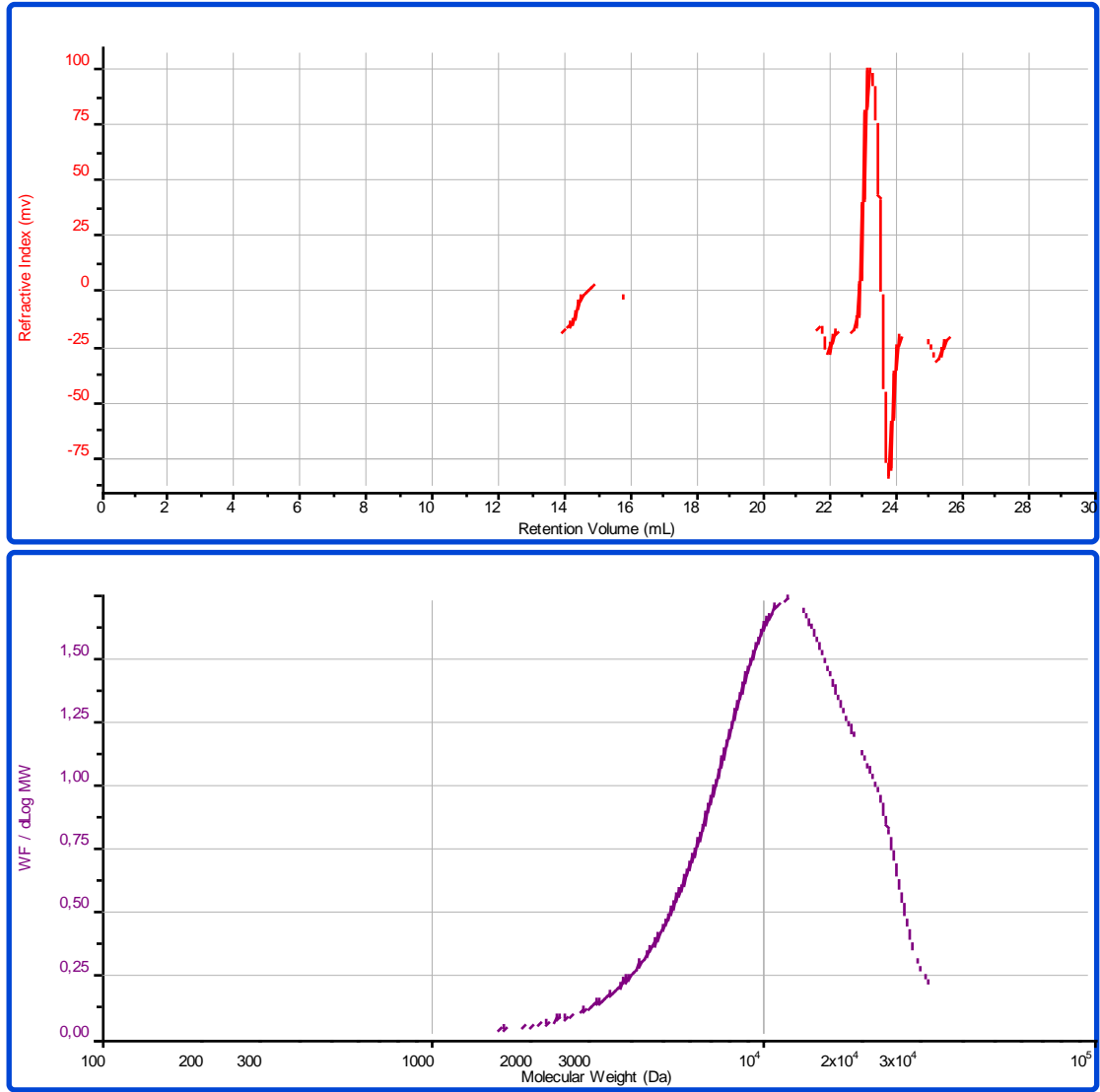
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_03;11;52_R-2-8000-9_01.vcl	12.498	14.723	1.178

Şekil D.10 R-2-8000-0.9-MMA ait GPC kromatogramları.



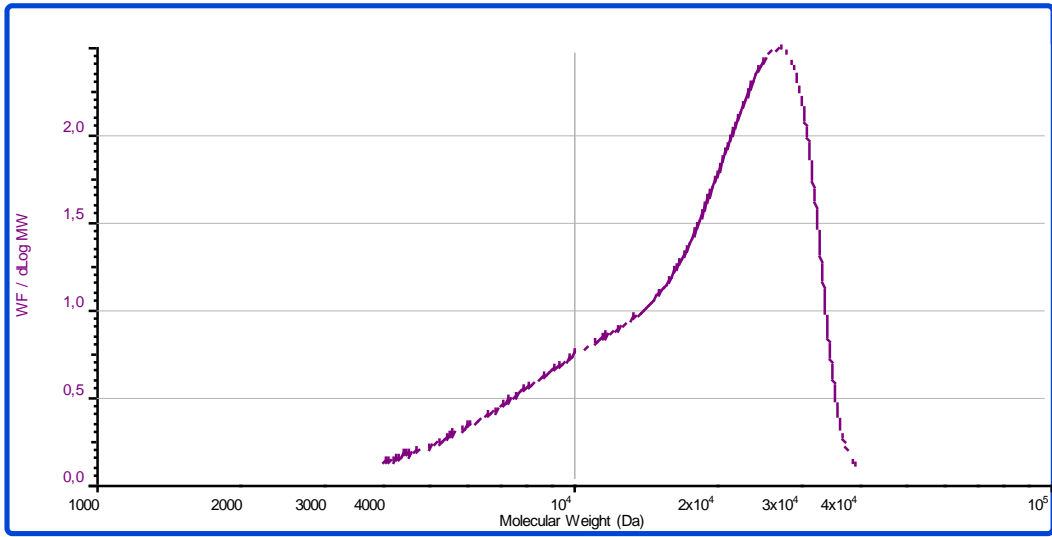
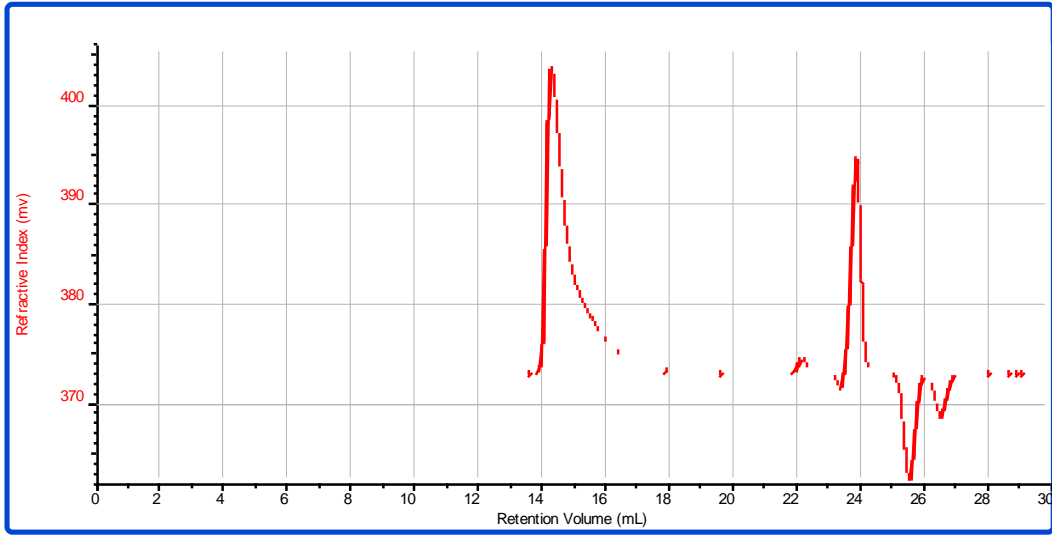
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_03;42;58_R-2-8000-1_2_01.vdt	11.222	13.914	1.240

Şekil D.11 R-2-8000-1.2-MMA ait GPC kromatogramları.



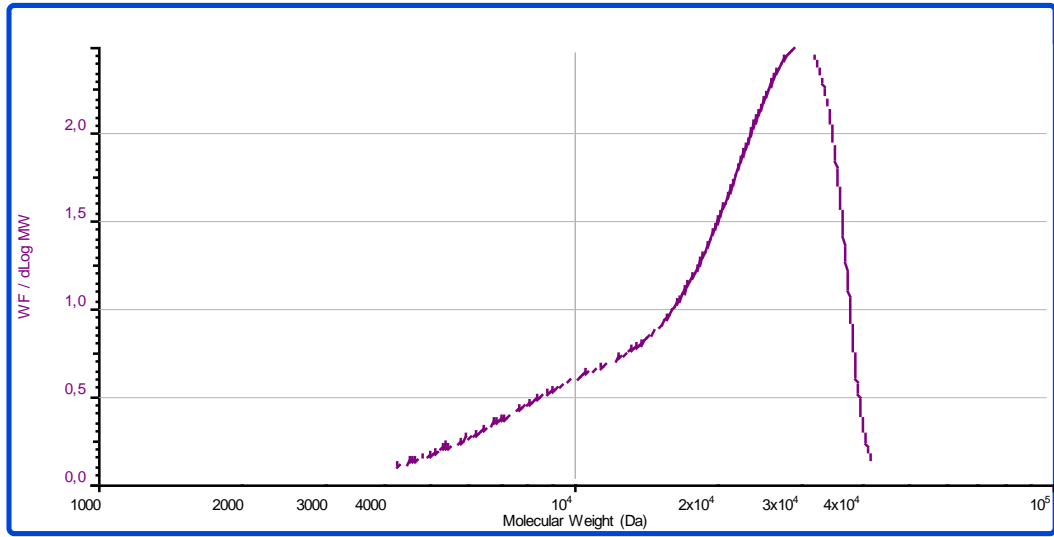
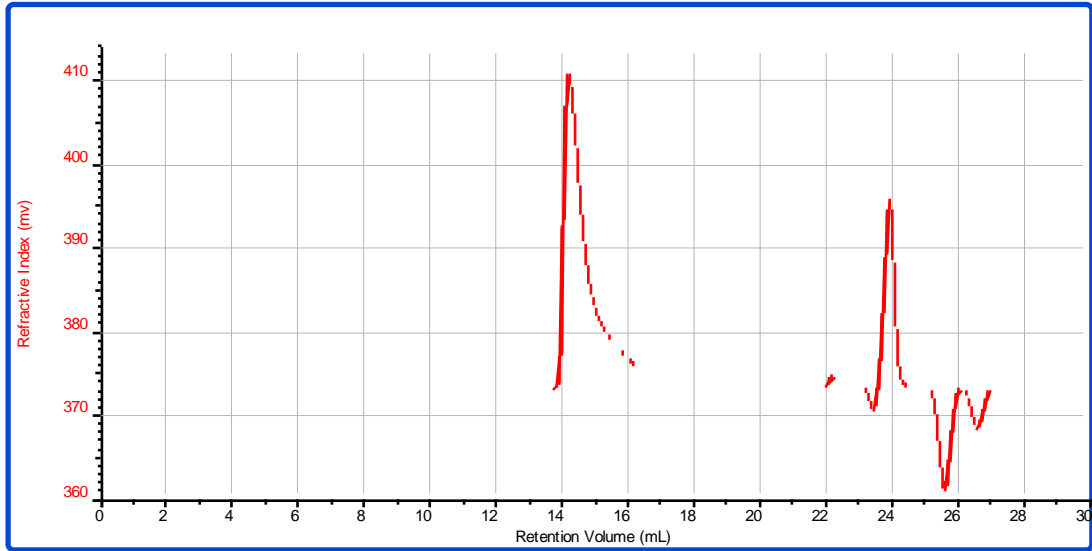
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2017-07-03_04;14;00_R-2-8000-1_5_01.v dt	20.498	20.897	1.019

Şekil D.12 R-2-8000-1.5-MMA ait GPC kromatogramları.



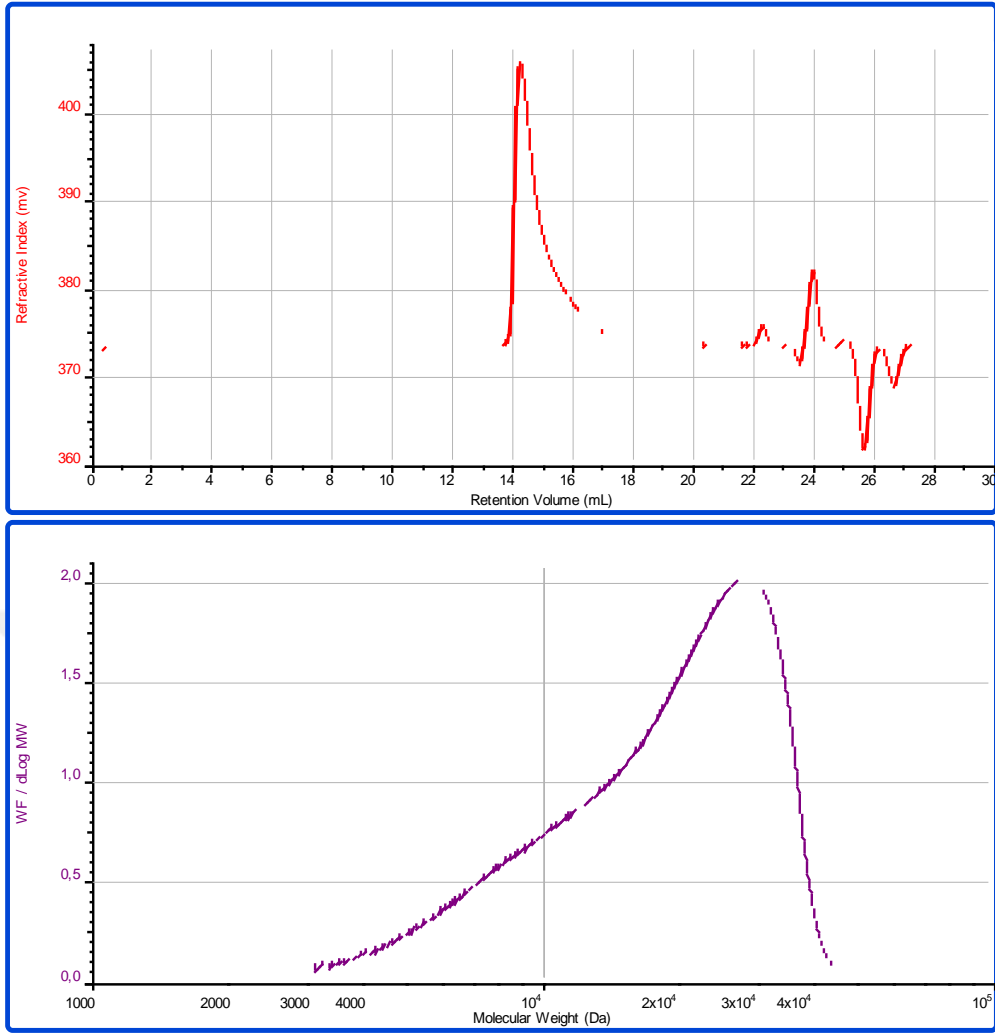
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_18;51;44_PnPG2-1_01.vdt	15.099	19.539	1.294

Şekil D.13 R-2-PNP-G2-1 ait GPC kromatogramları.



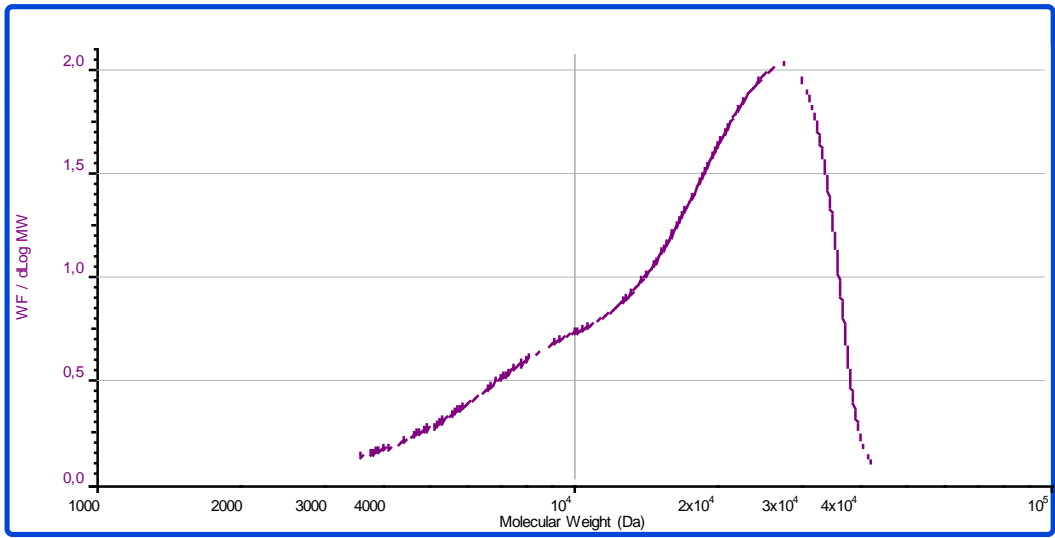
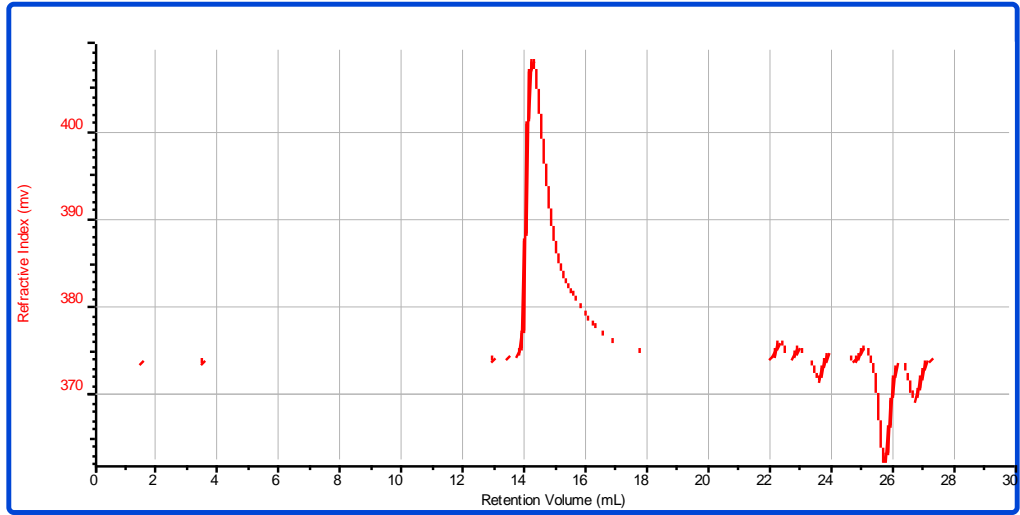
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_19;22;47_PnPG2-2_01.v dt	16.844	21.828	1.296

Şekil D.14 R-2-PNP-G2-2 ait GPC kromatogramları.



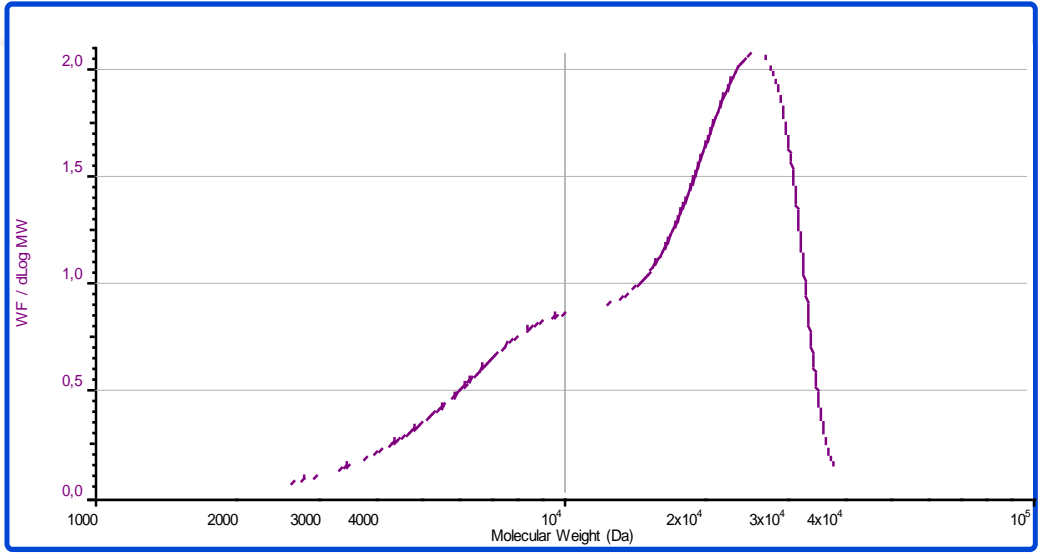
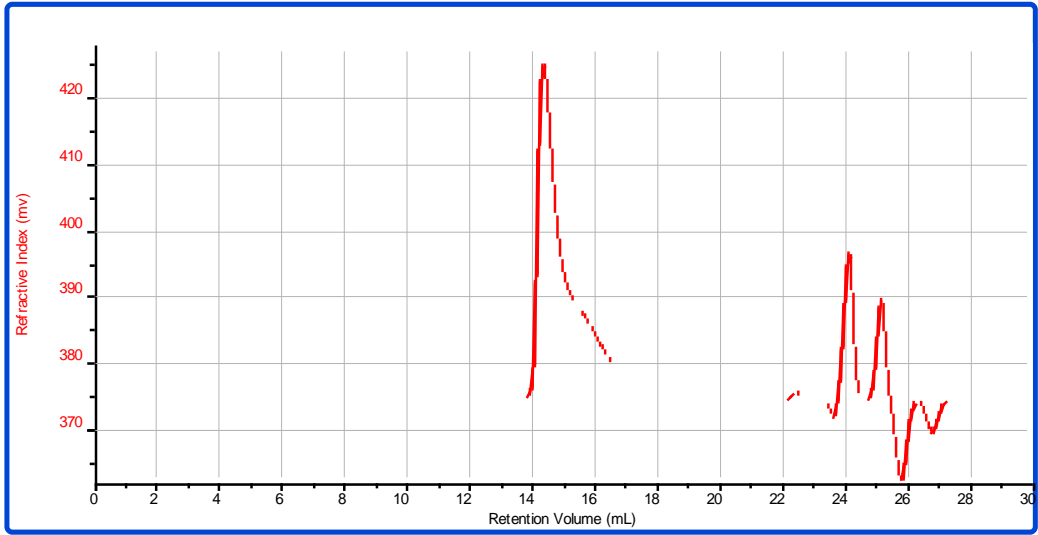
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_19;53;50_PnPG8-1_01.v dt	14.427	19.942	1.382

Şekil D.15 R-2-PNP-G8-1 ait GPC kromatogramları.



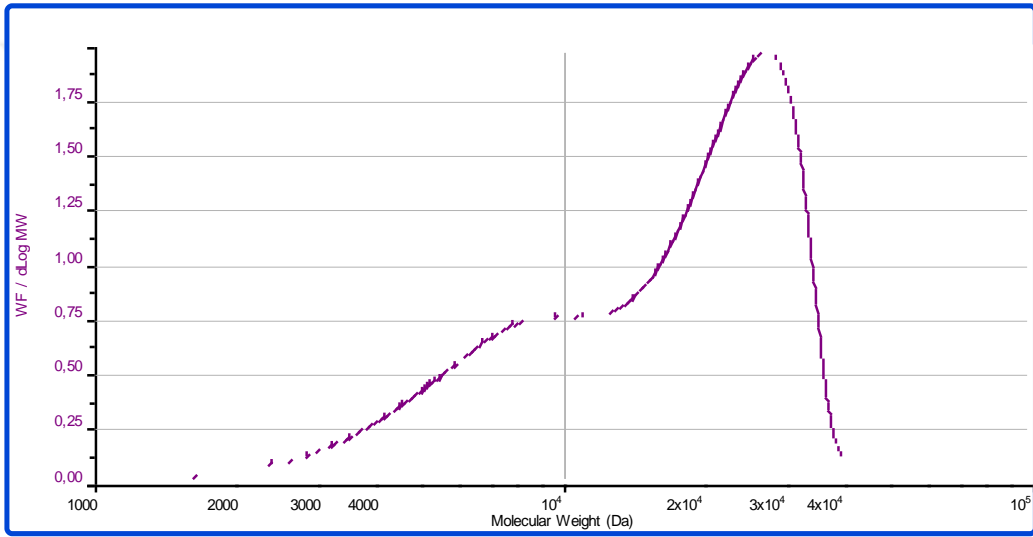
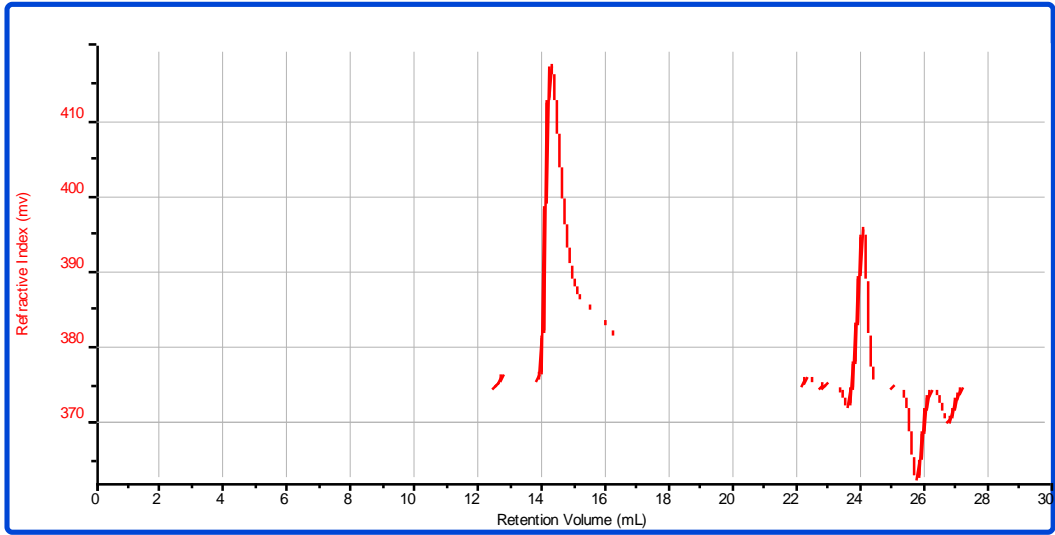
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_20;24;54_PnPG8-2_01.v dt	14.370	19.618	1.365

Şekil D.16 R-2-PNP-G8-2 ait GPC kromatogramları.



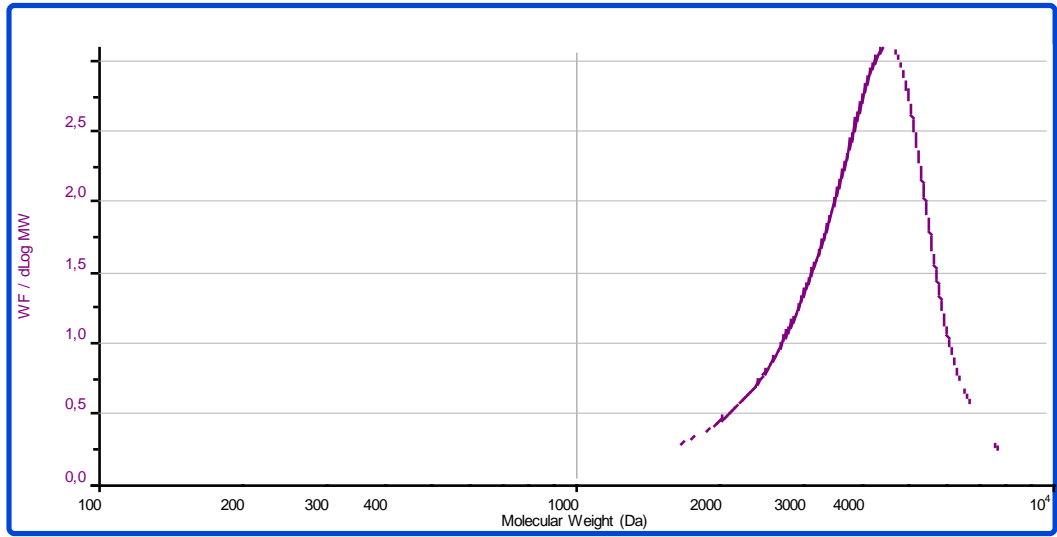
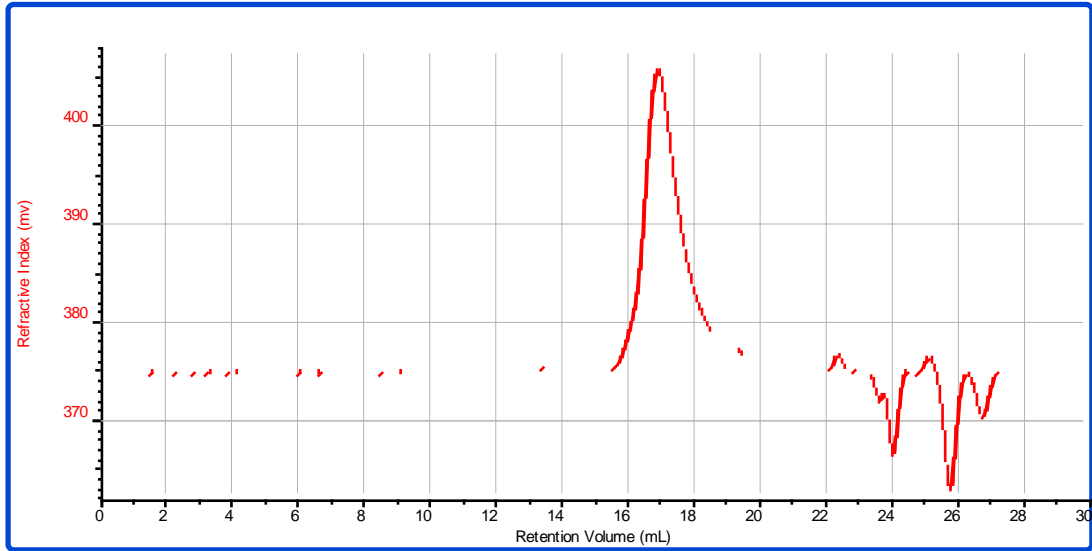
Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_20;55;55_PnPv-1_01.v dt	12.136	17.499	1.442

Şekil D.17 PnPv-1 ait GPC kromatogramları.



Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_21;26;57_PnPv-2_01.v dt	11.013	17.502	1.589

Şekil D.18 PnPv-2 ait GPC kromatogramları.

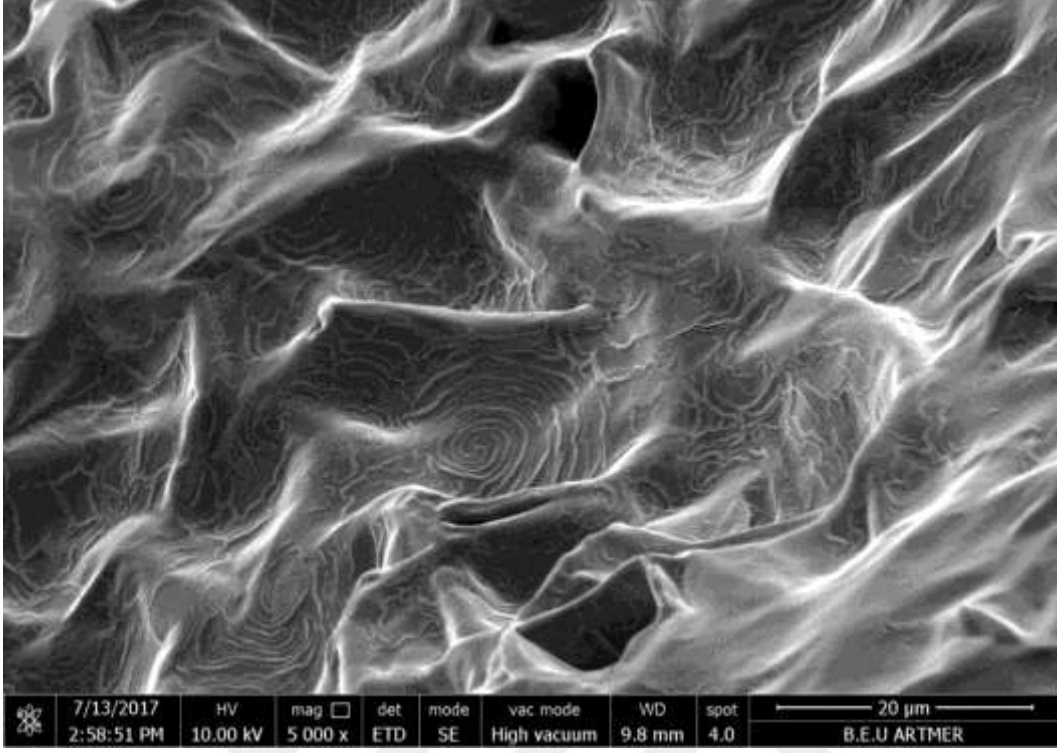


Sample	Mn	Mw	Mw/Mn
2018-01-23_21;57;59_PNIPAM-R1_01.v.dl	3.123	3.915	1.254

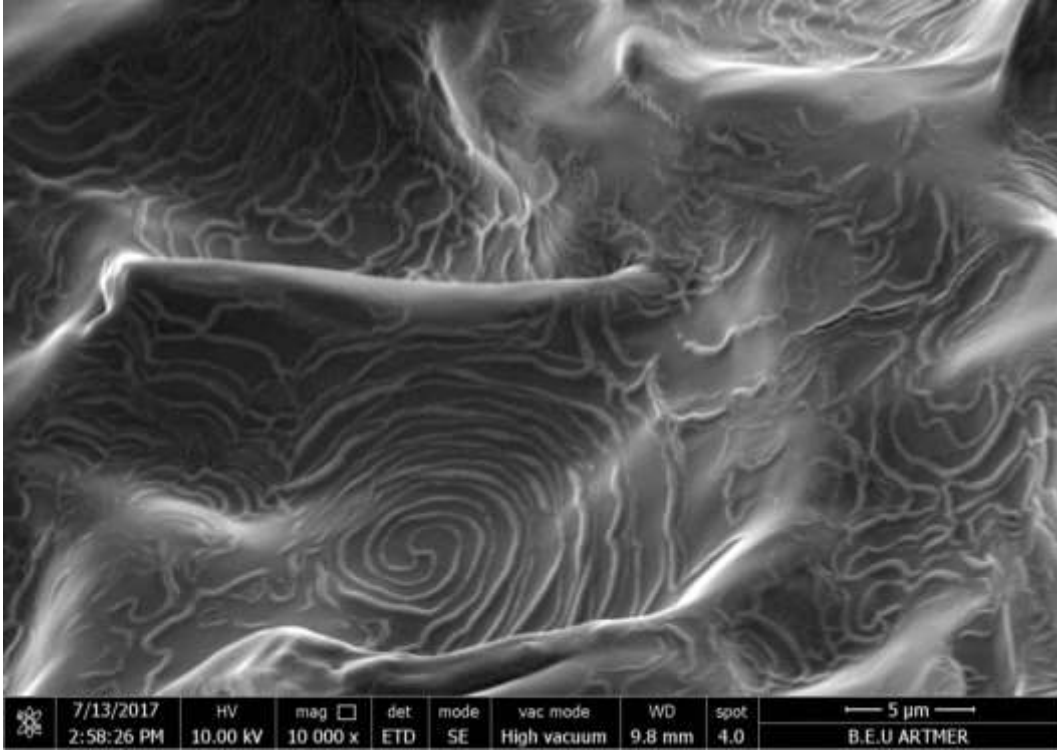
Şekil D.19 PNIPAM-R-1 ait GPC kromatogramları.



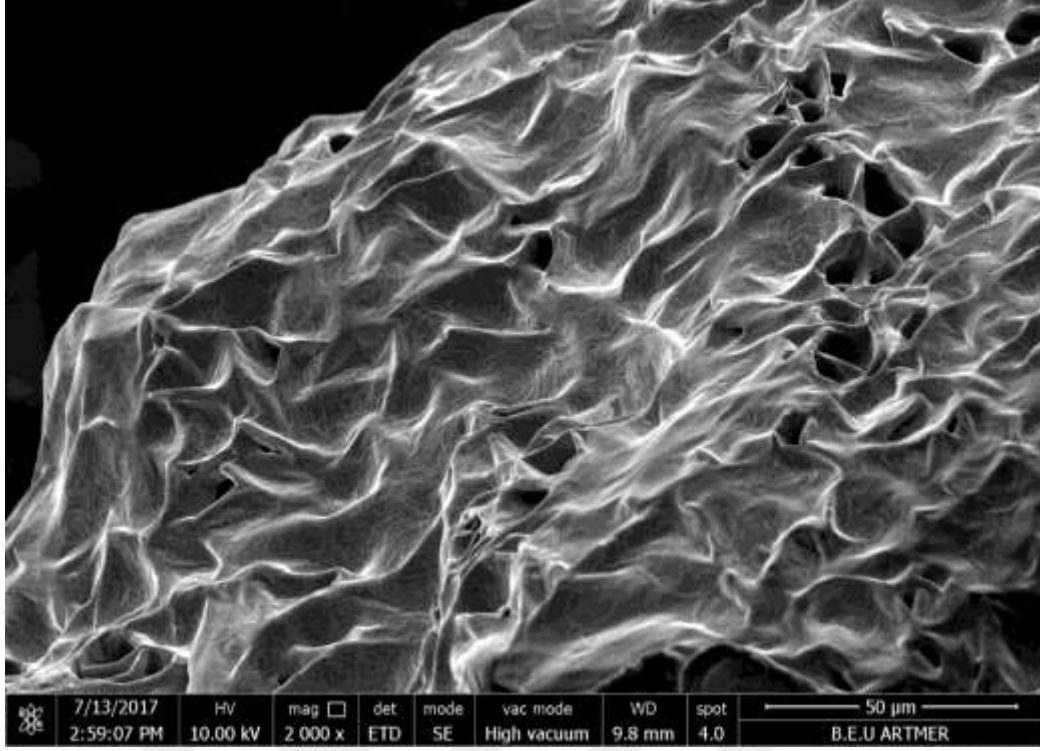
EK E: SEM GÖRÜNTÜLERİ



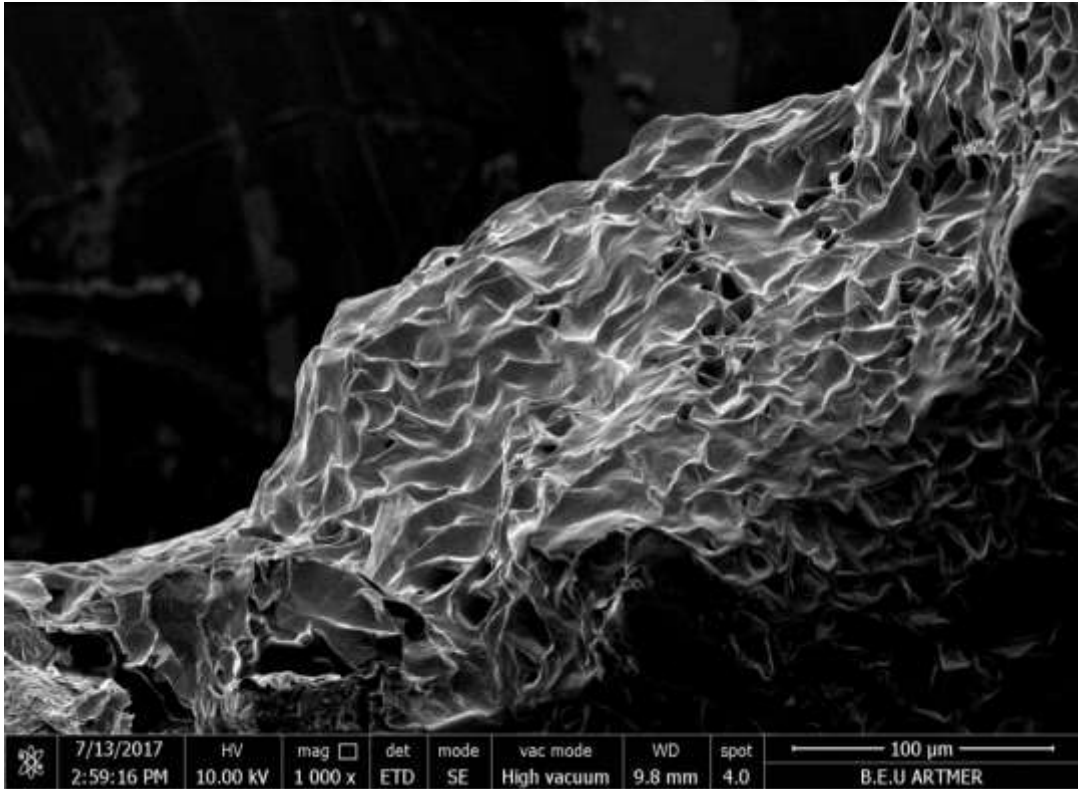
Şekil E.1 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 20 µm 5000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



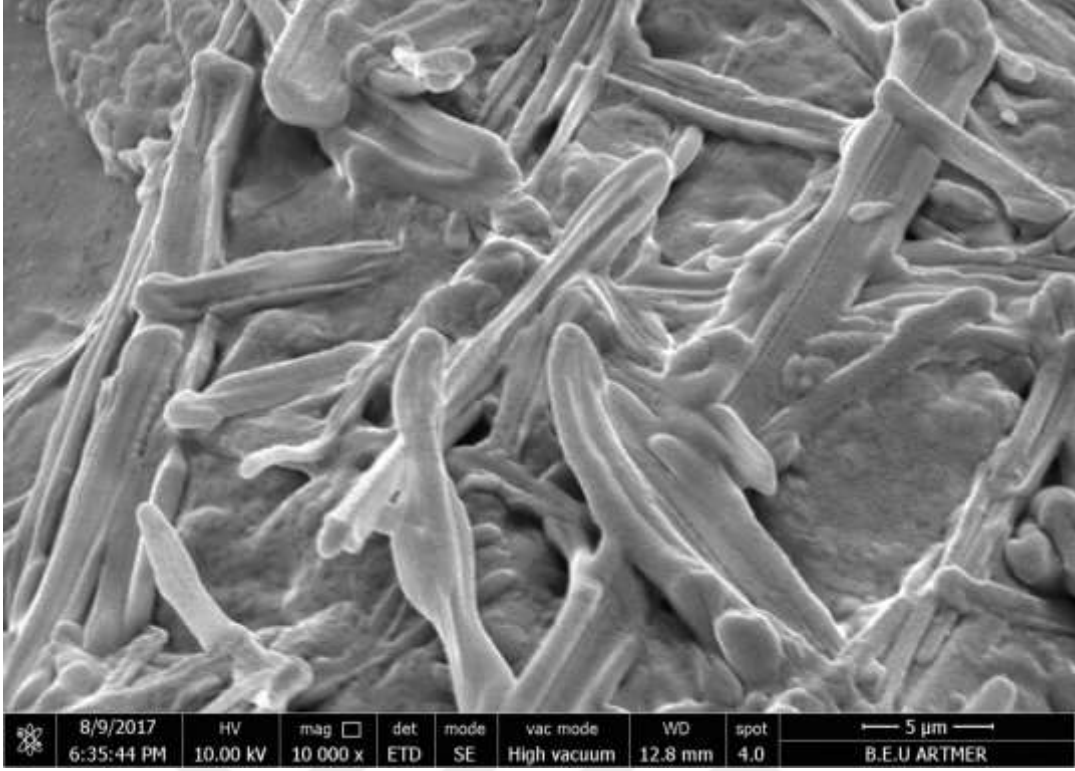
Şekil E.2 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 5 µm 10000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



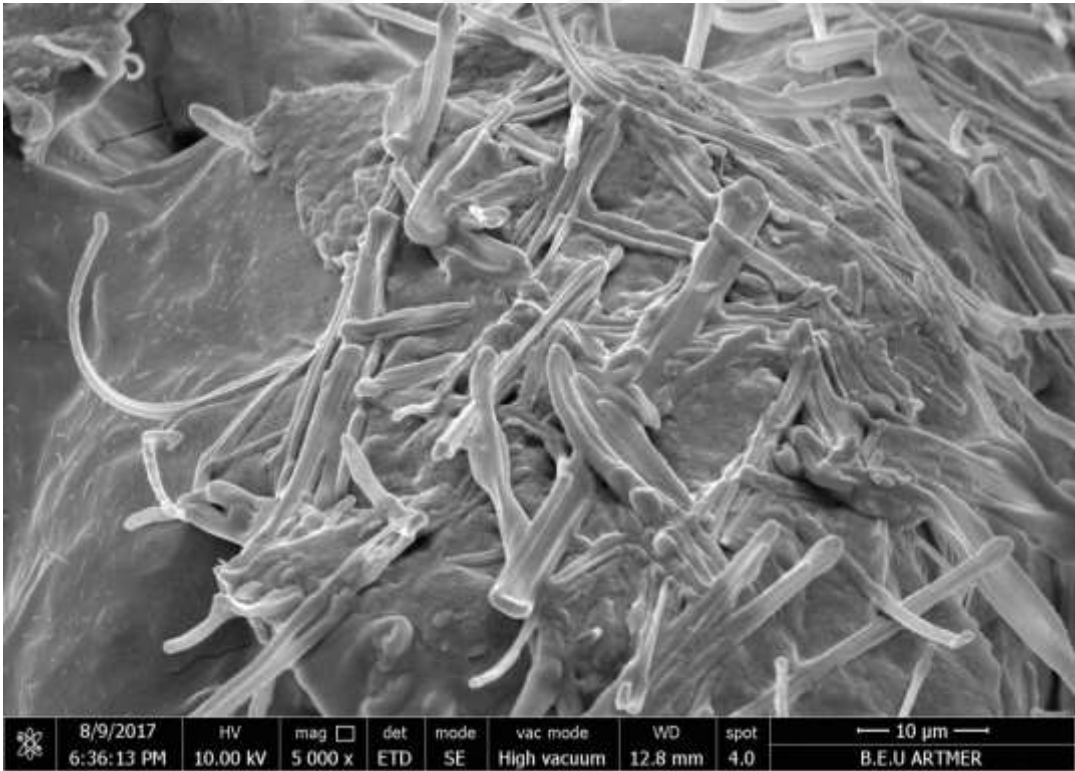
Şekil E.3 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



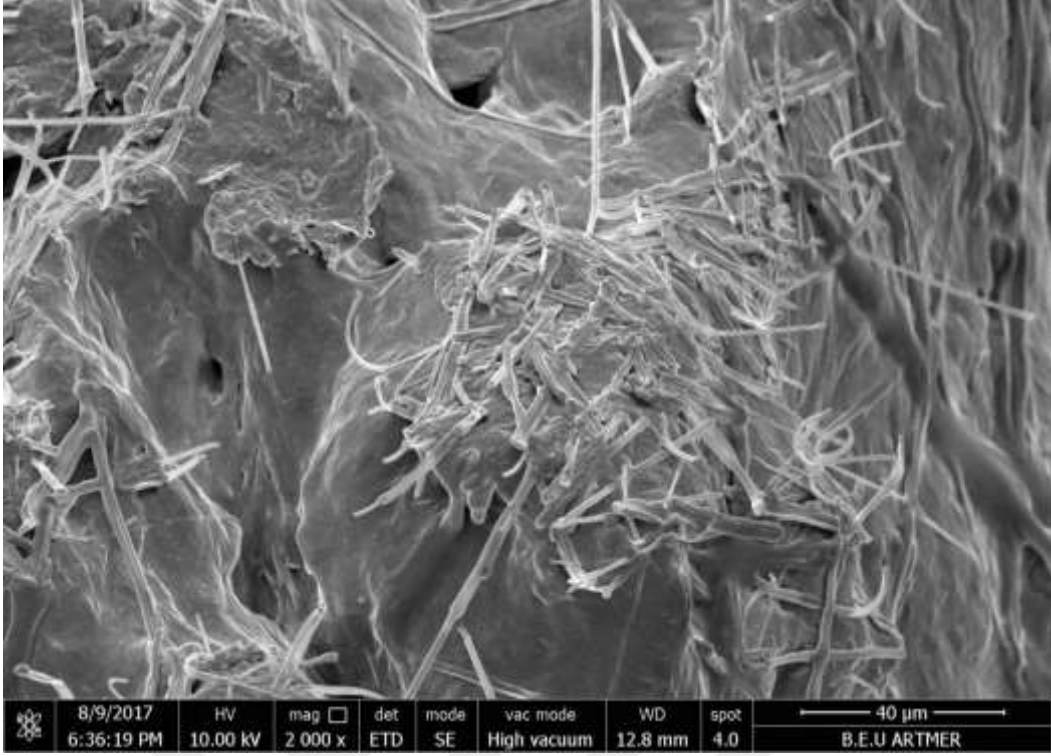
Şekil E.4 PEG-2000 molekül ağırlığına sahip, 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



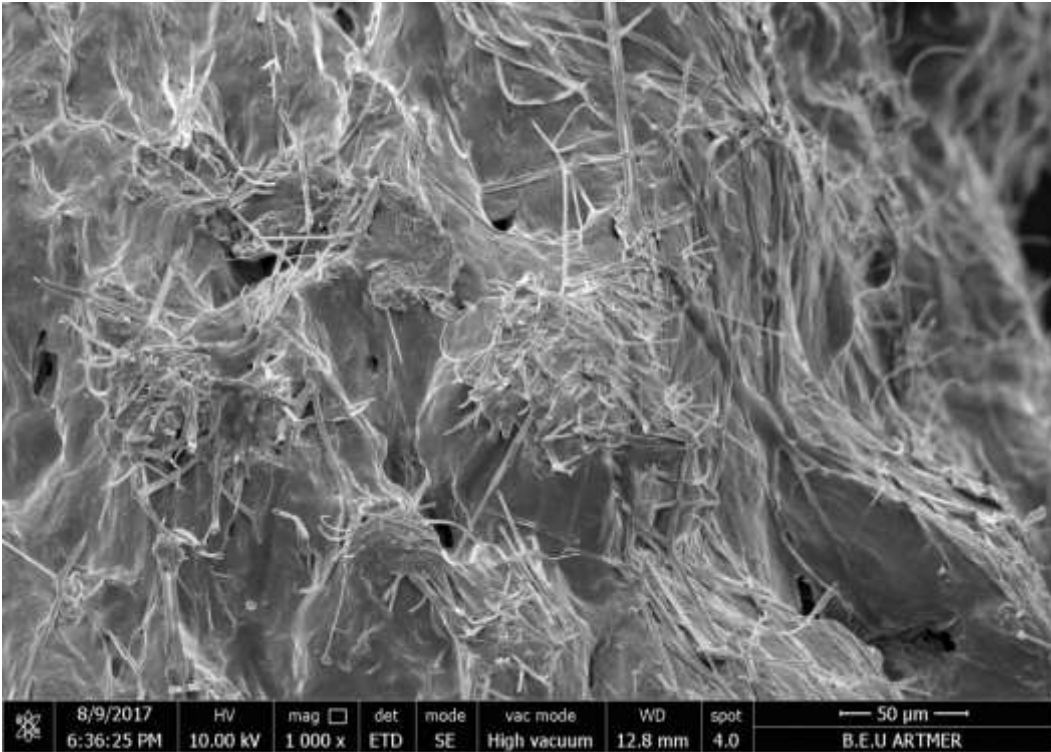
Şekil E.5 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 5 µm 10 000 büyütme SEM görüntüsü.



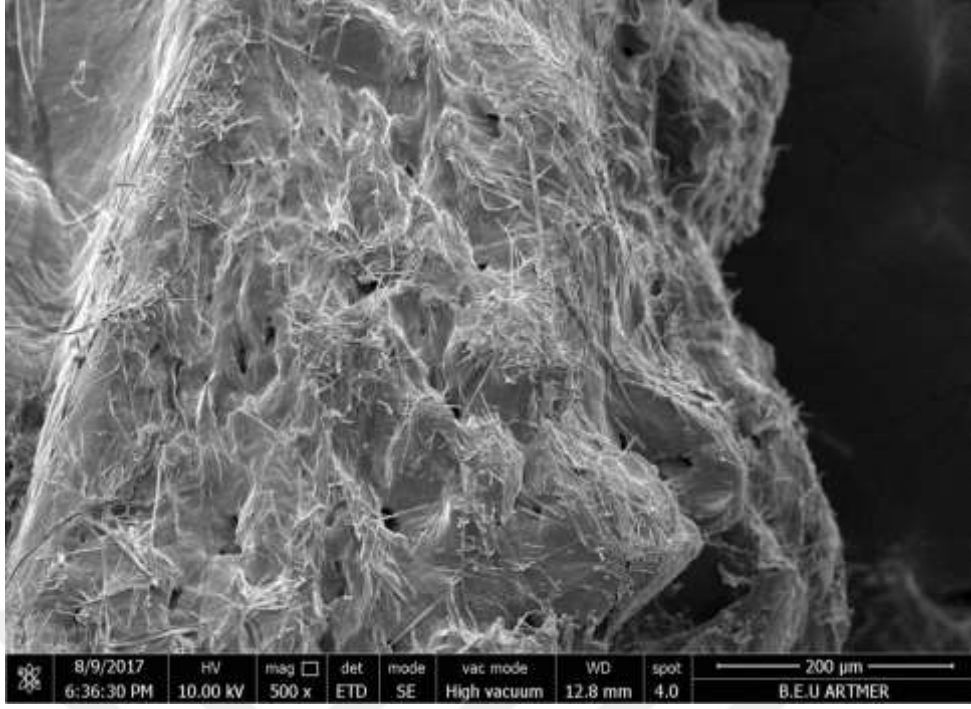
Şekil E.6 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 10 µm 5000 büyütme SEM görüntüsü.



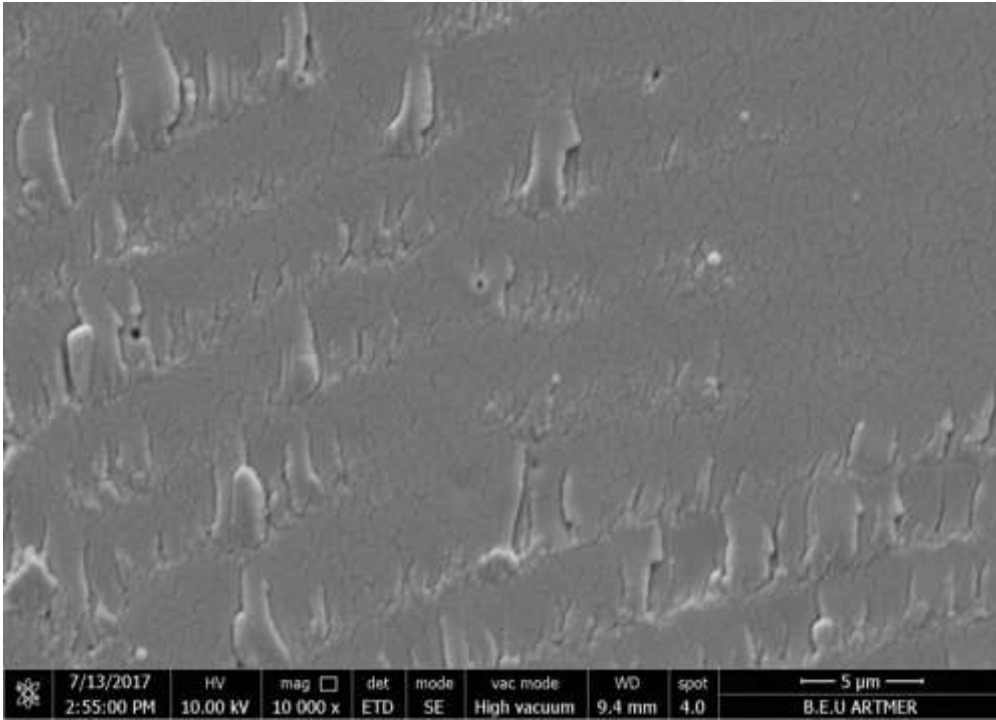
Şekil E.7 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 40 µm 2000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



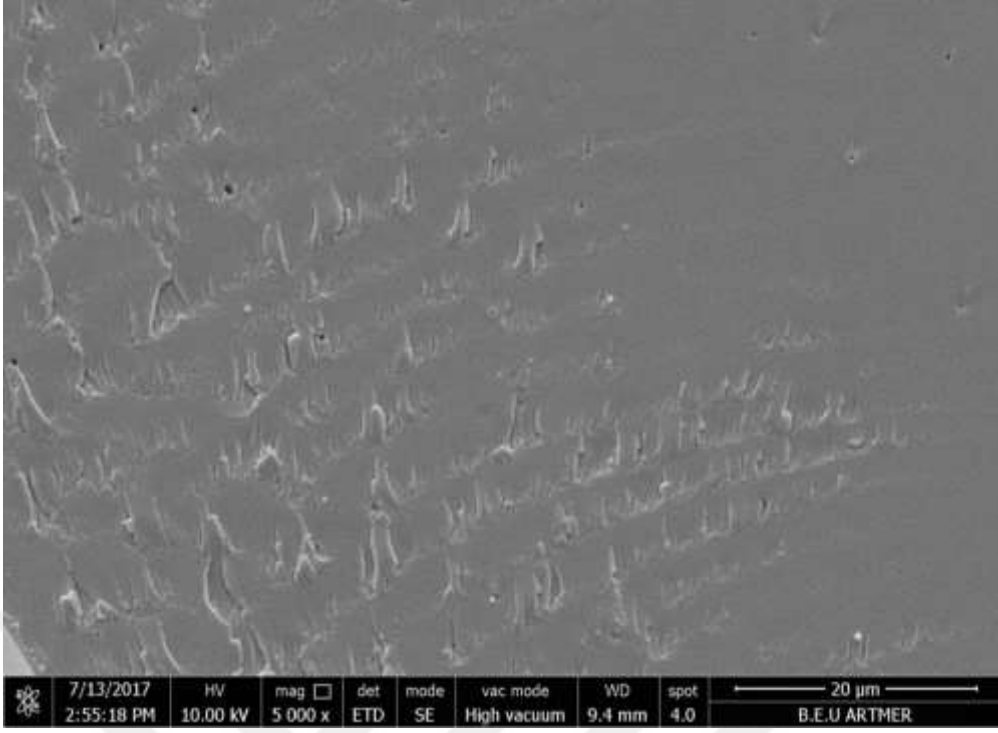
Şekil E.8 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 50 µm 1000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



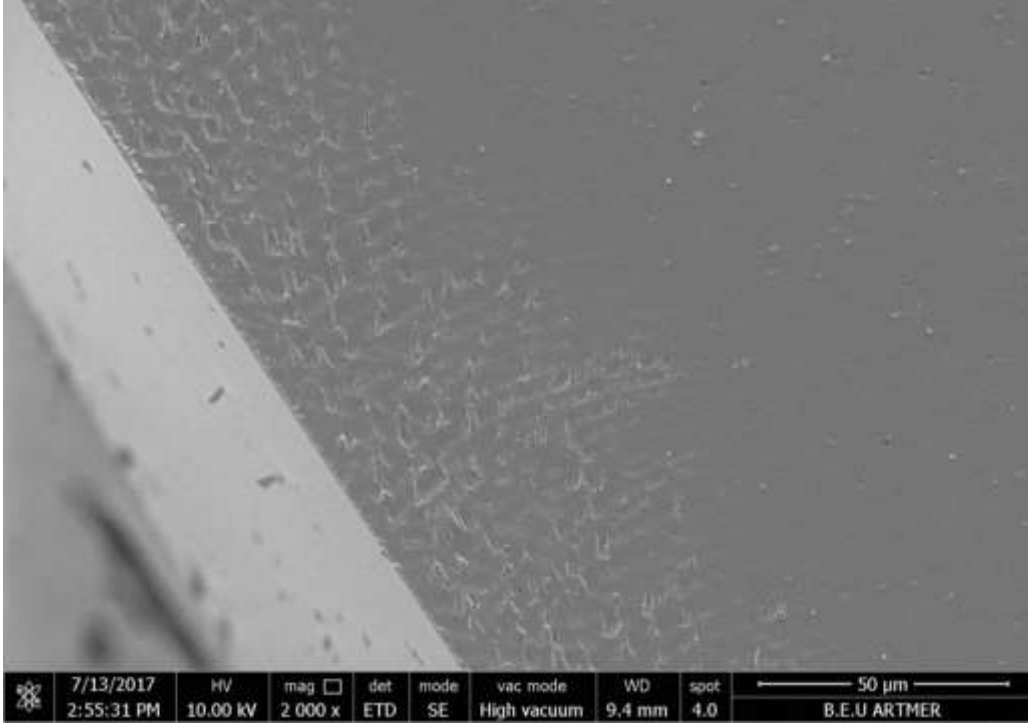
Şekil E.9 R-2-2000 Makro Raft Ajanına ait, 200 μm 500 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



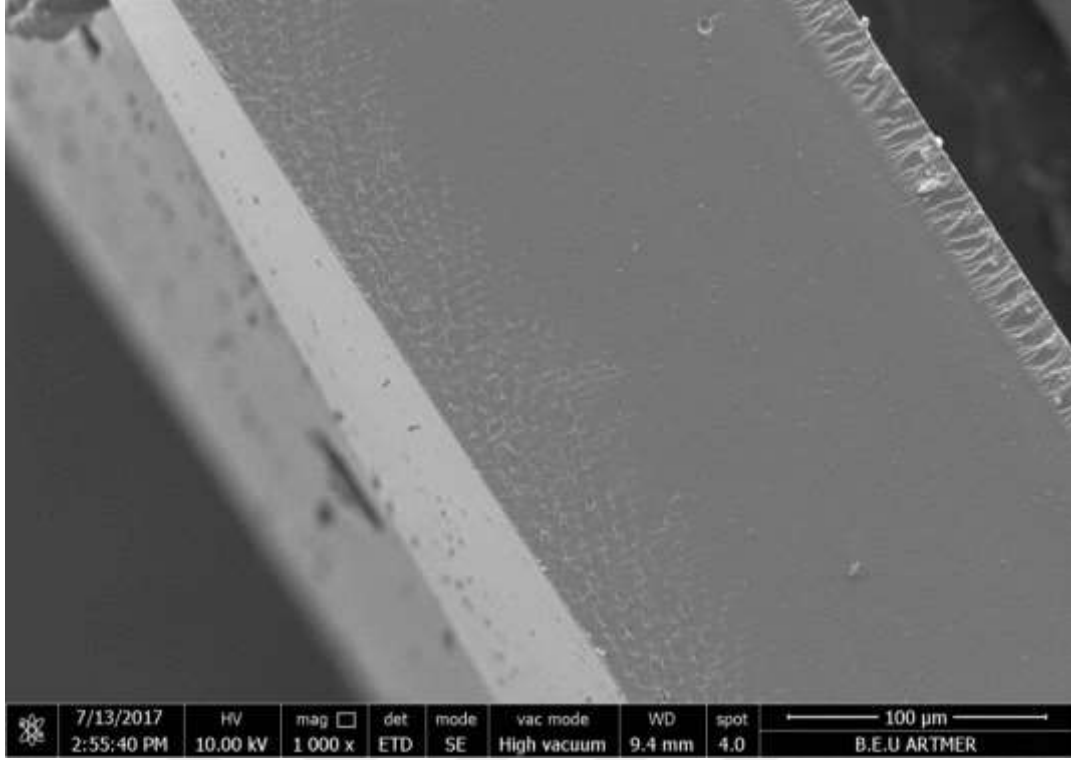
Şekil E.10 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μm 10000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



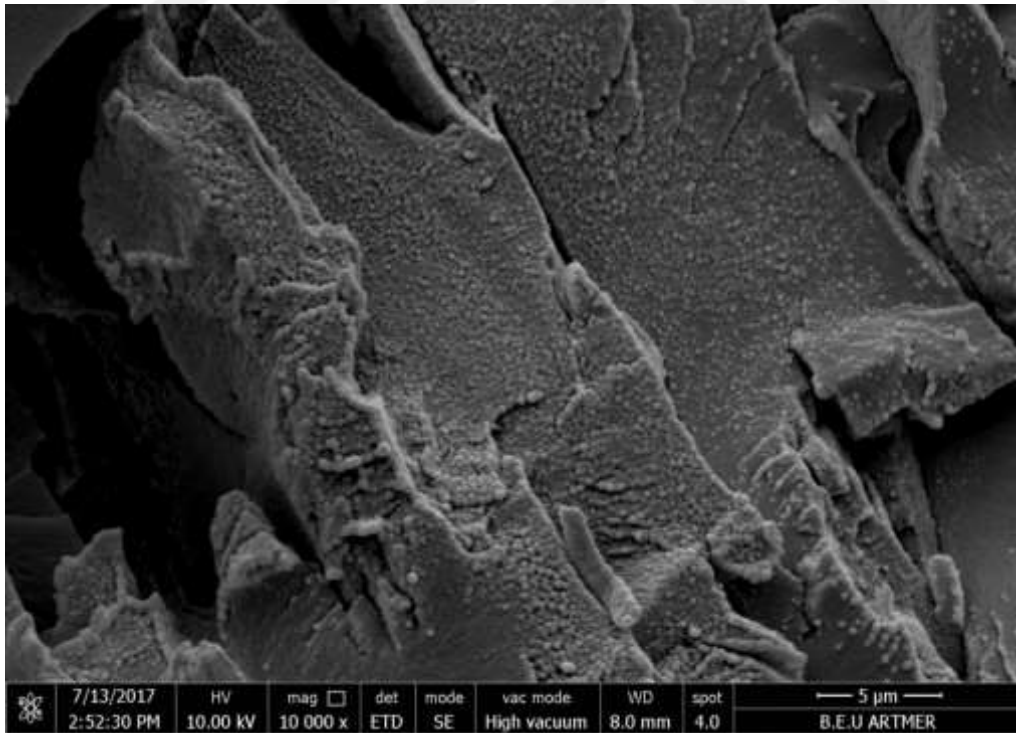
Şekil E.11 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



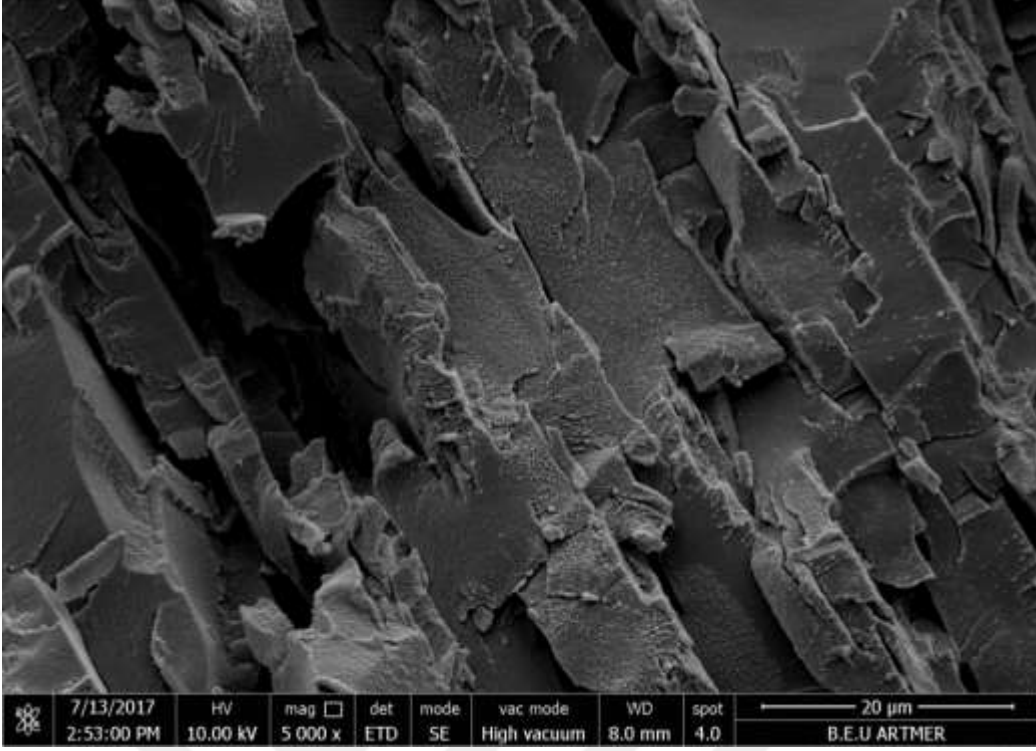
Şekil E.12 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



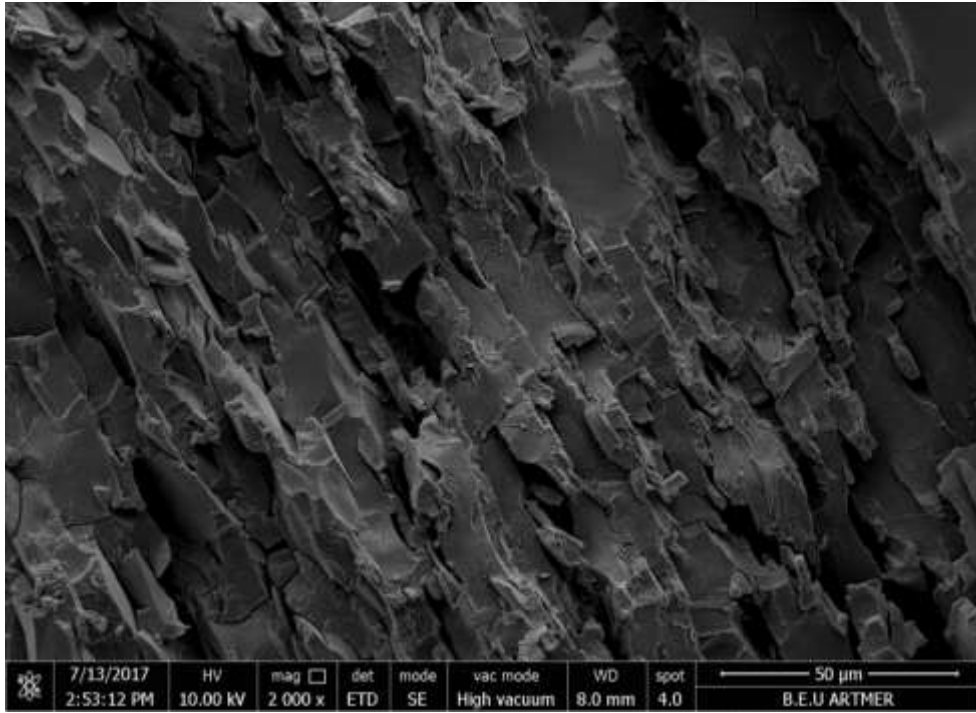
Şekil E.13 R-2-2000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



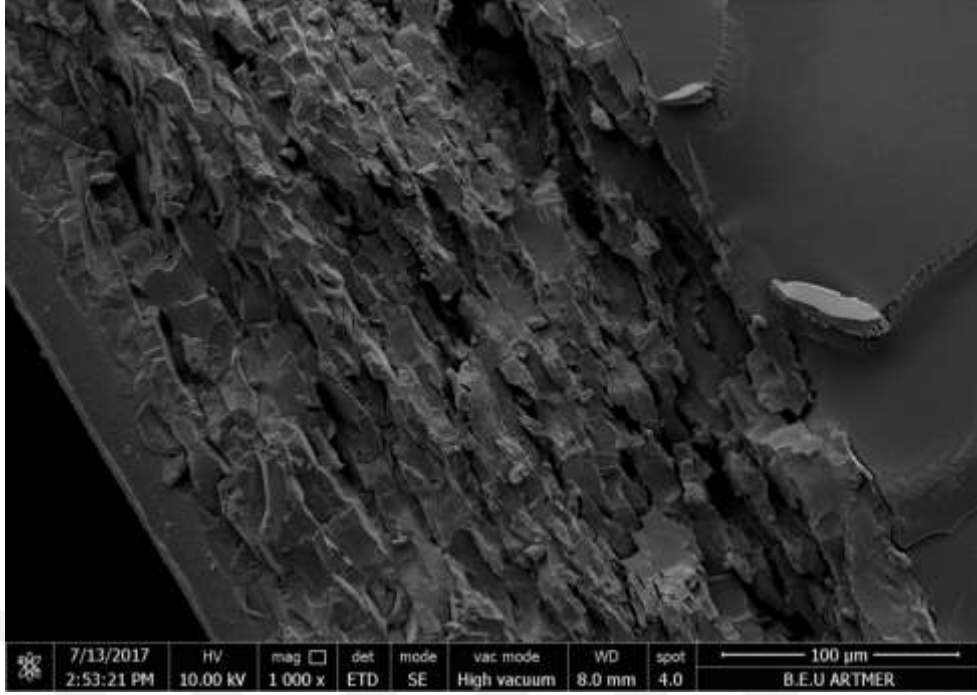
Şekil E.14 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



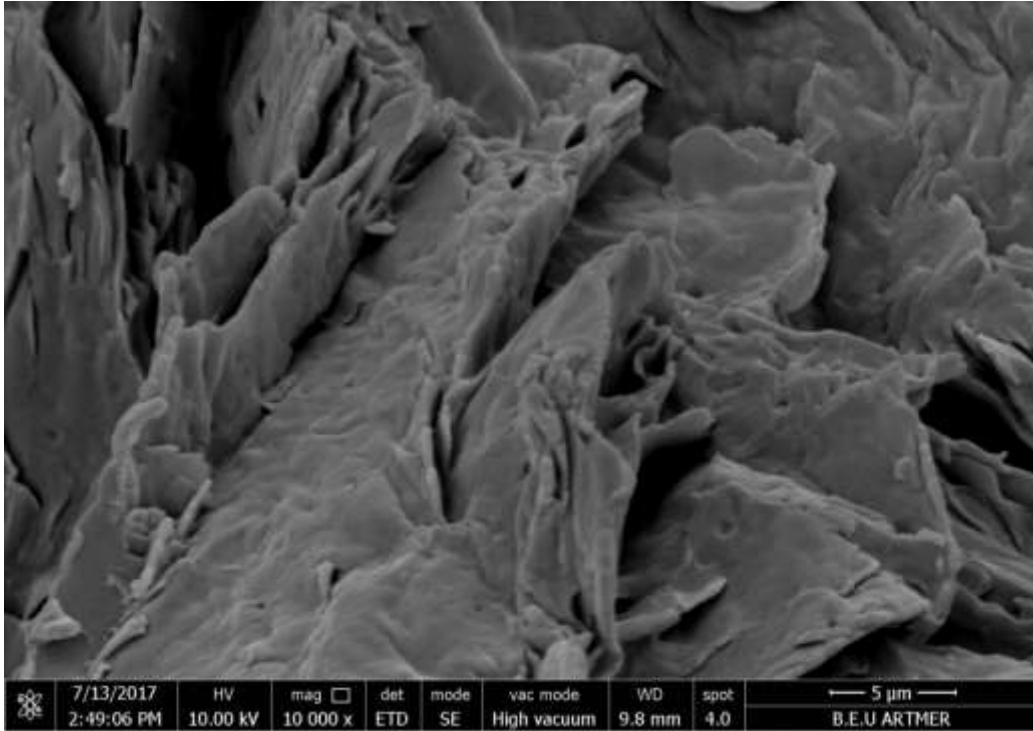
Şekil E.15 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



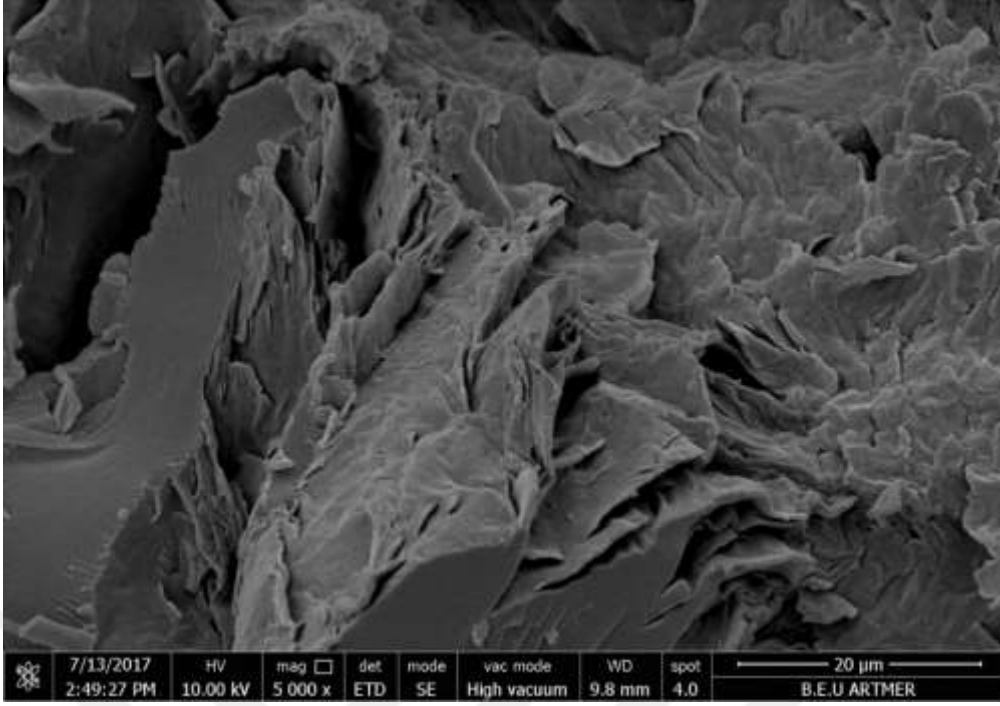
Şekil E.16 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



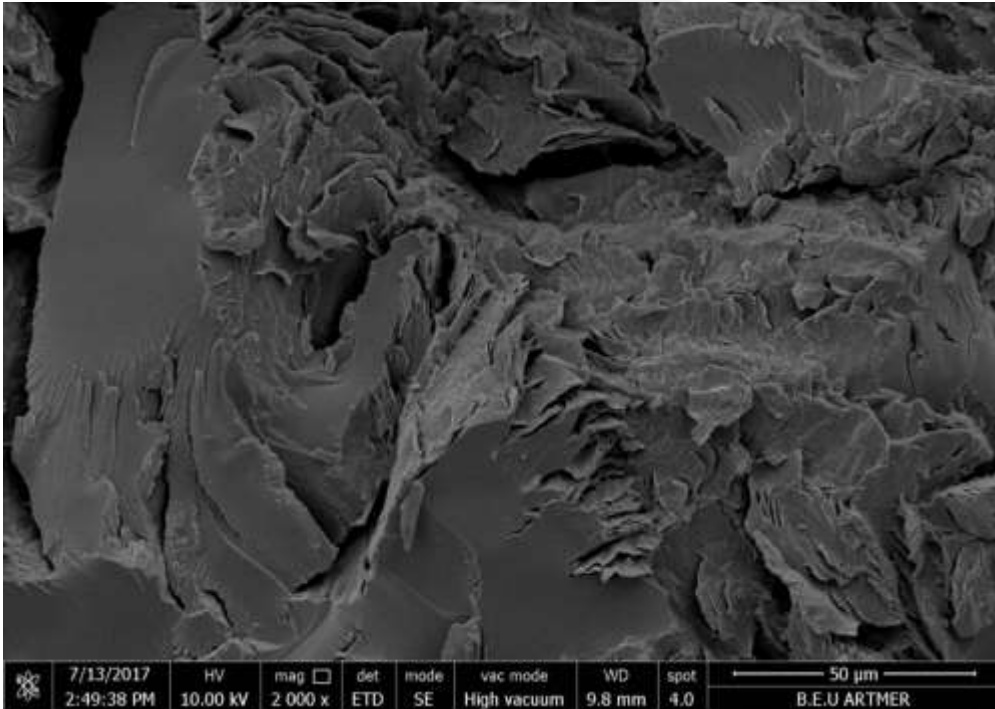
Şekil E.17 R-2-2000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



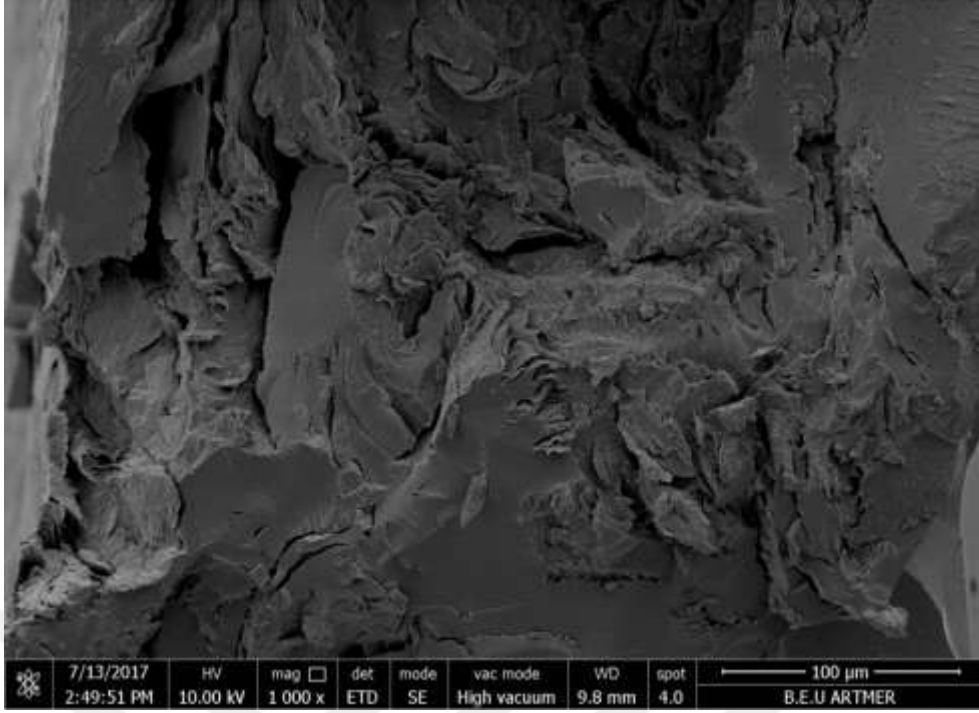
Şekil E.18 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



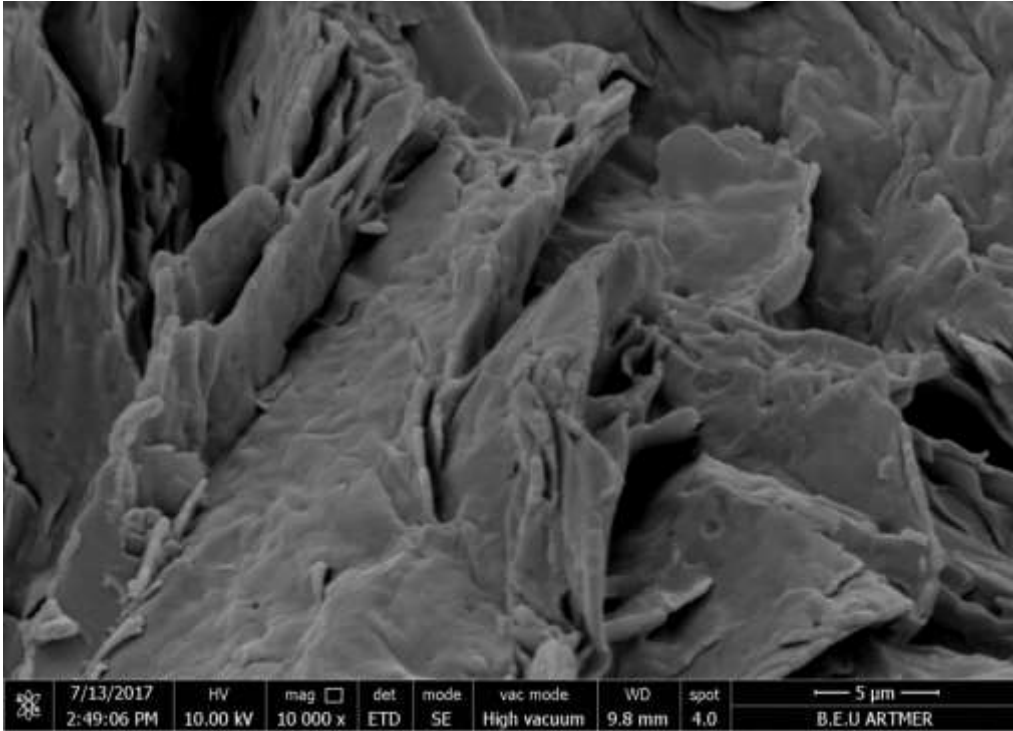
Şekil E.19 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfililik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



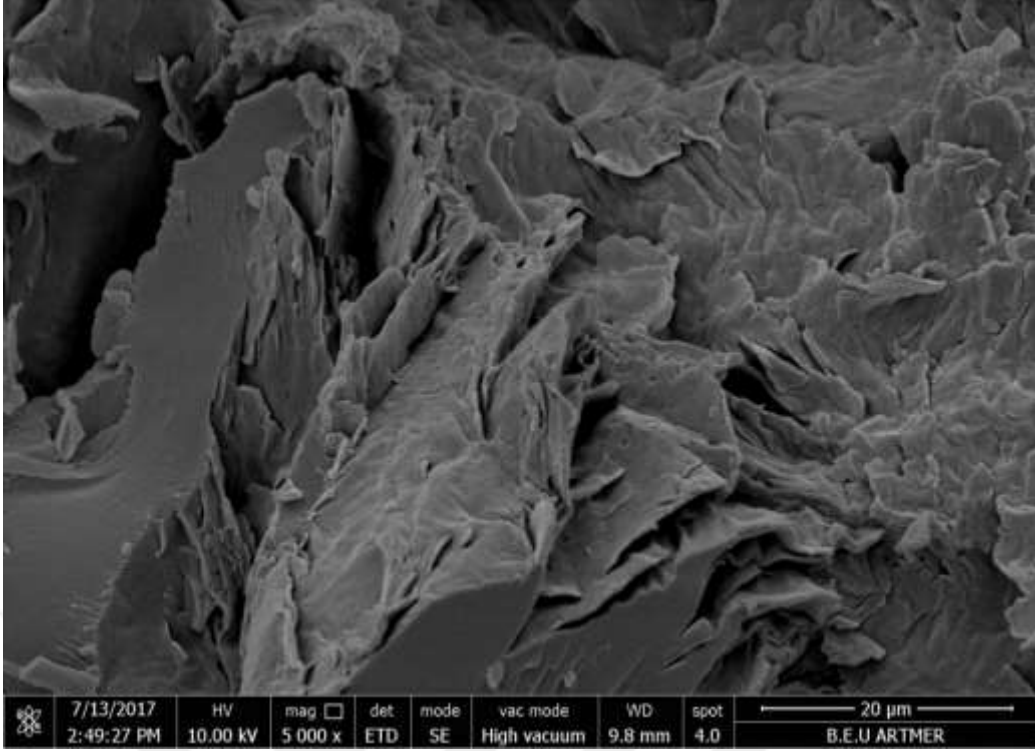
Şekil E.20 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfililik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



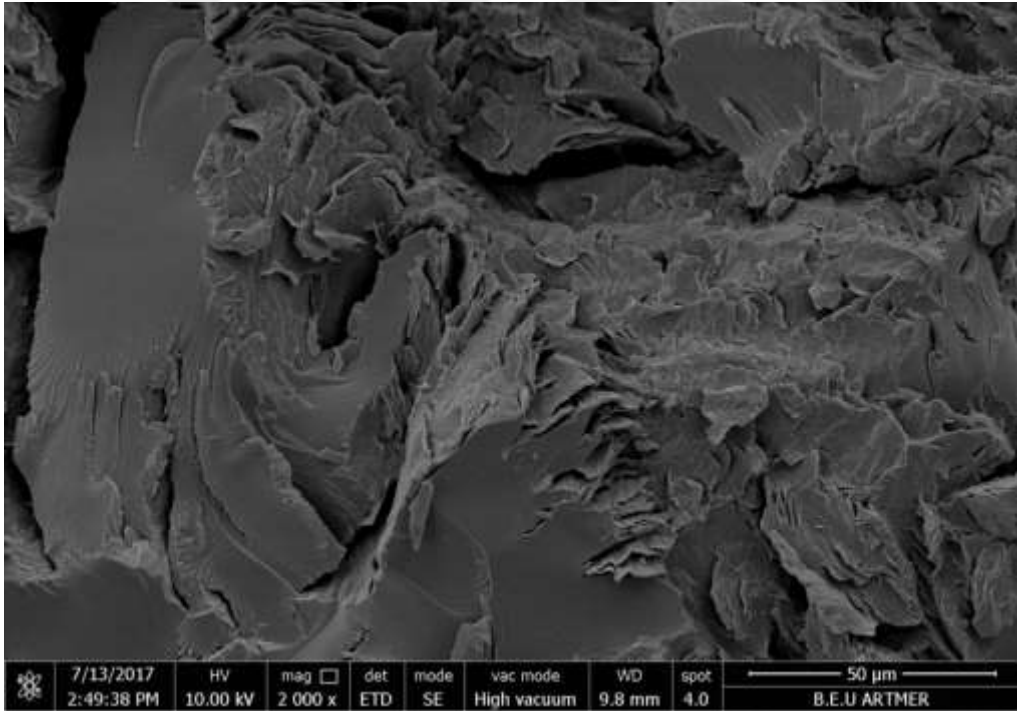
Şekil E.21 R-2-2000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μ m 1000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



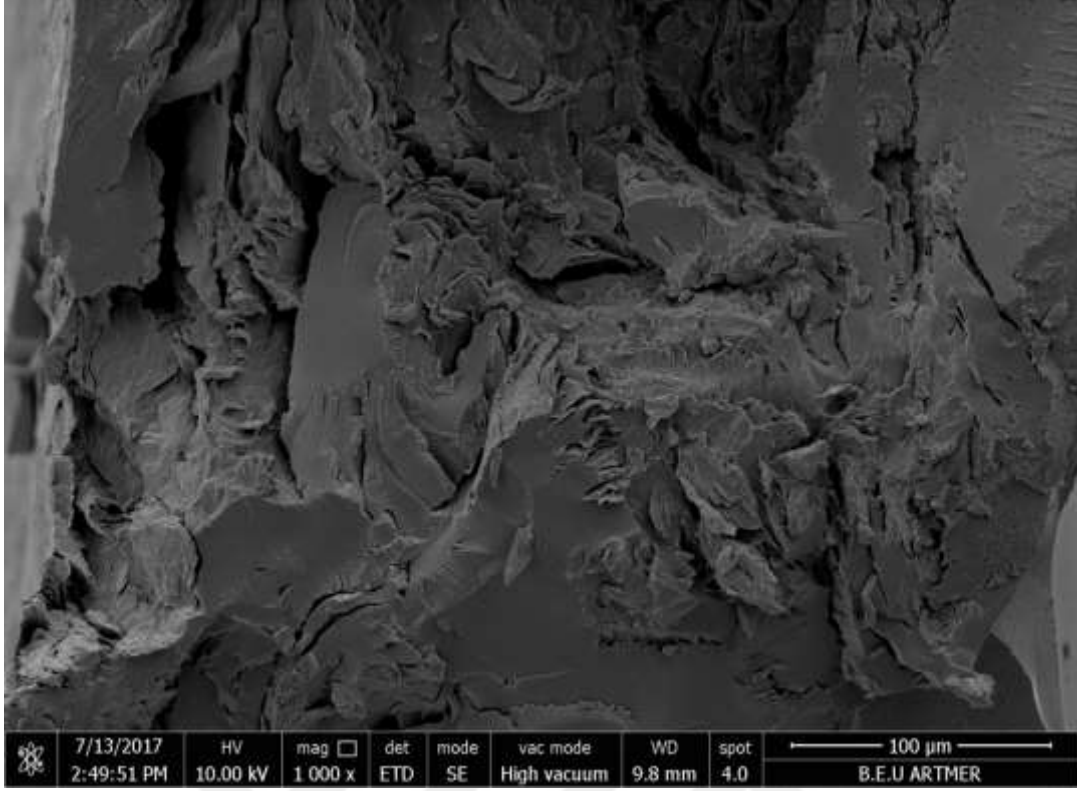
Şekil E.22 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μ m 10000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



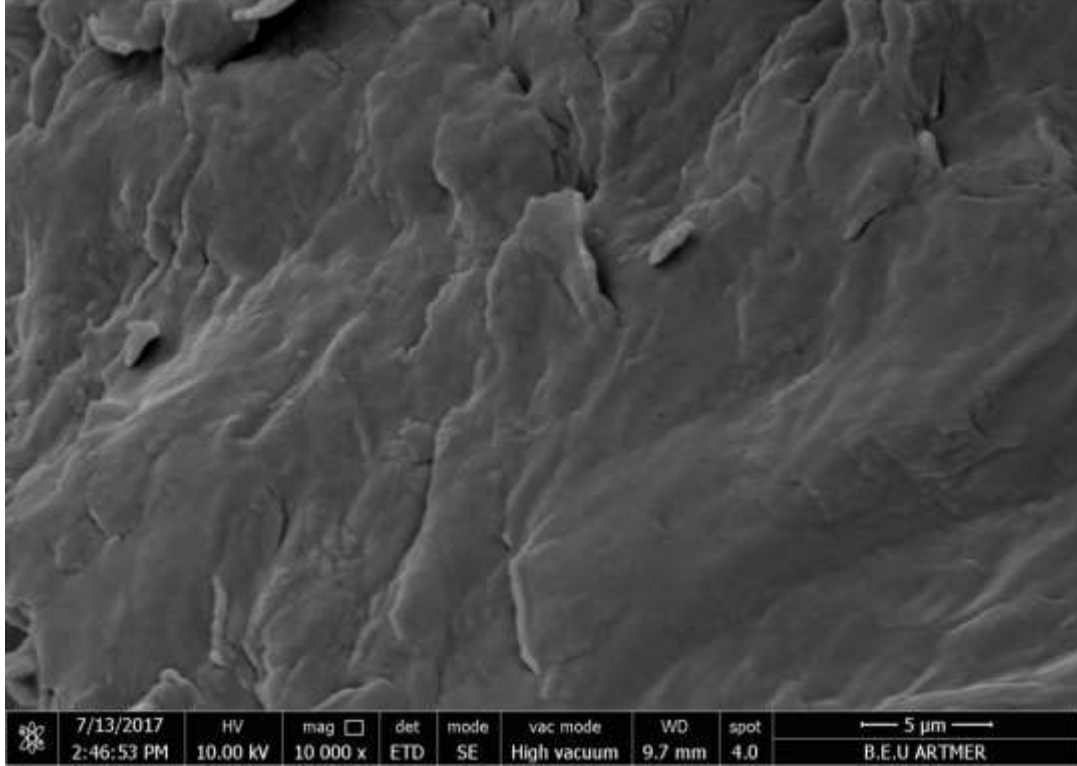
Şekil E.23 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



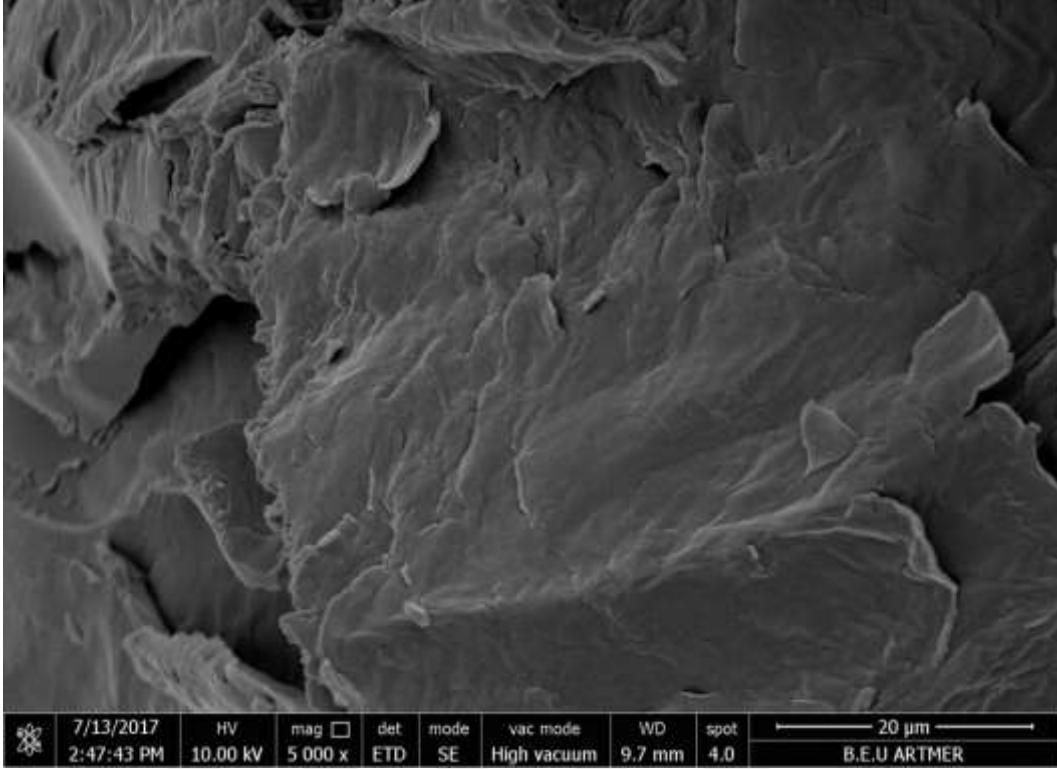
Şekil E.24 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



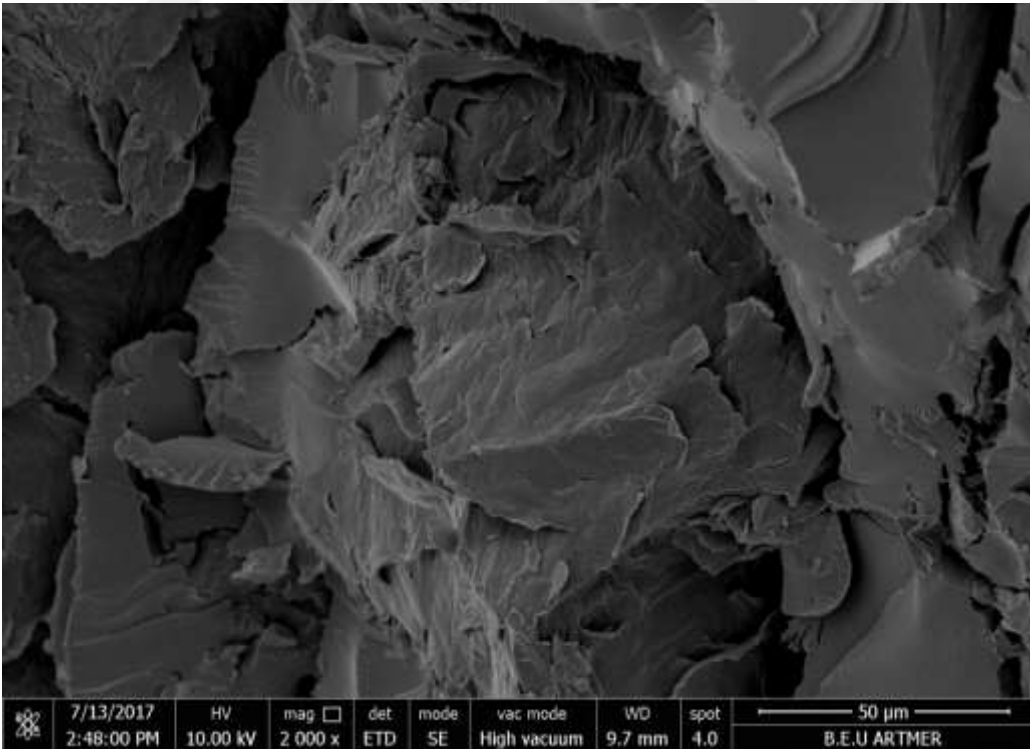
Şekil E.25 R-2-2000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μm 1000 büyütme mikroskobundaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



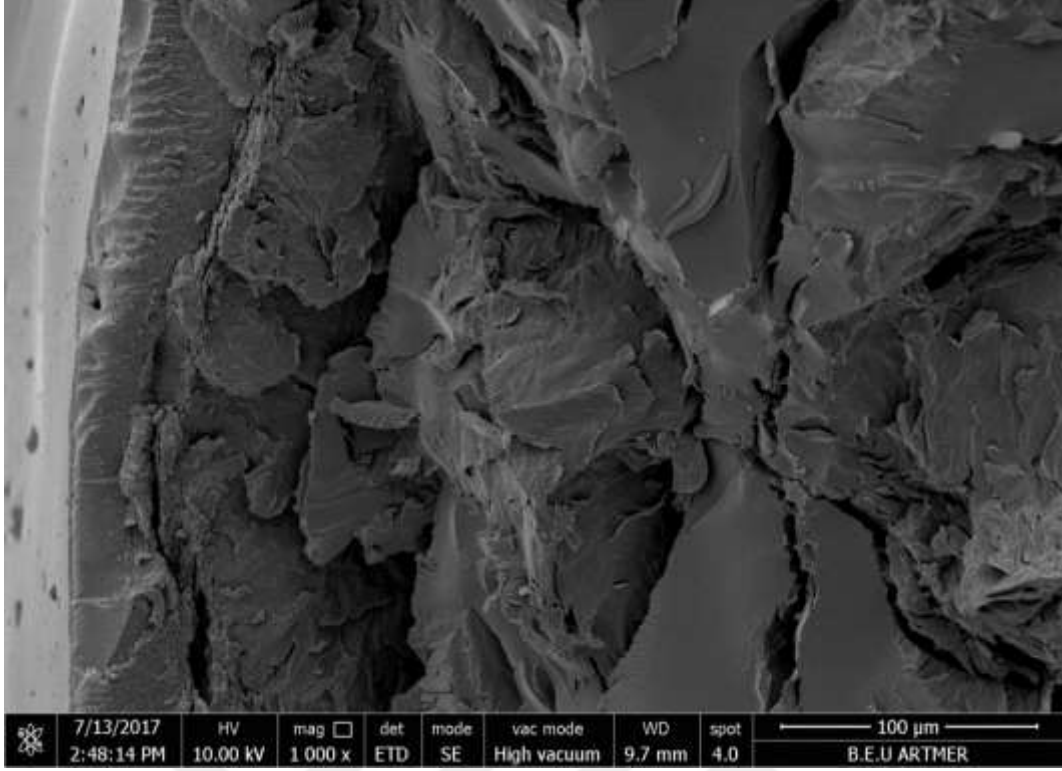
Şekil E.26 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μm 10000 büyütme mikroskobundaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



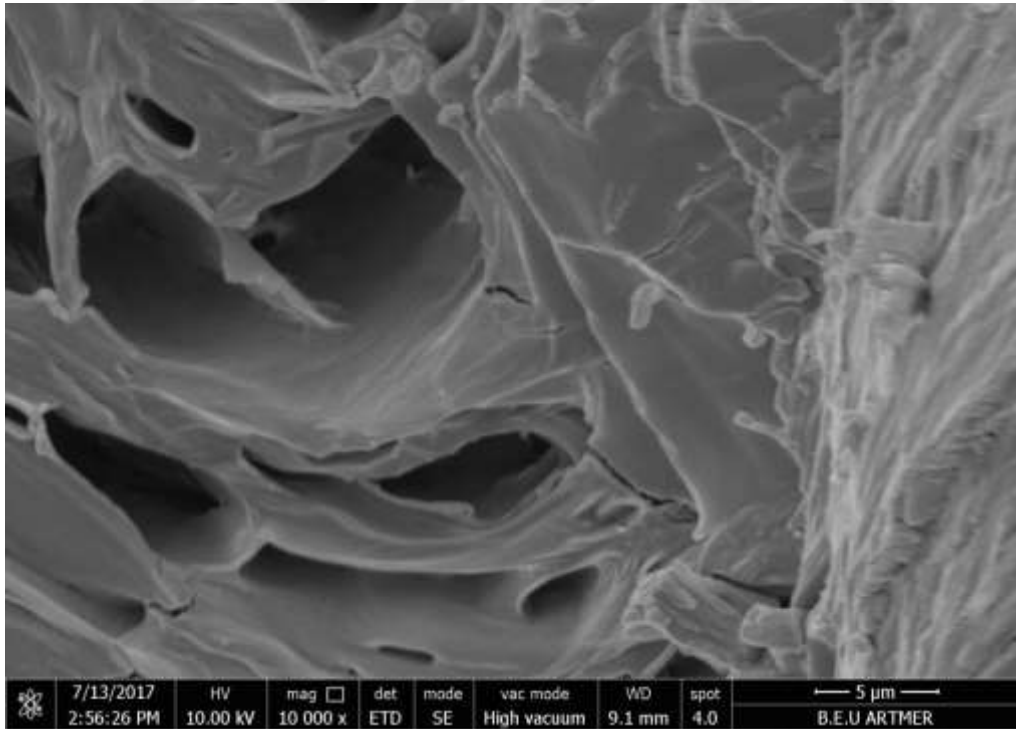
Şekil E.27 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



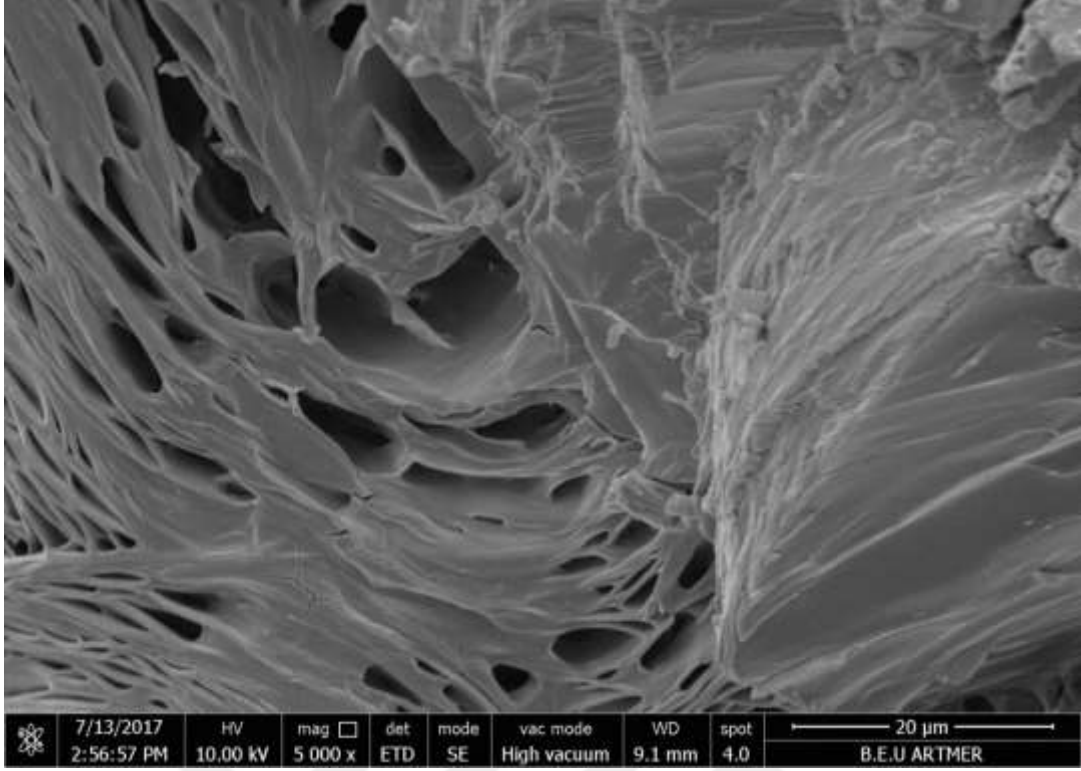
Şekil E.28 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



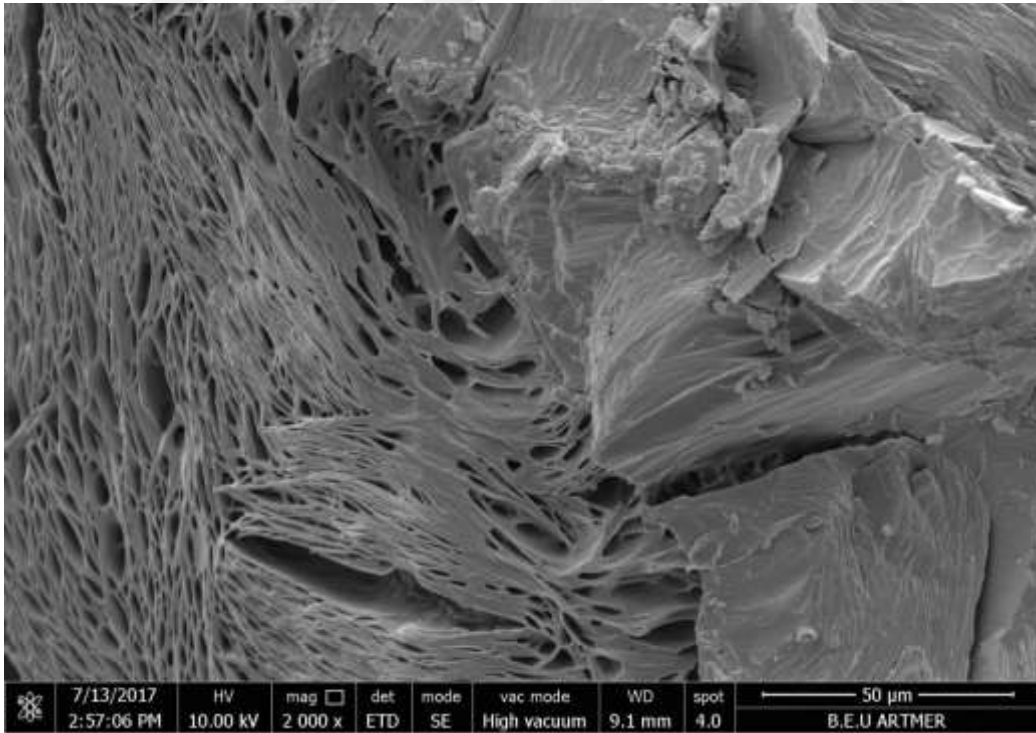
Şekil E.29 R-2-2000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μ m 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



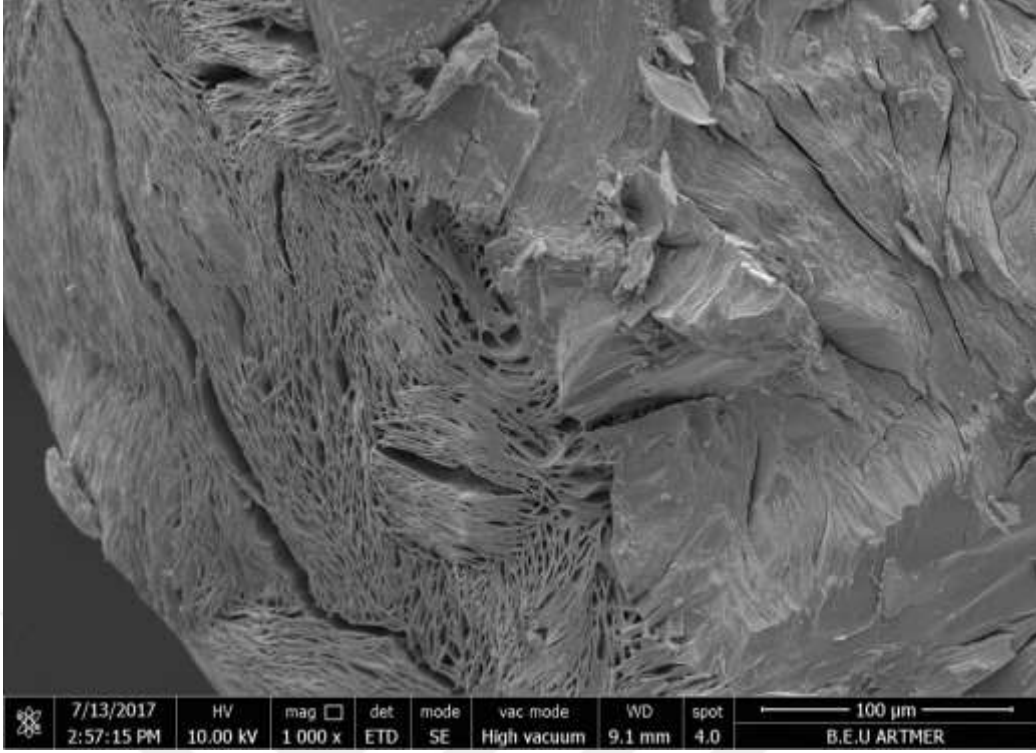
Şekil E.30 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 5 μ m 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



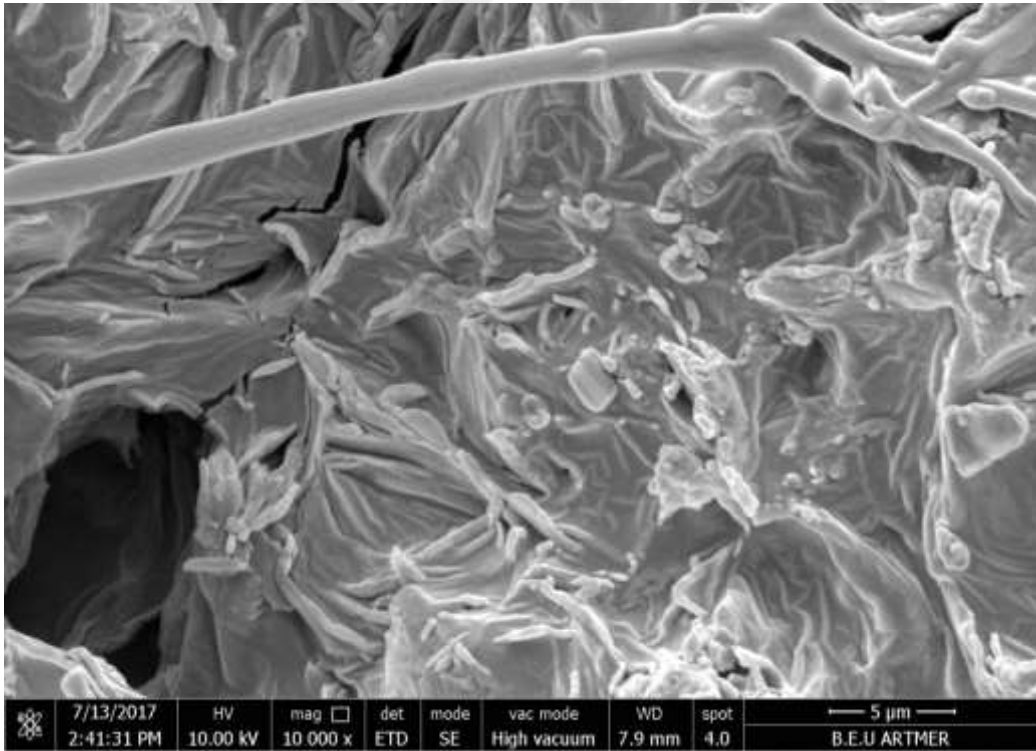
Şekil E.31 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 20 µm 5000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



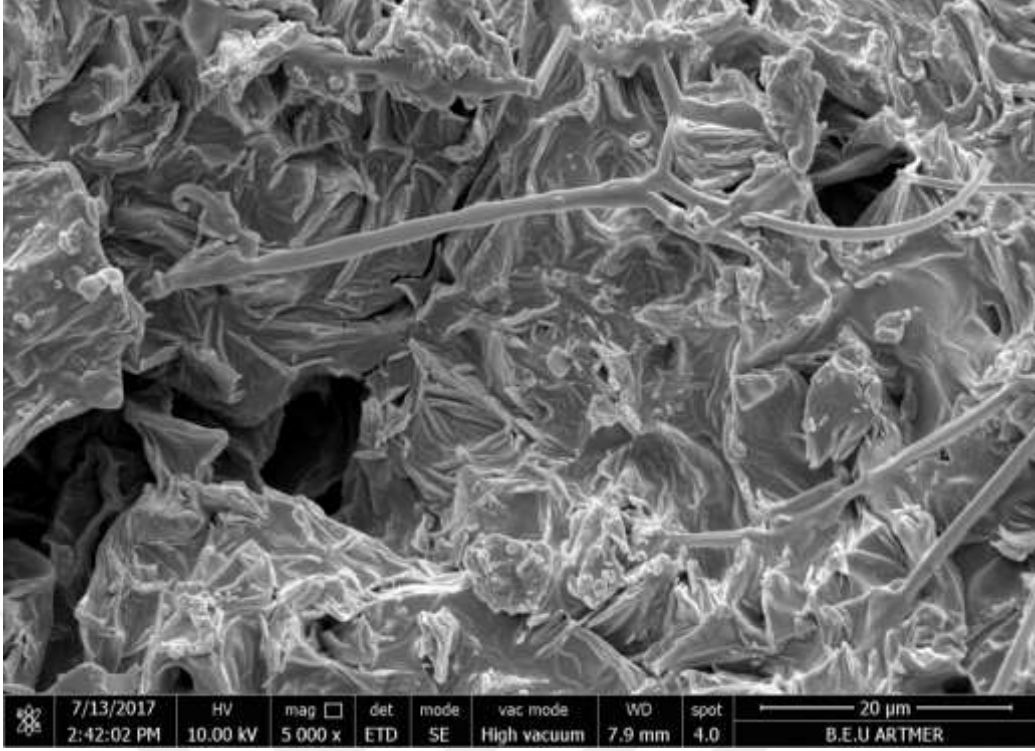
Şekil E.32 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 50 µm 2000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



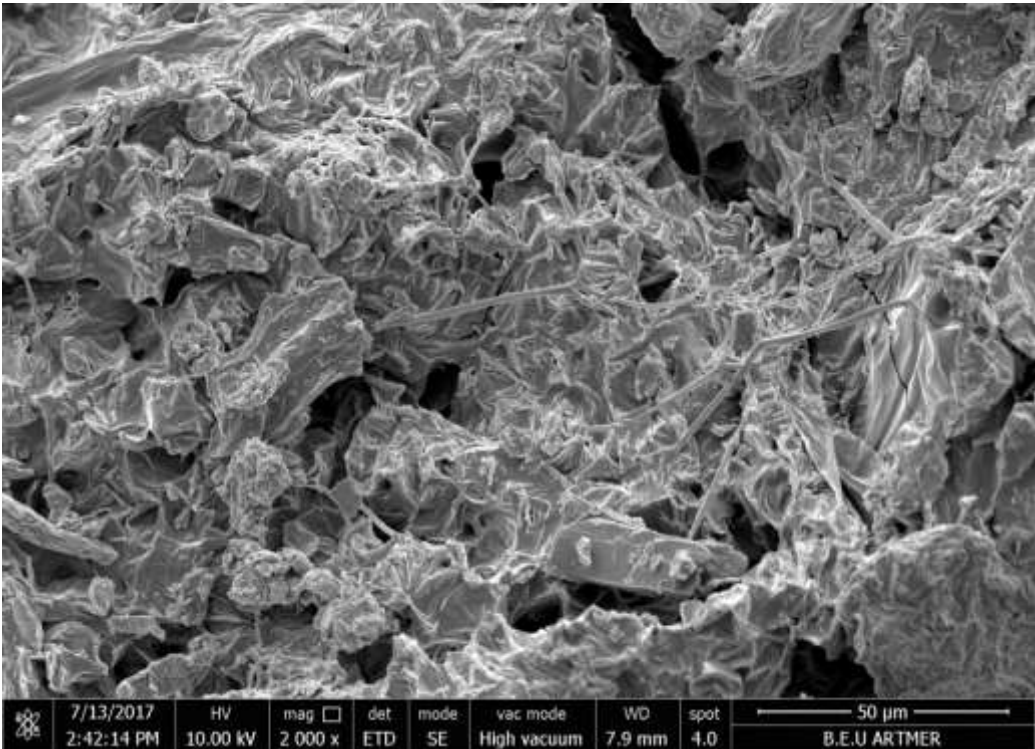
Şekil E.33 PEG-8000 molekül ağırlığına sahip, 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



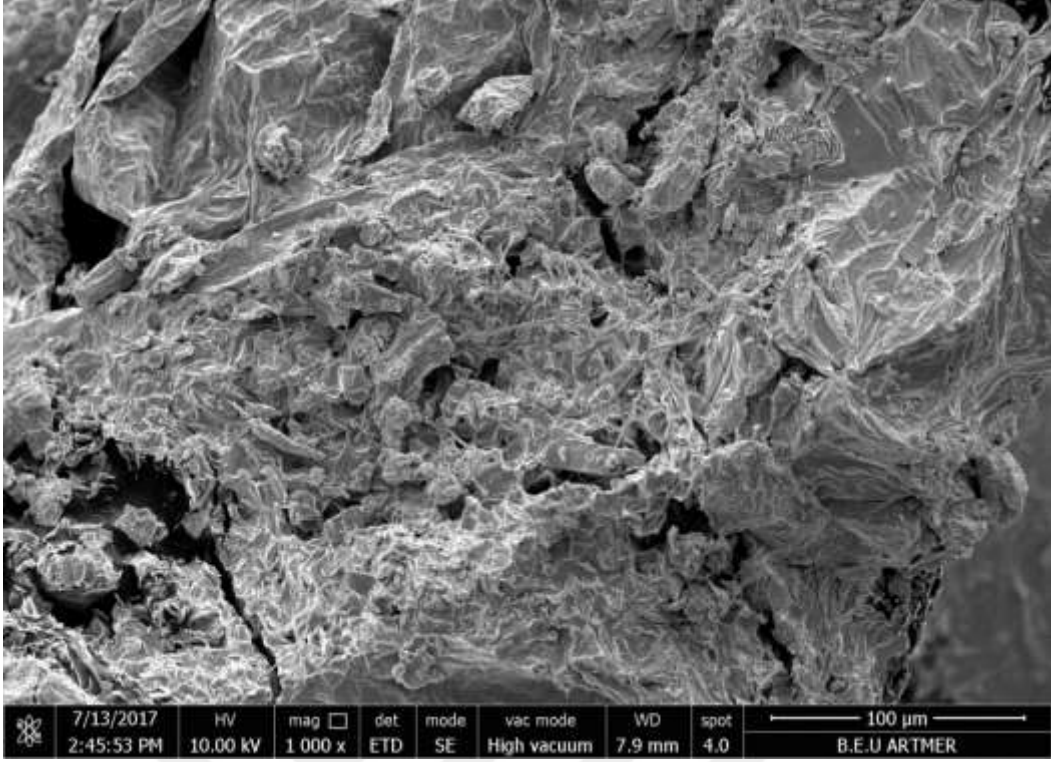
Şekil E.34 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



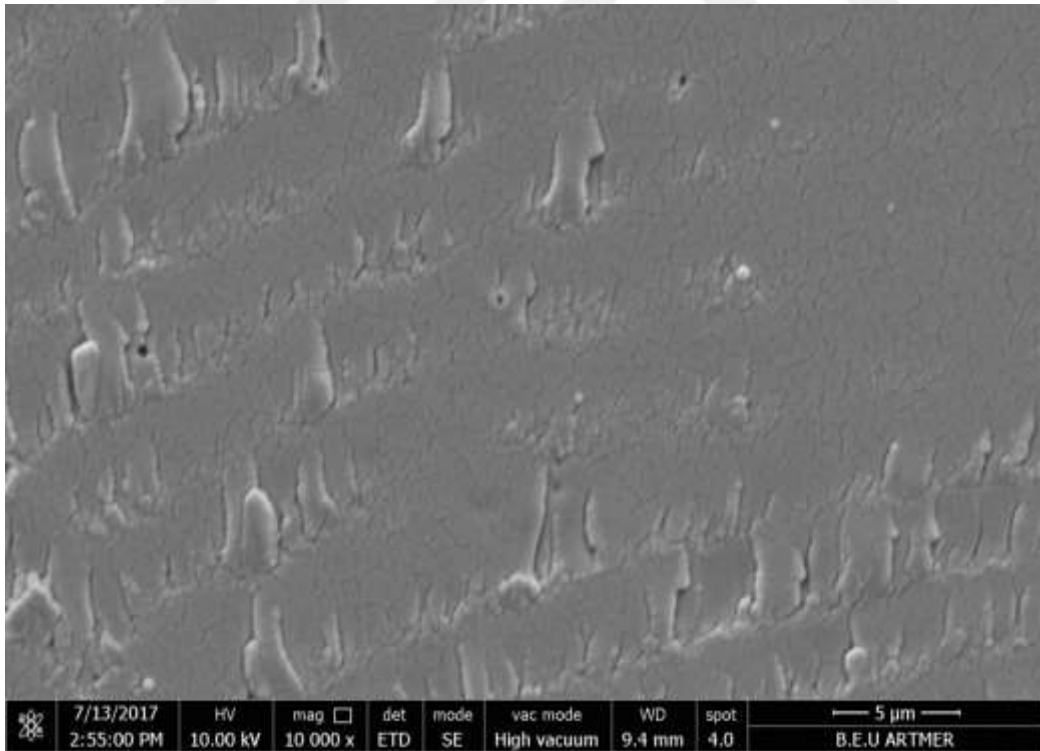
Şekil E.35 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 20 µm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



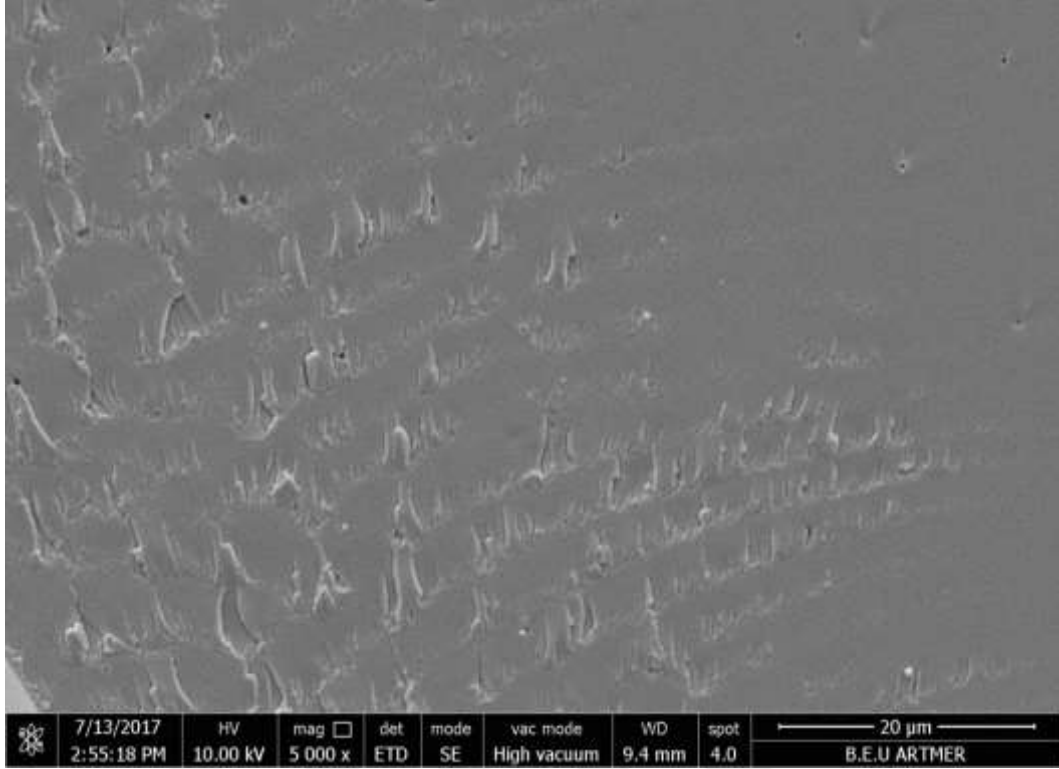
Şekil E.36 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 50 µm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



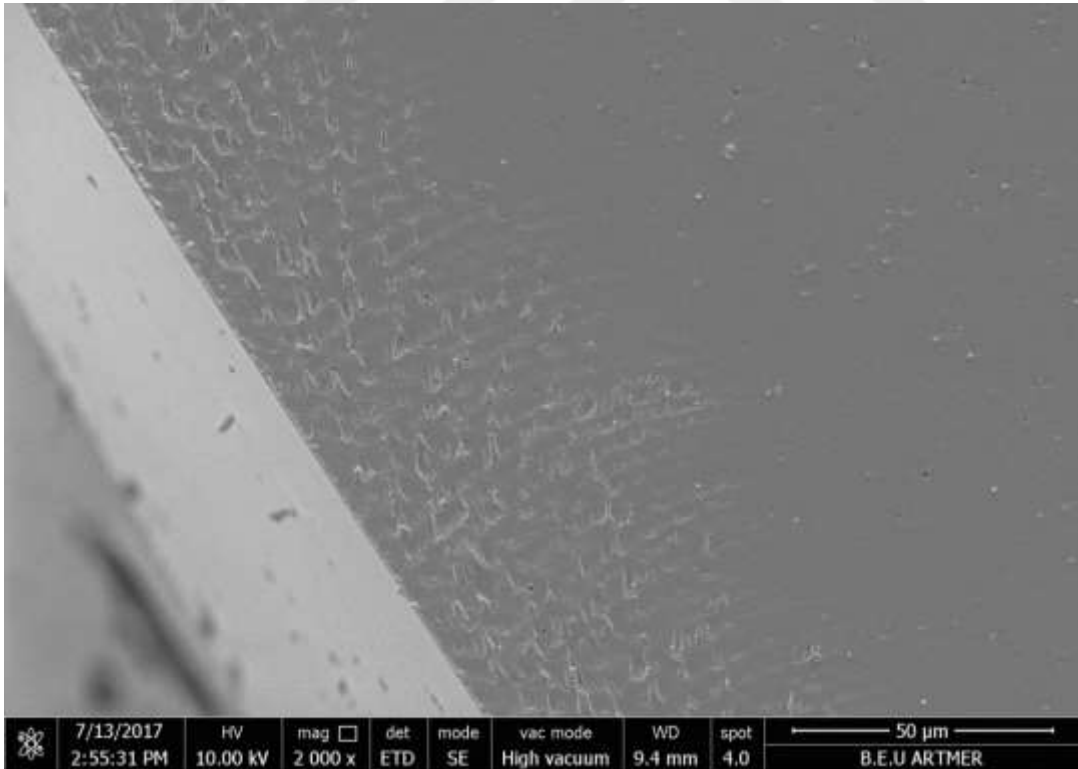
Şekil E.37 R-2-8000 Makro RAFT Ajanına ait, 100 μ m 1000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



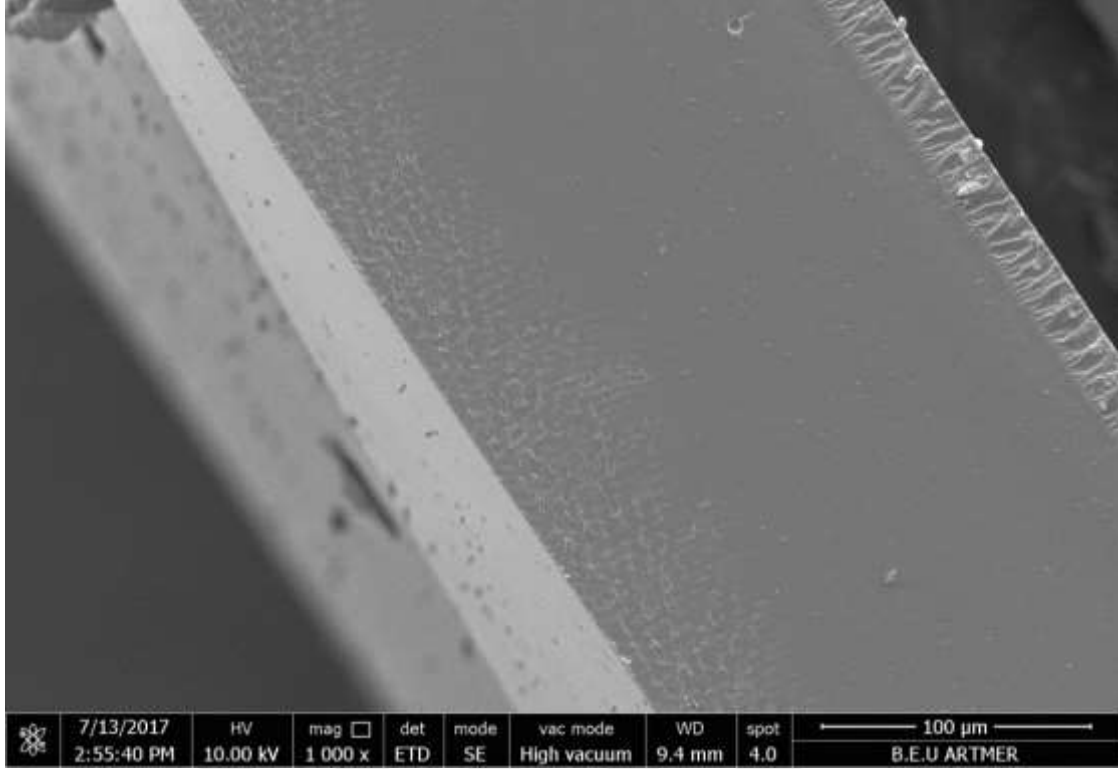
Şekil E.38 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μ m 10 000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



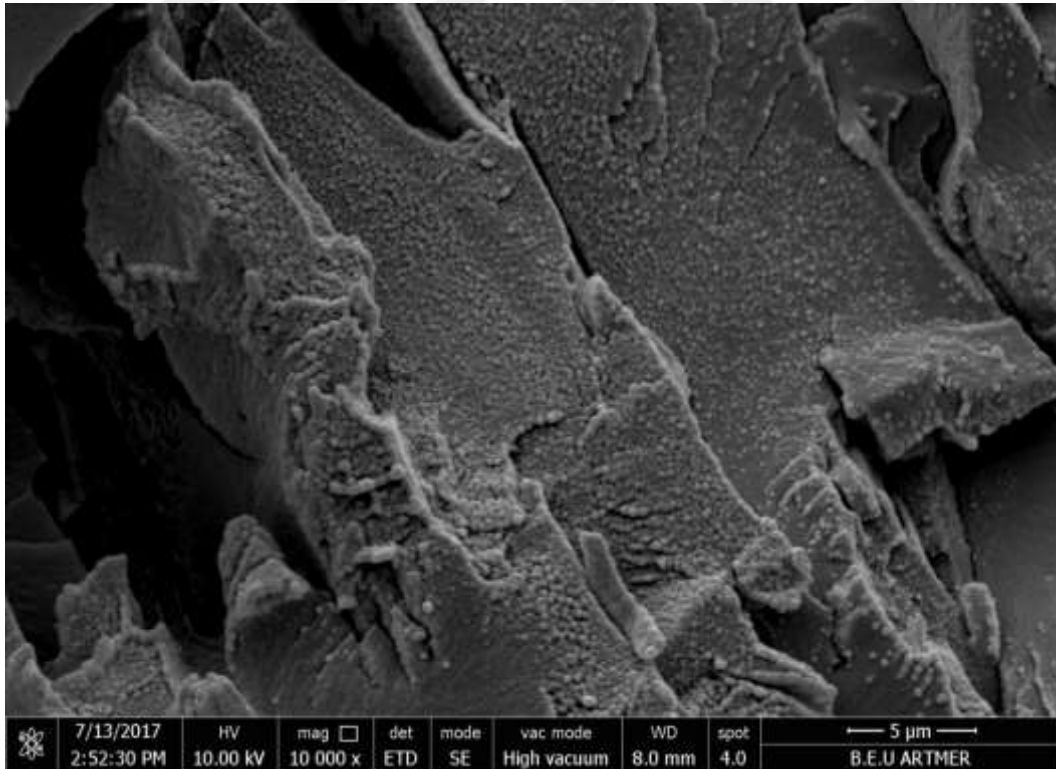
Şekil E.39 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



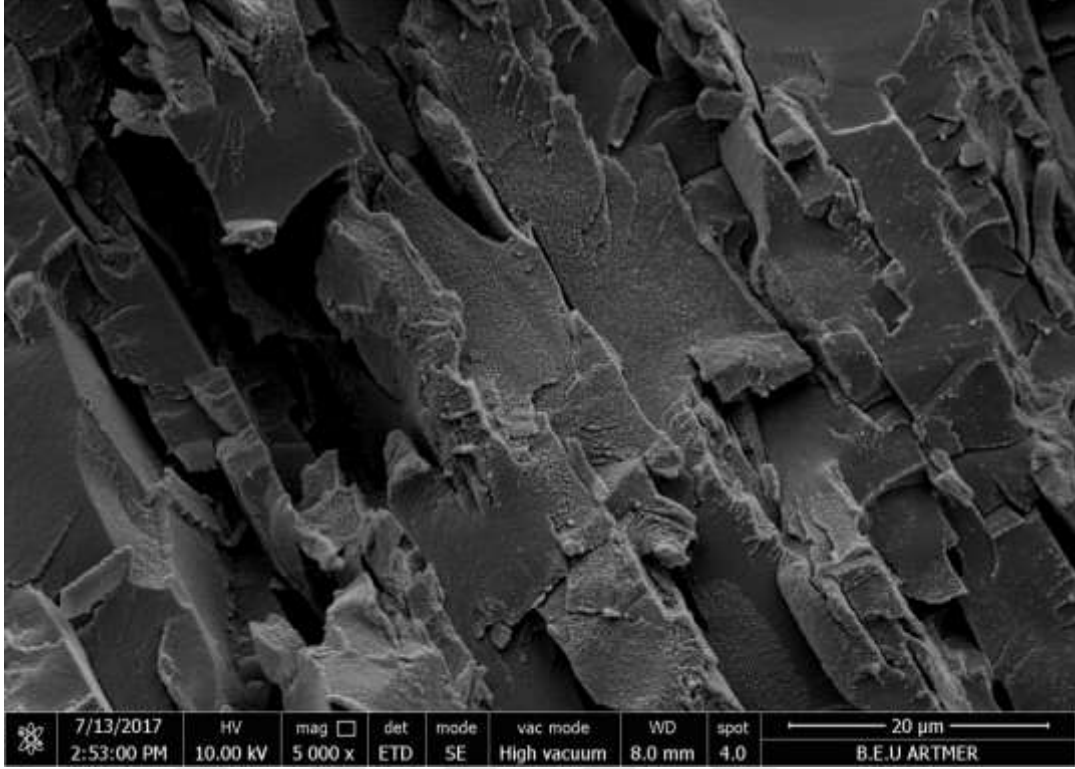
Şekil E.40 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



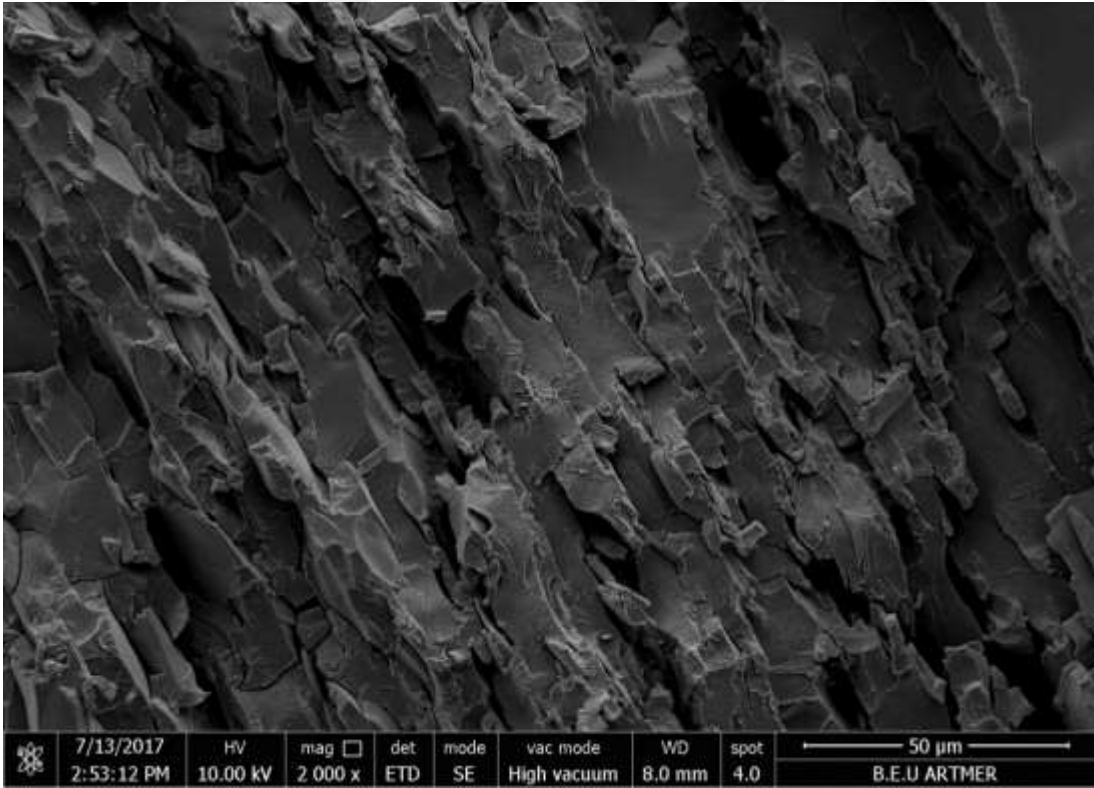
Şekil E.41 R-2-8000-0.3-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



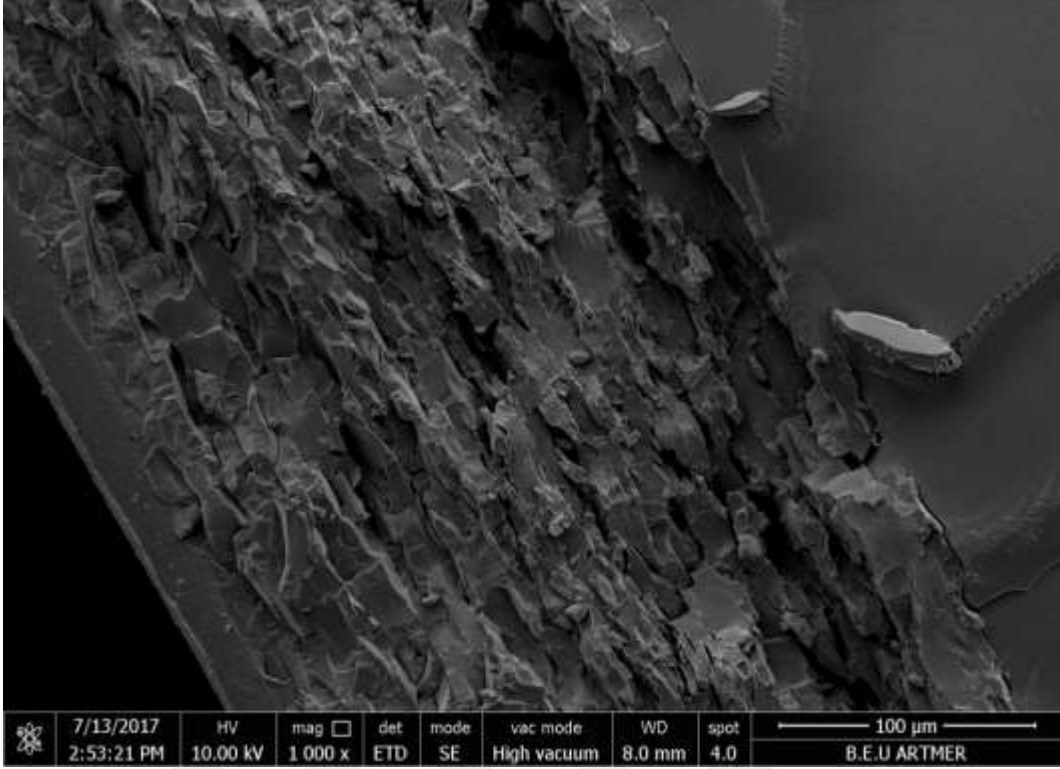
Şekil E.42 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



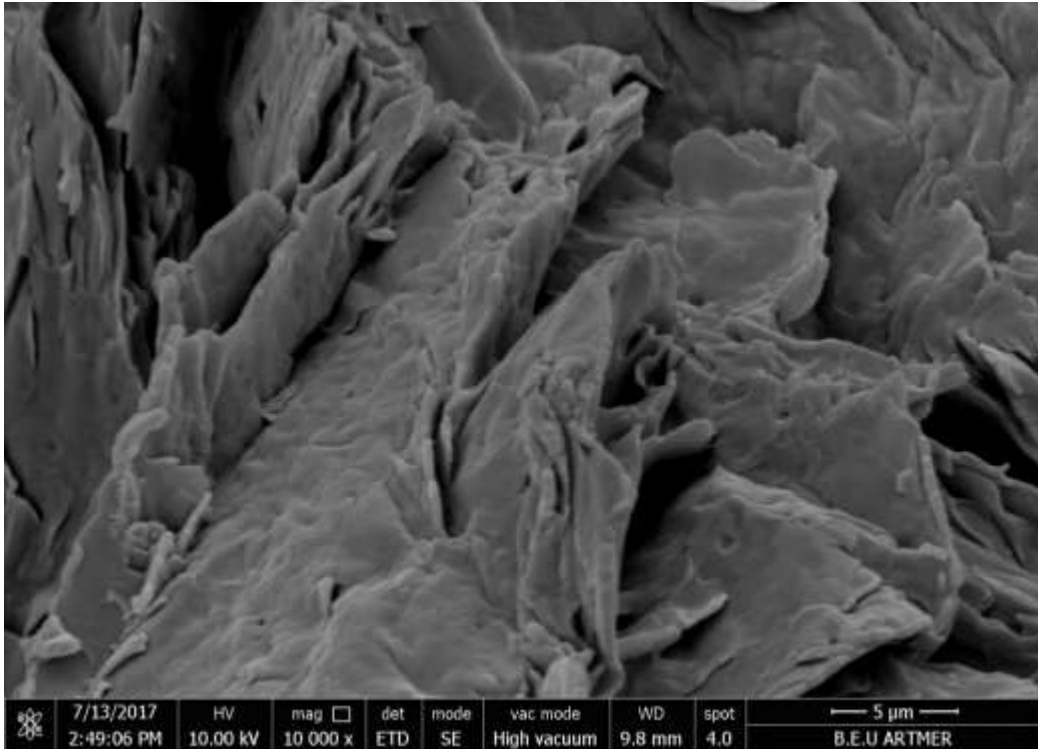
Şekil E.43 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



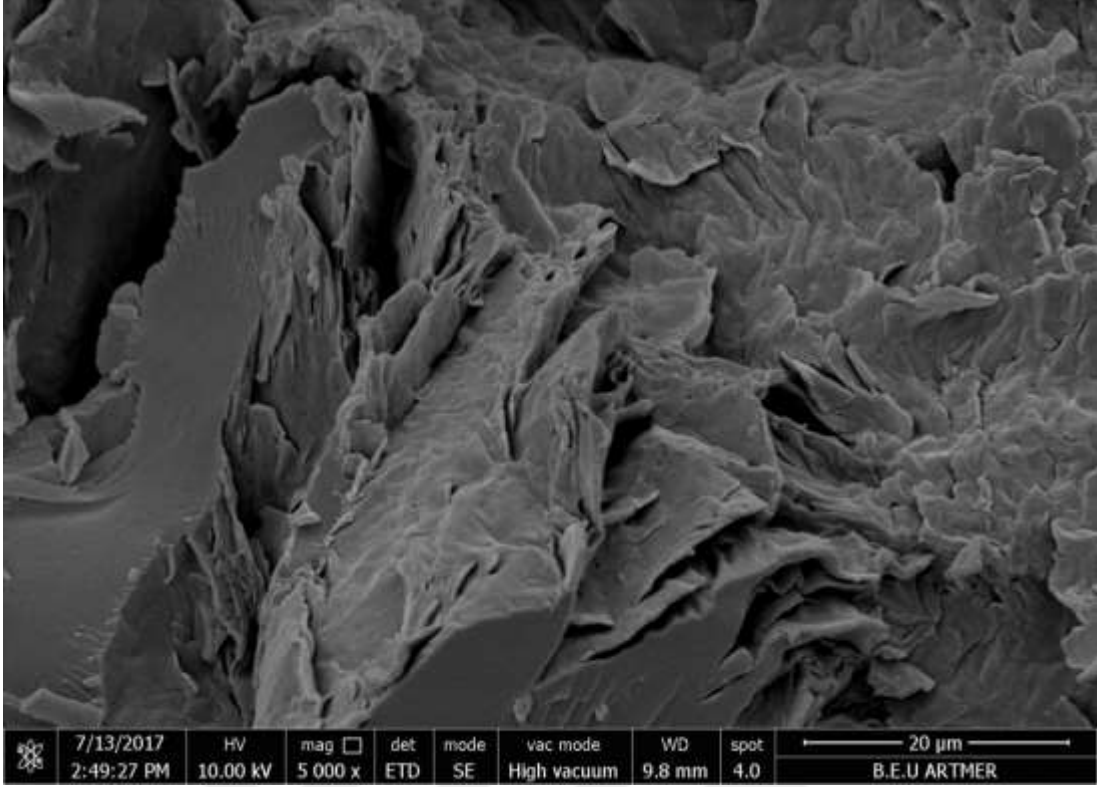
Şekil E.44 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



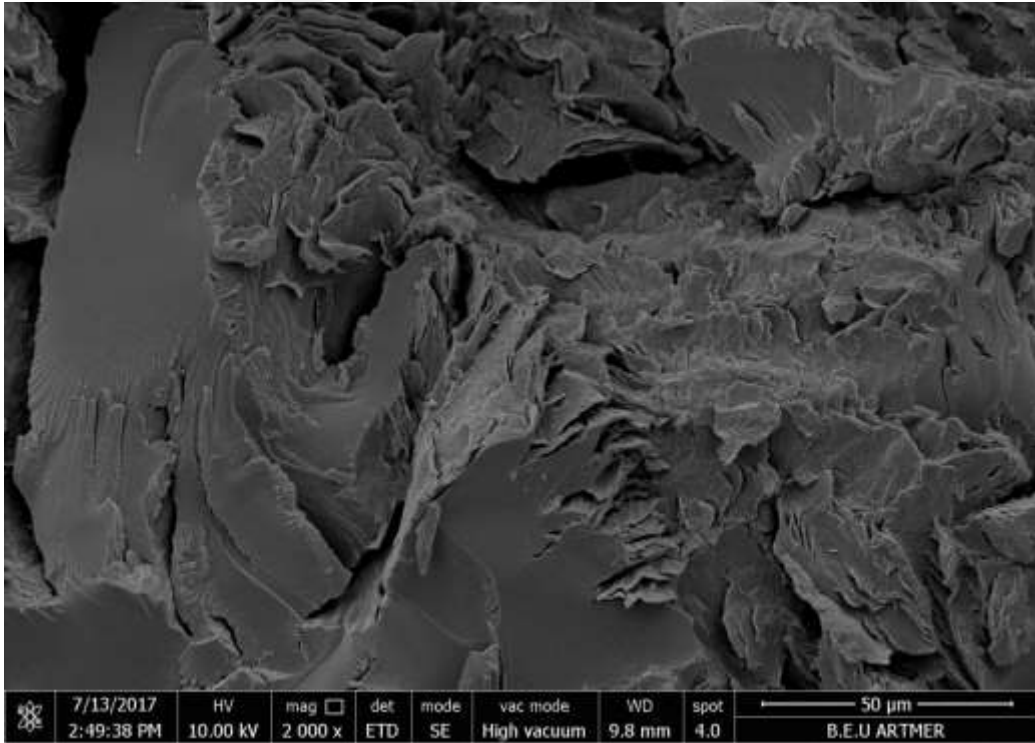
Şekil E.45 R-2-8000-0.6-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μm 1000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



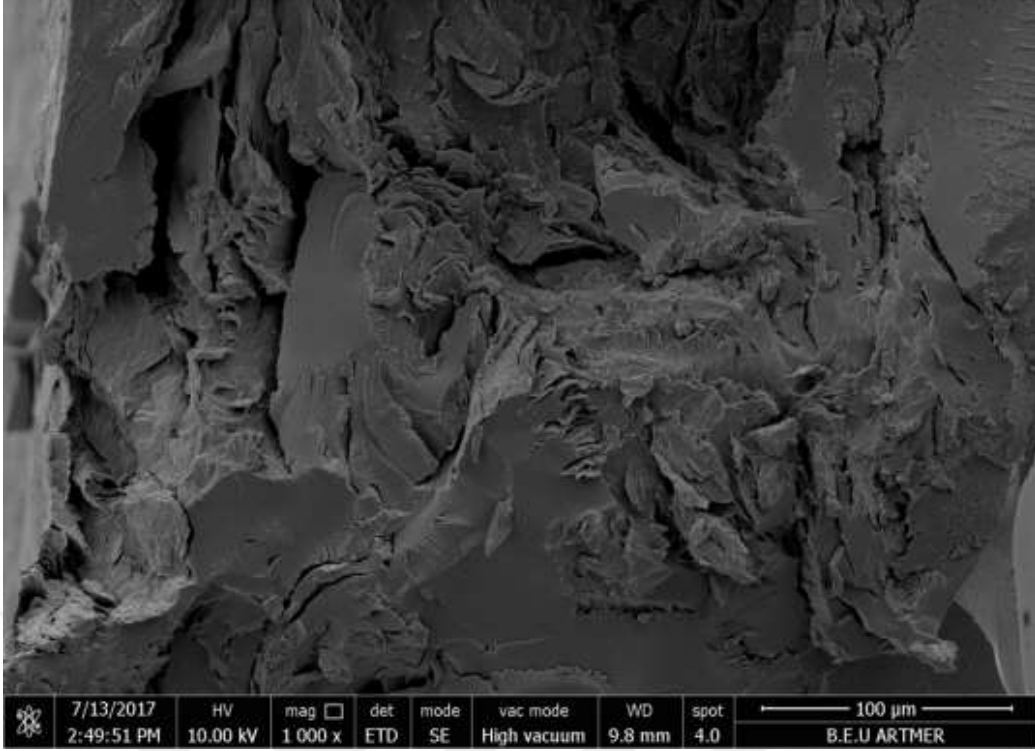
Şekil E.46 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μm 10 000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



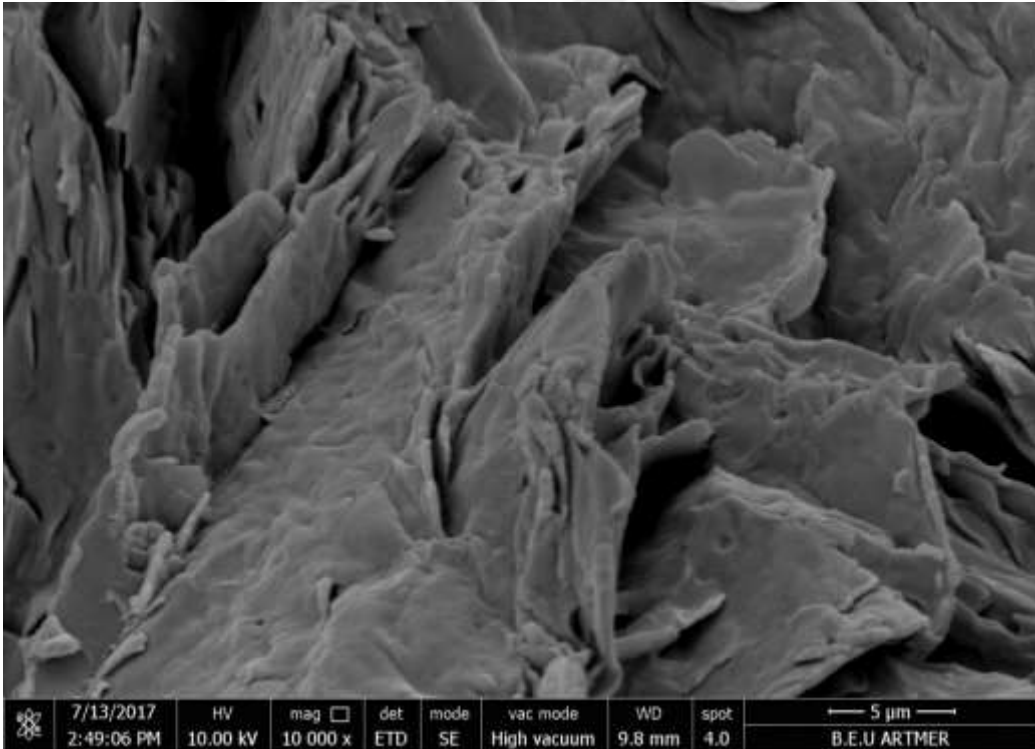
Şekil E.47 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



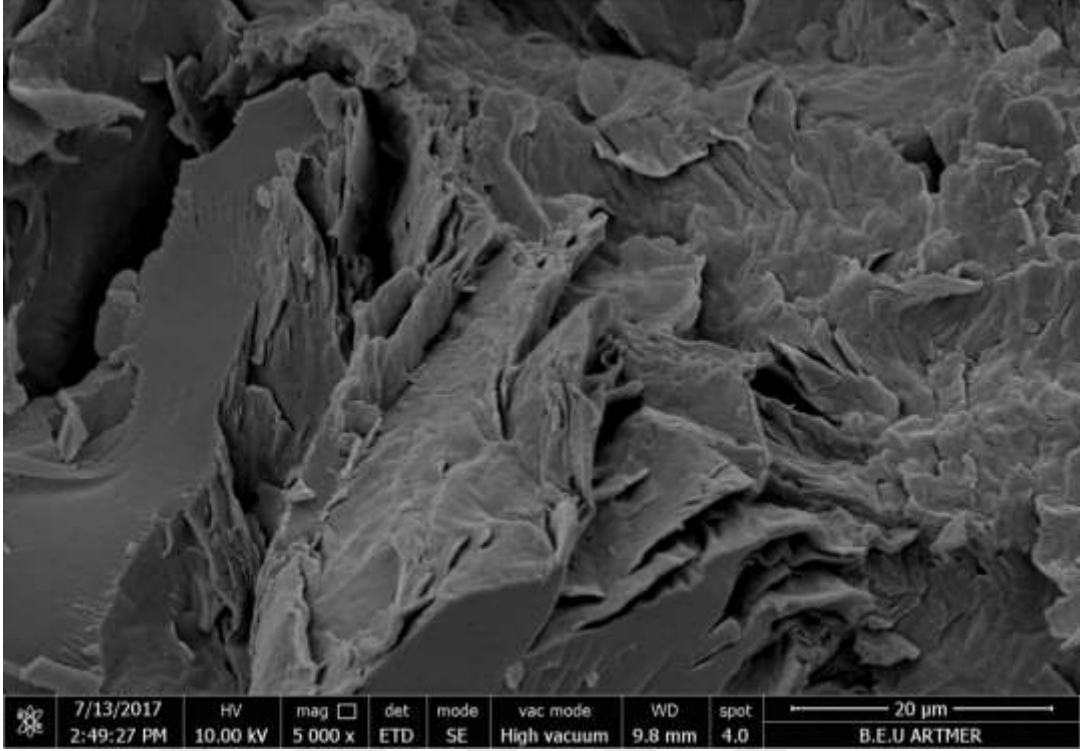
Şekil E.48 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



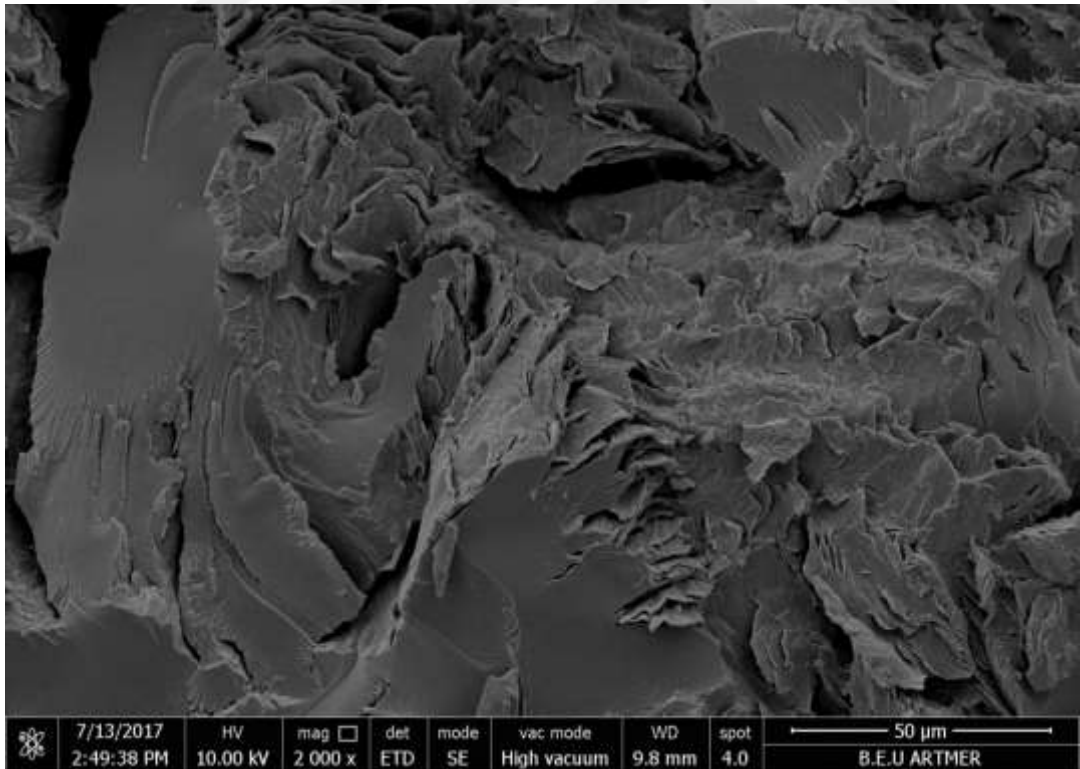
Şekil E.49 R-2-8000-0.9-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 µm 1000 büyütme mikroskobundaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



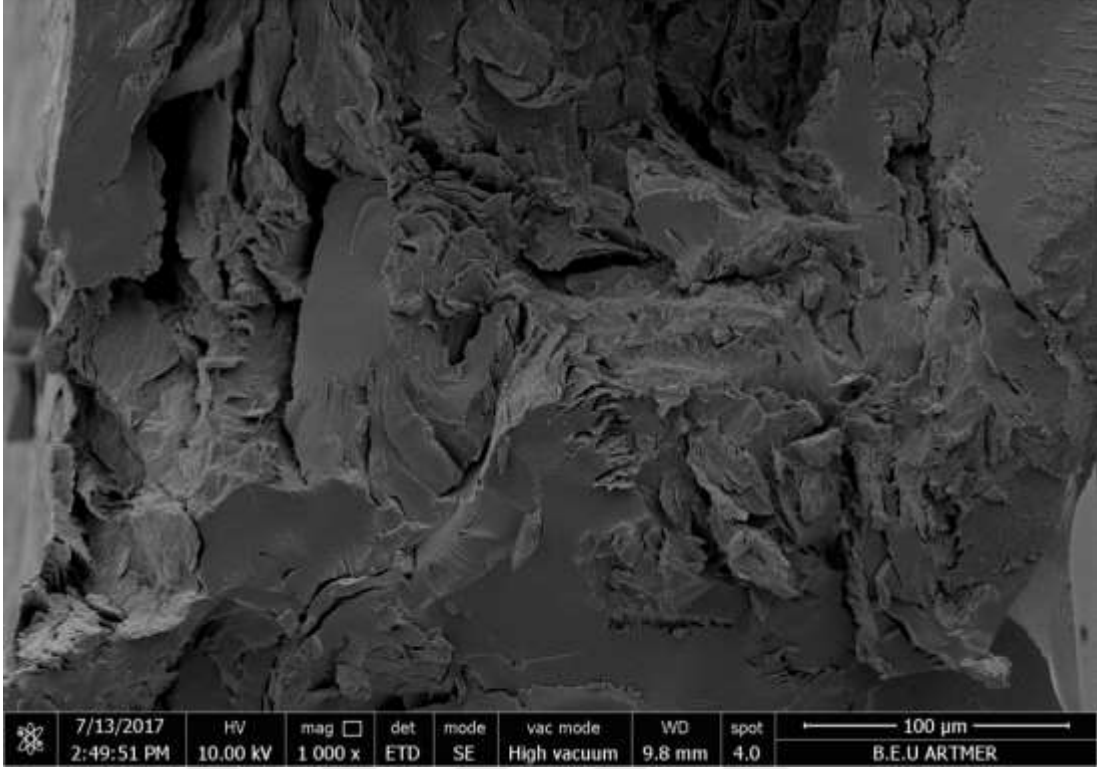
Şekil E.50 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 µm 10 000 büyütme mikroskobundaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



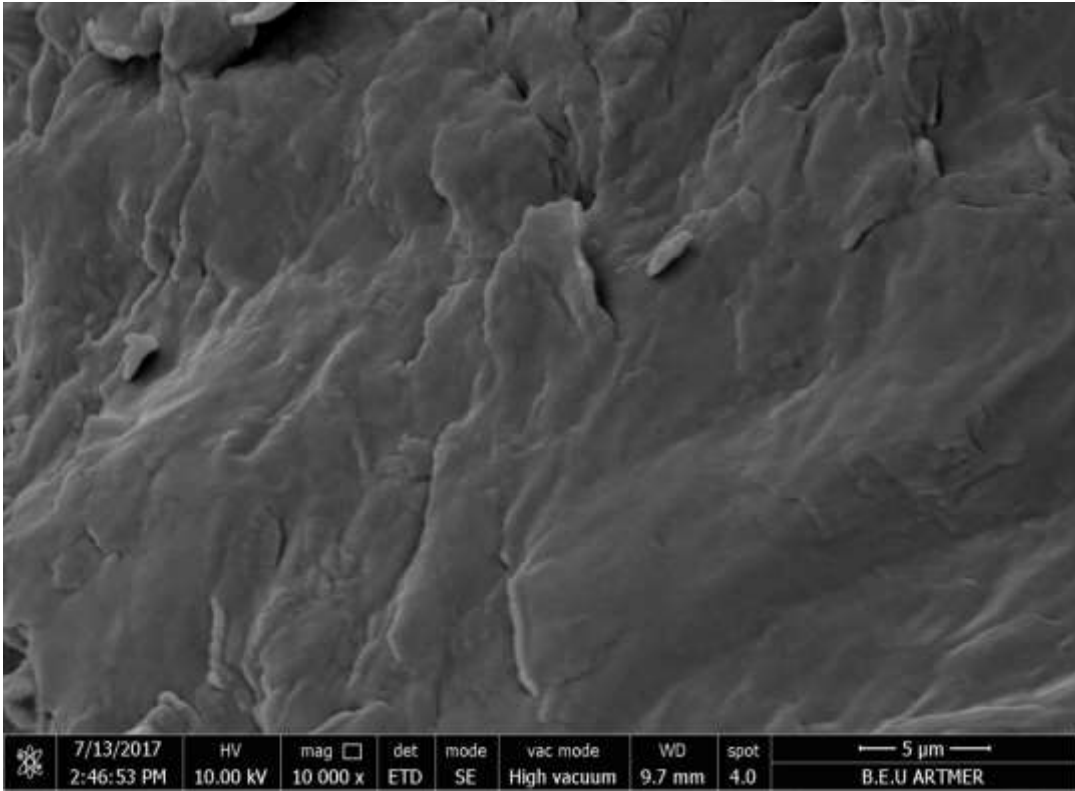
Şekil E.51 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



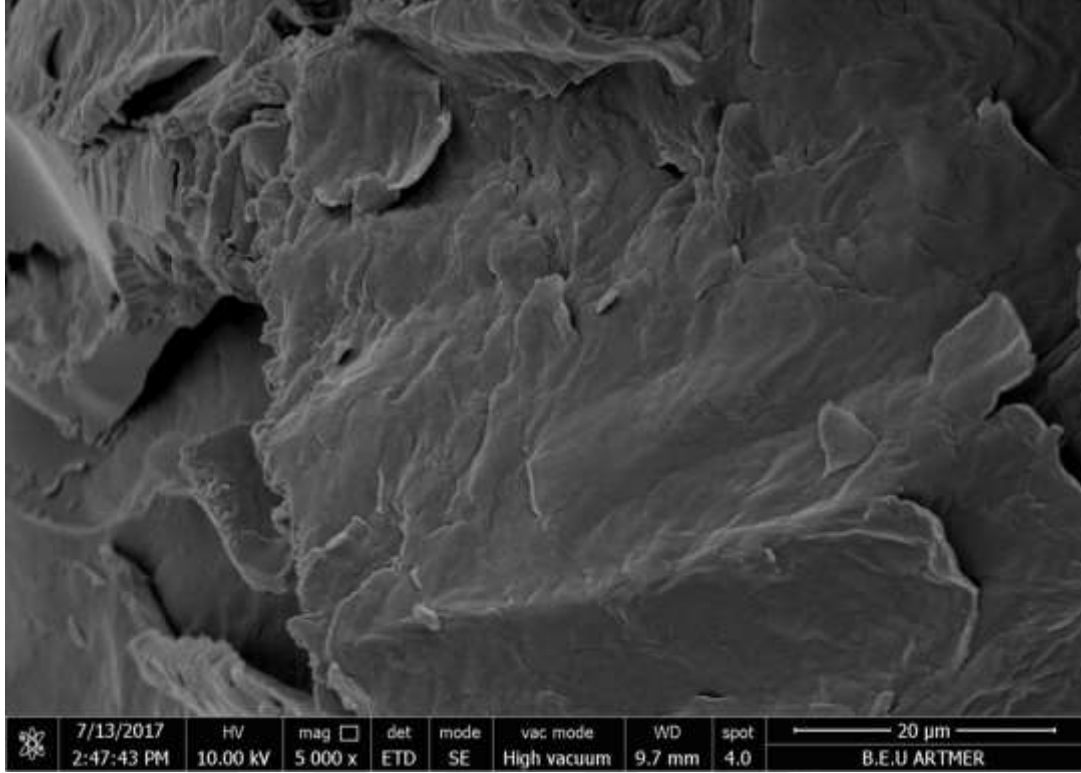
Şekil E.52 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



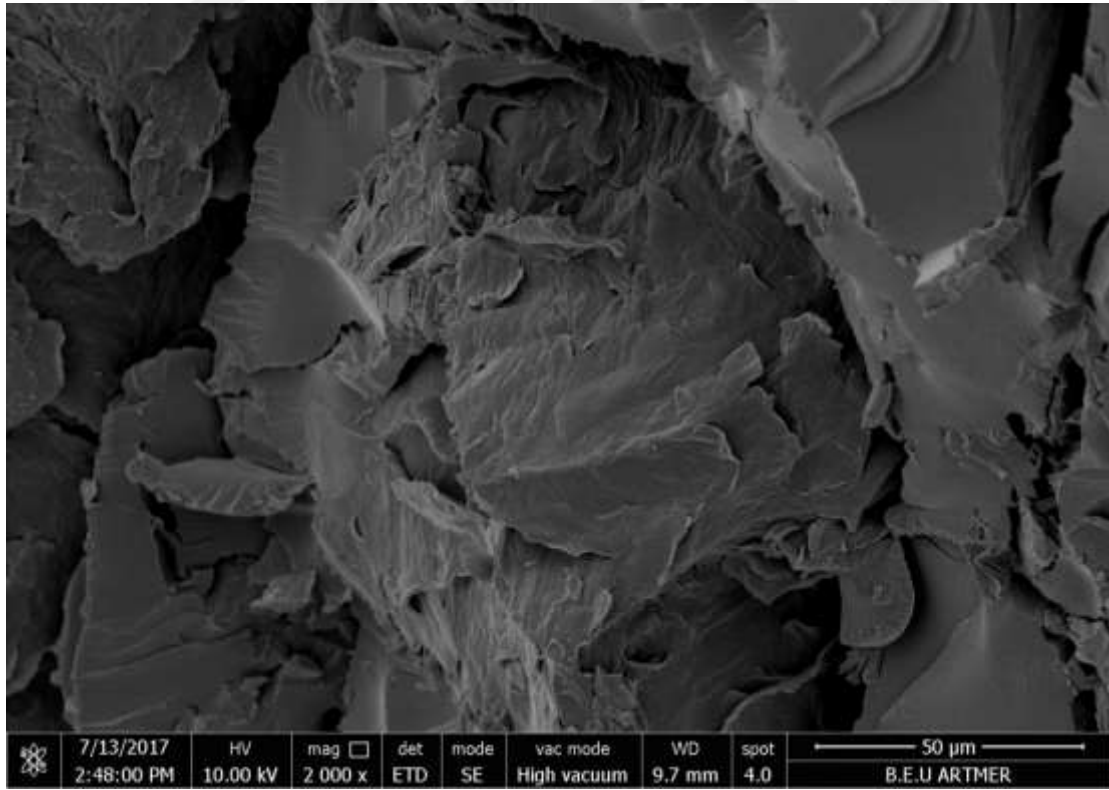
Şekil E.53 R-2-8000-1.2-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μm 1000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



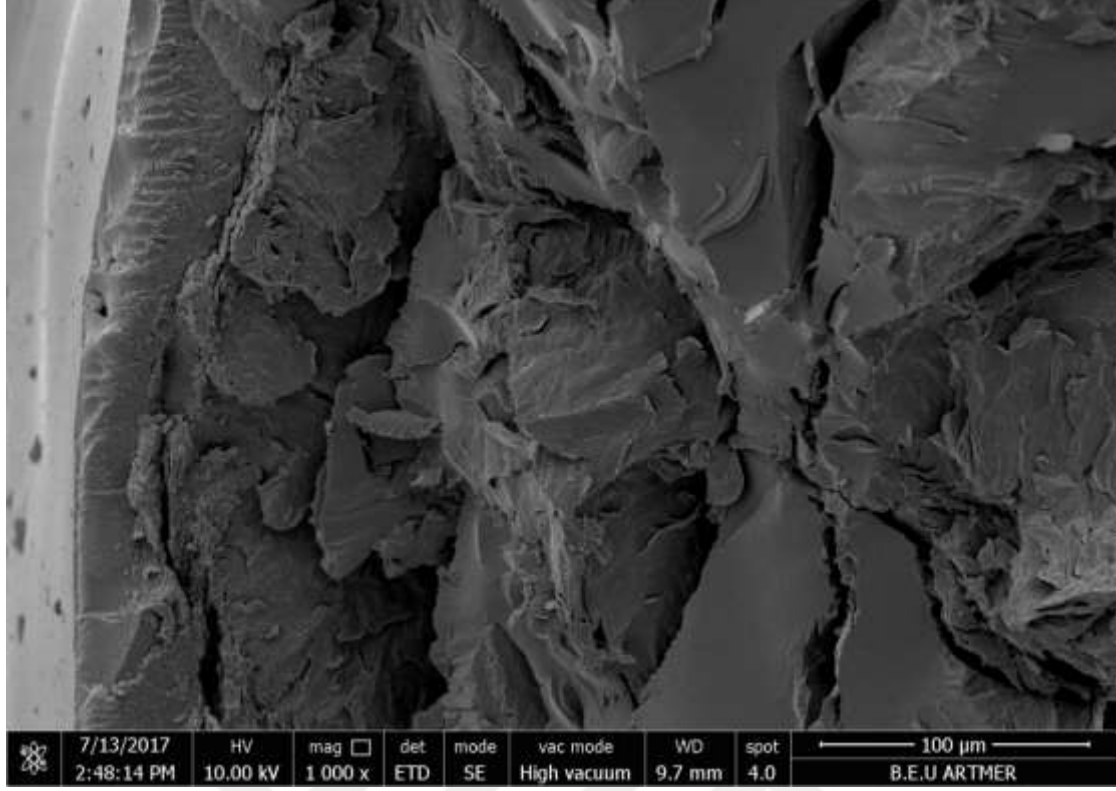
Şekil E.54 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 5 μm 10 000 büyütmeli mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



Şekil E.55 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 20 μm 5000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



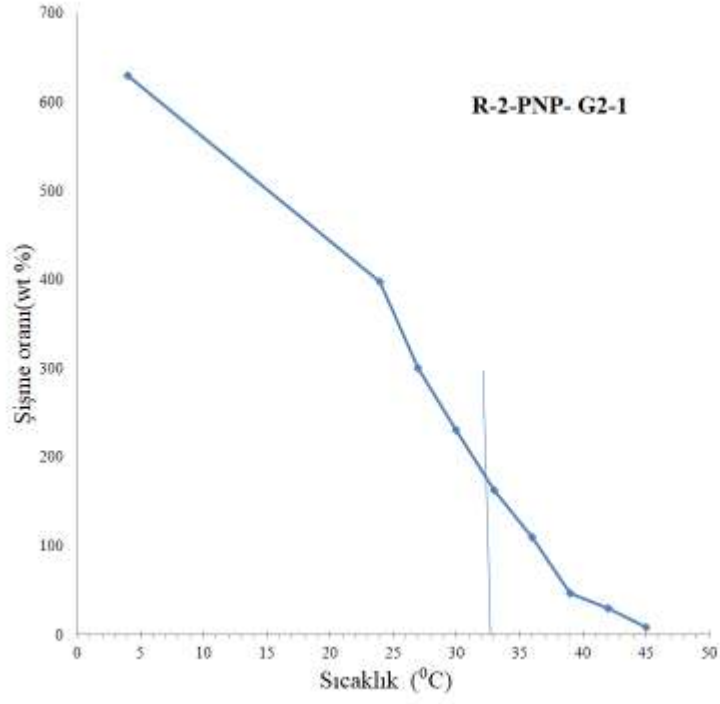
Şekil E.56 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 50 μm 2000 büyütme mikroskoftaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



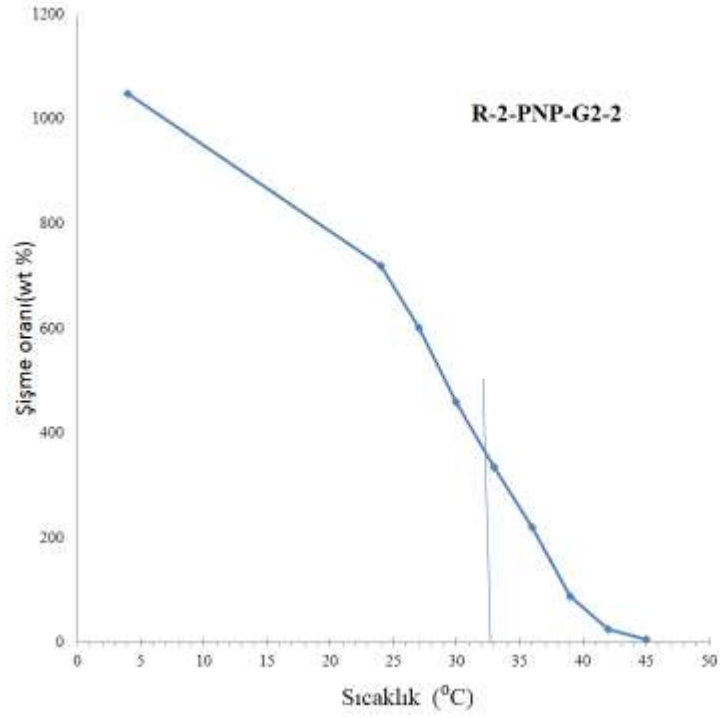
Şekil E.57 R-2-8000-1.5-MMA ait, amfifilik tarak tipi graft kopolimerinin 100 μm 1000 büyütme mikroskoptaki kırık yüzey SEM görüntüsü.



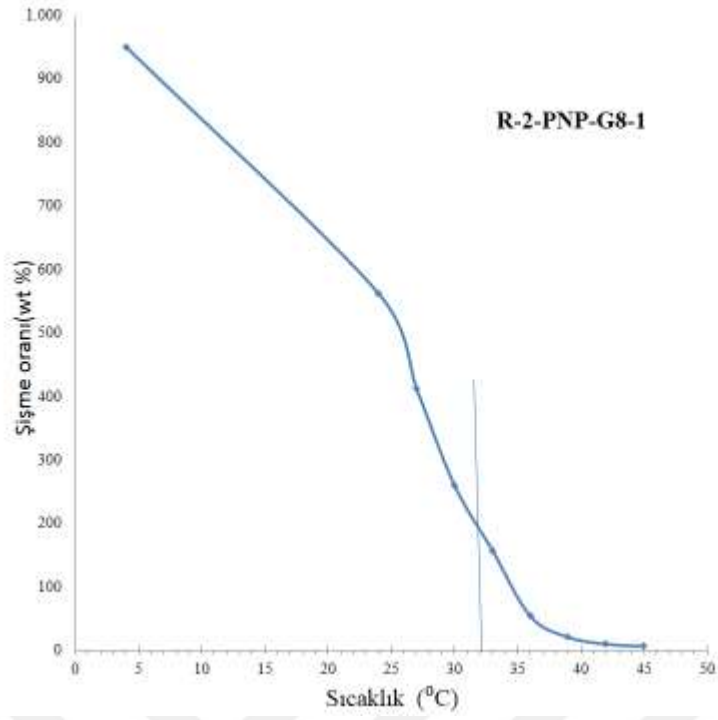
EK F: SALINIM GRAFİKLERİ



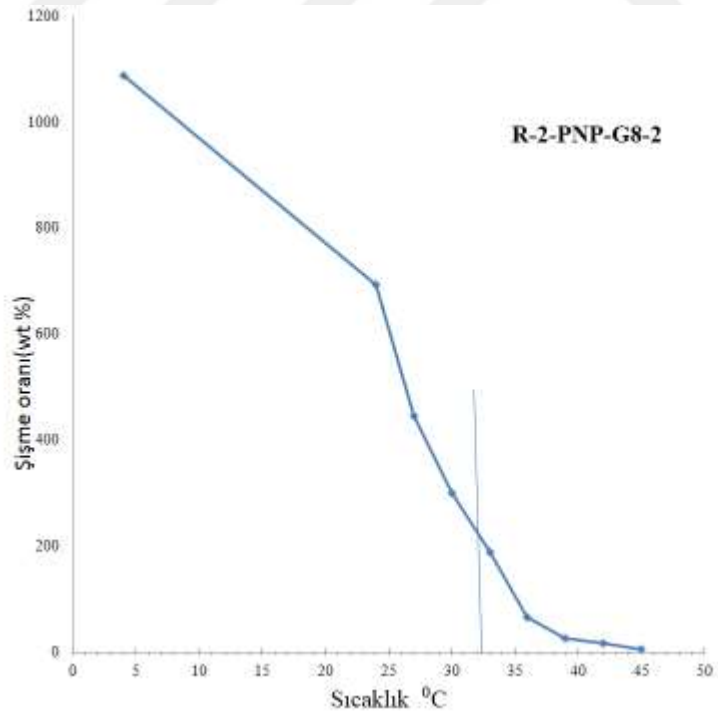
Şekil F.1 R-2-PNP-G2-1 ait su emicilik grafiği.



Şekil F.1 R-2-PNP-G2-2 ait su emicilik grafiği.



Şekil F.2 R-2-PNP-G8-1 ait su emicilik grafiği.



Şekil F.4 R-2- PNP-G8-2 ait su emicilik grafiği.



Şekil F.5 R-2-2000 ve R-2-8000 Makro RAFT Ajanlarına ait reaksiyon sistemi.



Şekil F.6 R-2 ve R-1 RAFT ajanlarının sentezine ait reaksiyon sistemi.



ÖZGEÇMİŞ

Yetkin SENEMOĞLU, Ardahan'ın Çıldır ilçesi Gölebakan Köyünde 1981 yılında rençber bir ailenin beşinci çocuğu olarak dünyaya geldi. İlkokulu doğduğu köyde, ortaokul ve liseyi Çıldır Lisesi'nde tamamladı. 2004 yılında Lisans eğitimi için Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Kimya Bölümünde başladı. 2009 yılında mezun oldu. 2011 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans programını tamamladı. Aynı üniversitede 2011 yılında doktora eğitimine başladı. 2010-2016 yılları arasında Bülent Ecevit Üniversitesi (BEÜ) Sağlık Kültür ve Spor Daire Başkanlığı' da ve Medeniyet Araştırmaları ve Değerler Eğitimi Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğünde Usta Öğretici olarak çalışmıştır. Öğrenimine aynı üniversitede Kimya Bölümünde Doktora öğrencisi olarak devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres: Fatih Mah. Şehit Muhammed Maden Sok. Birkent Sitesi A Blok No:2 Kat:6 D:19
67600 Kozlu/ZONGULDAK

Tel: (+90) 539 525 62 06

E-posta: yetkinsenemoglu@gmail.com