

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BAŞLATICI SİSTEMLERİ İLE ϵ -KAPROLAKTONUN HALKA AÇILMA
POLİMERİZASYONU (ROP) VE ATOM TRANSFER RADİKAL
POLİMERİZASYONU İLE METİL METAKRİLAT ESASLI YENİ
MAKROİNİMER, YENİ MAKROBAŞLATICI VE YENİ BİYOUYUMLU BLOK
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ali İmran NUHOĞLU

HAZİRAN 2015

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun / / gün ve sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan :

Üye :

Üye :

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Ana Bilim Dalı, Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tezimin danışmanlığını üstlenerek çalışmalarımın düzenli bir şekilde ilerlemesini sağlayan ve yapılan çalışmalarda benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yaralandığım, sevgili hocam Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım. Bilgi ve deneyimlerinden yararlanma imkânı bulduğum yaptığımız çalışmada maddi desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Olcay BEKİRCAN'a teşekkür ederim. GPC cihazını Teknogirişim-KOSGEB projesinden alımını sağlayan Sanayi ve Ticaret Bakanlığına teşekkürü ederim. NMR cihazı ile spektrumların alınmasını sağlayan Yusuf ÖZDEMİR'e, desteklerinden ötürü yüksek lisans öğrencisi Ertuğrul TÛTÛNCÛ ve doktora öğrencileri Arif MERMER'e ve Zeynep TÛZENLİ'ye teşekkür ederim. TGA termogramlarını alan Fizik Bölümü , Öğretim görevlisi Dr. Bakiye ÇAKIR ve SEM mikrogramlarını alan Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Öğretim Üyesi Yrd. Doç.Dr. Temel VAROL' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Grafiklerin çizilmesinde bana yardımcı olan Kimya Bölümü öğrencileriden Yasin MISIRLIOĞLU ve Mesut YILMAZ'a teşekkür ederim.

Tez süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli aileme en derin sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

Ali İmran NUHOĞLU
Trabzon, 2015

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘‘YENİ BAŞLATICI SİSTEMLERİYLE  -KAPROLAKTONUN HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU(ROP) VE ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE METİL METAKRİLAT ESASLI YENİ MAKROİNİMER, YENİ MAKROBAŞLATICI VE YENİ BİYOUYUMLU BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU’’ başlıklı bu çalışmayı baştan sonra kadar danışmanım Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 10/06/2015.

Ali İmran NUHOĞLU

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	X
SUMMARY	XI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	XI
TABLolar LİSTESİ	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerin Sınıflandırılması	2
1.2.1. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler	2
1.2.2. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler	3
1.2.3. Dallanma Tipine Göre Polimerler	5
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı Ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	6
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)	6
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)	7
1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, M_w/M_n).....	7
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	7
1.5. Polimerlerin Termal Davranışları.....	9
1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	10
1.7. Polimerizasyon Yöntemleri.....	11
1.7.1. Basamaklı Polimerizasyonu	12
1.7.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	12
1.7.2. Katılma Polimerizasyonu	13
1.7.2.1. İyonik Polimerizasyon.....	14
1.7.2.1.1. Katyonik Polimerizasyon	15
1.7.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon	16

1.7.2.2.	Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	17
1.7.3.	Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP).....	20
1.7.4.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	22
1.7.4.1.	ATRP’de Kullanılan Monomerler.....	25
1.7.4.2.	ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	25
1.7.4.3.	ATRP’de Kullanılan Katalizörler.....	26
1.7.4.4.	ATRP’de Kullanılan Ligandlar	27
1.7.4.5.	Cu/ PMDETA Kompleks Sistemi	29
1.7.4.6.	ATRP’de Çözücü Etkisi	29
1.7.4.7.	ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi Etkisi	30
1.7.4.8.	ATRP’de Halojen Değişimi	31
1.7.4.9.	ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	31
1.7.4.9.1.	Kolon Kromatografisi Yöntemi	31
1.7.4.9.2.	Çöktürme Yöntemi	32
1.7.5.	Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)	32
1.7.5.1.	Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu	34
1.7.5.1.1.	Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu.....	35
1.7.5.1.2.	Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu.....	36
1.7.5.1.3.	Koordinasyon-Araya Girme (Coordination–Insertion) Halka Açılma Polimerizasyonu	37
1.7.5.2.	Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcılar	37
1.7.5.2.1.	Kalay (II)-2-Etilhegzanoat	38
1.7.5.3.	Transesterleşme Reaksiyonları.....	40
1.7.5.4.	Halka Açılma Polimerizasyonunda Makromoleküler Mimari	41
1.7.5.4.1.	Homopolimerler	42
1.7.5.4.2.	Blok Kopolimerler.....	42
1.7.5.5.	Poli(ε-kaprolakton) ve Kopolimerleri	43
1.7.5.6.	PCL Uygulama Alanları.....	44
1.7.6.	Biyodegradasyon.....	44
1.7.7.	Biyobozunur Polimerler	45
1.7.7.1.	Doğal Biyobozunur Polimerler	46
1.7.7.2.	Doğal polipeptitler.....	46
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	47
2.1.	Kullanılan Maddeler.....	47
2.2.	Kullanılan Cihazlar	48

2.2.1.	Rotary Evaporatör	48
2.2.2.	Vakumlu Etüv	48
2.2.3.	Isıticılı Magnetik Karıştırıcı	48
2.2.4.	NMR Spektrometre	48
2.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	48
2.2.6.	Termal Gravimetrik Analiz	49
492.2.7.	FT-IR Spektrometre	49
2.2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)	49
2.3.	Deneylelerin Yapılışı	49
2.3.1.	4-(4-florofenil)-5-(4-metoksiyfenil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol Bileşğinin Sentezi	49
2.3.2.	{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol Bileşğinin Sentezi.....	50
2.3.3	2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}-etil 2-bromo-2-metilpropanoat(aBr) Sentezi	50
2.3.4.	Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi	52
2.3.4.1.	Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni aPCLOH Makromonomer Sentezi	52
2.3.4.2.	Yeni Makrobaşlatıcı (aPCLBr) Sentezi	53
2.4.	2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat (a) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile Brom Uç Gruplu 2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat-polimetil metakrilat (aPMMABr)Makrobaşlatıcı Sentezi.....	54
2.5.	aPCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu..	55
3.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	57
3.1.	Başlatıcıların Sentezi.....	57
3.1.1	2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol bileşğinin sentezi	57
3.1.2.	2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}-etil 2-bromo-2-metilpropanoat(aBr) Başlatıcı Sentezi	57
3.2.	Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi	58
3.2.1.	Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomer Sentezi.....	58
3.2.2.	Yeni Makrobaşlatıcı (aPCLBr) Sentezi.....	60
3.3.	2-{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat(aBr) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile aPMMMA Makrobaşlatıcı Sentezi.....	61

3.4.	<i>a</i> PCLBr Makrobaşlatıcılar Kullanılarak MMA' ın ATRP ile Biyo Uyumlu Blok Kopolimerlerinin Sentezi.....	62
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
5.	KAYNAKLAR.....	66
ÖZGEÇMİŞ		

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

YENİ BAŞLATICI SİSTEMLERİ İLE ϵ -KAPROLAKTONUN HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU (ROP) VE ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE METİL METAKRİLAT ESASLI YENİ MAKROİNİMER, YENİ MAKROBAŞLATICI VE YENİ BİYOUYUMLU BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali İmran NUHOĞLU

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ

2015, 74 Sayfa, 26 Sayfa Ek

Bu tez çalışmasında yeni 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-}il]tio\}$ etan(a)-Poli(ϵ -CL) makromonomeri, a PCLOH, yeni bir $a/Sn(Oct)_2$ başlatıcı sistemi kullanılarak ϵ -CL monomerinin ROP aracılığıyla gerçekleştirildi. Yeni a PCLBr makro başlatıcı, a PCLOH makromonomerinin, 2-bromoizobutiril bromür ile esterleşme reaksiyonundan elde edildi. Yeni ATRP başlatıcısı, a Br, 2-bromoizobutiril bromür ile a bileşiğinin esterleşme reaksiyonuyla sentezlendi. a Br başlatıcısı, CuBr/PMDETA katalizör sistemi ile birlikte, ATRP aracılığıyla MMA monomerinden, yeni a PMMABr makrobaşlatıcısının sentezinde kullanıldı. Biyobozunur a PCL-b-PMMA blok kopolimerleri, CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP yöntemiyle elde edildi. Yeni a PCLOH makromonomer-lerinin, yeni a PCLBr makrobaşlatıcılarının ve yeni a PCL-b-PMMA blok kopolimerlerinin karakterizasyonu 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, GPC, TGA ve SEM teknikleri kullanılarak yapıldı.

Anahtar Kelimeler : ROP, ATRP, Blok Kopolimer, Makroinimer, Makrobaşlatıcı.

Master Thesis

SUMMARY

RING OPENING POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE WITH NEW STARTING SYSTEMS AND SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW MACROINITIATOR, NEW MACROINIMER AND NEW BIOCOMPATIBLE BLOCK COPOLYMERS BASED METHYL METHACRYLATE WITH ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION

Ali İmran NUHOĞLU

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemistry Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ

2015,74 Pages, 26 Pages Appendix

The novel 2-(4-(4-fluorophenyl)-5-(4-methoxyphenyl)-4H-1,2,4-triazol-3-ylthio)ethano(*a*)- Poly(ϵ -CL), *a*PCLOH was performed by using a new *a*/ (Sn(Oct)₂) initiator system via ROP of ϵ -CL monomer in this thesis study. The novel *a*PCLBr macroinitiator was obtained by esterification reaction with 2-bromo-isobutryl bromide of *a*PCLOH macromonomer. The novel ATRP initiator, *a*Br, were synthesized by esterification of *a* compound with 2-bromoisobutryl bromide. The novel *a*Br initiator was used together with CuBr/PMDETA catalytic system via ATRP from MMA monomer in the synthesis of *a*PMMABr macroinitiator. The biodegradable *a*PCL-b-PMMA block copolymers were obtained with *a*PCLBr macroinitiators and MMA monomers by using CuBr/PMDETA catalytic system via ATRP method. The characterization of the new PCLOH macromonomers, the new *a*PCLBr macroinitiators and the new *a*PCL-b-PMMA block copolymers was achieved by using ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, GPC, TGA and SEM technics.

Key Words : ROP, ATRP, Block Copolymer, Macromonomer, Macroinitiator.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.	Dallanmış Bir Polimerin Yapısı	2
Şekil 2.	Çapraz Bağlı Bir Polimer Yapısı	3
Şekil 3.	Monomer Bileşimine Göre Polimerler	3
Şekil 4.	(a) Gelişigüzel, (b) Ardarda ve (c) Graft kopolimerlerin	4
Şekil 5.	Bir GPC Kromatogram Örneği.....	8
Şekil 6.	GPC Cihazının Şematik Gösterimi.....	9
Şekil 7.	DSC İle Gözlenebilecek Üç Olaya Ait Eğriler	10
Şekil 8.	Polimerik Maddeler İçin Karşılaşılan Diferansiyel Termogram	11
Şekil 9.	Etilen Glikol İle Teraftalik Asidin Polikondensasyon Reaksiyonu.....	13
Şekil 10.	Hekzametilen Amin İle Adipik Asidin Polikondensasyon Tepkimesi.....	13
Şekil 11.	Akrilonitrilin Polimerizasyonu Örnek Alınarak Radikalik Katılma Polimerizasyonunun İlerleyişi.....	14
Şekil 12.	Kuvvetli Asit ve Lewis Asitlerinin İyonlarına Ayrışma Tepkimesi.....	16
Şekil 13.	Katyonik Polimerizasyon Adımları	16
Şekil 14.	Bazı Serbest Radikalik Polimerizasyon Başlatıcıları	18
Şekil 15.	ATRP Genel Reaksiyon Mekanizması	23
Şekil 16.	ATRP'deki Redoks Reaksiyonu, Alkil Halojenürün Homolitik Ayrışması... 24	
Şekil 17.	ATRP'de Kullanılan Bazı Monomerler.....	25
Şekil 18.	ATRP İçin Kullanılan Bazı Başlatıcılar	26
Şekil 19.	ATRP'de Bakır Merkezle Kullanılan Bazı Önemli Azot Esaslı Ligandlar....	28
Şekil 20.	(a) $[Cu^I(Me_6TREN)]^+$ katyonu, (b) $[Cu^{II}(HMTETA)Br]^+[Br]^-$ Kompleksi....	28
Şekil 21.	Cu/PMDETA Sistemi İçin ATRP Genel Mekanizması	29
Şekil 22.	ATRP'de Halojen Değişimi	31
Şekil 23.	Halka-Açılma Polimerizasyonunun Genel Gösterimi	32
Şekil 24.	Halka-Açılma Polimerizasyonu İle Polimerleşen En Önemli Monomer	33
Şekil 25.	Bir Siklik Esterin Halka Açılma Polimerizasyonu	35
Şekil 26.	Katyonik Başlama Adımıyla Bir Halkalı Esterin Halka-Açılma Polimerizasyon Mekanizması.....	35
Şekil 27.	Anyonik Başlama Adımıyla Bir Halkalı Esterin Halka Açılma Polimerizasyon Yolları (1) Açıl-Oksijen Bağ Kırılması (2) Alkil-Oksijen Bağ Kırılması.....	36
Şekil 28.	Koordinasyon-Araya Girme Mekanizmasını Şematik Gösterimi	37

Şekil 29.	Halka-Açılma Polimerizasyonunda En Çok Kullanılan İki Ayrı Katalizör ...	38
Şekil 30.	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ İle Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması İçin İzlenen İki Farklı Yol.....	39
Şekil 31.	Halka Açılma Polimerizasyonunda Moleküllerarası Karşılıklı Esterleşme Reaksiyonu	40
Şekil 32.	Halka Açılma Polimerizasyonunda Moleküli Karşılıklı Esterleşme Reaksiyonu	41
Şekil 33.	Blok Kopolimer Zinciri	42
Şekil 34.	2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol	50
Şekil 35.	2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} -etil 2-bromo -2- metilpropanoat (<i>a</i> Br) Sentezi	51
Şekil 36.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin Sentez Reaksiyonu	52
Şekil 37.	<i>a</i> PCLOH makroinimerinden <i>a</i> PCLBr makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu	53
Şekil 38 .	ATRP İle <i>a</i> Br/CuBr/ PMDETA Başlatıcı Sistemi Kullanılarak <i>a</i> PMMABr Makrobaşlatıcı Sentez Reaksiyonu	55
Şekil 38.	ATRP ile <i>a</i> PCLBr/CuBr/ PMDETA Başlatıcı Sistemi Kullanılarak Biyo Uyumlu <i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimer Sentez Reaksiyonu	56
Ek Şekil 1.	A Bileşiğinin FT – IR Spektrumu	77
Ek Şekil 2.	A Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).....	78
Ek Şekil 3.	A Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).....	78
Ek Şekil 4.	<i>a</i> Br Başlatıcısının FT-IR Spektrumu (CDCl_3)	79
Ek Şekil 5.	<i>a</i> Br Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)	80
Ek Şekil 6.	<i>a</i> Br Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3)	80
Ek Şekil 7.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin FT-IR Spektrumu	81
Ek Şekil 8.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin ^1H NMR Spektrumu (CDCl_3).....	82
Ek Şekil 9.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin ^{13}C NMR Spektrumu (CDCl_3).....	82
Ek Şekil 10.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin TGA Eğrisi	83
Ek Şekil 11.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin M_n ve Heterojenlik İndisi Değerlerinin Polimerizasyon Süresi İle Değişim Grafiği	83
Ek Şekil 12.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin %Dönüşüm ve M_n Değerlerinin Polimerizasyon Süresi İle Değişim Grafiği	84
Ek Şekil 13.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin %Dönüşüm ve M_n Değerlerinin Sıcaklık İle Değişim Grafiği	84
Ek Şekil 14.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin M_n ve H.I Değerlerinin Sıcaklık İle Değişim Grafiği.....	85
Ek Şekil 15	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin M_n ve H.I Değerlerinin %Dönüşüm İle Değişim Grafiği	85

Ek Şekil 16.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin ATRP Kinetik Grafiği	86
Ek Şekil 17.	<i>a</i> PCLBr Makrobaşlatıcı FT-IR Spektrumu	87
Ek Şekil 18.	<i>a</i> PCLBr Makrobaşlatıcı ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	88
Ek Şekil 19.	<i>a</i> PCLBr Makrobaşlatıcı ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	88
Ek Şekil 20.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcı FT-IR Spektrumu	89
Ek Şekil 21.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcı ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	90
Ek Şekil 22.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcı ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).....	90
Ek Şekil 23.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcısının TGA Eğrisi	91
Ek Şekil 24.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcı İçin Mn ve Heterojenlik İndisi Değerlerinin Polimerizasyon Süresi İle Değişim Grafiği.....	92
Ek Şekil 25.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerin FT-IR Spektrumu	93
Ek Şekil 26.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerin ¹ H NMR Spektrumu (CDCl ₃).	94
Ek Şekil 27.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerin ¹³ C NMR Spektrumu (CDCl ₃).	94
Ek Şekil 28.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerin TGA Eğrisi.....	95
Ek Şekil 29.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerinin M _n ve H.I Değerlerinin %Dönüşüm İle Değişim Grafiği.....	95
Ek Şekil 30.	A Bileşiğinin SEM Görüntüleri	96
Ek Şekil 31.	<i>a</i> Br Bileşiğinin SEM Görüntüleri.....	97
Ek Şekil 32.	<i>a</i> PCLOH Makromonomerinin SEM Görüntüleri.....	98
Ek Şekil 33.	<i>a</i> PMMA Makrobaşlatıcısının SEM Görüntüleri	99
Ek Şekil 34.	<i>a</i> PCL-b-PMMA Blok Kopolimerinin SEM Görüntüleri.....	100

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

- Ek Tablo 1. ROP ile 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol(*a*) /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen *a*PCLOH makromo-nomerinin farklı polimerizasyon süreleri ve şartlarındaki sonuçları 75
- Ek Tablo 2. ROP ile 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}- etanol(*a*) /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen *a*PCLOH makro- monomerinin farklı sıcaklıklardaki polimerizasyon şartları ve sonuçları 75
- Ek Tablo 3. ROP ile *a*PCLOH makromonomerini elde etmek için 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol(*a*) Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak farklı miktarlardaki ε-Kaprolakton monomerinin reaksiyon şartları ve sonuçları 75
- Ek Tablo 4. 90° C’ de, 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}- etil 2-bromo- 2 metilpropanoat(*a*Br)/ CuBr/ PMDETA başlatıcı sistem kullanılarak ATRP ile *a*PMMABr makrobaşlatıcısını elde edilmesi için reaksiyon şartları ve sonuçları [M]₀: [CuBr]₀: [PMDETA]₀: [I]₀ = 50:1:1:0,5 ... 76
- Ek Tablo 5. 90 °C ‘de *a*PCLBr makrobaşlatıcısı kullanılarak MMA monomerlerinin ATRP ile blok kopolimerizasyonu. [M]₀: [CuBr]₀: [PMDETA]₀: [I]₀ = [50]: [0,1]: [0,1]: [0,05] 76

SEMBOLLER DİZİNİ

H NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
b	: Blok
ϵ -CL	: ϵ -Kapolakton
<i>a</i>	: 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} etanol
<i>a</i> PCLBr	: <i>a</i> bileşiği ve 2-bromoizobutiril bromür ile sentezlenen PCL makrobaşılatıcı
<i>a</i> PCLOH	: <i>a</i> bileşiği ve ϵ -CL ile sentezlenen PCL makromonomer
<i>a</i> PCL-b-PMMA	: <i>a</i> PCLBr makrobaşılatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b-PMMA blok kopolimeri
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
H.I	: Heterojenlik indisi
I	: Başlatıcı
<i>a</i> Br	: 2- {[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}- etil 2-bromo-2-metilpropanoat
M	: Monomer
MMA	: Metil metakrilat
mL	: Mililitre
<i>a</i> PMMA	: <i>a</i> Bileşiği kullanılarak elde edilen PMMA makrobaşılatıcı
PCL	: Poli(ϵ -kapolakton)
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriamin
PMMA	: Polimetil metakrilat
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılma Polimerizasyonu)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
T_d	: Bozunma sıcaklığı
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
T_k	: Kristallenme sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı

1.GENEL BİLGİLER

1.1.Giriş

Polimerler, monomer adı verilen küçük molekül ağırlığına sahip çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları büyük molekül ağırlıklı moleküllerdir [1].

Monomerlerin kimyasal olarak bağlanarak polimer moleküllerini oluşturdukları reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları adı verilir. Polimer içindeki tekrarlayan birim sayısına da polimerizasyon derecesi (P_n) denir ve tekrarlayan her birim polimeri oluşturan monomere eşit ya da yaklaşık olarak eşittir. Polimerler bir tek cins ya da birden fazla çeşit monomerlerden meydana gelebilir. Bir tek cins monomerden oluşan polimerlere homopolimer, birden fazla çeşit monomerden meydana gelen polimerlere ise kopolimer adı verilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları monomerin molekül ağırlığının tekrarlayan birim sayısı ile çarpılmasıyla bulunur. Fakat polimerler çok uzun ve farklı molekül ağırlığındaki zincirlerden oluştuğu için kesin molekül ağırlıklarından söz edilemez. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken ortalama molekül ağırlığı terimi kullanılır.

Polimerlerin en önemli özelliği camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dir. Polimerlerin molekül ağırlığı büyük olduğundan ve farklı molekül ağırlıklarına sahip zincirlerden oluştuğundan kesin bir erime noktasından bahsedilemez. Polimerlerin kullanım özellikleri ve alanları, camsı geçiş sıcaklığından faydalanılarak belirlenebilirler. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimerler sert ve kırılğan, üstünde ise kauçuk ve yumuşak haldedirler.

Laboratuvar koşullarında elde edilen sentetik polimerler dışında doğada doğal polimerler bulunmaktadır. Ağaç, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi doğada bulunan sıklıkla bulunan maddelerin yapı taşları selüloz, lignin, reçine, nişasta ve protein gibi polimerik maddelerdir. Bu maddeler oldukça büyük molekül ağırlıklarına sahip oldukları için değişik ve üstün özellikler göstermektedirler. Hızla gelişen teknoloji ve artan rekabet daha üstün özelliklere sahip sentetik polimerlerin üretiminin hızla gelişmesine neden olmuştur. Polimerlerin yüksek viskozite, elastiklik, ısıya ve korozyona dayanıklılık ve kolaylıkla şekil verilebilme gibi özellikleri vardır [2].

Polimerlerin özellikleri, polimerlerin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir. Bu değişim genellikle fonksiyonel grubun diğer polimerizasyonun başlatılmasında kullanımıyla ya da başka uyumlu bir fonksiyona sahip polimerlerle reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenlerle son yıllarda polimerlerin kontrollü bir polimerizasyon sonucu iyi tanımlanmış, homojenlik indeksi 1'e yakın ve istenen fonksiyonel grupların yapıya ilave edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon yöntemleri üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir[3].

1.2.Polimerin Sınıflandırılması

Polimerler kısaca, polimer zincirinin yapısına göre, monomerlerin sıralanmasına göre ve dallanma çeşidine göre sınıflandırılabilirler.

1.2.1.Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar.Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirler içeren polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Doğrusal polimerler genelde belirli çözücülerde çözünürler. Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnektir.

Dallanmış polimerlerde uzun ana polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapılar sahip dallanmalar bulunmaktadır. Dallanmış polimerler, genelde doğrusal polimerlerle benzerlikler gösterirler. Kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı lineer polimerlerden ayrılırlar. Dallanma oranı fazla ise polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler. Dallanmış bir polimerin yapısı Şekil 1'te verilmektedir.



Şekil 1. Dallanmış bir polimerin yapısı

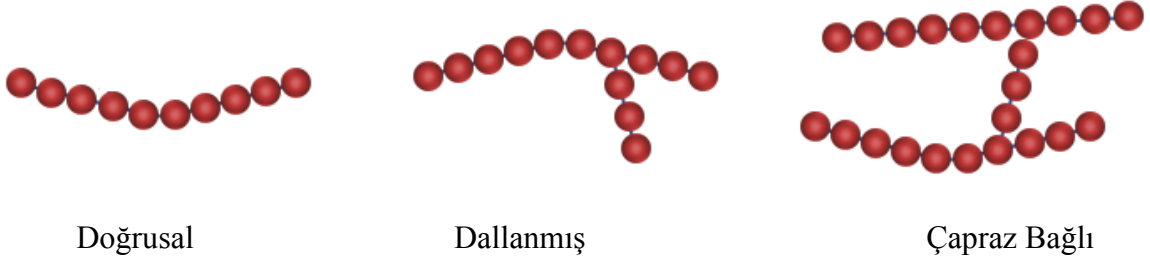
Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimer üzerinde dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağlama oranlarının farklı olması şişme oranlarını etkiler. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Çapraz bağlanma oranı çok yüksek ise polimer şişmeyen bir katı halini alır [4].



Şekil 2. Çapraz bağlı bir polimer yapısı

1.2.2.Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler

Polimerlerin yapısı, monomer biriminin çeşitliliğine göre de farklılık gösterir. En basit polimer türü, aynı monomerdan oluşan “homopolimer”lerdir. Homopolimer doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı üç boyutlu yapıda olabilirler (Şekil 3.) [5].



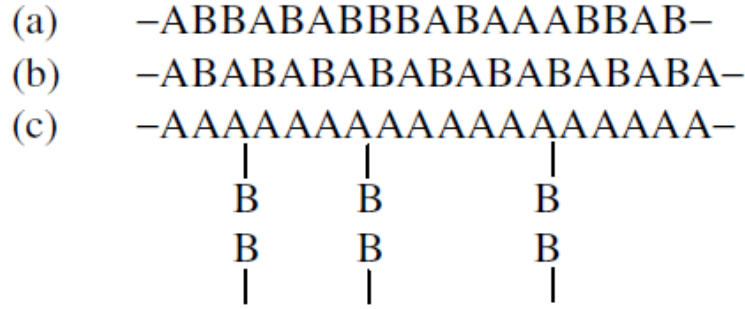
Şekil 3. Monomer bileşimine göre polimerler

Doğrusal polimerler monomer birimlerinin birbirine doğrudan bağlanması sonucu oluşan düz zincir gösterirler. Dallanmış polimerlerde, ana zincir üzerinde gruplar dallanmış halde bulunur ve dallanma ağaç dalı şeklinde tarif edilebilir. Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimer zincirleri arasında yer yer bağlanmalar olup merdiven gibi bir yapı oluşur.

Kopolimer ifadesi ise bazen bipolimer ifadesiyle eş şekilde kullanılmaktadır. Bipolimer iki çeşit monomerdan oluşmuş olan polimer çeşididir. Üç ve dört çeşit monomerdan oluşan polimerler ise sırasıyla terpolimer ve kuaterpolimer olarak adlandırılabilir ama genel olarak birden fazla çeşit monomer içeren polimerlere kopolimer

denilmektedir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre sınıflandırılabilirler (Şekil 4).

Gelişigüzel kopolimerlerde monomerler polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir. Ardarda (alternatif) kopolimerlerde monomerler birbiri ardına eşit oranda başlanmışlardır. Graft (aşı) kopolimerlerde ise, bir polimer zincirine birkaç yerinden dallanma yapacak şekilde farklı cins monomerlerden oluşmuş olan polimer zincirleri takılır [1].



Şekil 4. (a) Gelişigüzel, (b) ardarda ve (c) graft kopolimerlerin şematik gösterimi

Blok kopolimerler, farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesiyle oluşurlar. Monomer bloklarının çeşitliliğine göre blok kopolimerler üç ana grupta incelenebilirler [6].

a. Diblok kopolimerler: İki çeşit monomerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir. A ve B monomerler ise,



b. Triblok kopolimerler: Üç monomer bloğundan oluşan blok kopolimerlerdir. Triblok kopolimerler de monomerlerinin diziliş sırasına göre;

ABA tipi blok kopolimerler,



veya ABC tipi blok kopolimerler,



olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler [7].

c. Multiblok kopolimerler: Çok sayıda bloklardan oluşan kopolimerlerdir. Örneğin;



veya



şeklinde gösterilebilirler [8].

1.2.3.Dallanma Tipine Göre Polimerler

Dallanmış polimerler, üç ya da dört yan zincirin birbirine bağlandığı dallanma noktalarını içeren polimerlerdir. Farklı uzunluktaki yan dallar ana zincir ve yan zincirler boyunca düzensiz olarak dağılmışsa, böyle polimerler dallanmış polimerlerdir. Bu tür polimerler ağaç şeklindeki görünümünden dolayı ağaç polimerler olarak adlandırılır. Ana zincir üzerindeki oligomerik yan dallar kısa zincirli dallar olarak, polimerik yan dallar ise uzun-zincirli dallar olarak bilinir. Bu tip dallar yan reaksiyonların bir sonucudur. Zincir benzeri yan gruplara sahip olan monomerlerin polimerleri ise makromolekül kimyasında dallanmış polimer olarak olarak adlandırılmazlar.

Yıldız polimerler, bir merkezden dışarı doğru yayılan üç ya da daha fazla dalların oluşturduğu polimerlerdir. Eğer bütün kollar eşit uzunluğa sahiplerse düzenli yıldız polimerler olarak adlandırılırlar.

Dalları üzerinde çok fonksiyonlu uç gruplar bulunduran yıldız polimerlere değişik monomerler ilave edilebilir. Sonuçta elde edilen polimerler ya ardışık düzenli dallara sahip ağaç polimerler ya da ikincil ardışık yan dallara sahip yıldız polimerler olarak düşünülebilir. Bütün dallanma noktaları aynı derecede reaktifse ve dallanma noktaları arasında tüm kısımlar aynı uzunluğa sahipse, bu tip polimerler dendrimer olarak adlandırılır. Dendrimer kelimesi ağaç anlamına gelen dendron kelimesinden türetilmiştir.

Çapraz bağlı polimerlerde tüm moleküller neredeyse sınırsız bir şekilde büyük bir ağ yapısı (network) oluşturacak şekilde birçok bağ ile birbirlerine bağlıdır. Bu ağ yapılarının kimyasal özellikleri ağı oluşturan zincirlerin kimyasal yapısı ve zincirleri birbirlerine bağlayan bağların çeşidine bağlıdır. Diğer yandan mekanik özellikler, çapraz bağlanma yoğunluğu ve zincir kısımlarının hareketliliği ile ilgilidir. Böylece ağ yapıları yumuşak, elastik, kırılabilir ya da sert olabilir [9].

1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerde molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım alanlarını belirleyen önemli bir kriterdir. Polimerlerden istenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekmektedir.

Polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük molekülü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ultrasantrifüj, ozmotik basınç, son grup analizi ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Bütün sentetik polimerler geniş zincir uzunluğu dağılımına sahip zincirler içermektedir. Bu dağılım nadiren simetriktir ve çok yüksek molekül ağırlığına sahip molekülleri içermektedir. Molekül ağırlığı dağılımı polimerizasyon koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken ortalama molekül ağırlığı terimi kullanılır. Üç çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (M_z) [10-12].

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n); N_x , molekül ağırlığı M_x olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere polimerdeki moleküllerin toplam W ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur.

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

1.3.2.Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)

Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı , ışık saçılması ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. C_x , molekül ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık derişimi ve W_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesri olmak üzere,

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

denklemleri kullanılarak molekül ağırlığı ağırlık ortalaması(M_w) hesaplanabilir.

1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, M_w/M_n)

Molekül ağırlığı ortalamalarının birbirine oranı (M_w/M_n) ile molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmaktadır. Bu oran, heterojenlik indisi (H.I.) ya da polidispersite (PDI) olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değerin büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir. Heterojenlik indisinin 1-2 arasında bir değere sahip olması, polimerin tüm zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ticari polimerlerin heterojenlik indisleri elde edilme yöntemlerine göre çok çeşitlilik göstermektedir [2].

1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

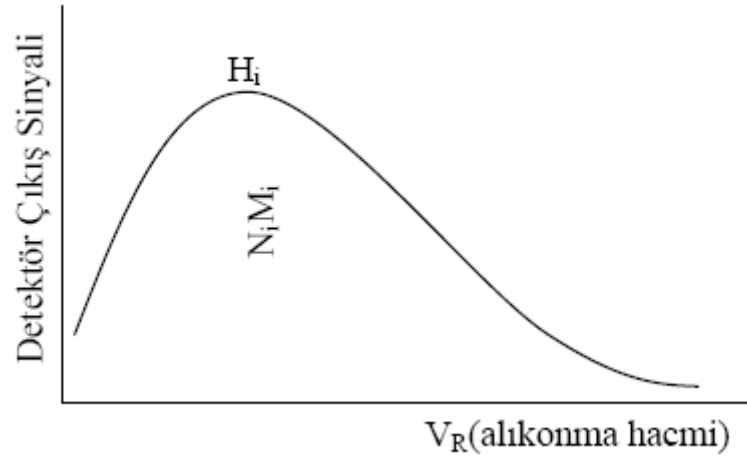
Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bir GPC cihazı esas itibarıyla pompalar, kolonlar ve detektörlerden meydana gelir.

GPC ile bir polimerin mol kütesini belirlemek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinden belli bir süre çözücü geçirilir. Değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir.

Seyreltik polimer çözeltisi, mikro gözenekli jel taneciklerinin bulunduğu ayırma kolonundan aşağı akıtılır. Kolon çeşitli büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Jel gözeneklerine girebilen küçük moleküller gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur. Büyük polimer molekülleri ise jelin gözeneklerine giremezler ve çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kısa sürede kolondan çıkarlar. Büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin molekül ağırlığına göre bir ayrılma olur.

Ölçümler sırasında kolondan ayrılan çözelti, aynı hızla detektör hücresi içinden geçer. Detektörde, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Detektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile Şekil 5’de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı elde edilir. Uygulamada genelde detektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki H_i yüksekliği kullanılır [13].

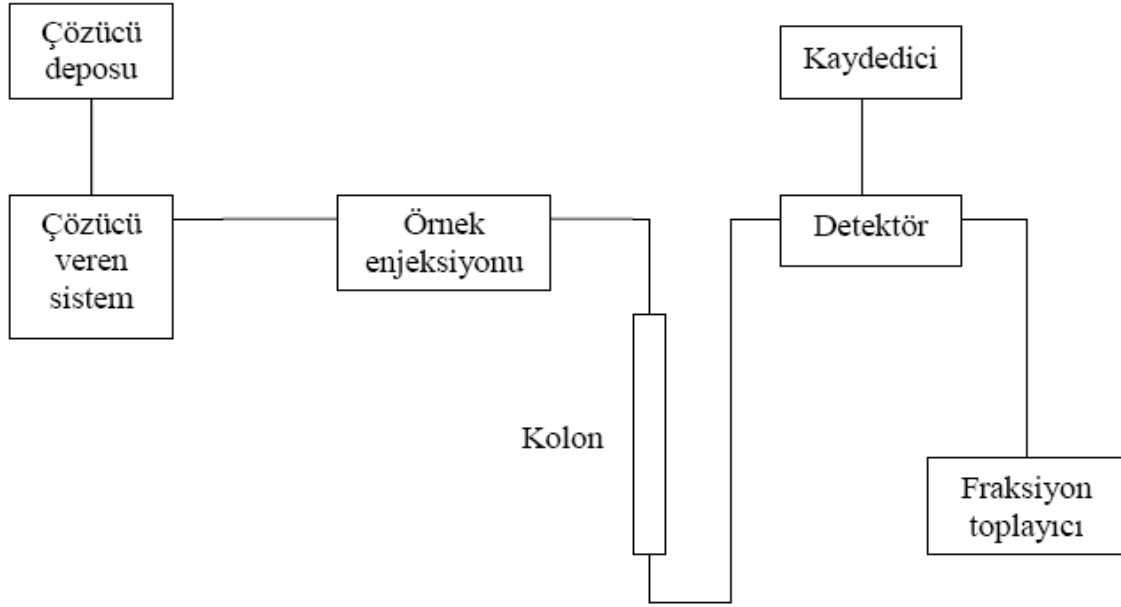


Şekil 5. Bir GPC kromatogram örneği

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir [14].

Mol kütlesi bulunacak polimerlerin kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimerlere benzer olma koşulu, GPC için bir dezavantajdır. GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Kalibrasyon eğrisini hazırlayabilmek için mol

kütlesi açısından tek dağılımlı molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir. $M_w/M_n > 1.5$ 'tan büyük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygun değildir. GPC cihazının genel şeması Şekil 6'da gösterildi.



Şekil 6. GPC cihazının şematik gösterimi

1.5. Polimerlerin Termal Davranışları

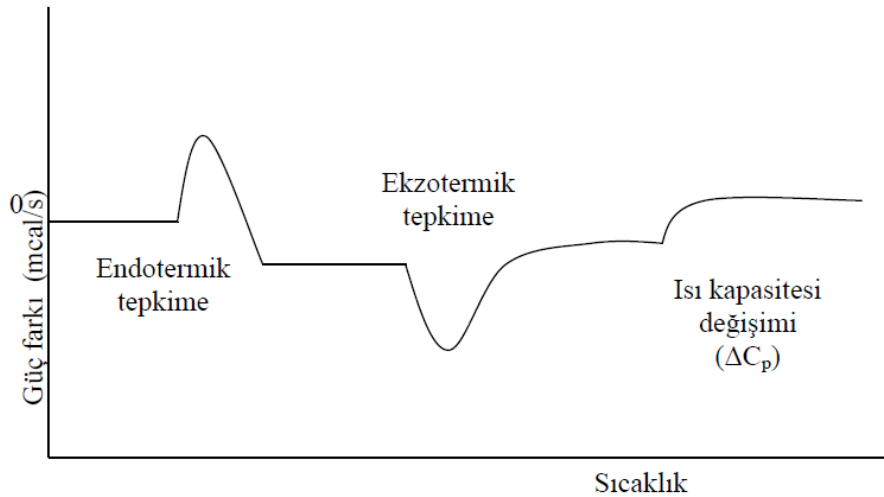
Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılmandır. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması devam edilirse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak kauçuğumsu ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin bir sıcaklık değeri yoktur. Geçiş sıcaklığı mevcuttur. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, sıcaklık artırıldığında kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar. Yarı-kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı altında kırılmandır. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık

kazanarak kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmeyizler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geğiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. T_g ve T_e değerlerinin belirlenmesinde termal yöntemler arasında Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan tekniktir.

1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

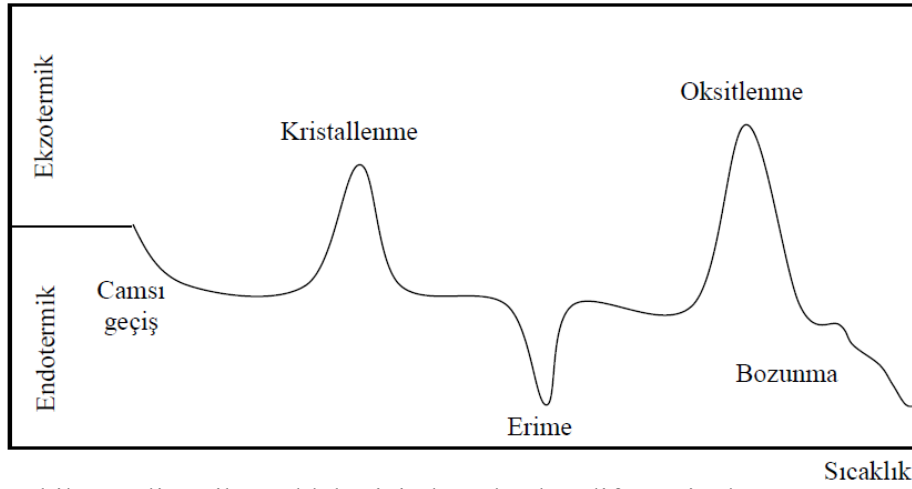
Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyon işlemi absorplanan ya da ağığa çıkan ısının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanır. DSC, bir polimer numunesi ısıtıldığı zaman erime entalpisi, kristallenme ve camsı geğiş sıcaklığı gibi termal değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir cihazdır [9, 15].

DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 7.). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya ağığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. ΔH pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir. ΔH negatif ise, karşılaştırma maddesi ısıtıcısının sıcaklığı artırılır ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.



Şekil 7. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler

Genel olarak termal yöntemlerin uygulanma amaçlarından birisi polimerlerin yapılarının belirlenmesidir. Polimerin ısıtılması sırasında karşılaşılabilecek çeşitli faz geçişleri gösterilir. Sıcaklık farkındaki (ΔT) ilk değişim, polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 8’de polimerik maddeler için karşılaşılabilecek bir diferansiyel termogram örneği görülmektedir:



Şekil 8. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram

Bu geçiş sırasında ısı alışverişi olmaz ($\Delta T = 0$). Fakat camsı yapı ile lastiğe benzer yapının ısı kapasiteleri birbirinden farklı olduğundan ΔT 'de bir azalma gözlenir. Şekil 10'deki birinci pik ekzotermik kristallenme olayına, ikinci pik ise endotermik erime geçişine aittir. Isıtma işleminin hava veya oksijen içeren bir ortamda yapılması durumunda, polimerin oksitlenmesine ait bir ekzotermik pik de gözlenir. ΔT 'deki son azalma ise, polimerin endotermik olarak bozunarak çeşitli ürünler oluşturmasının sonucudur [14].

1.7. Polimerizasyon Yöntemleri

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

bu iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere de katılma polimeri denir [16]. Kondenzasyon polimerleri, katılma tepkimeleriyle elde

edilirken katılma polimerleri ise monomer moleküllerinin büyümekte olan polimer zincirine katılmasıyla elde edilir.

1.7.1.Basamaklı Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek dimeri oluşturur. Dimer, bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş uzun bir zaman aralığında artmaktadır.

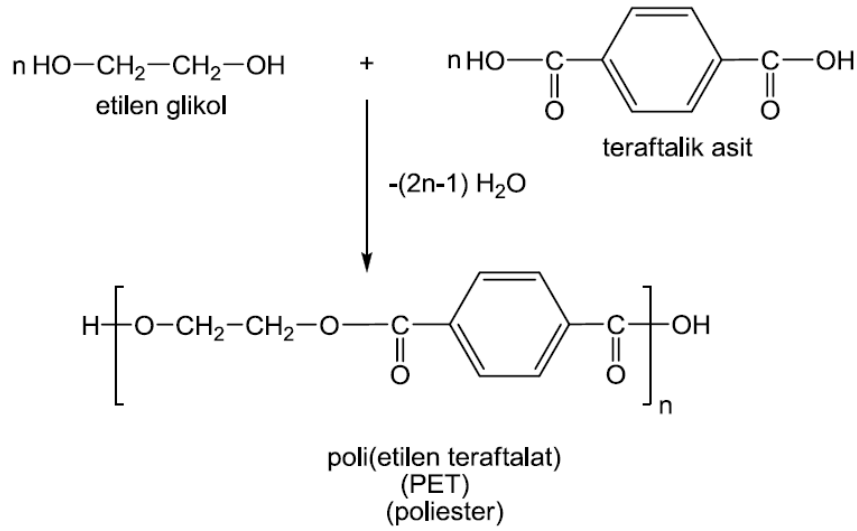
Basamaklı polimerler; Kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Grafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygun olanı kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri tanımı da kullanılmaktadır .

1.7.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonlarının genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün tepkimeye girerek küçük bir molekülün ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır [17].

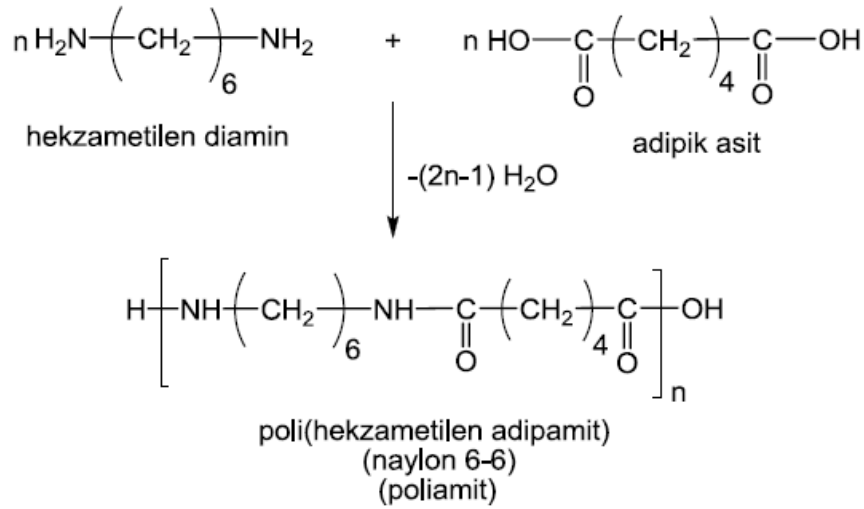
Polimer eldesine uygun kondensasyon polimerizasyonlarına örnekler;

- 1) Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir. Ticari poliester yapısındaki önemli polimerden birisi olan poli(etilen teraftalat) (PET), etilen glikol ve teraftalik asit (veya dimetil teraftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenir.



Şekil 9. Etilen glikol ile teraftalik asidin polikondensasyon reaksiyonu.

- 2) Poliamitler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir [16].

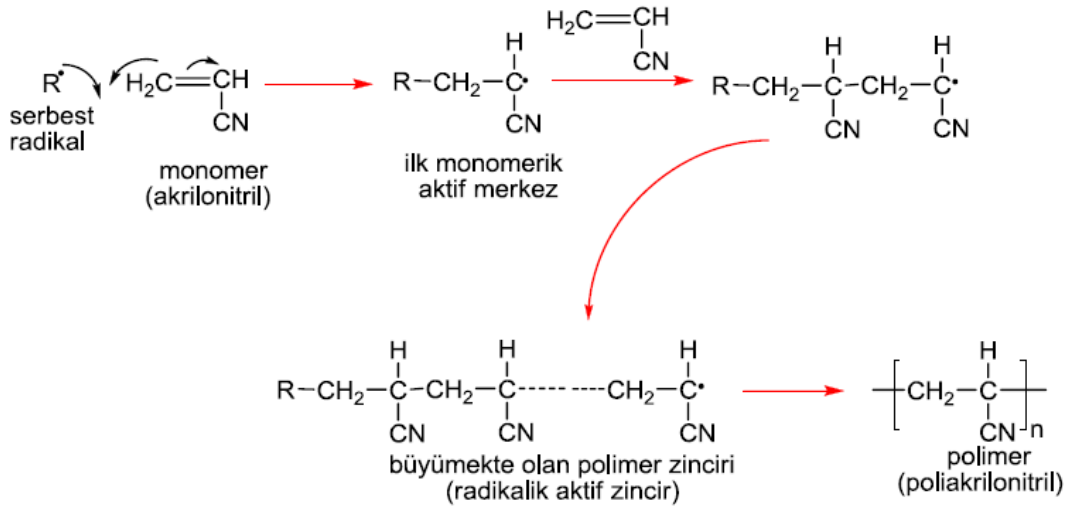


Şekil 10. Hekzametilen amin ile adipik asidin polikondensasyon tepkimesi.

1.7.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur tepkime süresince ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur [18].

Katılma polimerizasyonu başlatma yöntemleri olarak serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktadır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşabilir. Örneğin; benzoil peroksit (BPO), azobisisobutironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar. Isı, ışık ve yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur [17,18].



Şekil 11. Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınarak radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.

1.7.2.1. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, bir iyonik yük içeren aktif merkezler tarafından gerçekleştirilir. Pozitif yüklü aktif merkeze sahip olan katyonik polimerizasyon ve negatif yüklü aktif merkeze sahip olan anyonik polimerizasyon olmak üzere iki çeşit iyonik polimerizasyon vardır. Aktif merkezler iyonik bir yüke sahip olduğu için bu tip reaksiyonlar monomer özellikli polimerizasyonlardır. Bu monomerler aktif merkezi kararlı kılan yer değiştirebilen gruplara sahiptirler. Elektron alıcı ya da verici grubun varlığı, monomerin π bağının heterolitik olarak kırılmasına neden olur ve bir iyon meydana gelir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

İyonik polimerizasyonda anyonik ya da katyonik katalizörler kullanılır. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksî, alkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik

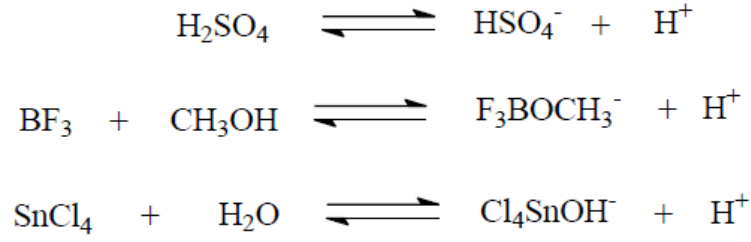
polimerizasyon, siyano ve karbonil gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır. Hem katyonik hem de anyonik polimerizasyonla pek çok monomer polimerleştirilebilir. Böyle durumda, substituent grubun elektron çekici ve verici her iki özelliği taşıyan zayıf bir grup olması yeterlidir.

İyonik polimerizasyon, çözücünün polaritesine bağlıdır ve apolar çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir [19-21].

1.7.2.1.1.Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, perklorik asit (HClO_4), sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4) gibi protonik asitler başlatıcı olarak kullanılır ve katyonik aktif merkez oluşumu ile monomere bir proton (H^+) ilave edilir. Halojenür asitlerde (HCl gibi), halojen grubu karbokatif aktif merkezle hızlı bir şekilde kararlı kovalent bağ oluşturması nedeniyle başlatıcı olarak uygun değildirler. Alüminyum klorür (AlCl_3), bor triflorür (BF_3) ve kalay (IV) klorür (SnCl_4) gibi Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonda kullanılan önemli katalizörlerdir, fakat bu asitlerin aktif hale gelmeleri için kokatalizörlerle beraber kullanılmaları gerekir. Kokatalizör olarak genellikle su, alkol veya alkil halojenür kullanılır. Sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kokatalizörün aşırısından kaçınılır [21].

Çoğalma adımı, monomer moleküllerinin başlatıcı olarak kullanılan katalizörkokatalizör kompleksine baş-kuyruk şeklinde ilavesiyle gerçekleşir. Sonlanma adımı polimer moleküllerinin kendi başlarına iyon çifti oluşturmasıyla veya zincir transfer reaksiyonları yoluyla olur. Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir.



Şekil 12. Kuvvetli asit ve lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma tepkimesi

Katyonik polimerizasyonda bir zincir tepkimesidir. Bu nedenle radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon içinde geçerlidir.

Başlama basamağı:	$\text{R}^+\text{A}^- + \text{M} \xrightarrow{k_i} \text{RM}_1^+\text{A}^-$
Çoğalma basamağı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{RM}_{n+1}^+\text{A}^-$
Sonlanma basamağı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- \xrightarrow{k_t} \text{RM}_n + \text{H}^+\text{A}^-$
Zincir transfer adımı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- \xrightarrow{k_{tr,M}} \text{RM}_n + \text{HM}_1^+\text{A}^-$

Şekil 13. Katyonik polimerizasyon adımları

Katyonik polimerizasyon mekanizması monomerin yapısına, çözücünün özelliğine ve başlatıcının tipine bağlıdır. Başlatıcı reaksiyon ortamında kısmen çözünebildiği için reaksiyon genellikle heterojendir [19,20].

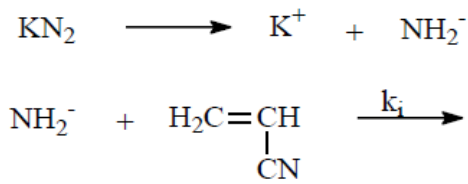
1.7.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon

Eksi yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Bu nedenle polimerizasyon genellikle karbanyonlar üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyon, karbanyon oluşturan katalizör veya başlatıcılar kullanarak gerçekleşir. Bu

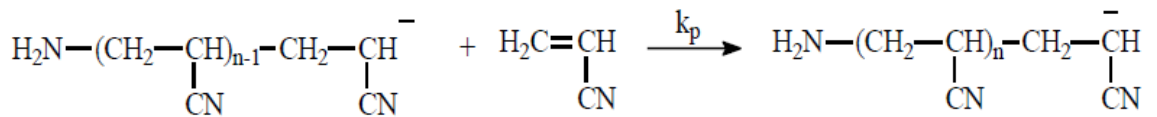
amaçla; metal alkiler, grignard reaktifleri, metal amidler, metalik sodyum ve alüminyum alkileri kullanılır. Vinil klorür, stiren, akrilamit, etil akrilat akrilonitril gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Anyonik polimerizasyon diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıktan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genellikle düşük sıcaklarda meydana geldiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur [16].

Anyonik polimerizasyon, organometalik başlatıcılar (örneğin, butillityum) kullanılarak amonyak çözeltisi içerisinde potasyum amid kullanılarak veya elektron transfer yöntemi ile başlatılabilir. Potasyum amid (KNH_2) ile başlatılan reaksiyonda amid iyonu (NH_2^-) monomere bağlanır ve reaksiyon başlar. Bu şekilde polimer zincirinin ucunda negatif yük oluşur. Sonlanma adımı için amonyak çözeltisinden bir proton polimer zincirinin ucuna bağlanır, yani çözücüye zincir transferi olur. Monomeri akrilonitril olan böyle bir reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir;

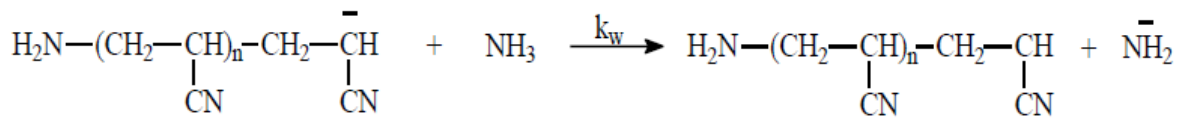
Başlama Adımı :



Çoğalma Adımı :



Zincir Transfer Adımı :

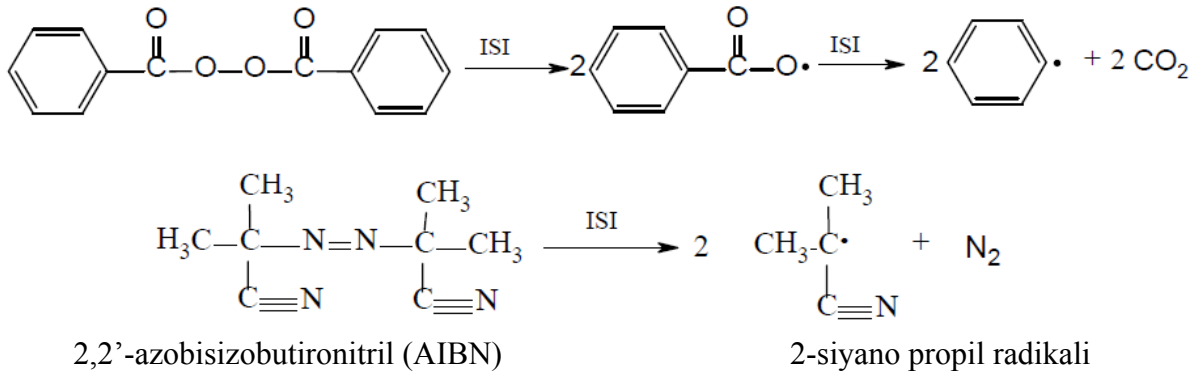


1.7.2.2.Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyondaserbest radikaller monomer katan aktif

merkezlerdir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilir. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve π elektronu zincir ucuna aktarılır.

Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır. Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileribenzoylperoksit ve 2,2'-azobisisobutironitrildir (Şekil 14).



Şekil 14. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

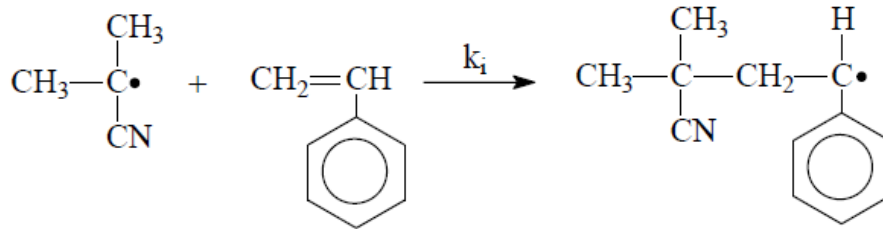
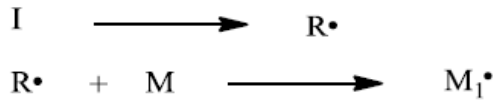
Isı etkisiyle parçalanan ve serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlesini düşürür. Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir [22].

Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu

engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir.

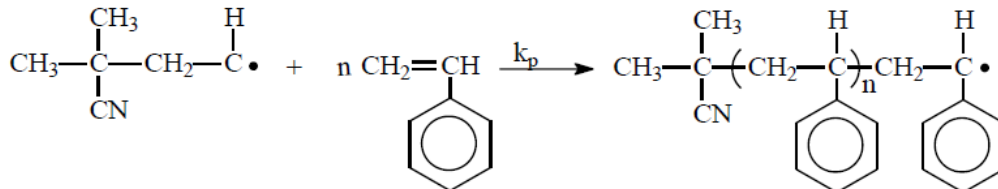
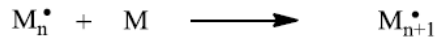
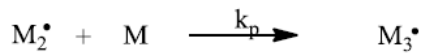
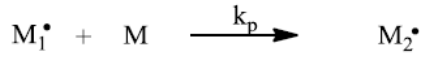
Başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [23].

- Başlama reaksiyonu: Bu reaksiyonda başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır. Daha sonra oluşan radikal monomere katılarak M_1^\bullet radikalinin oluşmasını



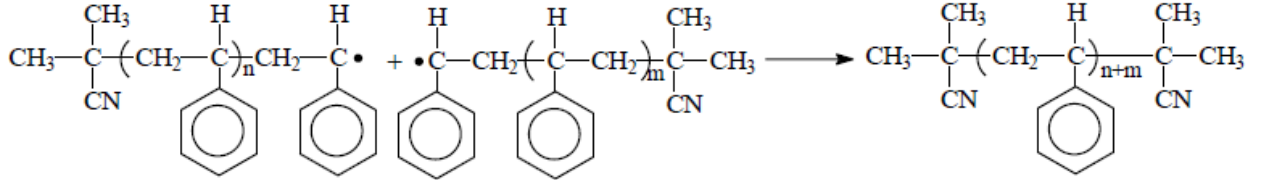
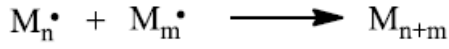
sağlar.

- Çoğalma reaksiyonu: Zincir radikali, monomer molekülündeki çift bağa etki ederek makro radikalın oluşmasını sağlar. Bu reaksiyonda çok sayıda monomer katılarak zincir uzaması sağlanır.

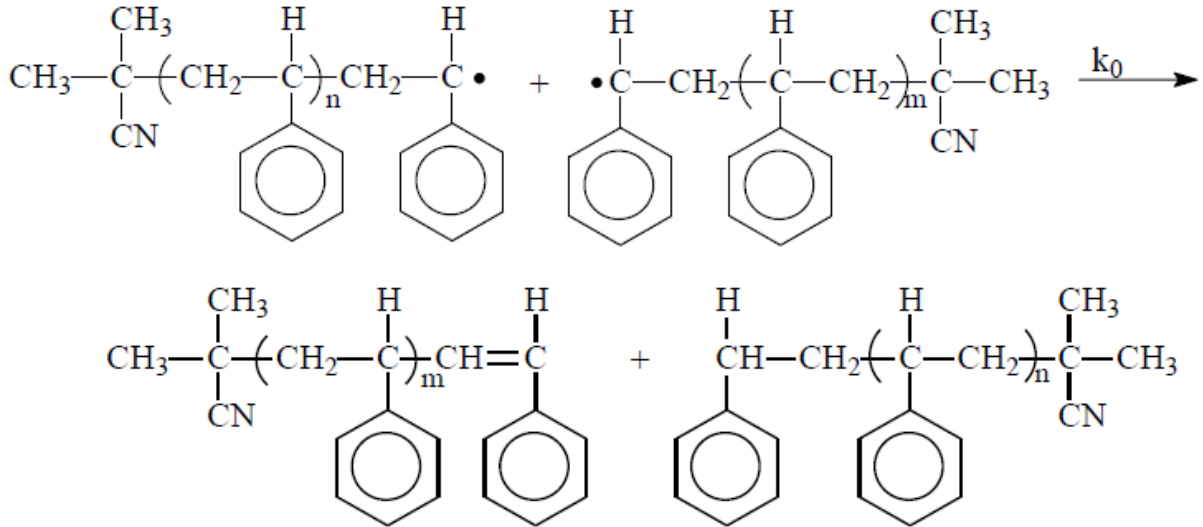
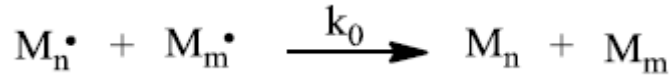


- Sonlanma basamağı: Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanır. Radikallerin sonlanması, iki tek elektronun ortaklanması ya “birleşerek” ya da “ayrılarak” olmaktadır.

- Birleşerek sonlanma: İki zincirin serbest radikal uçlarındaki elektronların çiftleşmesi ile homopolar bir bağ oluşumuyla zincir sonlanır.



- Ayrılarak sonlanma: Bir hidrojen atomu bir radikalın ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekisinde ise doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanmaya “disproporsiyonla sonlanma” denir ve iki polimer molekülü oluşur.



1.7.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

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 meydana gelmektedir [24].

Serbest ve kontrollü radikal polimerizasyonu arasındaki en belirgin fark bir zincirin ortalama yaşama süresidir. Geleneksel polimerizasyonda zincir oluşur, çoğalır ve kısa bir süre içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, monomer ilavesi veya son grup fonksiyonelliği gibi herhangi bir müdahale söz konusu değildir. Kontrollü radikal polimerizasyonunda ise zincir büyümesi uzun süre devam eder ve buda polimer zincirine istenilen özellikte müdahale şansı vererek polimer zincirinin kontrollünü sağlar [25].

Polimerizasyon mekanizmalarında sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında başlama adımında oluşan radikaller saatlerce reaksiyon karışımında bulunurlar. Serbest radikal polimerizasyonunda ise bir radikalın reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça kısadır. Kontrollü radikal polimerizasyon reaksiyonlarında başlama adımı çoğalma adımından çok hızlı olmak zorundadır, çünkü bu durumda radikaller aynı anda oluşurlar ve böylelikle polimer zincirlerinin oluşması ve büyümesi eş zamanlı olur. Aktif ve pasif türlerin arasındaki dengeden dolayı radikallerin derişimi polimerizasyon süresince düşüktür ve bundan dolayı çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve transfer reaksiyonları azalır. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır [26]. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında bütün monomerler bitene kadar polimerizasyon devam eder ve molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içinde olması sağlanır. Molekül ağırlık dağılımının (PDI) değerlerinin 1'e yakın değer olarak dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi amaçlanır [27-29]. Bu şekilde reaksiyonun kontrolü daha iyi sağlanmış olur. 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 zengin bir polimer mimarisinin elde edilmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise istenilen yapı özelliğine sahip zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapıların ve blok kopolimerlerin sentezlenmesine imkan sağlamaktadır.

Kontrollü radikal polimerizasyonun avantajlarını kısaca şu şekilde sıralarsak;

- Birinci dereceden kinetik davranış göstermesi.
- Monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı elde edilir.
- Polimerin moleküler mimari yapısı kontrol edilebilir.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimerler hazırlanabilir.

- Molekül ağırlığının polimer dönüşümüyle doğrusal bağıntı içinde olması, dolayısıyla istenilen molekül ağırlığının elde edilmesidir [30].

Reaksiyon süresince toplam monomer konsantrasyonu sabit olmalı ve M_n ,% dönüşümle doğru orantılı olarak artmalıdır. İki farklı şartı gerektiren bu sonuç polimerizasyon boyunca zincirlerin sayısının sabit olmasından ileri gelir. Birincisi başlamada tüm zincirler eş zamanlı büyümeye başlayacak kadar hızlı olmalıdır. İkincisi ise zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferi meydana gelmemesindedir. Polimerleşmenin yaşayan olması için ucunda tekrar aktive edildiğinde polimerleşmeyi devam ettirebilecek olan başlatıcı fonksiyonu oluşabilmelidir. Bu da bize kontrollü radikal polimerizasyonları sayesinde çok sayıda blok kopolimer elde edilmesini sağlamaktadır. Reaksiyonun istenilen adımında farklı monomerler eklenerek di- ya da tri- blok kopolimerler elde edilebilmesine imkan tanımaktadır [31].

En çok kullanılan kontrollü radikal polimerizasyonları,

- Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)
- Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
- Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) olmak üzere üç

başlık altında toplanabilir.

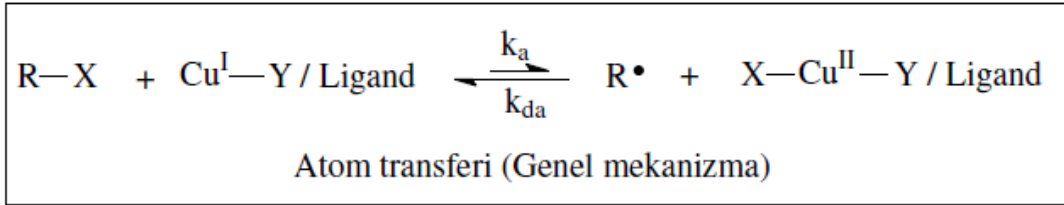
1.7.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

İyi tanımlanmış bir yapıya sahip makromoleküllerin sentezi polimer alanında çok önem verilen bir konudur. Son yıllarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) bu amacın gerçekleştirilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik halini almıştır [32, 33].

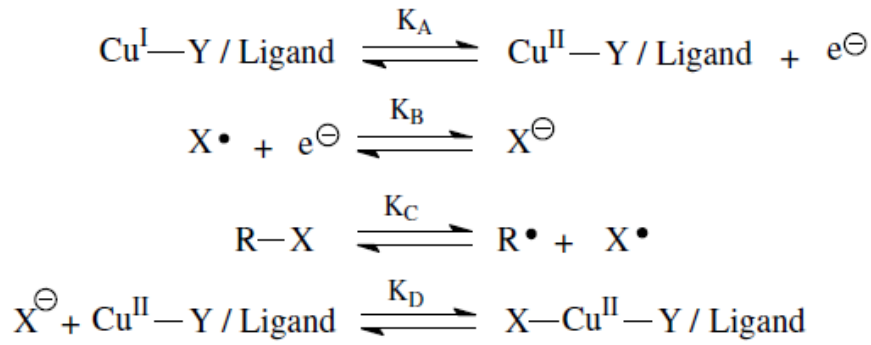
Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir [34,35]. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşür. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir de alkil radikali oluşur (Şekil 15).

Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerine ilave olarak polimerizasyon başlatılır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak

ATRP'deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör, aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenür için, ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçiş metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 16'da ATRP'deki redoks reaksiyonu ayrıntılı bir şekilde verilmektedir [46].



İlgili reaksiyonlar



$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{a}}}{k_{\text{da}}} = K_{\text{B}} K_{\text{C}} K_{\text{D}} K_{\text{A}} \quad \text{veya} \quad \frac{K_{\text{ATRP}}}{K_{\text{B}} K_{\text{C}}} = K_{\text{D}} K_{\text{A}}$$

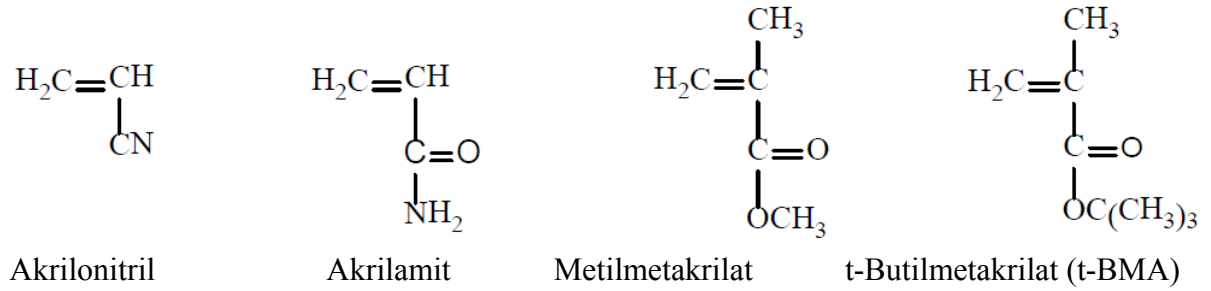
Şekil 16. ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve M_t^{n+1} -X bağının heterolitik bölünmesi

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği,

katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (yani radikallerin) yapısıdır [33].

1.7.4.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler

ATRP yöntemi ile değişik vinil monomerler polimerleştirilebilir. Üzerinde en çok çalışılan monomerler stirenler [47,48], akrilatlar [49,50] ve metakrilatlar [51] gibi monomerlerdir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Ayrıca bu monomerlerin dışındaki başka monomerlerin de polimerizasyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Şekil 17’de, ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler örnek olarak verilmektedir [33].

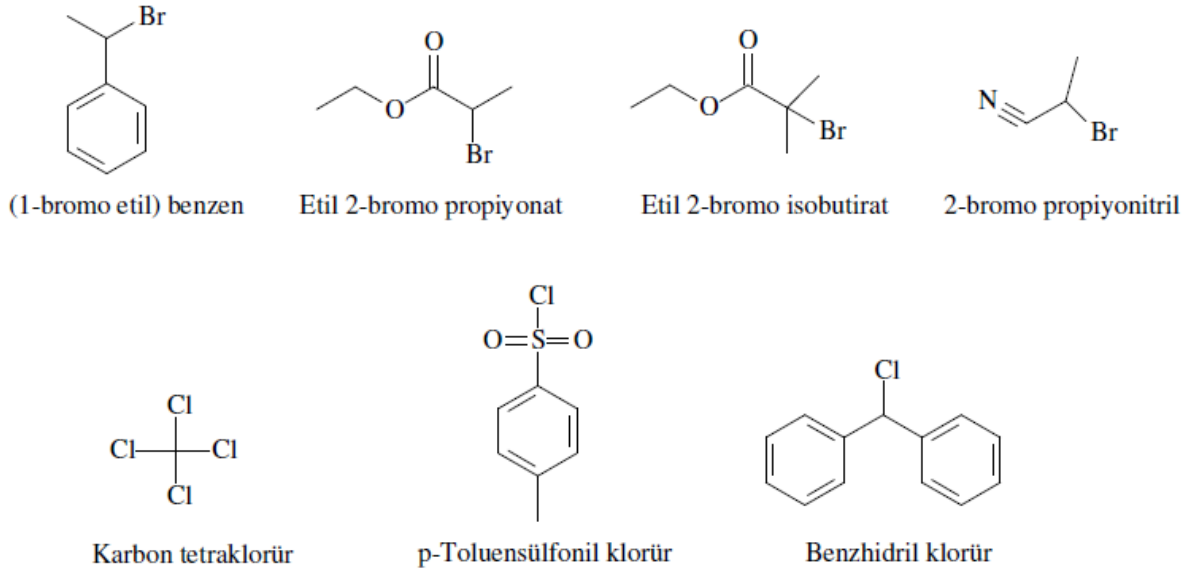


Şekil 17. ATRP’de kullanılan bazı monomerler

1.7.4.2. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

ATRP’nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için etkili bir başlatıcı gereklidir. Uygun bir başlatıcı için başlama hız sabiti çoğalma hız sabitine eşit ya da büyük olmalı ve yan reaksiyonlar vermemelidir. ATRP yönteminde farklı fonksiyonel gruplara sahip pek çok başlatıcı kullanılır. ATRP’de tipik başlatıcı olarak alkil halojenürler (RX) kullanılır. Başlama adımı hızının çoğalma adımı hızından fazla olması polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için gereklidir. Başlatıcı hiç bir şekilde yan reaksiyon vermemelidir. Başlatıcının polarlığı, sterik ve redoks özellikleri de ATRP’yi etkiler [52]. Tersiyer (RX) alkil halojenürler, sırasıyla sekonder ve primer alkil halojenürlerden daha etkili başlatıcılardır. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilat monomerlerinde başarıyla polimerleşmektedir. ATRP’de kullanılan başlatıcılarda alkil gruplarına bağlı halojenürler genellikle brom ve klordur. İyodlu başlatıcılarla stiren ve akrilatların polimerleşmesi üzerine makaleler yayımlanmıştır [53]. H-F bağı çok kuvvetli olduğu ve ayrılmaya

uğramadığından ATRP’de kullanılmaz. Ayrıca CCl_4 , CHCl_3 gibi birden fazla halojen atomu taşıyan bileşikler, zayıf hidrojen bağı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilirler. Makromoleküllerin kullanılması durumunda blok (halojen grupları zincir sonlarında) ve graft (halojen grupları zincir üzerinde) kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 18’de ATRP’de kullanılan bazı başlatıcı türleri görülmektedir.



Şekil 18. ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar

1.7.4.3. ATRP’de Kullanılan Katalizörler

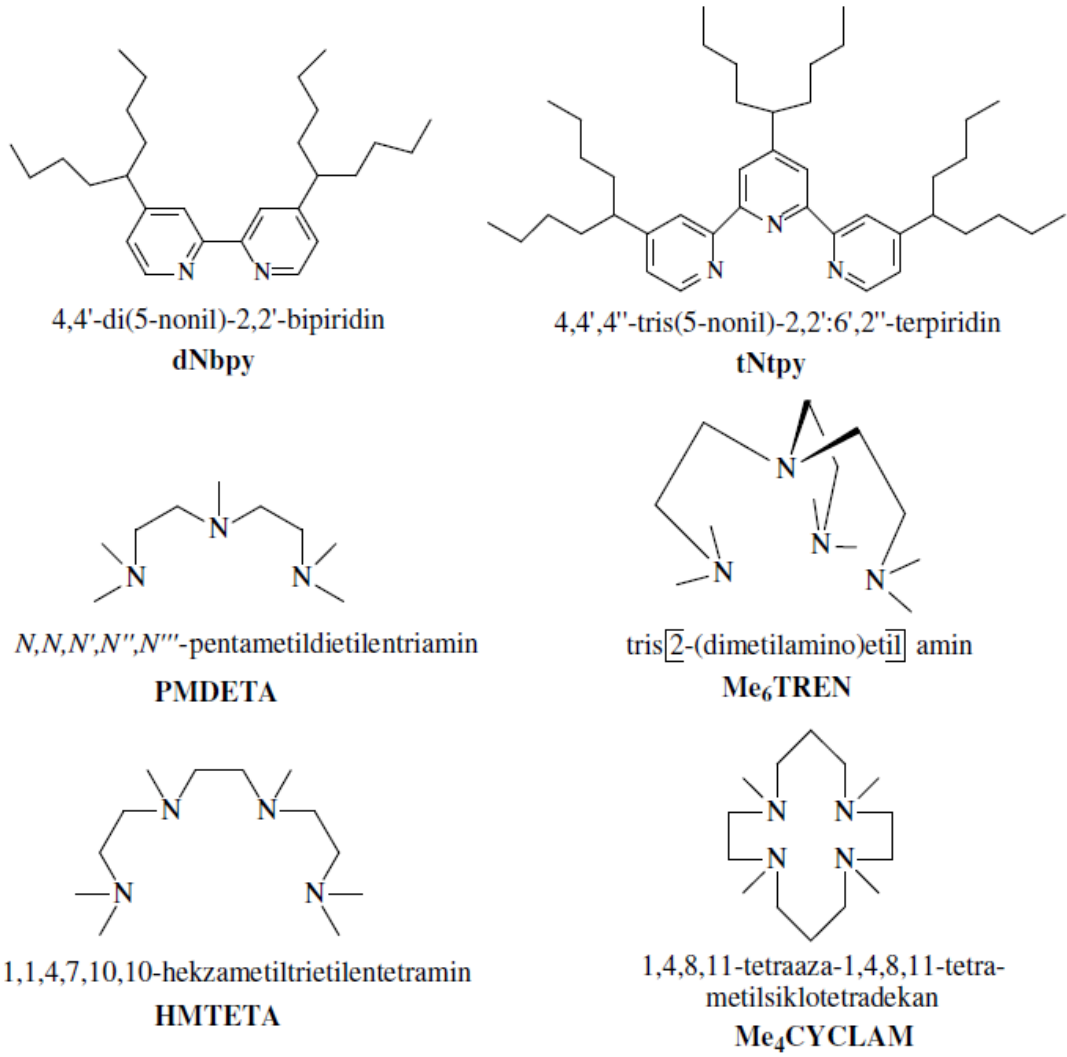
ATRP’nin en önemli ögesinden biri katalizörlerdir. Atom transfer dengesinin pozisyonunu ve deaktif türler ile aktif türler arasındaki dinamik dengenin yönünü belirlemesinden dolayı ATRP’nin kilit noktasıdır. Etkin bir geçiş metal katalizörü için birkaç gerekli özellik vardır. İlk olarak, metal merkez, bir elektron tarafından kolayca doldurulabilecek en az iki oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. İkinci olarak, metal merkezin bir halojene karşı makul derecede bir isteğinin olması gerekmektedir. Üçüncü olarak, metalin koordinasyon küresi bir pösedo halojeni seçici olarak yakalaması açısından gerekli bir oksidasyon basamağına sahip olması gerekmektedir. Dördüncü olarak ligand metal ile güçlü bir kompleks oluşturmak zorundadır. Sonuç olarak, ATRP dengesinin pozisyon ve dinamiği özel bir sistem için uygun olmalıdır. Geçiş metal komplekslerinin büyük bir çoğunluğu, ATRP katalizörleri olarak kullanılmıştır.

Kullanılan metaller Cu, Fe, Ru Ni, Pd ve Rh dir. Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Özellikle Fe gibi biyoygun metallere dayanan sistemler olmak üzere, uygun yeni katalizörler geliştirmede kayda değer çalışmalar mevcuttur. Cu, ATRP’de en fazla kullanılan katalizördür. Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril monomerleri Cu katalizörlü ATRP’de başarıyla kullanıldılar. Fakat çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metali katalizörlerinin kullanımı sakınca doğurabilmektedir.

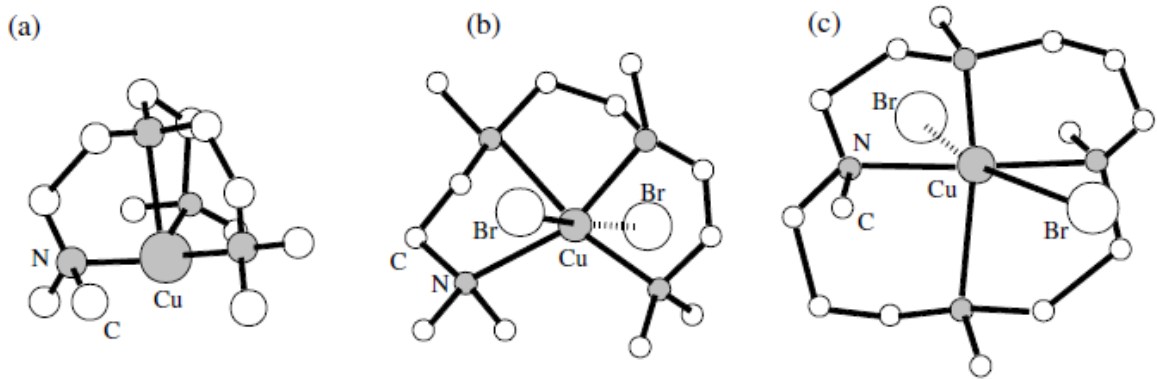
1.7.4.4. ATRP’de Kullanılan Ligandlar

Ligandların kullanımı ATRP için önemlidir. Bunun 3 sebebi vardır: Birincisi; organik reaksiyon ortamındaki ligand, kullanılan metalin çözünmesini sağlar. İkincisi; sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. Son olarak da, elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkiler. ATRP reaksiyonlarında en sık kullanılan bakır genellikle azot içeren ligandlarla beraber kullanılır. Azot içeren ligandlar iki, üç veya dört azotlu olabilirler (Şekil 19). İki azot içeren bipyridil türevi ligandlar iki adet molekülleri ile kompleks yaparken, diğer ligandlar tek molekülleri ile kompleks oluştururlar. Sıklıkla kullanılan en önemli Cu merkezli metal-ligand kompleksleri ise Cu/bipyridil (bpy) ve Cu/ *N,N,N',N',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleks sistemleridir [33].

Cu/bpy ve Cu/PMDETA kompleks sistemleri aşağıda ayrıntılı olarak incelenecektir. Bunun dışında, dört azota sahip diğer önemli ligandların Cu^I ile oluşturduğu dördü koordinasyona sahip kompleksler Şekil 20’de verilmektedir [54].



Şekil 19. ATRP’de bakır merkezle kullanılan bazı önemli azot esaslı ligandlar

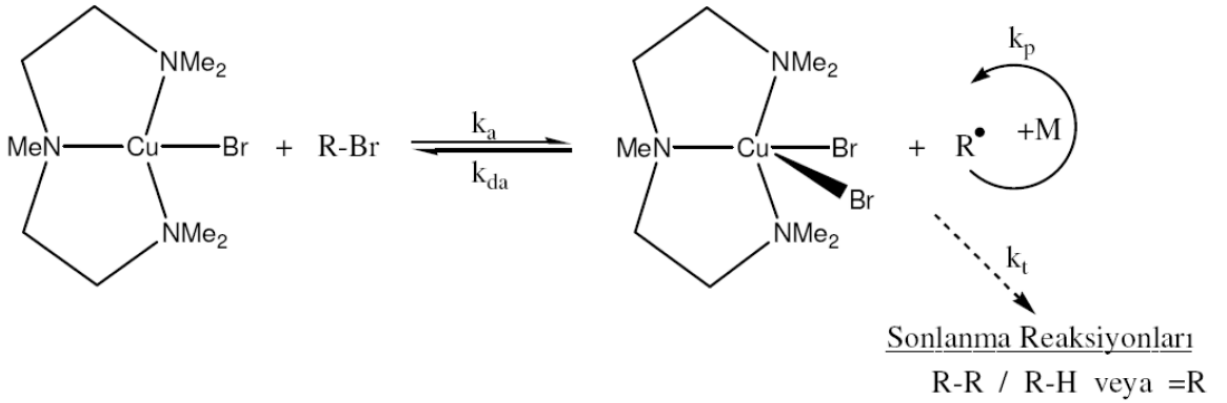


Şekil 20. (a) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me}_6\text{TREN})]^+$ kasyonu, (b) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{HMTETA})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ kompleksi ve (c) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Me}_4\text{CYCLAM})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ kompleksi

1.7.4.5. Cu/ PMDETA Kompleks Sistemi

Cu / PMDETA kompleks sistemi ATRP reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılır. Genelde ligand(PMDETA) ile bakır halojenür arasında 1:1 oranı uygundur. Cu/ bpy kompleks sistemine nazaran polimerizyon daha hızlı gerçekleşir. Cu(I) kompleksinin bakır merkezli bir tetra-koordine yapı oluşturduğu ve oluşan kompleksin nötral yapıda (PMDETA)CuBr olduğu kabul görmektedir. Cu(I) ve PMDETA arasında farklı yapıda bir kompleks literatürlerde mevcut değildir. Bu yapının kristallendirilmesi henüz başarısızdır [55].

Şekil 21'te Cu/PMDETA katalizör sistemi için önerilen polimerizasyon mekanizması verilmektedir.



Şekil 21. Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması

1.7.4.6. ATRP'de Çözücü Etkisi

ATRP hiçbir katkı maddesi kullanılmadan sadece ATRP için gerekli olan maddeler kullanılarak gerçekleştirilebileceği gibi, çözücü ortamında veya herhangi bir heterojen sistemde de (emülsiyon, süspansiyon gibi) gerçekleştirilebilen bir polimerizasyon sistemidir. Benzen, toluen, anisol, difenil eter, etil asetat, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, su, karbon dioksit, vb. gibi çok sayıda değişik çözücüler, farklı monomerler için kullanılmaktadır.

Polimerizasyon esnasında oluşan polimer, kendi monomerinde çözünmediği durumlarda bir çözücünün kullanılması bazen zorunlu olabilmektedir. Bazı faktörler çözücü seçimini etkileyebilir. Çözücüye zincir transferlerinin minimum seviyede olması gerekir. Ayrıca, çözücü ile katalitik sistem arasındaki zincir transferlerinin de göz önünde

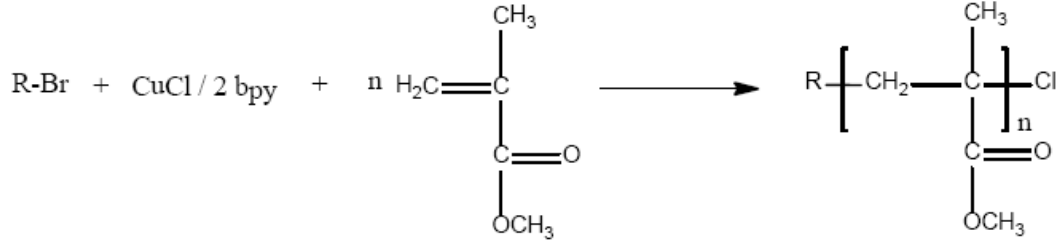
tutulması gerekir. Çözücü (bakır esaslı ATRP’de karboksilik asit ve fosfin) tarafından neden olunan katalizör bozunması ve polistiril halojenürlerden HX eliminasyonu gibi çözücü esaslı yan reaksiyonlar (çoğunlukla bir polar çözücüde daha çok gerçekleşir) minimize edilmelidir [47]. Katalizörün yapısının farklı çözücülerde değişim gösterme olasılığı ayrıca göz önünde tutulmalıdır. Örnek olarak, etilen karbonatta gerçekleşen ve katalist sistem olarak CuBr/bpy’nin kullanıldığı n-bütül akrilatın ATRP’si katkısız ortama (bulk) göre daha hızlı ilerlediği görülmüştür [56]. Katkısız ortamda yer alan bir dimerik halojen köprülü Cu(I) türlerinden etilen karbonatta yer alan bir monomerik Cu(I) türlerine yapısal değişim, denge farkını açıklamak için önerilmiştir. Polar ortamdaki benzer değişimler sonraki bir çok çalışmalarda da gözlemlenmiştir. Polar ortam katalizörün çözünmemesine neden olabilir. Örnek olarak, CuBr/bpy kullanılarak homojen ATRP, hacimce %10’luk DMF’nin kullanılmasıyla başarılmıştır [57].

1.7.4.7. ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi Etkisi

Hem radikal çoğalma sabiti ve hem de atom transfer denge sabitinin artmasından dolayı, sıcaklığın yükselmesiyle ATRP’de polimerizasyon hızı artmaktadır. Radikal çoğalması için gerekli olan aktivasyon enerjisinin radikal sonlanması için gerekli olandan daha yüksek olması sonucundan dolayı, daha yüksek kp/kt oranları ve daha iyi bir kontrol (yaşayan özellik), daha yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Buna rağmen, zincir transferleri ve diğer yan reaksiyonlar, gerekli sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklara çıkılması halinde daha baskın karakterde olmaktadır. Genel olarak katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. Buna rağmen, katalizörün bozunması da aynı zamanda artan sıcaklıklarla artış gösterebilmektedir [58]. Optimal sıcaklık, monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olmaktadır. Yüksek monomer dönüşümlerinde, çoğalma (propagasyon) oranı önemli ölçüde düşüş sergiler. Buna rağmen, herhangi bir reaksiyonun oranı, monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğundan önemli ölçüde değişmez. Monomer dönüşümleri tamamlanıncaya kadar, sonuç polimerin polidispersitesi artmaz, fakat uç gruptan çok azı aktifliğini yitirebilir. Böylece, yüksek uç grup fonksiyonlulu polimerler elde etmek veya blok kopolimerleri sentezlemek için dönüşüm %95’i geçmemelidir veya uç grup kayıplarından sakınılması gerekmektedir.

1.7.4.8. ATRP'de Halojen Değişimi

Akrilat gibi daha düşük aktivitede makrobaşılatıcı ve bir metakrilat gibi daha aktif monomer ile blok kopolimer sentezinde, halojen değişimi tavsiye edilmektedir [59].



Şekil 22. ATRP'de halojen değişimi

Şekil 22'deki R-Br bağı, başlama adımında kolayca kırılır ve reaksiyonun başlama basamağı hızlı olur. C-Cl bağı C-Br bağından daha kuvvetli olduğu için, çoğu zincirlerin uçları klor atomlarına sahiptir. Zincirlerdeki C-Cl bağı daha yavaş aktive olur ve böylece çoğalma basamağı hızı, başlama basamağıninkine göre azalır.

1.7.4.9. ATRP'de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri

ATRP'nin en büyük dezavantajları kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir [60,61]. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. ATRP'de, çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır. Bu yöntemlere ek olarak polimerin iyon değiştirici reçineler ile muamele edilmesi ve iyonik çözeltilerin kullanımı ile katalizörün uzaklaştırılma yöntemleri de geliştirildi [61]. Bu tip saflaştırma yöntemleri, yüksek maliyete sahip olmaları, ürün ve zaman kaybı gibi birçok dezavantajlara sahiptir.

1.7.4.9.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi

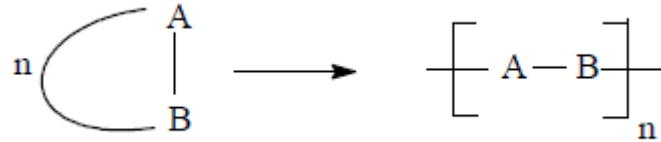
Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF'de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir [62].

1.7.4.9.2.Çöktürme Yöntemi

Çöktürme yöntemipolimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromotografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir [63].

1.7.5. Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)

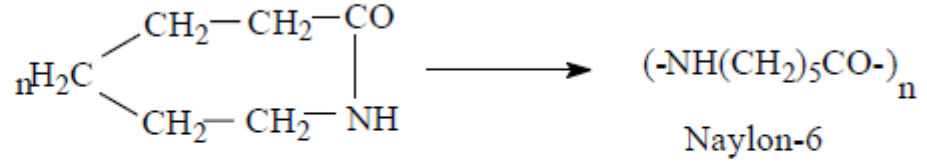
Halka-açılma polimerizasyon tekniği kullanılarak birçok halkalı monomer polimerleştirilebilir [64].



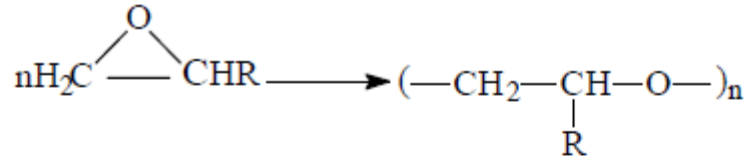
Şekil 23. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen siklik monomerlere; halkalı esterler (lakton vb.), halkalı amitler (laktam vb.), halkalı eterler, halkalı asetaller, halkalı aminler, siloksanlar örnek olarak verilebilir. Bunun yanında poli(bütillen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam (Naylon 6) adıyla bildiğimiz ticari polimerler de halka-açılma polimerizasyonu ile sentezlenebilirler.

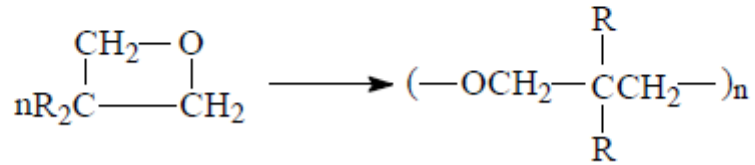
ϵ -kaprolaktam,



Etilen oksit(R=-H), Propilen oksit(R=-CH₃),



Oksasiklobutanlar,



Şekil 24. Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomer

Halka açılma polimerizasyonunda reaksiyonun gerçekleşebilmesi için termodinamik ve kinetik faktörler önemli derecede rol oynarlar [65, 66]. Termodinamik açıdan ele alındığında; monomerle lineer polimer yapısının birbirine göre nispi kararlılıklarının oranı, halkanın açılıp polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi verir. Bunun yanında monomerin halka boyutu, halkadaki substituent sayısı ve katalizör seçimi polimerleşebilme kriterleridir.

Termodinamik kararlılık, halka yapısındaki gerginliğin artması ile azalır. 6 üyeli halka monomerler çok kararlıdır ve polimerleşmezler. Halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve bu açının oluşturduğu halkadaki gerginlik, polimerizasyonun 3, 4 üyeli > 8 üyeli > 5,7 üyeli halkalı monomerler sırasında yüksek olduğunu göstermektedir. Halkalı yapıdaki gerginlik, açı ve konformasyonel olmak üzere iki tiptir. Açı gerginliği, 3,4 üyeli halka monomerlerde oldukça yüksektir ve kolaylıkla polimerleşirler. Gerginlik; 5, 6 ve 7 üyeli halka monomerlerde keskin bir azalma, 8 üyeli ve üzeri halkalı monomerlerde ise tekrar artmaktadır. Karbonil, oksijen, azot ve diğer grupların metilen ile substitüsyonu halka yapısındaki bağ açısını değiştirmez. Daha küçük hacimli oksijen atomu veya karbonil grubunun katılması, konformasyonel gerginliğin

azalmasıyla halka yapısının kararlılığını küçük bir miktarda artırır. Ayrıca polimerizasyon için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme imkânsızdır.

Termodinamik kararlılığın yanında, kinetik fizibilite de lineer polimerizasyonuna göreceli olarak halka kapanması pozisyonunun belirlenmesinde oldukça önemli bir faktördür. Halka kapanma reaksiyonunun kinetik fizibilitesi, birbirlerine yaklaşan giren molekülün fonksiyonel uç gruplarına sahip olma olasılığına bağlıdır. Kinetik faktörler halka boyutunun artmasıyla daha az uyumlu olur [67, 68].

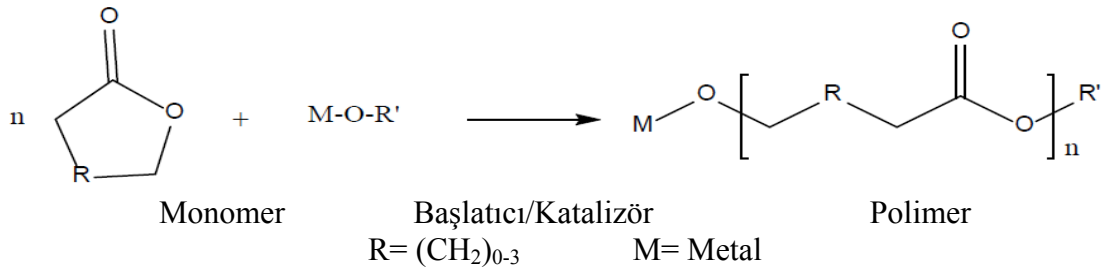
Polimerizasyon-depolimerizasyon dengelerinin bulunması nedeniyle polimerleşme karmaşık bir mekanizma izler. Monomerin halkası üzerinde hetero-atom mevcutsa nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırıları kolaylaşır ve polimerleşme gerçekleşir.

1.7.5.1. Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu

Lakton ve laktid esaslı poliesterler iki farklı yöntemle hazırlanabilirler; hidroksikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu ve halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu. Polikondenzasyon yöntemi halka açılma polimerizasyon tekniğinden ucuz bir yöntemdir. Buna rağmen, yüksek molekül ağırlığına ve spesifik uç gruplara sahip polimer eldesi ile iyi tanımlanmış kopoliesterlerin hazırlanması oldukça zordur. Su gibi düşük molekül ağırlığına sahip yan ürünlerin uzaklaştırılmaması, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve stokiyometri hassasiyeti gibi özellikler kondenzasyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en önemli problemleri teşkil eder.

Yüksek molekül ağırlıklı polilaktonlar ve polilaktidler, halka açılması polimerizasyonu ile daha kolay sentezlenebilir. İlk olarak halka-açılma polimerizasyonu ile laktonlar üzerine çalışmalar Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [69-72].

Polilakton ve polilaktid gibi poliesterler halkalı bir monomerin, bir başlatıcı veya katalizörle reaksiyona girerek polimerleşmesi ile elde edilir. Şekil 25’ de bir siklik ester halka açılma polimerizasyonu verildi.



Şekil 25. Bir siklik esterın halka açılma polimerizasyonu

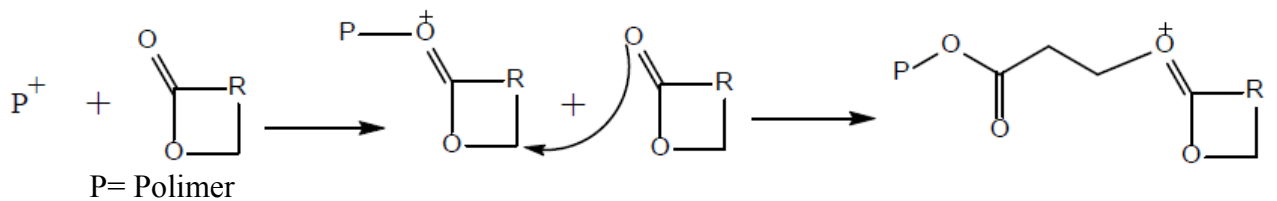
Başlatıcının ve uç grubun tipi, sentezlenen poliesterin hem termal kararlılığı hem de hidrolitik kararlılığının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Katalizör veya başlatıcı polimerizasyonu başlatmak için gereklidir. Uygun koşullarda, düşük heterojenlik indisine sahip yüksek molekül ağırlıklı polimerler kısa sürelerde elde edilebilirler.[98].Halka açılma reaksiyonu, bulk (katı), çözelti, emülsiyon, dispersiyon olmak üzere dört polimerizasyon ortamında polimerleştirilebilir [73-76].

Başlatıcıya bağlı olarak halka-açılma polimerizasyonu katyonik, anyonik ve koordinasyon-araya girme olmak üzere üç ana aşamada ilerler [77].

1.7.5.1.1.Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı esterlerin arasında 4-, 6- veya 7-üyeli halkalar, katyonik katalizörlerle polimerleştirilebilir [78, 79].

Katyonik halka açılma polimerizasyonu, bir monomere saldırı ile oluşan pozitif yüklü türler üzerinden ilerler. Bu saldırı SN 2-tip proses ile pozitif yüklü türlerin halka açılması ile sonuçlanır. Katyonik halka açılma polimerizasyon mekanizması Şekil 26'de gösterilmektedir.



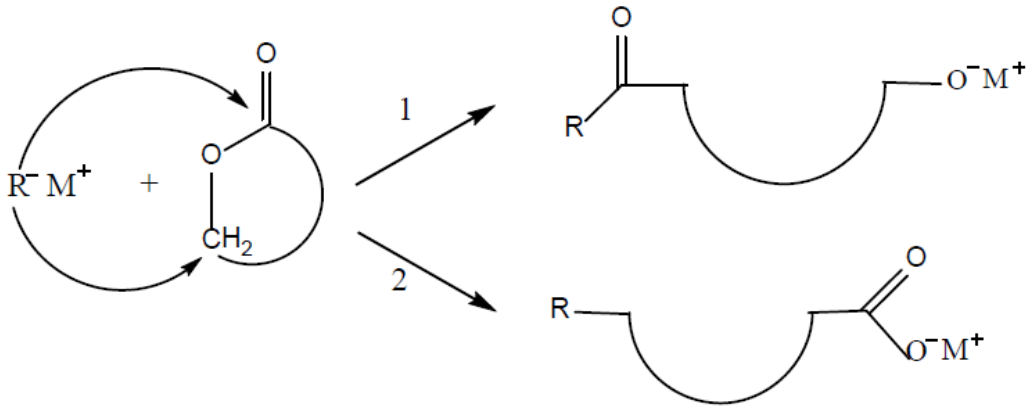
Şekil 26. Katyonik başlama adımıyla bir halkalı esterın halka-açılma polimerizasyon mekanizması

Katyonik halka açılma polimerizasyonunun kontrolü zordur ve düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Katyonik başlatıcılarla, 1,5-dioksepan-2-on monomerinin halka-açılma polimerizasyonunda yaklaşık 10000 g/mol ağırlığında yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Katyonik halka açılma polimerizasyonu üzerine Penczek ve arkadaşları tarafından detaylı çalışmalar literatürde mevcuttur [80, 81].

1.7.5.1.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı ester monomerlerin anyonik açılma polimerizasyonunda, negatif yüklü başlatıcı, karbonil karbonuna veya açil oksijenine komşu karbon atomuna nükleofilik saldırması sonucu lineer poliesterler elde edilir [82].

Şekil 27’de halkalı esterlerin anyonik başlama adımının iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği gösterilmektedir. Birinci yolda açil oksijen bağ kırılması, diğerinde ise alkil oksijen bağ kırılması gerçekleşir. Çoğalma adımında türler negatif yüklüdür ve pozitif iyonla karşı dengededir.



Şekil 27. Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterlin halka açılma polimerizasyon yolları (1) Açil-oksijen bağ kırılması (2) Alkil-oksijen bağ kırılması

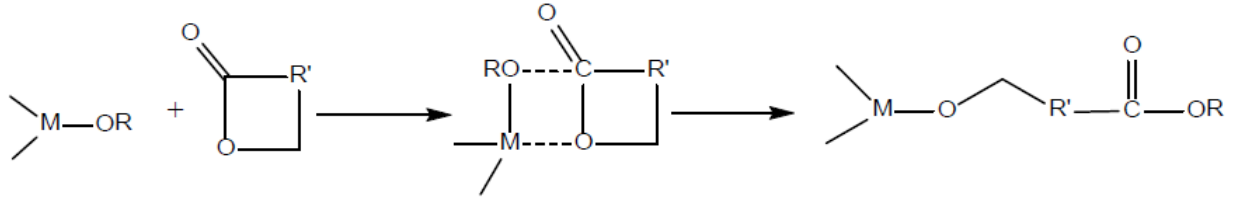
Reaksiyon kompleksi, çözücünün türüne ve iyonik çoğalan zincir ucuna bağlıdır ve tamamen iyonik formdan kovalent forma dönüşür. Polar çözücülerin kullanıldığı anyonik polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde etmek için mümkündür. Jedlinski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda dört ve beş üyeli yaşayan anyonik halka-açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerler literatürlerde rapor edilmiştir [83].

ϵ -kaprolakton gibi laktonlarda, bir anyonun karbonil karbonuna saldırısı sonucu açiloksijen bağı kırılarak büyüyen türler olarak alkoksit oluşur. Anyonik halka-açılma

polimerizasyonda karşılaşılan önemli problem moleküliçi transesterleşmedir ve bunu sonucu olarak düşük molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi ile sonuçlanır.

1.7.5.1.3. Koordinasyon-Araya Girme (Coordination-Insertion) Halka Açılma Polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme halka açılma polimerizasyonunda, elektronların yeniden düzenlenmesiyle metal-oksijen bağına monomerin katılmasını takip ederek çoğalma adımının aktif türlere monomerin koordinasyonu ile ilerlediğini düşünülmektedir. Şekil 28'da bir halkalı esterlin halka-açılma polimerizasyonunda koordinasyon-araya girme mekanizması verilmektedir.



Şekil 28. Koordinasyon-araya girme mekanizmasını şematik gösterimi

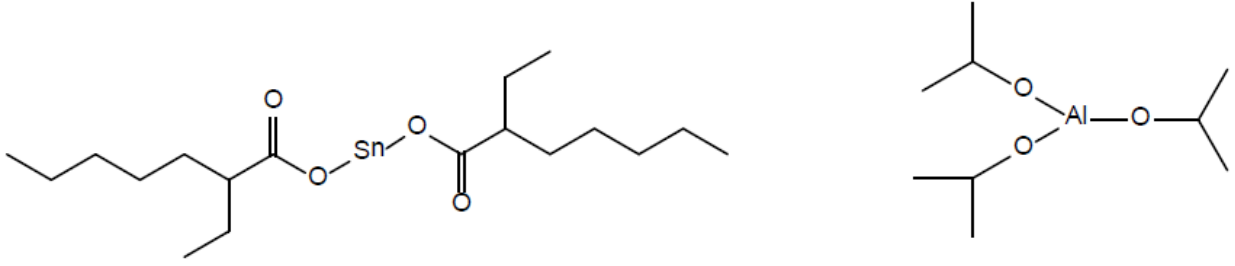
Burada halka açılma polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür. Monomerin açıl-oksijen bağı kırılarak, başlatıcıdaki metal-oksijen bağı arasına girer. Büyüyen zincir çoğalma adımı boyunca bir alkoksit bağı üzerinden metale bağlı kalır. Reaksiyon bir hidroksil uç oluşarak hidrolizle sonlanır. Benzer reaktiviteye sahip iki monomer kullanıldığında yaşayan sisteme ardışık katılmayla blok kopolimerler elde edilebilir [84, 85].

1.7.5.2. Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcılar

Yeni başlatıcı ve monomerlerin sentezi, mevcut veya yeni monomerlerin halka açılma polimerizasyonu, yapısal olarak gelişmiş makromoleküllerin üretilmesi için ilginç ve umut verici strateji sağlar.

Metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşikler etkin bir polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak kullanılmaktadır [86]. Metal ve ligand seçimi önemlidir ve metal kompleksle katalizlenen reaksiyonlar spesifiktir. Serbest p ve d orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler koordinasyon başlatıcısı olarak reaksiyon

verirler. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör Şekil 29’de gösterilmektedir.



Şekil 29. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör

1.7.5.2.1. Kalay (II)-2-Etilhegzanoat

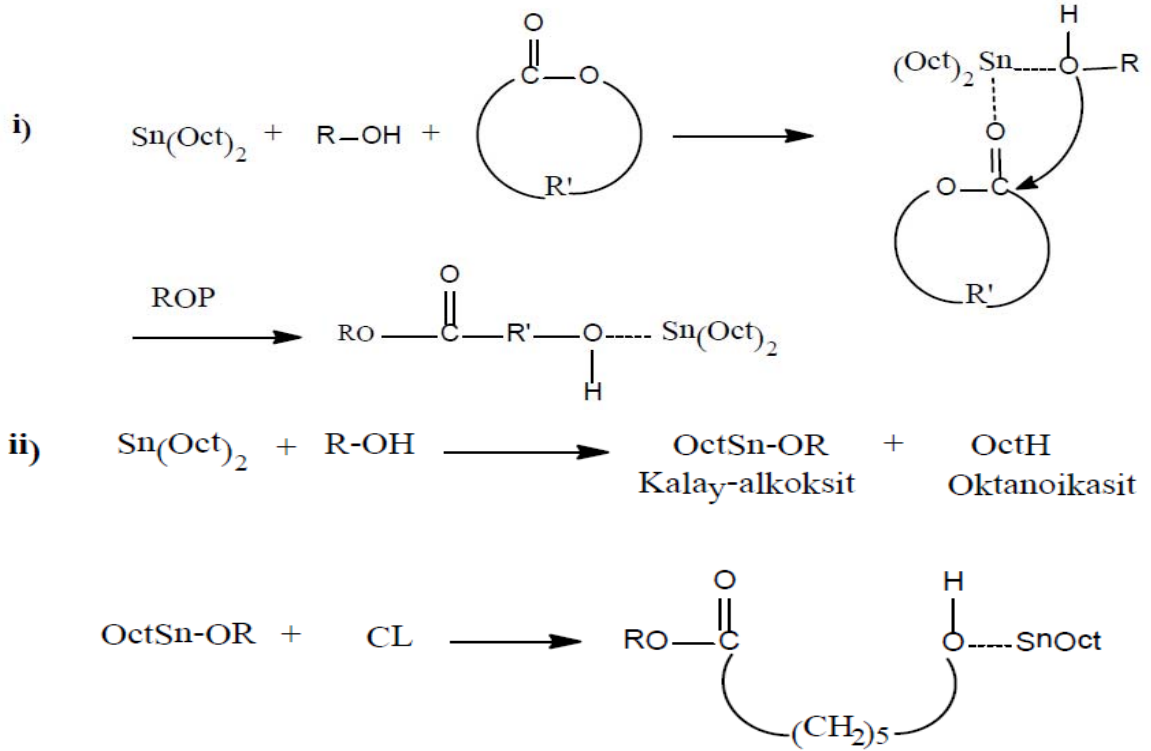
Genelde kalay oktoat, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, olarak bilinen kalay(II)-2-etilhegzanoat laktonların ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda sık kullanılan katalizörlerden biridir [87].

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$, Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylanmış bir gıda katkı maddesidir. Kalay oktoatın katıldığı halka açılma polimerizasyonunda polimerizasyon mekanizması oldukça tartışmalıdır. Kalay oktoatın mol ağırlığı, monomer/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ derişim oranına bağlı olmadığından, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ gerçek bir başlatıcı olarak düşünülmemektedir. Kalay oktoatın kullanıldığı halka-açılma polimerizasyon mekanizmaları için önerilen farklı mekanizmalar literatürlerde mevcuttur. Bu mekanizmaların içinde en uygun olan ve benimsenen koordinasyon-insertion mekanizmasıdır. Bu mekanizmada bir hidroksil fonksiyonel grubunun $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'a koordine olduğu ve başlatıcı olarak kalay alkoksit kompleksi oluşturduğu düşünülmemektedir.

Koordinasyon-insertion mekanizması üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda mekanizmanın birbirinden çok az farklı iki ayrı mekanizma ile yürüdüğü düşünülmemektedir [87-90].

Önerilen birinci mekanizmada, çoğalma adımı boyunca bir alkolün fonksiyonel grubu ve monomerin birlikte her ikisinin $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ kompleksine koordine olduklarını varsayan bir yolla gerçekleşmektedir. İkincimekanizmada ise, kompleks oluşumu ve monomer halkası açılmadan önce $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın kalay alkoksit kompleksine dönüşmektedir ve ϵ -CL ve laktid monomerleri ile yapılan çalışmalarda, kalay alkoksit kompleksi oluşumu, MALDI-TOF spektroskopisi ile gözlenmiştir [91]. Şekil 30’de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın bir katalizör olarak kullanıldığı ROP mekanizması için iki farklı öneri sunulmaktadır.

- i. Halka-açılma polimerizasyonun'dan önce bir alkol ve monomerin kompleks oluşturması
- ii. ϵ -kaprolaktonun halka açılmasından önce bir tin alkoksit oluşumu



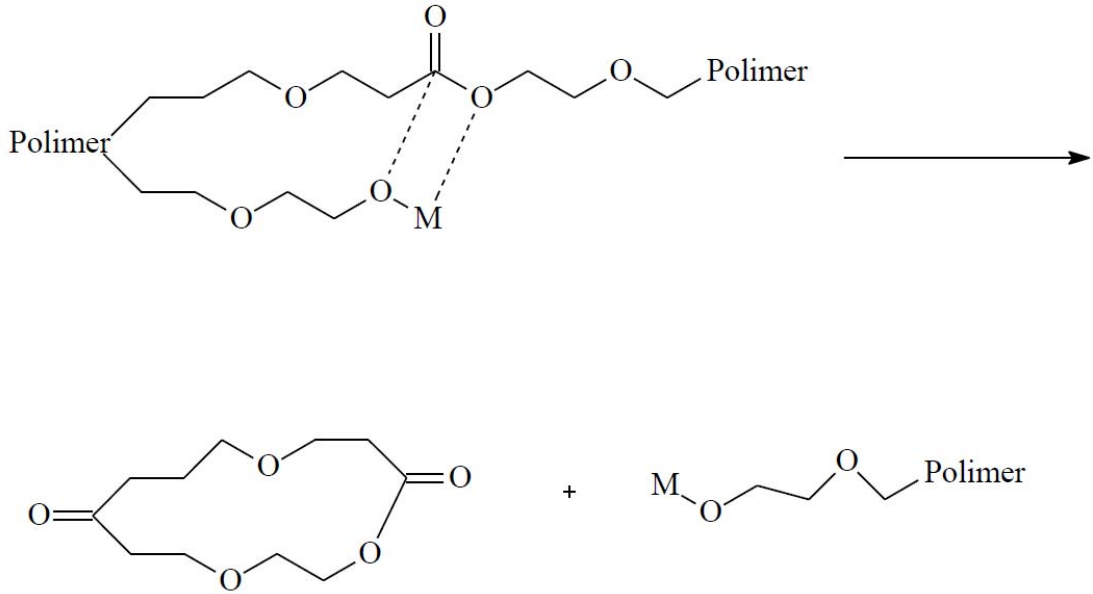
Şekil 30. $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ile halka-açılma polimerizasyonu mekanizması için izlenen iki farklı yol

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü, kuvvetli bir transesterleşme ajanıdır ve sentezlenen kopolimerler normalde gelişigüzel mikroyapılara sahiptirler. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artması transesterleşme reaksiyon miktarını artırır [92, 93].

Trifenil fosfin ilavesi ile laktidlerin halka-açılma polimerizasyonunda yavaş olan reaksiyon hızını artırılır ve moleküliçi transesterleşme reaksiyonu oluşumunu geciktirir.

Laktonların polimerizasyonunda alüminyum alkoksitler oldukça etkin başlatıcılardır. Alüminyum tri-isopropoksit ile halka- açılma polimerizasyonu koordinasyon-insertion mekanizması üzerinden yürür. Al-alkoksitler, açıl-oksijen bağının kırılması adımını başlatır ve başlatıcıdaki alkoksit grubunun polimer ucunda olması bu mekanizmanın kanıtıdır. Alüminyum alkoksitler moleküler yapı ve molekül ağırlığın kontrol edilmesi gereken yaşayan ROP yönteminde kullanılır. Reaksiyonları genelde düşük sıcaklıklarda çözeltili ortamında gerçekleştirilir. Hidrolize karşı duyarlılığı alüminyum alkoksitlere karşı daha az olan kalay alkoksitler (tri-blok ve star gibi) gelişmiş mimariye

Molekül İçi Esterleşme



Şekil 32. Halka açılma polimerizasyonunda moleküliçi karşılıklı esterleşme reaksiyonu

Önerilen şemada gösterildiği gibi, her bir moleküliçi transesterleşme polimer zincirini geliştirebilir. Polimer zincirine saldırı ile bir serbest atık polimer ve yeniden modifiye edilmiş polimer oluşumuna neden olur.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, başlatıcının veya katalizörün türü ve derişimi, transesterleşme sayısını etkileyen parametrelerdir. Metal kullanılması durumunda başlatıcılar transesterleşme gibi yan reaksiyonlara karşı az ya da daha çok aktiflik gösterebilirler.

1.7.5.4.Halka Açılma Polimerizasyonunda Makromoleküler Mimari

Birbirinden farklı mekanizmalarla ilerleyen yeni kontrollü polimerizasyon sistemlerinin gelişimi polimer sentezinde yeni gelişmelerin kapısını açmıştır. Farklı stratejiler yeni polimerik malzemelerin dizaynı için uygulanabilir.

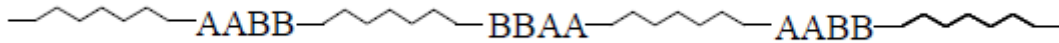
1.7.5.4.1. Homopolimerler

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonunda, başlatıcının doğası, çözücü tipi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan monomerin halka boyutu ve monomer halkası üzerindeki substitüentler gibi pek çok faktör etkilidir [98].

4-, 7- ve 8- üyeli siklik esterler polimerleşebilirler. 5- üyeli esterler polimerleşmezken, altı-üyeli esterlerin polimerleşebilmesi halkanın üzerinde bulunan substitüentlere bağlıdır.

1.7.5.4.2. Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentezi, farklı polimerlerin kimyasal olarak karışımını sağlama metodlarından birisidir. Farklı homopolimerlerin özelliklerini blok kopolimerlerde koruyabilmeleri nedeniyle bu durum polimer karakteristiklerinin modifikasyonuna kolaylıkla izin verir. Blok kopolimerler yaşayan polimerizasyon koşulları altında monomerlerin ardı ardına katılmaları ile kolaylıkla hazırlanabilirler. İlgili monomerler tercih edilen çoğalma mekanizmasıyla polimerleşebilme yeteneğinde olmalıdır. Monomerlerin katılma sırası öncül monomerle oluşturulan makrobaşlatıcının, sonradan katılan monomeri hızla polimerizasyonunu başlatabilme yeteneğine sahip olabilmesine bağlıdır. Bu koşul blok kopolimerizasyonda kullanılan monomerlerin kombinasyonunu sınırlar. 1,5-Dioksepan-2-on (DXO) ve Laktidin (LA), alüminyum isopropoksit ile kopolimerizasyonunda, P(L-LA) makromerine DXO monomerinin katılması reaktiflik oranları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle katılması uygun değildir. L-LA yerine ϵ -CL'un kullanıldığı bir çalışmada PCL makromerinin DXO polimerizasyonunu başlatabildiğinden kopolimer elde edilebilmektedir.



Şekil 33. Blok kopolimer zinciri

Makrobaşlatıcıların modifikasyonu için homopolimerlere fonksiyonel uç grup takılabilir. Aynı şekilde kopolimerleşmeyen bazı monomerler modifiye edilerek bir kopolimere katılabilir Yıldız şekilli kopolimerlerin sentezi yeni mekanik, termal ve bozunma özelliklerine sahip polimerlerin araştırılması amacıyla gerçekleştirilir.

Multifonksiyonel bir başlatıcı ve katalizör kullanılarak seçilen monomerin halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirilebilir. Dallanma derecesinin artması ile şişme ve kristallik oranının düşmesi gibi elde edilen sonuçlar, polimerlerin ilaç salınım sistemleri üzerine uygulamalarında kullanılabilir [99-101].

1.7.5.5. Poli(ϵ -kaprolakton) ve Kopolimerleri

PCL ilk kez Carothers tarafından sentezlenmiş olup alifatik poliester ailesinin bir üyesidir. PCL erime sıcaklığı (T_m) yaklaşık 60°C civarındadır ve bu düşük erime sıcaklığı kompozit sistemleri için uygun olmasını sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı (T_m) $\sim -60^\circ\text{C}$ olan biyobozunur bir polimerdir. Bunun yanında yarı kristalindir, hidrofobik karakterlidir, toksik değildir, tamamen degrade olabilir ve kolaylıkla proses edilebilir. PCL homopolimerinin yapısında polar olmayan beş metilen grubu ve nispeten daha polar bir ester grubu mevcuttur. Yüksek olefinik karakter içeriğiyle mekanik özellikleri poliolefinlere benzerler. Alifatik-ester bağının hidrolitik olarak kararsız olması nedeniyle polimer biyobozunurdur. Bu özellikler PCL' nin diğer polimerle ve alifatik poliesterlerle kopolimerlerinde uyumlu olması ve karışarak blend oluşturabilmesini sağlar. PCL oldukça esnek ve prosesi kolay bir malzemedir. ϵ -CL 'un yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerleri halka açılma ve katılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Kopolimer eldesinde monomer reaktivitesi önemli bir parametredir. Alifatik ester bağının hidrolize yatkınlığı nedeniyle biyobozunur özellik gösterir. PCL' nin homopolimeri kristalinitesi ve yüksek olefinik karakterinden dolayı biyobozunurluğu poli laktid gibi poli(α -hidroksi asitlere) göre biyobozunurluğu nispeten daha yavaştır. PCL, PVC ve bisfenol A polikarbonat gibi pek çok ticari polimerle kopolimerleşebilir. Bozunabilir olması ve bozunma ürünlerini toksik olmaması nedeniyle ilaç salınım sistemleri, ameliyat ipliği biyomedikal uygulamalarda ve ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. PCL' nin dezavantajı; medikal uygulamalarda uzun degradasyon süresine sahip olmasıdır.

Daha hızlı bozunması için kopolimerleri sentezlenebilir. ϵ -CL ve D-LA'nın oluşturdukları kopolimer homopolimerlerinden daha hızlı bozunduğunu göstermiştir. Bu davranış şekli morfolojik farklılıklarına özellikle kristaliniteyedeki azalma ve camsı geçiş sıcaklığındaki düşüşe bağlanabilir.

PCL' nin, evsel atık su arıtma çamuru, evsel atık, deniz suyu ve aktif çamur gibi mikroorganizma varlığında biyobozunurluğu detaylı şekilde incelenmiştir [102-105].

1.7.5.6.PCL Uygulama Alanları

Dikiş ipliği kaplamaları, absorblanabilen medikal cihazlar, mikrogözenekli intravaskular stentler, damar nakilleri gibi uygulama alanlarına sahip olan PCL' nin ilaç salınım sistemleri için matriks olarak, kırılan kemiklerin iyileşmesi süresince katkı maddesi ve dental baskı tablaları uygulama alanları arasında sayılabilir. Laktid ve lakton segmentlerini içeren blok kopolimerler bu blokların biyokimyasal bozunabilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir ve medikal cihazlarda geniş bir kullanım alanları bulunmaktadır [106-109].

1.7.6.Biyodegradasyon

Biyobozunma enzimlerin etkisi ile yaşayan/yaşamayan organizmaların katkısıyla gerçekleşen kimyasal dekompozisyon olayıdır. Kolaylıkla hidrolize olabilen ester veya amid gibi fonksiyonel grupları içeren polimerler biyodegradasyona uğrayabilirler, yani biyolojik olarak parçalanabilirler. Oldukça kararsız olan biyobozunur polimerlerin degradasyonunda suyun polimerik matrikse nüfuzu ve polimerik zincirin hidrolizi adımları gerçekleşir. Bozunma ürünleri matriks yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşırlar. Biyobozunur polimerin degradasyon hızını genelde hidrolitik kararsız bağlar, su geçirgenliği ve çözünürlük gibi parametreler etkiler. Degradasyon, yığın hidroliz veya yüzey erozyonu olmak üzere iki yolla gerçekleşebilir. Yığın hidroliz degradasyonu polimerin içine suyun giriş hızı, polimerin hidroliz hızından büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Polimerin difüzyon hızı suyun difüzyon hızından büyükse polimer yüzey erozyonu ile bozunur.

Asit, baz ve enzimler tarafından hidroliz yolu ile polimerlerin degradasyonu katalizlenebilir. Poliesterlerde ester gruplarının hidrolitik bölünmesi, karboksilik asit uç gruplarının oluşması ile otokatalizlenmektedir. Su geçirgenliği ve çözünürlük, kimyasal yapı, molekül ağırlığı, hidroliz mekanizması, katkı maddeleri, morfoloji, camsı geçiş sıcaklığı biyodegradasyon hızına etki eden parametreler olarak verilebilir.

Polimerik biyomateryaller, biyolojik uygulamalarda yüzey özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak modifiye edilebilen, kullanım amacına uygun boyut, şekil ve bileşimlerde hazırlanabilen, vücudun herhangi bir fonksiyonu, dokusu, organını

iyileştirmek veya yenilemek için dizayn edilen tıbbi araç ve cihazlarda kullanılan malzemelerdir.

Polimerik biyomateryaller, vücudun veya organın hastalıklı veya hasarlı bölgelerinin yer değiştirilmesinde (yapay kalp damarı vb.), yara tedavisinde (ameliyat iplikleri vb.) estetik operasyonlarda; tedaviye yardımcı olmakta (ilaç salınım sistemleri vb.); teşhis amacıyla (radyoaktif işaretli maddeler vb.) kullanılmaktadır.

Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde dikkat edilecek en önemli husus, kullanılan polimerin bozunma ürünlerinin yol açabileceği toksisite, alerjik ve kanserojik etkilerdir. Suda çözünebilen polimerler suda şişerler ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilirler.

Vucuda yerleştirilerek istenilen sürede fonksiyonunu yerine getirdikten sonra hidrolitik olarak parçalanan ve metabolik yollarla vucut dışına atılabilen materyallere biyobozunur polimerler denilir. Biyobozunur polimerlerin, molekül ağırlıkları ve kopolimerlerin bileşimleri değiştirilerek biyobozunma süreleri, birkaç haftadan ve bir yıla kadar ayarlanabilmektedir. Poliglikolik asit ve polilaktik asit esaslı kopolimerler ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalardaki amaç, biyo uyumluluğu yüksek, doku tahribatı oluşturmayan polimerler sentezlemektir. Polimerik biyomateryallerde sentez sonrası yapısında kalabilen ve dışarı verilebilen safsızlıklar, katkı maddeleri ve diğer maddelerin arındırılmaması önemli yan etkilere yol açabilir [110-112].

1.7.7.Biyobozunur Polimerler

Biyobozunma doğaya bırakılan organik bileşiklerin daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere dönüştürüldüğü ve sonunda karbon, azot ve kükürt çevrimlerine katıldığı bir doğal prostestir. Belirli çevresel koşullar altında bırakıldığında fiziksel özelliklerinde standart test metodları ile gözlenebilen değişimler gösteren polimerler ise biyobozunur polimerlerdir. Biyobozunur polimerlerde kimyasal yapıda gerçekleşen değişim ortamda doğal olarak bulunan mikroorganizmalardan kaynaklanır. Biyobozunur polimerler için tüm standartları kapsayan genel bir tanım yapılmak istenirse doğaya bırakıldıklarında çeşitli mikroorganizmalar varlığında düşük molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşen ve parçalandıklarında toksik olmayan yan ürünler açığa çıkaran polimerler denilebilir [116].

Biyobozunur polimerler doğal ve yapay polimerler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Hayvan ve bitki kaynaklı doğal polimerlere polisakkaritler (nişasta vb.), proteinler (ipek vb.), mikrobiyal poliesterler (polihidroksialkanoatlar vb.) örnek olarak verilebilir. Doğada

kontrollü ve istenilen hızda degradasyonu sağlamak amacıyla sentetik polimerler tercih edilmektedir. Poli(α -hidroksi asitler), poli(α -amino asitler), polianhidritler, poli(ortoesterler), poli(kaprolakton) ve kopolimerleri, poli (hidroksibütirat) ve kopolimerleri sentetik biyobozunur polimerlere örnek olarak verilebilir.

Doğal polimerler sentetik polimerlere göre son derece ucuz olmalarına karşın, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri yetersizdir ve işlenmeleri oldukça zordur. Doğal polimerlerdeki bu dezavantajı ortadan kaldırmak için biyobozunur yapay polimerlerle karıştırılmaktadır. Biyobozunur PCL/nişasta karışım özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [113-115].

1.7.7.1.Doğal Biyobozunur Polimerler

Biyopolimerler doğada bulunan organizmaların büyüme çevrimi ile oluşan polimerler oldukları için doğal polimerler olarak kabul edilirler. Doğal polimerler genellikle hücrelerde gerçekleşen kompleks metabolik prosesler sonucu oluşan aktive edilmiş monomerlerin enzim katalizli katılma polimerizasyonu ile sentezlenirler. Polisakkaritler ve proteinler temel doğal biyopolimerlerdir [116].

1.7.7.2.Doğal Polipeptitler

Proteinler, farklı polar ve apolar α -aminoasitlerin bir arada bulunması ile oluşan termoplastik heteropolimerlerdir. Proteinler hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilen polimerler olarak ikiye ayrılır. Hayvansal kaynaklardan elde edilen en önemli protein kolajen ve bunu türevi jelatin; bitkisel kaynaklardan elde edilen en önemli protein ise buğday glutenidir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. Metil metakrilat, Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için bazik alimüna kolondan geçirildikten sonra CaH₂ üzerinden vakumda destillendi.
2. Etanol Birpa A G. ürünü olup, saflaştırmadan alındığı gibi kullanıldı.
3. 2-kloroetanol Birpa A G. ürünü olup, saflaştırmadan alındığı gibi kullanıldı.
4. Triazol Bileşiği saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
5. HCl asit %37 lik çözeltisi hazırlanıp kullanıldı.
6. Trietilamin, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan aynen kullanıldı.
7. Bakır (I) bromür, Aldrich A.G. ürünüydü. Glasiyel asetik asit içerisinde oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldıktan sonra süzerek ayrıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile yıkandı ve 70°C sıcaklıkta vakumda kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.
8. Diklorometan, HPLC kalitesinde Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
9. 2-Bromoizobutiril bromür, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
10. ε-Kaprolakton: ABCR GmbH & Co. KG.ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
11. Metanol, Birpa A G. ürünü olup, saflaştırmadan alındığı gibi kullanıldı.
12. Tetrahidrofuran, Carlo Erba ürünü olup, kullanılmadan hemen önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
13. Sodyum bikarbonat, Aldrich A.G. ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden aynen kullanıldı.
14. Döterokloroform, Merck A.G. ürünü olup sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.
15. Nötral alüminyum oksit, Alfa Easer ürünü, 58 A° tanecik büyüklüğüne sahip taneciklerden oluşan ürün alındığı gibi kullanıldı.
16. Azot ve argon gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.

2.2.Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Rotary Evaporatör

Buchi marka 110-R model olup, çözücüü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.2. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen başlatıcı ve polimerleri kurutmak için kullanıldı.

2.2.3. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

Junkle & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında istenilen sıcaklık ve karıştırmayı sağlamak amacıyla kullanıldı.

2.2.4. NMR Spektrometre

NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz cihazı ile $CDCl_3$ çözücüsü kullanılarak alındı. Başlatıcıların, makrobaşlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

GPC bir Agilent LC pompası, bir UV detektör ve bir RI detektöründen oluşmakta olup 'Mixed D' ve 'Mixed E' kolon kombinasyonu (Polymer Labs) kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu için PMMA homopolimer standartları kullanılmıştır. Kullanılan taşıyıcı faz THF (Lab-scan), BHT (Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı 2 mL/dak olarak seçilmiştir.

2.2.6. Termal Gravimetrik Analiz

Sentezlenen makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin termik analiz (TG/DTA) çalışmalarında fizik bölümünde bulunan Seiko II Exstar 6300 TG/DTA EXSTAR termik analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak Al₂O₃ ve her bir polimer numunesinden 3-5 mg arasında kullanılarak, 30-600 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır.

2.2.7. FT-IR Spektrometre

Sentezlenen başlatıcı, makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1600 spektrometresinde KBr tabletleri halinde veya kloroform çözücüsü yardımıyla 400-4000 cm⁻¹ bölgesinde alındı.

2.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)

Kullanılan elektron mikroskobu Jeol marka JSM-6400 model olup sentezlenen blok kopolimerlerin ve graft kopolimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, bir Polaron SC 502 Sputter Coater kaplayıcı ile 18 mA' da 145 °A kalınlığında altın ile kaplandı. Elektron görüntüleri katot ışın tüpünden fotoğraf filmlerine aktarıldı.

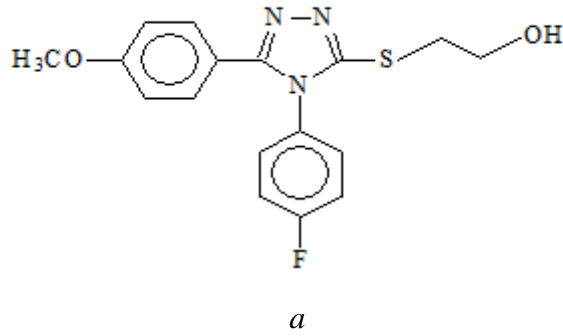
2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. 4-(4-florofenil)-5-(4-metoksiyfenil)-4H- 1,2,4-triazol-3-tiol Bileşiğinin Sentezi

Hidrazid bileşiğinin 4-florofenil izotiyosyanat ile reaksiyonu sonucu elde edilen karbotioamid türevine (3,19g , 10 mmol) NaOH (2N) çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında 4 saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra pH 3-4 olacak şekilde 37% lik HCl ile asitlendirildi. Elde edilen karışım süzülüp su ile yıkandıktan sonra etanol-su (1:2) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 2,62 g (%87), e.n. 232-233 °C dir.

2.3.2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}etanol Bileşiminin Sentezi

Elde edilen triazol bileşimine (3,01 g , 10 mmol) metalik sodyumun mutlak etanol içerisindeki çözeltisi ilave edilip geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı. Daha sonra 2-kloroetanol (0,81g , 10 mmol) ilave edilip 8 saat daha geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözücünün düşük basınç altında uzaklaştırılması sonucu elde edilen katı madde etanol-su (1:2) karışımından kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: 2,69 g (%78), en: 94–95 °C

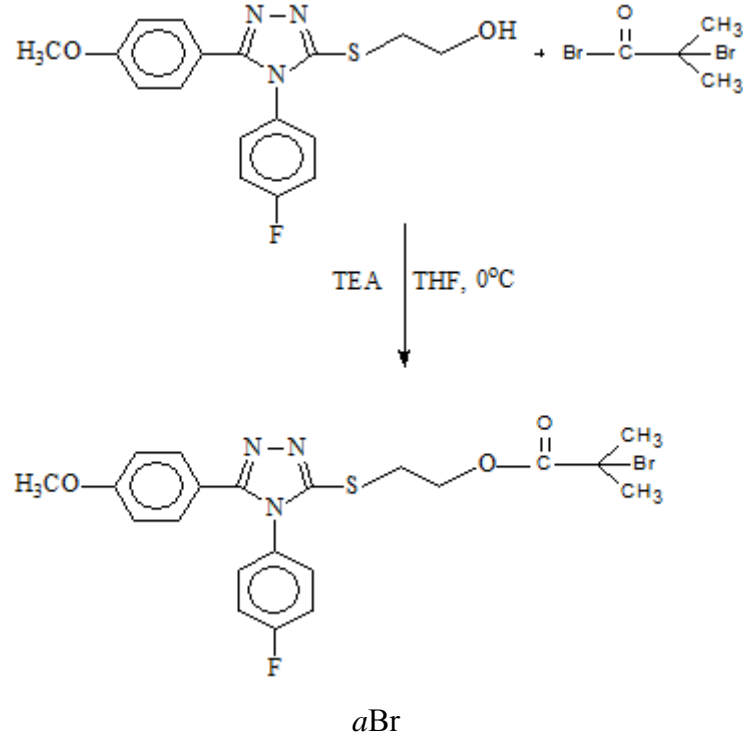


Şekil 34. 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}etanol

2.3.3 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}-etil 2-bromo-2-metilpropanoat(*a*Br) Sentezi

Oda sıcaklığında 250 mL'lik iki boyunlu balona (1,72 g , 5 mmol) (*a*) bileşiği ve 30 ml kuru THF ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra bu çözeltiye 2,09 mL (1,52 g , 15 mmol) TEA ilave edilerek 10 dakika karışması sağlandı. Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı ve balon içine daldırıldı. Bu reaksiyon karışımına 0°C' ye soğutulan buz banyosunda damlatma hunisi yardımıyla 1,895 mL (3,24 g, 15 mmol) 2-bromoizobutiril bromür ve 6 mL THF damla damla iki saatte ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bulanıklık ve bunu takiben tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına alınarak 24 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzülde ve süzüntü evapore edildi. Balonda oluşan yağimsı maddeye 25 g ince kırılmış temiz buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Bu karışıma 25 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4 x 15 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO₃ (2 x 25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO₄ üzerinden kurutulup

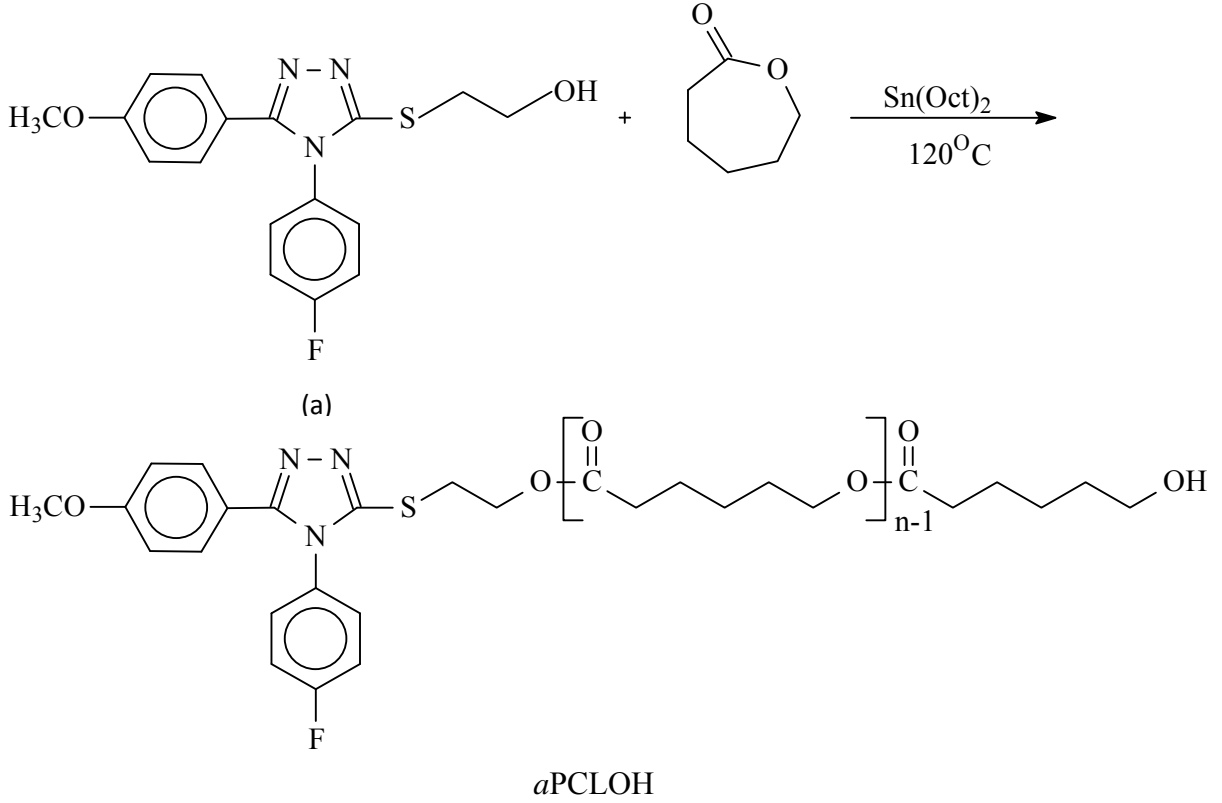
mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücü vakumda evapore edilerek viskoz bir madde elde edildi. Buzdolabında zamanla katılaşıp oda sıcaklığında eriyen açık kahve renkli yağimsı madde elde edildi.



Şekil 35. 2-[[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio} -etil 2-bromo-2-metilpropanoat(*aBr*) sentezi

2.3.4. Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi

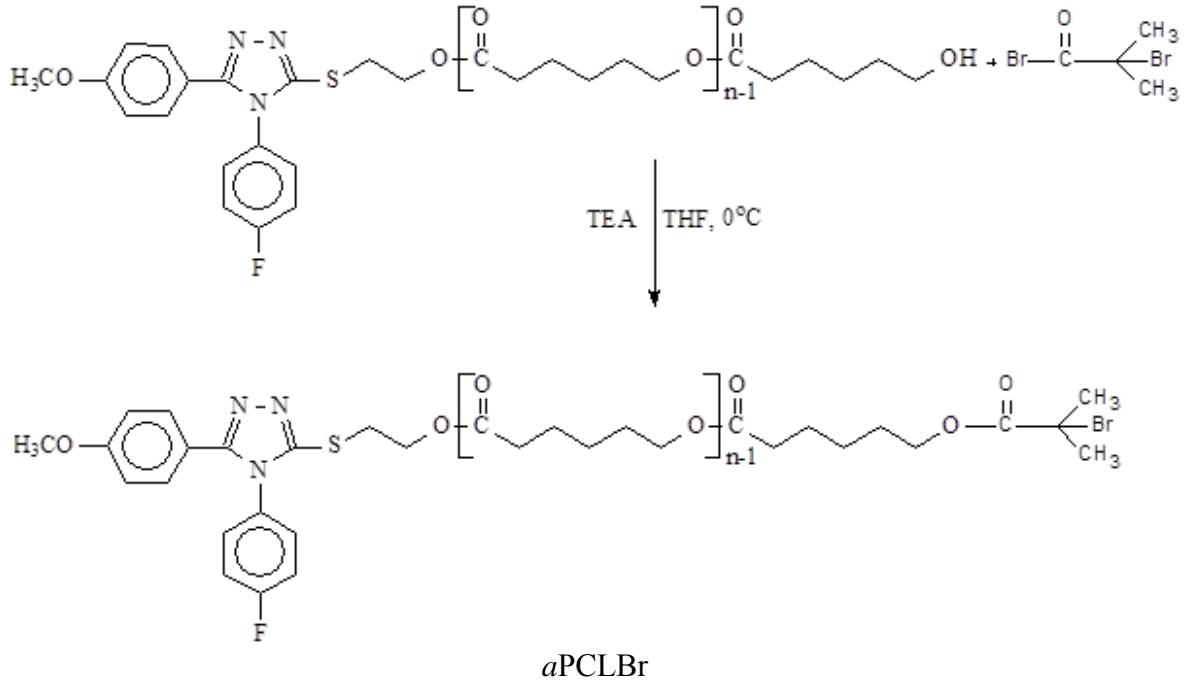
2.3.4.1. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni *a*PCLOH Makromonomer Sentezi



Şekil 36. *a*PCLOH makromonomerinin sentez reaksiyonu

100 ml' lik tek boyunlu balona 0,344 g (1 mmol) a bileşiğinden ve 4,33 mL (4,566 g , 40 mmol) ϵ -kaprolakton ve 1,705 mL (0,005 mol) kalay (II) oktoat ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Balon önceden 90°C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak karışmanın şiddetli olması sağlandı. Zamanla viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 saat süre sonunda krem renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere dekante edildi. Balon içinde kalan madde az miktarda diklorometan ile çalkalanarak alındı. Polimer 40 mL soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metanoldan çöktürme işlemi iki kez tekrarlandıktan sonra beyaz renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu.

2.3.4.2. Yeni Makrobaşlatıcı (*a*PCLBr) Sentezi

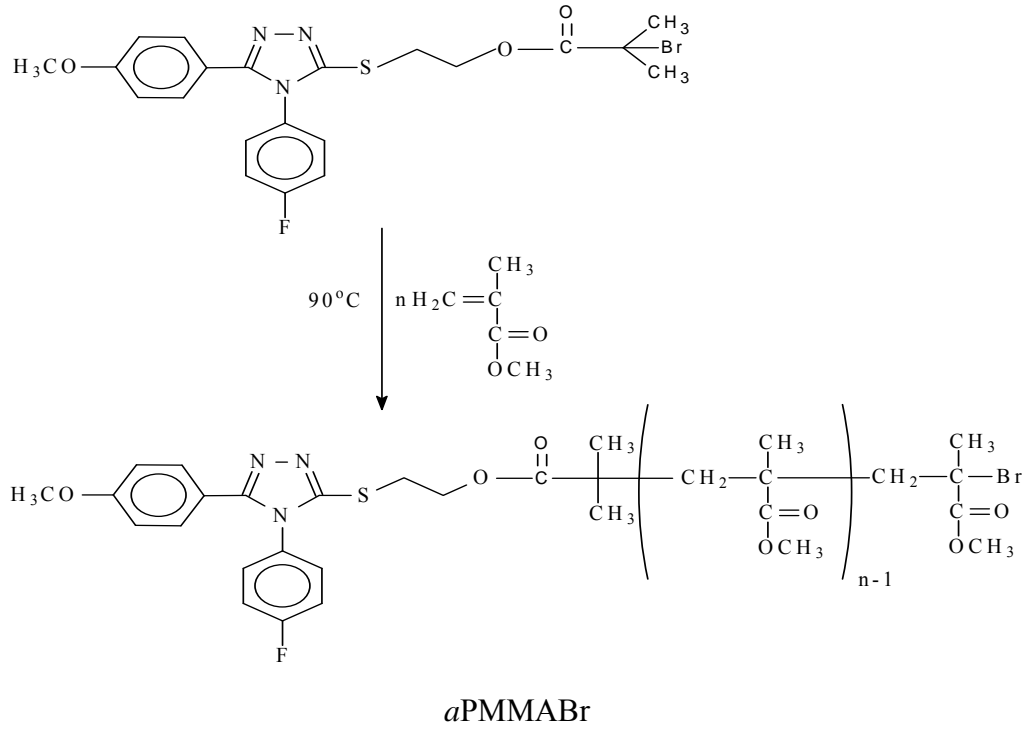


Şekil 37. *a*PCLOH makroinimerinden *a*PCLBr makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

100 ml'lik iki boyunlu balona 2,01 g (0,41 mmol, $M_n = 4902$ g/mol) *a*PCLOH ve 7,5 mL kuru THF ilave edilerek azot gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra 0,078 mL (0,08 g, 0,82 mmol) TEA ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dakika karışması sağlandı. Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı. Buz sıcaklığı 0°C 'ye ayarlanarak balona bir damlatma hunisi yardımıyla 0,058 mL (0,185 g, 0,82 mmol) 2-bromoizobutiril bromür ve 7,5 mL kuru THF damla damla yarım saatte ilave edildi. Damlatma esnasında bulanıklık ve tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Balon içeriği süre sonunda süzüldü. Süzüntü evaporatörde uzaklaştırıldı. Katı-yağimsı şeffaf madde içerisine 20 g ince kırılmış temiz buz ilave edildi ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Bu karışım 30 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4 x 7,5 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO_3 (2 x 25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO_4 üzerinden kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü hacmi 5 mL kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen viskoz madde 25 mL soğuk metanolle çöktürüldü. Buzdolabında bir gece bekletilen madde süzüldü. Vakum altında 30°C 'de 1 gün bekletilerek açık krem renginde katı PCL makrobaşlatıcı *a*PCLBr elde edildi.

2.4. 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat (a) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile Brom Uç Gruplu 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat-polimetil metakrilat (aPMMABr)Makrobaşlatıcı Sentezi

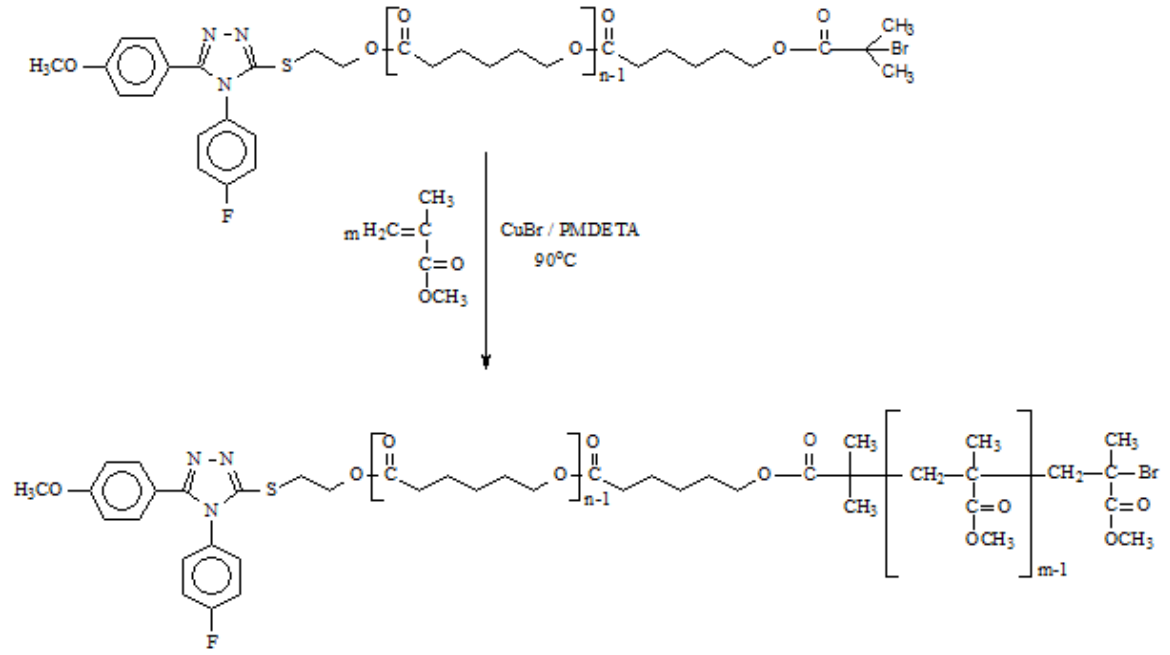
Genel bir katı (bulk) ATRP yöntemi olarak: Temiz ve kuru iki boyunlu bir balon alınarak üst boynuna gaz musluğu, yan boynuna ise kauçuk septum takıldı. Balonun içerisine sırasıyla hesaplanan miktarlarda 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}-etil 2-bromo-2 metilpropanoat başlatıcı, PMDETA (ligand olarak), MMA (monomer olarak) azot atmosferi altında konulacak. Ek Tablo 5, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. Örneğin; bir reaksiyonda $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$ mol oranı 50:2:2:1 olduğunda, reaktiflerin miktarları birbirlerine olan bu oranlara göre hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Başlatıcının monomerde çözünmesi için magnetik karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözelti içerisindeki oksijeni uzaklaştırmak için çözelti, sıvı azot ile tamamen donduruldu. Vakum uygulanarak balon içerisindeki hava dışarı alındı. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiye CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 90°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. İstenilen süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al_2O_3 ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine 10 kat soğuk metanol ilave edildi. Çöken polimer minimum miktarda THF ile çözerek tekrar çöktürüldü. Elde edilen aPMMABr makrobaşlatıcı oda sıcaklığında vakum altında 1 gün kurutuldu.



Şekil 38 . ATRP ile *a*Br/CuBr/ PMDETA başlatıcı sistemi kullanılarak *a*PMMABr makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

2.5. *a*PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcıyla temiz ve kuru iki boyunlu balon içerisine 0,62 g (0,05 mmol) *a*PCLBr makrobaşlatıcı 58 µL (0,1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 1,5082 mL (50 mmol) metil metakrilat (MMA) (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiliye 46,48 mg (0,1 mmol) CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 90 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al₂O₃ ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözeltili üzerine metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzülde. Elde edilen blok kopolimer *a*PCL-b-PMMA oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



*a*PCL-b-PMMA

Şekil 38. ATRP ile *a*PCLBr/CuBr/ PMDETA başlatıcı sistemi kullanılarak biyoyumlu *a*PCL-b-PMMA blok kopolimer sentez reaksiyonu

3.SONUÇ VE TARTIŞMA

3.1. Başlatıcıların Sentezi

3.1.12-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}etanol bileşiğinin sentezi

Triazol bileşiğine metalik sodyumun mutlak etanol içerisindeki çözeltisi ilave edilip geri soğutucu altında ısıtılması sağlandı ve 2-kloroetanol ilave edilip ısıtılmaya devam edildi. Elde edilen katı madde etanol-su karışımından kristallendirilerek %78 verimle elde edildi.

2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}etanol bileşiğinin yapısı, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiğinin FT-IR spektrumunda 3290 cm⁻¹'de (O—H) titreşimi, 3081cm⁻¹'de (Ar—H) titreşimi, 2987–2861 cm⁻¹'de (Alifatik C—H) titreşimleri Ek Şekil 1 ' da görülmektedir.

2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}etanol bileşiğinin ¹H NMR (CDCl₃) spektrumunda 7,32–7,20 ppm (Ar—H), 6,82ppm (Ar—H), 5,13 ppm (OH), 4,03 pmm (CH₂—O), 3,79 ppm (O—CH₃), 3,41 ppm (CH₂—S) sinyalleri görülmüştür (Ek Şekil 2.). Sentezlenen bileşiğinin ¹³C NMR (CDCl₃) spektrumu (Şekil 3.)'de gösterilmiştir.

3.1.2. 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio}-etil 2-bromo-2-metilpropanoat(*a*Br) Başlatıcı Sentezi

2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tiyo}etanol ile 2-bromoizobutiril bromürün TEA varlığında 0^oC'de THF çözücü ortamında reaksiyonu sonucunda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) için yeni bir başlatıcı olarak brom uç gruplu *a*Br bileşiği % 78 verimle sentezlendi. (*a*) bileşiğinin –OH grupları literatürlere [117-119], uygun olarak bromo ester gruplarına dönüştürüldü.

*a*Br başlatıcısının yapısı, ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR kullanılarak aydınlatılmıştır. ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumlarında aromatik halkadaki proton ve karbon atomlarına ait sinyaller *a* bileşiğindekiyle benzerlikler göstermektedir. *a*Br başlatıcısının ¹H NMR spektrumunda (Ek Şekil 5) (*a*) bileşiğinin δ= 5,13 ppm deki O-H

protonuna ait sinyal kaybolmuştur. Ayrıca *a*Br başlatıcısının ^1H NMR spektrumunda (s, 4H, ArH), (s, 4H, ArH), (t, 4H, S-CH₂-CH₂-O), (s, 4H, Ar-S-CH₂), ve (d, 12H, C(Br)(CH₃)₂) protonlarına ait sinyallerin sırasıyla $\delta = 7,42 ; 7,12 ; 1,81 ; 1,65 ; 1,47$ ppm değerlerinde çıkması hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

*a*Br başlatıcısının yapısına ait detaylı veriler ^{13}C NMR spektrumundan (Ek Şekil 6) elde edilmiştir. *a*Br başlatıcısının karakteristik karbonil karbonlarına ait karbon rezonansı $\delta = 171,3$ ppm'de ve aromatik halkadaki karbon atomlarına ait rezonanslar $\delta = 135,8$ (C_{Ar}-CH₂S-) ve $\delta = 121,1$ (CH_{Ar}) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 56,7$ (C-Br(CH₃)₂), $\delta = 47,9$ (C_{Ar}-CH₂S), $\delta = 30,7$ (C-Br(CH₃)₂), $\delta = 23,8$ (S-CH₂-CH₂O) ppm'lerde gözlenmiştir. *a*Br başlatıcısının FT-IR spektrumu Ek Şekil 4.'da verildi.

Sentezlenen *a*Br bileşiğinin FT-IR spektrumunda, *a* bileşiğinin 3290 cm⁻¹'deki O-H titreşiminin kaybolması ve 1733 cm⁻¹'deki karbonile ait titreşimin varlığı *a*Br başlatıcısının oluşumunu desteklemektedir.

3.2. Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi

3.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomer Sentezi

Bölüm 2.3.3.1.'de anlatıldığı gibi, literatüre [120, 121] uygun olarak 2-{{4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il}tio} etanol kalay (II) oktoatın katalizör olduğu ϵ -kaprolaktonunun halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak farklı sıcaklıklardaki *a*PCLOH makromonomeri sentezlendi. Sentezlenen makromonomer genel organik çözücülerde (THF, CHCl₃, CH₂Cl₂) iyi çözünmektedir.

*a*PCLOH makromonomerinin yapısı, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, TGA, SEM ve GPC verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

*a*PCLOH makromonomerinin ^1H NMR spektrumunda (Ek Şekil 8.) terminal -OH gruplarına bağlı metilen grubuna ait sinyal 3,74 ppm'de görülmektedir. ^1H NMR spektrumunda PCL tekrarlayan biriminin (t, -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-COO-), (m, OCH₂CH₂CH₂-CH₂CH₂COO-) alifatik protonlarına ait sinyaller $\delta = 2,77 ; 2,34$ ppm değerlerinde ortaya çıkmaktadır. ^1H NMR spektrumunda (-OCH₃) protonuna ait sinyal 4,07 ppm değeri ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında ^1H NMR spektrumunda (*a*) bileşiğinin (s, ArH), (s, ArH), (t, S-CH₂-CH₂O), (s, Ar-S-CH₂), protonlarına ait sinyaller sırasıyla $\delta =$

7,32 ; 7,13 ; 1,41 ; 1,39 ppm değerlerinde çıkması polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.

*a*PCLOH makromonomerinin ¹³C NMR spektrumunda (Ek Şekil 9.) 24,54-34,09 (CH₂)'lara ait karbon sinyalleri, 123,9-138,2 (C_{Ar})'lara ait karbon sinyalleri, 64,11 (OCH₃) ait karbon sinyali ve 173,52'de C=O'ya ait sinyaller görülmüştür.

*a*PCLOH makromonomerine ait FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 7.) 1722 cm⁻¹'de karbonil gerilme titreşim frekansının gözlenmesi PCL bloğunun oluşumunu desteklemektedir.

*a*PCLOH makromonomerinin ATRP kinetik grafiği Ek şekil 16.'da verilmiştir. Kinetik grafiğindeki k değeri eğimden 0,038 bulundu. Birinci mertbe hız denkleminde k hız sabitleri 0,048 ; 0,034 ; 0,03 sa⁻¹ hesaplanmıştır.k hız sabitinin ortalama değeri 0,037 sa⁻¹ olması reaksiyonun hızlı olduğunu göstermektedir.

*a*PCLOH makromonomerine ait TGA termogramı Ek Şekil 10' da verildi. TGA termogramında PCL'nin T_{d1}= 372,2°C'de bozunduğu görüldü. *a*PCLOH makromonomerinin bozunma sıcaklığı literatüre uygundur. [122]

(a) başlatıcısından sentezlenen *a*PCLOH makromonomerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 32.'de verilmiştir. SEM görüntülerinde *a*PCLOH makromonomeri yüzeyi pürüzlü ve yüzey üzerinde PCL zincirinin tomurcuklar şeklinde kümelendiği gözlenmiştir.

*a*PCLOH makromonomeri GPC ile karakterize edildi .Ek Tablo 1' den görüldüğü gibi sabit ε-Kaprolakton miktarında 24, 48, 72 saat reaksiyon sürelerine karşılık gelen yüzde dönüşüm, M_n, M_{n,th} değerleri sırasıyla 67,4 ; 69,6 ; 88,2 , 2786 ; 6768 ; 7103 ; 108075 ; 276160 ; 1166277 g/ mol dür. Reaksiyon süresi artıkça molekül ağırlığının arttığı buna karşın 1,43-1,55 arasında değişen H.I değerleri *a*PCLOH makromonomerinin homojen olduğunu göstermektedir.

Ek Tablo 2' de (a) /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen *a*PCLOH makromonomerinin 24 saatte, 80, 90, 120 °C' lerdeki, % Dönüşüm , M_n (GPC), M_n(th), ve HI değerleri sırasıyla 64,7 ; 67,4 ; 73,5 , 2159 ; 2786 ; 2812 , 79665 ; 108075 ; 127205 , 1,41 ; 1,43 ; 1,46 olarak belirlenmiştir.Bu değerlerden görüldüğü gibi, sıcaklık artıkça % Dönüşüm , M_n (GPC) değerleri artmış fakat *a*PCLOH makromonomerlerinin HI değerlerinin 1,41-1,43 arsında olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak, *a*PCLOH makromonomerleri aynı uzunlukta zincirlerden oluşmaktadır.

Ek Tablo 3 , ROP ile *a*PCLOH makromonomerini elde etmek için 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]tio\}$ etanol(*a*) Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak farklı miktarlardaki ϵ -Kapolakton monomerinin reaksiyon şartları ve sonuçlarını listelemektedir. ϵ -Kapolakton miktarı artıka dönüşüm ve Mn değerleri artmakta fakat H.I değerleri homojen değerleri aralığında yer almaktadır. HI değerleri 1,43-1,55 aralığındadır. Ek Şekil 11. , Ek Şekil 12. , Ek Şekil 13, Ek Şekil 14. , Ek Şekil 15.'deki grafikler Tablo1, 2, 3' deki verilere göre çizilmiş grafiklerdir. Bu grafikler *a*PCLOH makromonomerinin ATRP kinetik grafiği Ek Şekil 16.'da gösterilmektedir. Ek Şekil 16' deki kinetik verilere göre ϵ -Kapolakton monomerinin *a* /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi ile ROP ' da birinci merteye kinetik izlenmektedir. Bu sonuç literature uygundur. [123, 124, 125].

3.2.2. Yeni Makrobaşlatıcı (*a*PCLBr) Sentezi

*a*PCLBr makrobaşlatıcının sentezi için bölüm 2.3.3.2.'de sentezlenen *a*PCLOH esaslı makromonomer kullanıldı. *a*PCLOH makromonomerinin ucunda bulunan –OH grupları literature [126] uygun olarak, 2-bromopropanoil bromür kullanılarak THF çözücü ortamında ve TEA varlığında bromo ester gruplarına dönüştürüldü. *a*PCL ucunda bulunan bromo ester grupları bir sonraki aşamada MMA monomerlerinin ATRP ile polimerleşebilmesini sağladı. Bu makrobaşlatıcının yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR spektrumları yardımıyla aydınlatıldı.

*a*PCLBr makrobaşlatıcının ¹H NMR spektrumunda (Ek Şekil 18.) $\delta=1,48-1,64$ ppm ve $\delta=0,98$ ppm'de görülen sinyaller bromo ester gruplarına aittir.. ¹H NMR spektrumunda (-OCH₃) protonuna ait sinyal 4,08 ppm değeri ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, ¹H NMR spektrumunda PCL tekrarlayan biriminin (t, -OCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-COO-), (m, -OCH₂CH₂CH₂-CH₂CH₂COO-), alifatik protonlarına ait sinyaller $\delta= 4.06, 1.57$ ppm değerlerinde gözlenmiştir. Bunun yanında ¹H NMR spektrumunda başlatıcının (s, ArH), (s,ArH), (t, S-CH₂-CH₂-O), (s, Ar-S-CH₂) protonlarına ait sinyaller sırasıyla $\delta= 7,49 ; 7,13 ; 1,41 ; 1,4$ ppm değerlerinde çıkması makrobaşlatıcının oluşumunu desteklemektedir.

*a*PCLBr makrobaşlatıcının yapısına ait detaylı veriler ¹³C NMR (Ek Şekil 19.) spektrumundan elde edilmiştir. *a*PCLBr makrobaşlatıcının ¹³C NMR spektrumunda $\delta= 46,0$ ve $\delta=22,6$ ppm'de bromo ester gruplarına ait sinyaller mevcuttur. Bu sinyallerin görülmesi

esterleşmenin başarılı olduğunun kanıtıdır. PCL'nin tekrarlayan biriminin karakteristik karbonil karbon atomuna ait karbon rezonansı $\delta=173,5$ ppm'de, 123,9-138,7 ppm'de (C_{Ar})'lara ait karbon sinyalleri ve alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta= 65,7 ; 34,1 ; 25,5 ; 22,6$ ve $24,5$ ppm'de gözlenmiştir. Başlatıcı kısmına ait karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta= 64,1$ ($S-CH_2-CH_2O$), $\delta=38,0$ ($C_{Ar}-CH_2S-$), $\delta=28,3$ ($S-CH_2-CH_2O$) ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*a*PCLBr makrobaşlatıcının FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 17.), *a*PCLOH makromonomerinde gözlenen 3387 cm^{-1} 'deki O-H titreşiminin kaybolması *a*PCLBr makrobaşlatıcının oluşumunu desteklemektedir.

3.3. 2-**{[4-(4-florofenil)-5-(4-metoksifenil)-4H-1,2,4-triazol-3-il]tio}**-etil 2-bromo-2 metilpropanoat(*a*Br) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *a*PMMA Makrobaşlatıcı Sentezi

*a*PMMA makrobaşlatıcısı, *a*Br ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak farklı süreler için atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen makrobaşlatıcıların yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı. Makrobaşlatıcıların M_n ve heterojenlik indis değerleri GPC ile karakterize edildi. Bu değerler kullanılarak dönüşüme karşı M_n ve heterojenlik indisi değişimi verildi.

Bölüm 2.4'de anlatıldığı gibi *a*PMMA makrobaşlatıcı, *a*Br (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılarak 90°C 'de 24 saatlik süre için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 2, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *a*PMMA makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$ mol oranı 50:1:1:0.5 olup hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 4'e bakıldığında yüzde dönüşüm ile yüzde M_n ve H.I değerlerinin arttığı görülmektedir. 24 saatlik polimerizasyonlarda sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 24,3 ; 28,2 ; 48,7 ; 63,1 olarak bulunmuştur. Bunun yanında M_n değerleri sırasıyla 4302 ; 4572 ; 5385 ; 6013 g/mol olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indisi değerleri aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1,1 ; 1,13 ; 1,16 ve 1,19 olarak tespit edilmiştir..

*a*PMMA makrobaşlatıcıya ait ^1H NMR spektrumu Ek Şekil 21.'de verilmiştir. ATRP ile sentezlenen *a*PMMA makrobaşlatıcının ^1H NMR spektrumu göre PMMA bloğu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri $\delta= 3,61$ ($-OCH_3$), $\delta= 1,54-2,19$ ($-CH_2$) ve $\delta=$

0,84 (-CH₃) ppm'lerde gözlenmiştir. Bunun yanında ¹H-NMR spektrumunda başlatıcının (ArH), (ArH), (S-CH₂-CH₂-O), (Ar-S-CH₂), (S-CH₂-CH₂-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla δ= 7,51; 7,10; 1,56; 1,53 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*a*PMMA makrobaşlatıcıya ait ¹³C NMR spektrumu Ek Şekil 22.'de verilmiştir. 16,48-18,71 ppm'de (CH₃) karbonlarına ait sinyaller, 124,6-138,2 ppm'de (C_{Ar}) karbonlarına ait sinyaller, 24,57-54,43 ppm arasında (CH₂) karbonlarına ait sinyaller 64,14 ppm'de (OCH₃) karbonuna ait sinyal ve 173,53-177,80 ppm'de (C=O)'lara ait karbon sinyalleri gözlemlenmiştir.

*a*PMMA makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 20'de verildi. FT-IR spektrumunda, 2996-2951 cm⁻¹'de alifatik (C-H), 1725 cm⁻¹'de karbonil ve 1146 cm⁻¹'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi makrobaşlatıcı oluşumunu desteklemektedir.

Ek Tablo 4'deki değerler kullanılarak %dönüşüme karşı M_n ve heterojenlik indisi değişimi verildi (Ek Şekil 24.). Ayrıca *a*PMMA makrobaşlatıcıya ait TGA termogramı (Ek Şekil 23) verildi. Termogramdan T_{d1}= 249,8 °C ve T_{d2}=340,4 °C sıcaklıklarında bozunduğu gözlemlendi.[126]

*a*PMMA makrobaşlatıcının SEM görüntüleri Ek Şekil 33'de yer almaktadır. Başlatıcı olarak kullandığımız *a*Br'nin yüzeyi tanecikli ve pürüzlü görünmektedir. *a*Br'den sentezlenen *a*PMMA makrobaşlatıcının yüzeyi pürüzsüz ve düzdür (a,b,c). Bazı bölgelerde PMMA tabakalar halindedir (b) ve yüzeyde katlanmalar ve yığılmalar görülmektedir (c).

3.4. *a*PCLBr Makrobaşlatıcılar Kullanılarak MMA' ın ATRP ile Biyouyumlu Blok Kopolimerlerinin Sentezi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için uygun fonksiyonel gruba sahip *a*PCLBr makrobaşlatıcısı ile CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP yoluyla yeni *a*PCL-b-PMMA blok kopolimer sentezlendi. Elde edilen blok kopolimerlerin yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

Bölüm 2.5'de anlatıldığı gibi *a*PCL-b-PMMA blok kopolimer, *a*PCLBr makro başlatıcı CuBr(başlatıcı olarak), PMDETA (ligand olarak) ve MMA monomeri kullanılarak 90°C 'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 5, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *a*PCL-b-PMMA blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan [M]₀: [CuBr]₀: [L]₀: [I]₀ mol oranı 50:0.1:0.1:0,05 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M:

monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 5'e bakıldığında 90°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon sürelerinde yüzde dönüşüm % 22,4, %72,6, %65,3, %80,2 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin M_n ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 32500, 42806, 42502, 51204 g/mol ve 1,16 ; 1,21 ; 1,2 ; 1,25 olarak tespit edilmiştir (Ek Şekil 29.). GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PMMA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

*a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimere ait ^1H NMR spektrumu Ek Şekil 26'de verildi. ^1H NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin ($\text{O}=\text{CCH}_2$) ve ($-\text{OCH}_2$) protonlarına ait sinyaller sırasıyla $\delta= 3,9$ ve $\delta= 2,72$ ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PMMA bloğu alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PMMA bloğuna ait karakteristik kimyasal kayma değerleri $\delta= 3,74(-\text{OCH}_3)$, $\delta= 2,57-2,73 (-\text{CH}_2)$ ve $\delta= 1,74 (-\text{CH}_3)$ ppm'lerde gözlenmiştir.

*a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimere ait ^{13}C NMR spektrumu Ek Şekil 27'de verildi. 14,11 ppm'de ($-\text{CH}_3$) karbon piki 24,66-34,09 ppm arasında ($-\text{CH}_2$) karbonlarına ait sinyaller 64,13 ppm'de ($-\text{OCH}_3$) karbonlarına ait sinyaller ve 173,54 ppm'de ($\text{C}=\text{O}$) karbonlarına ait sinyaller gözlemlenmiştir.

*a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimere ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 25.'de verildi. FT-IR spektrumunda 2949-2850 cm^{-1} 'de alifatik (C-H) gerilme, 1723 cm^{-1} 'de karbonil ve 1146 cm^{-1} 'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir.

*a*PCL-*b*-PMM blok kopolimerine ait TGA termogramı (Ek Şekil 28.)'de verildi. Termogramdan $T_{d1}= 334.8$ °C ve $T_{d2}=396.5$ °C sıcaklıklarında bozunduğu gözlemlendi.

*a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 34'de verildi. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinde farklı bölgelerden alınan SEM görüntülerinde gözenekli, dallanmış yüzeylerin yanında pürüzsüz yüzeyler bulunmaktadır. Yüzey üzerindeki boşluklar, gözenekler ve taneciklenme homojen bir dağılıma sahip değildir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sentezlenen yeni başlatıcılarla yaşayan polimerizasyon sistemi olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) yöntemleri kullanılarak *a*PMMA, ve poli(ϵ - kaprolakton) makrobaşlatıcıların sentezi ve blok kopolimerizasyonda kullanılmaları incelendi.

Sentezlenen başlatıcı, makrobaşlatıcı ve blok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektral teknikler tercih edildi. Sentezlenen yeni bileşikler 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]tio\}$ etanol ve 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]tio\}$ -etil 2-bromo-2-metilpropanoat ucunda bromo ester grubu taşımalarından dolayı ATRP reaksiyonları için başlatıcı sınıfında polimer kimyasına kazandırıldı. Sentezlenen bu yeni başlatıcıların; CuBr/PMDETA katalizör sisteminde metilmetakrilat monomeriyle makrobaşlatıcı sentezinde ATRP reaksiyonları için genelde başarılı olduğu görüldü. 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]tio\}$ etanol başlatıcının kullanıldığı aynı polimerizasyon sürelerinde PMMA makrobaşlatıcısı sentezinde dönüşüm ve M_n değerleri elde edildiği görüldü.

Reaksiyon şartlarının aynı olduğu başlatıcıların ATRP yoluyla metil metakrilat polimerleştirilmesinde kullanılabilmesi incelenmiştir. PMMA makrobaşlatıcı sentez çalışmalarında, 90°C'de aynı başlatıcılar kullanılarak metilmetakrilatın (MMA) ATRP yoluyla polimerizasyonu incelenmiş ve H.I. değerleri bakımından MMA'nın bu yolla polimerizasyonunda 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]tio\}$ -etil 2-bromo-2-metilpropanoat başlatıcının kullanılmasının daha uygun olduğu tespit edilmiştir. PMMA makrobaşlatıcısının yanısıra ROP ile elde edilen PCL makromonomerinden ucunda bromo ester grubu taşıyan yeni makrobaşlatıcı sentezlendi. Bir ATRP başlatıcısı olarak tasarlanan PCL esaslı bu makrobaşlatıcı, CuBr/PMDETA katalizör sisteminde MMA monomeriyle blok kopolimer sentezinde başarıyla kullanıldı.

ROP ve ATRP polimerizasyon teknikleri ardarda kullanılarak blok kopolimer sentezi gerçekleştirildi. Bu amaçla önce ROP ile *a*PCLOH makromonomeri, esterleşme ile PCL esaslı bromo ester grubu taşıyan yeni makrobaşlatıcı sentezlendi. Bu PCL makrobaşlatıcılar ile aynı süre ve sıcaklıkta ATRP ile blok kopolimerizasyonda MMA monomeri kullanılarak yeni PCL esaslı blok kopolimer elde edildi. PCL makrobaşlatıcısının MMA monomeriyle blok kopolimerizasyonunda en yüksek dönüşüm

%80,2 en düşük dönüşüm %22,4 elde edildi. ϵ -Kaprolaktonun ROP ile polimerizasyonu sonucu hesaplanan $M_n(\text{th})$ değerleri $M_n(\text{GPC})$ değerlerinden daha büyük olduğu gözlemlendi. ATRP ile sentezlenen makrobaşlatıcıların ve blok kopolimerlerinin $M_n(\text{th})$ ve $M_n(\text{GPC})$ değerleri birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen PCL makrobaşlatıcısının ATRP ile blok kopolimerizasyonunda metilmetakrilat monomerinin uygun olduğu görüldü. Genelde, blok kopolimerlerin heterojenlik indisi değerleri PCL makrobaşlatıcıların heterojenlik indisi değerlerinden daha düşük olduğu gözlemlendi. Yeni sentezlenen başlatıcılarla sentezlenen makrobaşlatıcılar ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP ile blok kopolimerizasyonda elde edilen sonuçlar iyi birer başlatıcı olduklarını ortaya koydu.

ATRP ve ROP reaksiyonlarının birlikte yürüdüğü reaksiyonlar ile başlatıcı sentezi ve bunların kopolimer sentezinde kullanılmaları oldukça yenidir. Sentezlenen blok kopolimerlerin biyobozunur kısım içerdiğinden biyoyumlu hale getirilerek biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir olması mümkündür. Bunun yanında PCL homo ve blok kopolimeri halinde polimerik biyomateryal olarak kullanılabilir. Biyolojik uygulamalarda fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak modifiye edilerek, kullanım amacına göre vücudun herhangi bir fonksiyonu (yapay organ), yara tedavisinde (ameliyat ipliği) ve tedaviye yardımcı olmakta (ilaç salınım sistemleri) kullanılabilir. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Polimer Araştırma Grubuyla PCL esaslı polimerlerin tarihi eserler üzerine kaplanması ile ilgili çalışmalar proje kapsamında devam etmektedir. Bunun yanında sentezlenen polimerlerin kükürt içermesi nedeniyle ağır metallerin uzaklaştırılması işleminde kullanılabilir.

5.KAYNAKLAR

1. Allen, G. ve Bevington, J. C. , 1989. Comprehensive Polymer Science, 1-7, Pergamon, New York.
2. Baysal, B. , 1994. Polimer Kimyası, ikinci Baskı, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara.
3. Akovalı, G., 1984.“Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Ders Notları)”, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara.
4. Fried, J.R., 1995. Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey.
5. Introduction to Polymer Science an Chemistry- A problem solving approach
6. Hazer, B., 1989. Synthesis and Characterization of Block Copolymers, Handbook of Polymer Science and Technology, Vol. 1, N. Cheremisinoff (ed.), Dekker, New York.
7. Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies, Singapore.
8. Folkes, M. J., 1985. Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier, New York.
9. Elias, H. G., 1997. An Introduction to Polymer Science, VCH Publishers, New York.
10. Peebles, L. H., 1971. Molecular Weight Distribution in Polymers, Interscience, New York.
11. Billingham, N. C., 1977. Molar Mass Measurements in Polymer Science, Wiley, New York.
12. Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., 1981. Contemporary Polymer Chemistry, First Edition, Prentice-Hall, New Jersey.
13. Champell, D. ve White, J. R., 1989. Polymer Characterization, Chapman & Hall Inc., London.
14. Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., 1999. Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons, England.
15. Painter, P. C. ve Coleman, M. M., 1997. Fundamentals of Polymer Science, Second Edition, Technomic, Pennsylvania.
16. Saçak, M., 2004. “Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, Ankara.
17. Chanda, M., 2000. ‘Advanced Polymer Chemistry A Problem Solving Guide ’, ISBN: 0-8247 0257-3, India.
18. Beşergil B., 2008. ‘Polimer Kimyası’, ISBN: 978-975-8640-35-5, Gazi Kitabevi Tic. Ltd.Şti., Ankara.

19. Odian, G., 1981. Principles of Polymerization, 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York.
20. Saunders, K. J., 1988. Organic Polymer Chemistry, Second Edition, Chapman & Hall, London.
21. Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. Fundamentals of Polymers, McGraw-Hill, New York.
22. Misra G. S. ve Bajpai, U. D. N., 1982. Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8, 61-131.
23. Mishra, M. K. ve Yagci, Y., 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York.
24. Qu, Z., Hu, F., Chen, K., Duan, Z., Gu, Z. ve Hong. X. , 2013. "A facile route to the synthesis of spherical poly(acrylic acid) brushes via RAFT polymerization for high-capacity protein immobilization" Journal of Colloid and Interface Science , 398, 82-87.
25. Gregory, A. ve Stenzel, M. H., 2012. "Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks", Progress in Polymer Science , 37, 38– 105.
26. Duong, T. H., Bressy, C. ve Margaille, A., 2014. Well-defined diblock copolymers of poly(tert-butyl dimethylsilyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization, Polymer , 55, 39-47.
27. Feldermann, A., Toy, A. A., Phan, H., Stenzel, M. H. ve Davis, T. P., 2004. "Reversible addition fragmentation chain transfer copolymerization: influence of the RAFT process on the copolymer composition", Polymer , 45, 3997–4007.
28. Hermanson, K. D., Liu, S. ve Kaler, E. W., 2006. "Kinetic Modeling of Controlled Living Microemulsion Polymerizations That Use Reversible Addition– Fragmentation Chain Transfer", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 44, 6055–6070.
29. Smulders, W. W. , Jones, C. W., and Schork, F. J., 2004. "Synthesis of Block Copolymers Using RAFT Miniemulsion Polymerization in a Train of CSTRs", Macromolecules , 37, 9345-9354.
30. Quirk, R.P. ve Lee, B., 1992. "Experimental criteria for living polymerizations", Polym. Int., 27, 359-360.
31. Sugihara, S., Iwata, K., Miura, S., Ma'Radzi, A. H. ve Maeda, Y., 2013. Synthesis of dual thermoresponsive ABA triblock copolymers by both living cationic vinyl polymerization and RAFT polymerization using a dicarboxylic RAFT agent, Polymer , 54, 1043-1052.
32. Matyjaszewski, K. ve Davis, T. P., 2002. Handbook of Radical Polymerization, John & Wiley Sons Inc., Hoboken.
33. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Rev., 101, 2921-2990.

34. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995. Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614-5615.
35. Patten, T. E., Xia, J., Abernathy, T. ve Matyjaszewski, K., 1996. Polymers with very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, Science, 272, 866-868.
36. Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polym. Sci., 26, 337-377.
37. Wang, J. -S. ve Matyjaszewski, K., 1995. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, Macromolecules, 28, 7901-7910.
38. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T., 1995. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium (II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butyl phenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28, 1721-1723.
39. Teodorescu, M., Gaynor, S. ve Matyjaszewski, K., 2000. Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 33, 2335-2339.
40. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 29, 8576- 8582.
41. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1997. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, Macromolecules, 30, 7631- 7633.
42. Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1998. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, Macromolecules, 31, 542-544.
43. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve Gaynor, S. G., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, Macromol. Chem. Phys., 199, 2289-2292.
44. Matyjaszewski, K., 1998. Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), American Chemical Society, Washington D.C. .
45. Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., 1997. Controlled"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, J. Am. Chem. Soc., 119, 674-680.
46. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 2000. Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts1, Macromolecules, 33, 6746-6751.

47. Davis, K. A., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., 1999. Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32, 1767-1776.
48. Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. ve Matyjaszewski, K., 1998. Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate, Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 36, 1417-1424.
49. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve McDermott, N. E., 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes, Macromolecules, 30, 8161-8164.
50. Matyjaszewski, K., Wang, J. L., Grimaud, T. ve Shipp, D. A., 1998. Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, Macromolecules, 31, 1527-1534.
51. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 1999. Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene: ReO₂I(PPh₃)₂/R-I Initiating Systems, Macromolecules, 32, 2420-2424.
52. Becker, M., Heinemann, F. W., Knoch, F., Donaubaue, W., Liehr, G., Schindler, S., Golub, G., Cohen, H. ve Meyerstein, D., 2000. Syntheses, Structures and Properties of Copper(I) and Copper(II) Complexes of the Ligand *N,N*-Bis[2 - (dimethylamino)ethyl]-*N,N*-Dimethylethane-1,2-Diamine (Me₆trien), Eur. J. Inorg. Chem., 719-726.
53. Kul, D., 2006. Poli(Etilenoksit) Merkezli ve Poli(*tert*-Butil Akrlat) Kabuklu YıldızŞekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
54. Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G., 1998. Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 31, 1535.
55. Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A., Vairon, J. P., 1999. Homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene initiated by 1-chloro-1-phenylethane copper(I) chloride bipyridine in the presence of dimethylformamide, Macromolecules, 32, 1432.
56. Percec, V., Barboiu, B. ve Neumann, A., 1996, Metal-catalyzed "living" radical polymerization of styrene initiated with arenesulfonyl chlorides. From heterogeneous to homogeneous catalysis, Ronda Macromolecules, 29, 3665.
57. Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., 1998. Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 31, 8005-8008.
58. Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J. ve Shooter, A. J., 1997. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper (I) Complexes. Macromolecules, 30, 2190-2193.
59. Sarbu T. ve Matyjaszewski, K., 2001. ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, Macromol. Chem. Phys., 202, 3379-3391.

60. Lutz, J. F. ve Matyjaszewski, K., 2002. Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromol. Chem. Phys., 203, 1385-1395.
61. Lutz, J. F. ve Matyjaszewski, K., 2002. Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromol. Chem. Phys., 203, 1385-1395.
62. Frisch, K. C. ve Reegan S. L., 1969. Ring Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York.
63. Allcock, H. R., 1970. Ring-Chain Equilibria, J. Macromol. Sci. Res. Macromol. Chem., 4, 149-186.
64. Sawada, H., 1976. Thermodynamics of Polymerization, Marcel Dekker, New York.
65. Jacobson, H. ve Stockmayer, W. H., 1950. Intramolecular Reaction in Polycondensation. I. The Theory of Linear Systems, J. Chem. Phys., 18, 1600-1606.
66. Semlyen, J. A., 1996. Large Ring Molecules, Vol. 16, Wiley, New York.
67. Carothers, W. H., Dorough, G. L. ve Van Natta, F. J., 1932. The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters, J. Am. Chem. Soc., 54, 761-772.
68. Van Natta, F. J., Hill, J. W. ve Carothers, W. H., 1934. ϵ -Caprolactone and Its Polymers, J. Am. Chem. Soc., 56, 455.
69. Hill J. W., 1930. Adipic Anhydride, J. Am. Chem. Soc., 52, 4110
70. Carothers W. H. ve Van Natta F. J., 1930. Glycol Esters of Carbonic Acid, J. Am. Chem. Soc., 52, 314-326.
71. Degée, P., Dubois, P. ve Jérôme, R., 1997. Bulk Polymerization of Lactides Initiated by Aluminium Isopropoxide, Macromol. Chem. Phys., 198, 1985-1995.
72. Sosnowski S.; Gadzinowski M.; Slomkowski S., 1996. Poly (L,L-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization, Macromolecules, 29, 4556-4564.
73. Sosnowski S., Gadzinowski M. ve Slomkowski S., 1996. Poly (L,L-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization, Macromolecules, 29, 4556-4564.
74. Albertsson, A. C. ve Palmgren, R., 1996. Cationic Polymerization of 1,5-dioxepan-2- one with Lewis Acids in Bulk and Solution, J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem., A33, 747-758
75. Johns, D. B., Lenz, R. W. ve Luecke, A., 1984. Lactones in Ring-Opening Polymerization, Elsevier, London.
76. Rozenberg, B. A., 1992. Cationic Polymerization of ϵ -Caprolactone in the Presence of Diols via Activated Monomer Mechanism, Macromol. Chem., Macromol. Symp., 60, 177-186.

77. Cherdrón, H., Ohse H. ve Korte, F., 1962. Die Polymerization von Lactonen. Teil 1: Homopolymerization 4-,6- und 7-Gliedriger Lactone mit Kationischen Initiatoren, Macromol. Chem., 56 179 -186.
78. Penczek, S., 2000. Cationic Ring-Opening Polymerizations (CROP) Major Mechanistic Phenomena, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 38, 1919-1933
79. Kubisa, P, ve Penczek, S., 1999. Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers, Prog. Polym. Sci., 24, 1409-1437
80. Penczek, S. ve Slomkowski, S., 1987. Progress In Anionic Ring Opening Polymerization, in "Recent Advances In Anionic Polymerization, Elsevier, New York.
81. Jedlinski, Z., Kurcok, P. ve Kowalczyk, M., 1985. Polymerization of Beta Lactones Initiated by Potassium Solutions, Macromolecules, 18, 2679-2683.
82. Loeffgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P. ve Jérôme, R., 1995. Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., 3, 379-418.
83. Mecerreyes, D., Jérôme, R. ve Dubois, P., 1999. Novel Macromolecular Architectures Based in Aliphatic Polysters: Relevance of the "Coordination-Insertion" Ring- Opening Polymerization, Adv. Polym. Sci., 147, 1-59.
84. Lundberg, R. D. ve Cox, E. F., 1969. Lactones in Ring-Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York.
85. Kricheldorf, H.R. ve Meier, H. J., 1993. Polylactones.22. ABA Triblock Copolymers of L-lactide and Poly(ethylene glycol) Macromol.Chem., 194, 715-725.
86. Albertsson, A. C., 2002. Degradable Aliphatic Polyesters. Adv. Polym Sci., 157, 1-40
87. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Stricker, A., 2000. Polylactones: 48. Sn(Oct)₂-Initiated Polymerization of Lactide: A Mechanistic Study, Macromolecules, 33, 702.
88. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Boettcher, C., 1995 Polylactones: 31. Sn(II) Octoate-Initiated Polymerization of L-Lactide: A Mechanistic Study, Polymer, 36, 1253.
89. Kowalski, A., Duda, A. ve Penczek, S., 2000. Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated Tin (II) Octoate. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spektra, Macromolecules, 33, 689-695
90. Grijpma D.W. ve Pennings A. J., 1991. Polymerization Temperature Effects on the Properties of L-Lactide and ϵ -Caprolactone Copolymers, Polym Bull., 25, 335-341
91. Grijpma, D. W., Zondervan, G. J. ve Pennings, A. J., 1991. High Molecular Weight Copolymers of L-Lactide and ϵ -Caprolactone as Biodegradable Elastomeric Implant Materials, Polym Bull., 25, 327-333.

92. Kricheldorf, H. R., Boettcher, C. ve Tönnies, K. U., 1992. Poly lactones: 23 Polymerization of Racemic and Meso D,L-Lactide with Various Organotin Catalysts, Polymer, 33, 2817-2824.
93. Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A. ve Penczek, P., 2000. Polymerization of L, Ldilactide Initiated by Tin(II) Butoxide, Macromolecules, 33, 1964-1971.
94. Mclain, S. J. ve Drysdale, N. E., 1992. Living Ring-Opening Polymerization of (L,L)- Lactide by Yttrium and Lanthanum Alkoxides, Polym. Prep., Am. Chem. Soc., 33, 463-464.
95. Bero, M., Czapla, B., Dobrzynski, P., Janeczek H. ve Kasperczyk, J., 1999. Copolymerization of Glycolide and ϵ -Caprolactone, Random Polymerization in the Presence of Tin Octoate, Macromol. Chem. Phys., 200, 911-916.
96. Hall, H. K. ve Schneider, A. K., 1958. Polymerization of Cyclic Esters, Urethanes, Ureas and Imides, J. Am. Chem. Soc., 80, 6409-6412.
97. Albertsson, A. C ve Loeffgren, A., 1995. Synthesis and Characterization of Poly(1,5- Dioxepan-2-one-co-L-Lactic Acid) and Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-D,L-Lactic Acid), J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem., A32, 41-59.
98. Albertsson, A. C. ve Gruvegard, M., 1995. Dedradable High-molecular-weight Copolymers of ϵ -Caprolactone and 1,5-Dioxepan-2-one, with Non-Crystallizable Unit Inserted in the Crystalline Structure, Polymer, 36, 1009-1016.
99. Loeffgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P., Jérôme, R. ve Teyssié, P., 1994. Synthesis and Characterization of Biodegradable Homopolymers and Block Copolymers Based on 1,5-Dioxepan-2-on., Macromolecules, 27, 5556-5562.
100. Lefevre, C., Tidjani, A., Wauven, C. V. ve David, C., 2001. The Interaction Mechanism between Microorganisms and Substrate in the Biodegradation of Polycaprolactone, J. App. Poly. Sci., 83, 1334-1340.
101. Albertsson, A. C., Renstad, R., Erlandson, B., Eldsater ve C., Karlson, S., 1998. Effect of Processing Additives on Biodegradability of Film-Blown Poly(ϵ -caprolactone), J. Appl. Polym. Sci., 70, 61-74.
102. Tsuji, H. ve Suzuyoshi, K., 2002. Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters, Poly(ϵ -caprolactone), Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] (R-PHB), and Poly(L-lactide) (PLLA) Films in Controlled Static Seawater, Polymer Degredation and Stability, 75, 347-355.
103. Ponsart, S., Coudane, J., Saulnier, B., Morgart, J. L. ve Vert, M., 2001. Biodegradation of [3H] Poly(ϵ -caprolactone), in the Presence of Active Sludge Extracts, Biomacromolecules, 2, 373-377.
104. Bei, J. Z., Li, J. M., Wang, Z. F., Le, J. C. ve Wang, S. G., 1997. Polycaprolactone- Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymer. IV: Biodegration Behavior *in vitro* and *in vivo*, Polym. Adv. Technol., 8, 693-696.
105. Barakat, I., Dubois, P., Grandfils, C. ve Jerome, R., 1999. Macromolecular Engineering of Poly lactones and Poly lactids. XXV. Synthesis and Characterization of Bioerodible Amphiphilic Networks and Their Use as Controlled Delivery Systems, J. Polym.Sci. Part A: Polym. Chem., 37, 2401.

106. Ciardelli, G., Chiono, V., Vozzi, G., Ahluwalia, A. ve Barbani, N., 2005. Blends of Poly(ϵ -caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications, Biomacromolecules, 6, 1961.
107. Kikuchi, M., Koyama, Y., Yamada, T., Imamura, Y., Okada, T. ve Shirahama, N., 2004. Developments of Guided Bone Regeneration Membrane, Composed of β - tricalcium phosphate and, poly (-lactide-co-glycolide-co- ϵ -caprolactone), Biomaterials, 25, 5979.
108. Özgöz, G., 2002. Kemik İyileşmesinde Biyodegradable Polimerik Kontrollü İlaç Salım Sistemleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
109. Mohanty, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G., 2000. Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview, Macromol. Mater. Eng., 276/277, 1-24.
110. Amass, W., Amass, A., ve Tighe, B., 1998. A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Development in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies, Polymer Int., 47, 89-144.
111. Dubois, P., Krishnan, M. ve Narayan, R., 1998. Aliphatic Polyester-Grafted Starch-Like Polysaccharides by Ring-Opening Polymerization, Polymer, 40, 3091-3100.
112. Averous, L., Moro, L., Dole, ve P., Frignant, C., 1999. Properties of Thermoplastic Blends: Starch Poly(ϵ -caprolactone), Polymer, 41, 4157-4167.
113. Mani, R. ve Bhattacharya, M., 2001. Properties of Injection Moulded Blends of Starch and Modified Biodegradable Polyesters, European Polymer Journal, 37, 515-526.
114. Biodegradable Polymers, R Chandra, Renu Rustgi s. 1275,1276
115. Dag A., Durmaz H., Tunca U., Hızal G., 2009. Multiarm Star Block Copolymers via Diels-Alder Click Reaction, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47, 178–187.
116. Gordin , C., Delaite, C., Medlej, H., Lefebvre, J., Hariri, K. ve Rusu, M., Synthesis of ABC miktoarm star block copolymers from a new heterotrifunctional initiator by combination of ATRP and ROP , Polym. Bull., 63, 789–801.
117. Glaied, O., Delaite, C., Dumas, P., 2009. Synthesis of PS(PEO)₃ Star Block Copolymers From a Heterotetrafunctional Initiator, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 45,(2007) 4179-4183.
118. Liao, X., Zhang, H., Chen, J Wang, X., 2007. Preparation and Properties of Azobenzene-Containing Amphiphilic Miktoarm Star Polymers, PolymBull., 58, 819–828.
119. M.Mısır, 2011. Yeni Başlatıcı Sistemleri İle ϵ -Kaprolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) Ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), K.T.Ü , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Mart, TRABZON

120. Brandrup, J. ve Immergut, E.H., 1975. Polymer Handbook, Second Edition, John Wiley&Sons, New York.
121. T.Ozturk, S.S.Yılmaz, B.Hazer, Y.Z.Menceoglu, 2010. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48, 1364–1373.
122. M.Mısır, T.Ozturk, M.Emirik, S.S.Yılmaz, 2010. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 48, 2896–2909.
123. 125.S. S. Liow*1, L. K. Widjaja1, V. T. Lipik1, M. J. M. Abadie, 2009. Express Polymer Letters , 3, 159–167.
124. Colak, D.G., I. Cianga, I Yagci, Y., Cirpan, A., ve Karasz F. E., 2007. Novel Poly (phenylene vinylenes) with Well-Defined Poly (ϵ -caprolactone) or Polystyrene as Lateral Substituents: Synthesis and Characterization, Macromolecules, 40, 5301-5310.

Ek Tablo 1. ROP ile 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]\text{tio}\}$ etanol(*a*) /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen *a*PCLOH makromonomerinin farklı polimerizasyon süreleri ve şartlarındaki sonuçları

Deney No	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	ϵ -Kapolakton (g)	%Dönüşüm	M _n (GPC)	M _n (th)	M _w	H.I
1	24	90	4,48	67,4	2786	108075	3983	1,43
2	48	90	4,48	69,6	6768	276160	9875	1,46
3	72	90	12,4	88,2	7103	1166277	11016	1,55

Ek Tablo 2. ROP ile 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]\text{tio}\}$ etanol(*a*) /Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak elde edilen *a*PCLOH makromonomerinin farklı sıcaklıklardaki polimerizasyon şartları ve sonuçları

Deney No	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	ϵ -Kapolakton (g)	%Dönüşüm	M _n (GPC)	M _n (th)	M _w	H.I
4	24	80	4,48	64,7	2159	79665	3055	1,41
5	24	90	4,48	67,4	2786	108075	3983	1,43
6	24	120	4,48	73,5	2812	127205	4301	1,46

Ek Tablo 3. ROP ile *a*PCLOH makromonomerini elde etmek için 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]\text{tio}\}$ etanol(*a*) Sn(Oct)₂ başlatıcı sistemi kullanılarak farklı miktarlardaki ϵ -Kapolakton monomerinin reaksiyon şartları ve sonuçları

Deney No	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	ϵ -Kapolakton (g)	%Dönüşüm	M _n (GPC)	M _n (th)	M _w	H.I
7	24	90	4,48	67,4	2786	108075	3983	1,43
8	24	90	8,96	81,3	5768	562425	8614	1,50
9	24	90	12,4	88,2	7103	1166277	11016	1,55

Ek Tablo 4. 90° C' de, 2- $\{[4-(4\text{-florofenil})-5-(4\text{-metoksifenil})-4\text{H}-1,2,4\text{-triazol-3-il}]\text{tio}\}$ -etil 2-bromo- 2 metilpropanoat(*aBr*)/ CuBr/ PMDETA başlatıcı sistem kullanılarak ATRP ile *aPMMABr* makrobaşlatıcısını elde edilmesi için reaksiyon şartları ve sonuçları $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0,5$

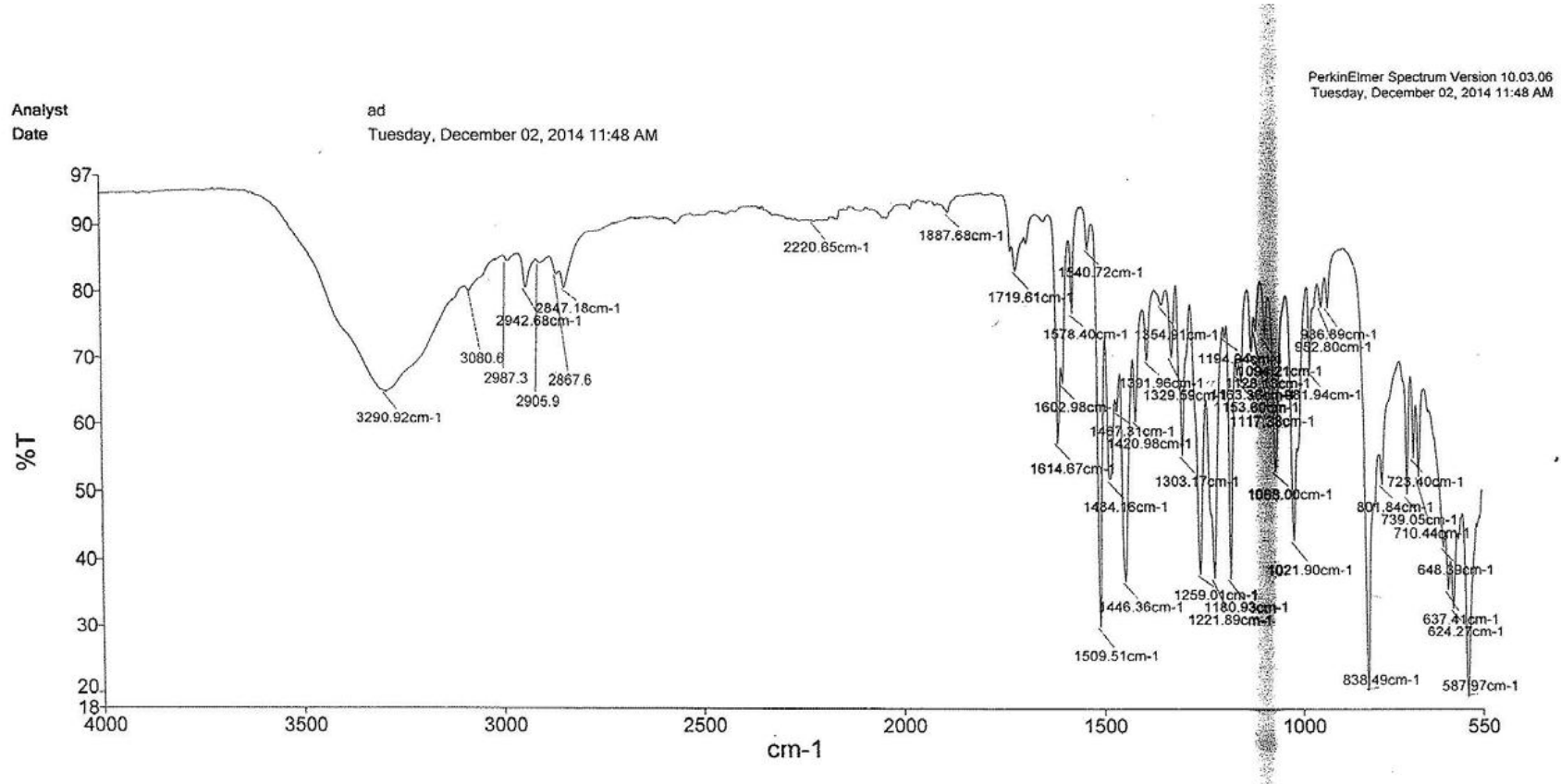
Deney No	Polimer Kodu	Süre(saat)	Ürün Miktarı (g)	%Dönüşüm	Mn(GPC)	Mn(th)	H.I
10	<i>aPMMABr1</i>	24	1,37	24,3	4302	2178	1,1
11	<i>aPMMABr2</i>	24	1,73	28,2	4572	3024	1,13
12	<i>aPMMABr3</i>	24	2,26	48,7	5385	4206	1,16
13	<i>aPMMABr4</i>	24	2,95	63,1	6013	5368	1,19

Burada, $[M]_0$:monomer, $[CuBr]_0$: başlatıcı $[L]_0$:igand $[I]_0$: *aBr* başlatıcısının başlangıç derişimlerini göstermektedir.

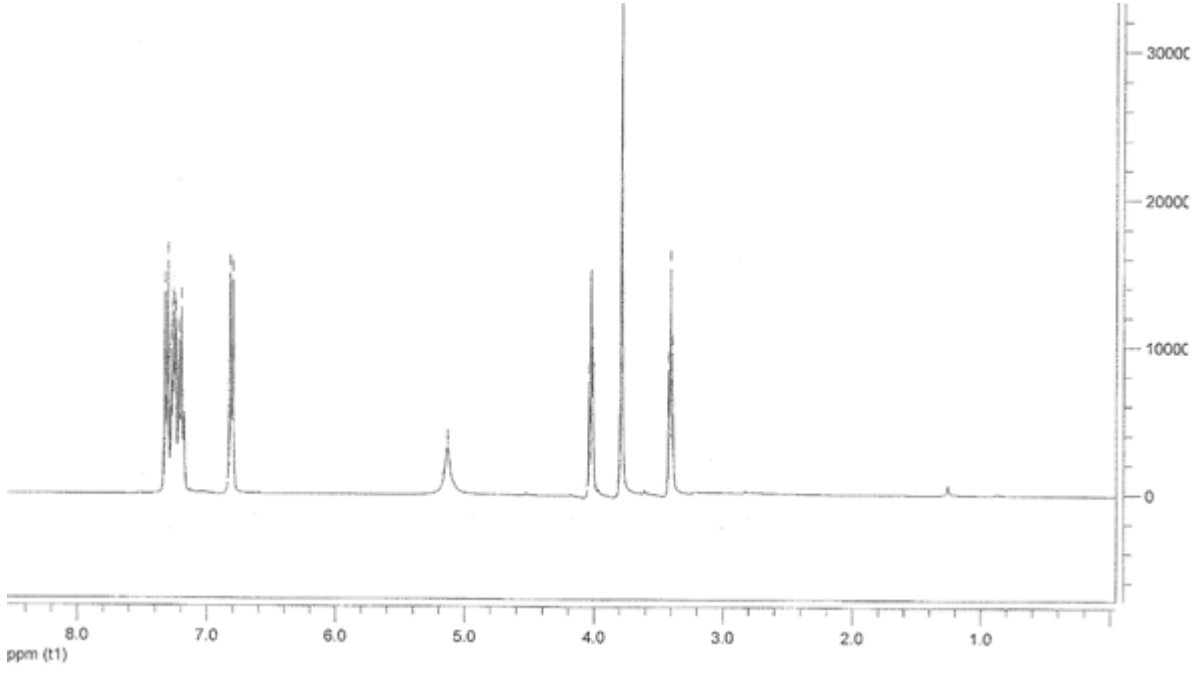
Ek Tablo 5. 90 °C 'de *aPCLBr* makrobaşlatıcısı kullanılarak MMA monomerlerinin ATRP ile blok kopolimerizasyonu. $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0=[50]:[0,1]: [0,1]: [0,05]$

Deney No	Polimer Kodu	Süre (saat)	Ürün Miktarı (g)	%Dönüşüm	Mn (GPC)	Mn (th)	H.I
14	<i>aPCL-b-PMMA1</i>	24	1,51	22,4	33500	18352	1,16
15	<i>aPCL-b-PMMA2</i>	24	1,92	65,3	42502	26886	1,21
16	<i>aPCL-b-PMMA3</i>	24	2,17	72,6	42806	28294	1,2
17	<i>aPCL-b-PMMA4</i>	24	2,53	80,2	51204	40706	1,25

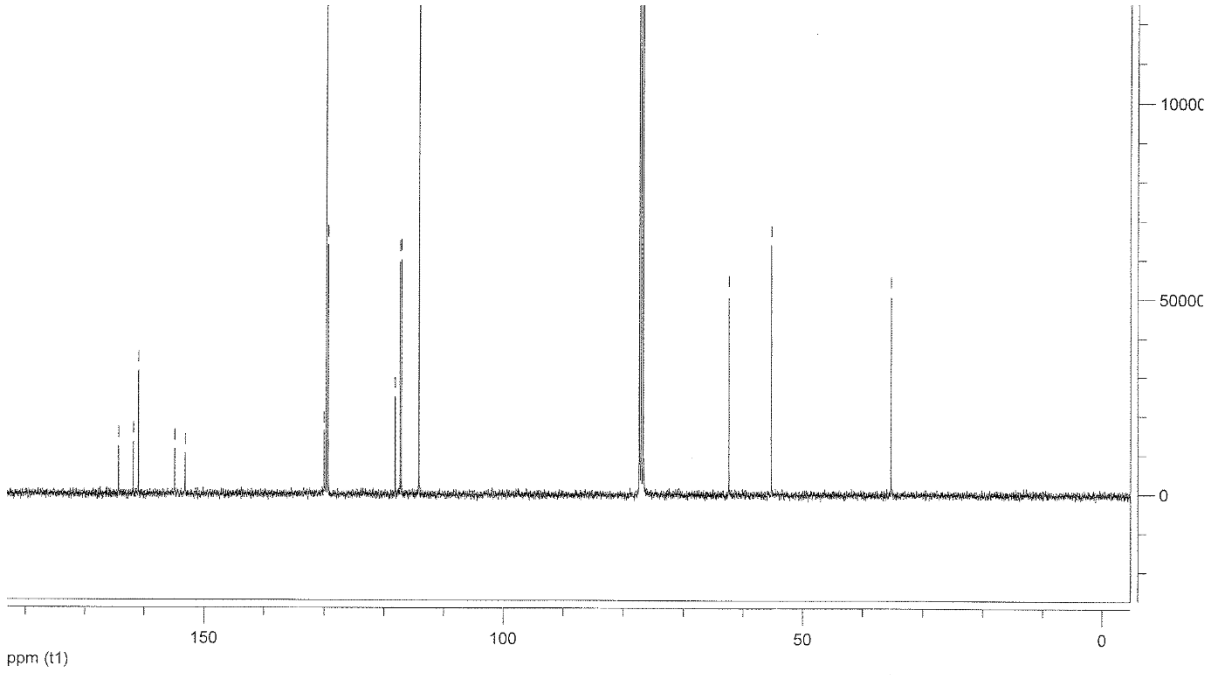
Burada, $[M]_0$:monomer, $[CuBr]_0$: başlatıcı $[L]_0$:igand $[I]_0$: *aPCLBr* makro başlatıcının başlangıç derişimlerini göstermektedir.



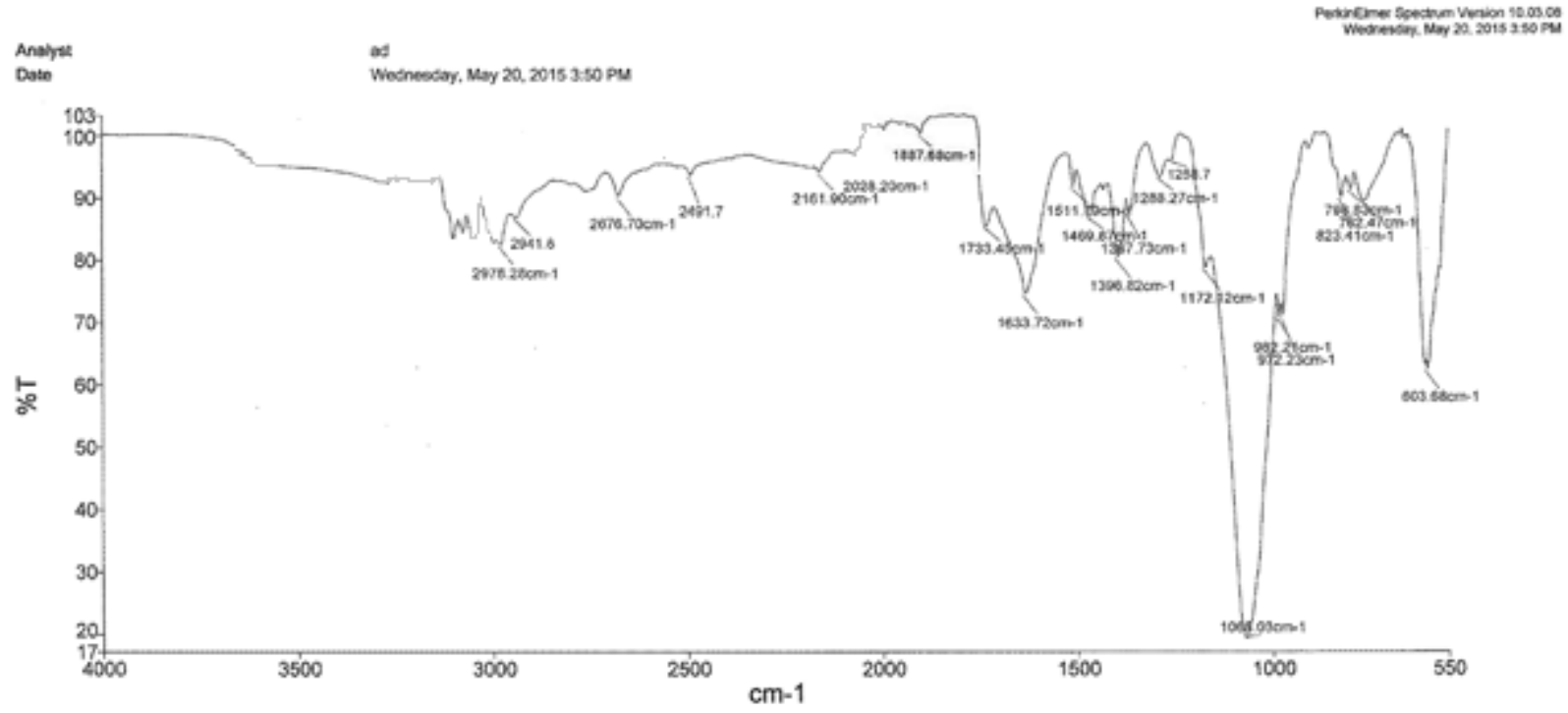
Ek Şekil 1. *a* bileşiğinin FT – IR spektrumu



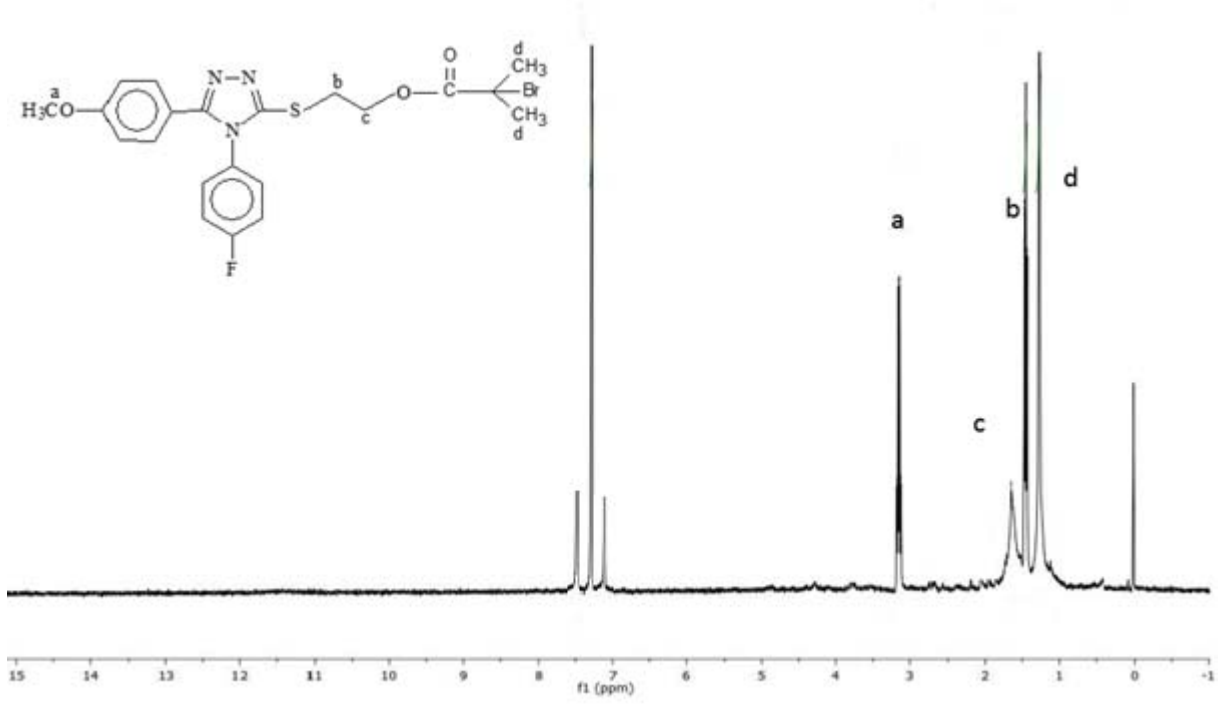
Ek Şekil 2. *a* bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



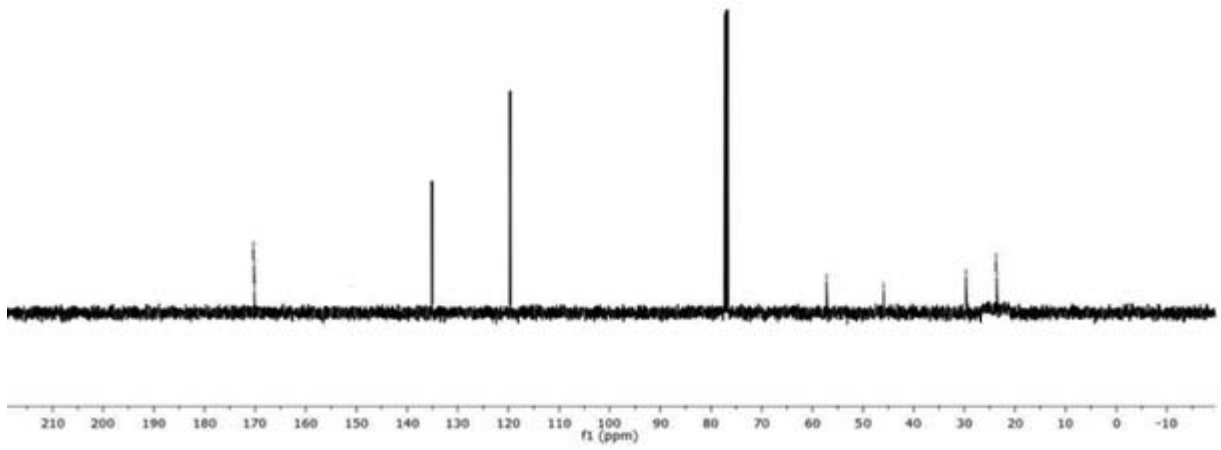
Ek Şekil 3. *a* bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3)



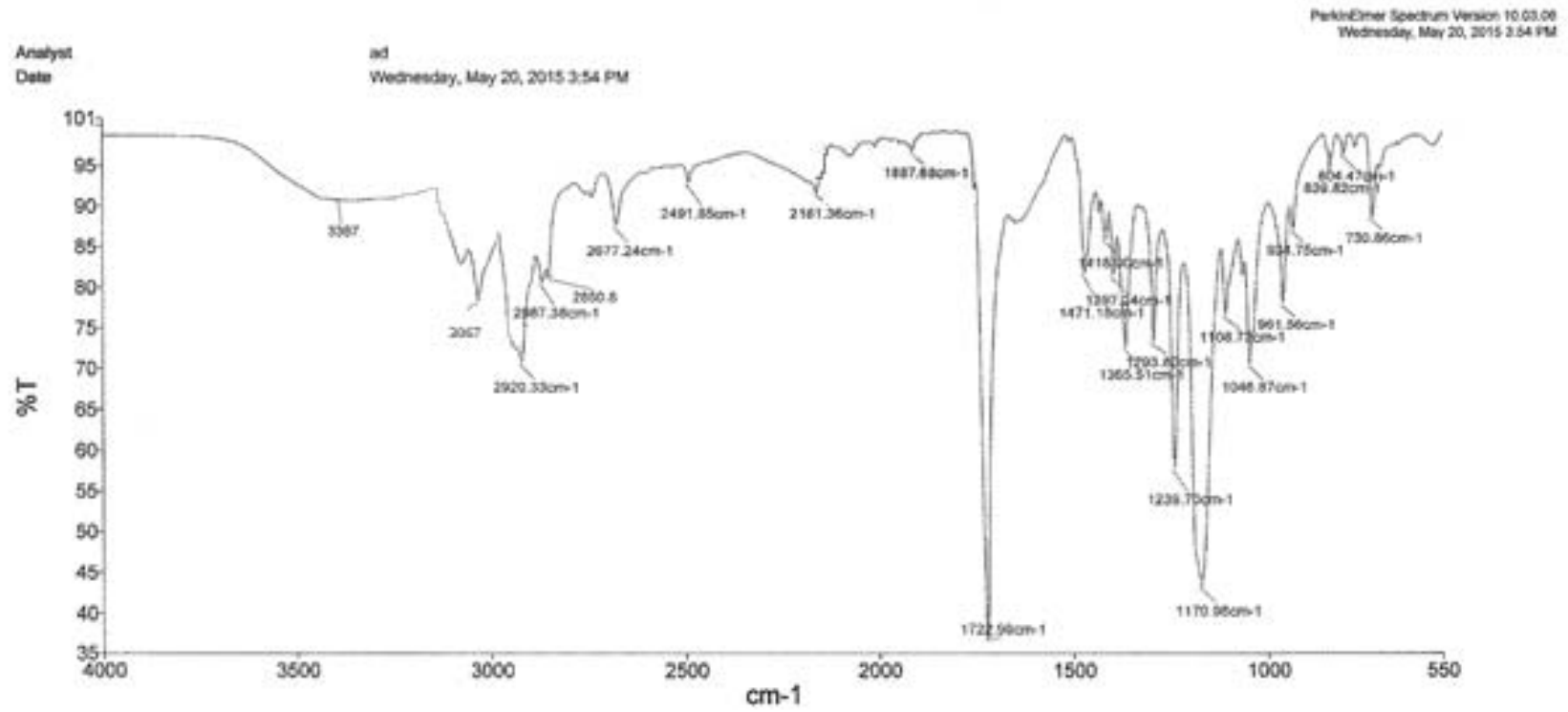
Ek Şekil 4. *a*Br başlatıcısının FT-IR spektrumu (CDCl₃)



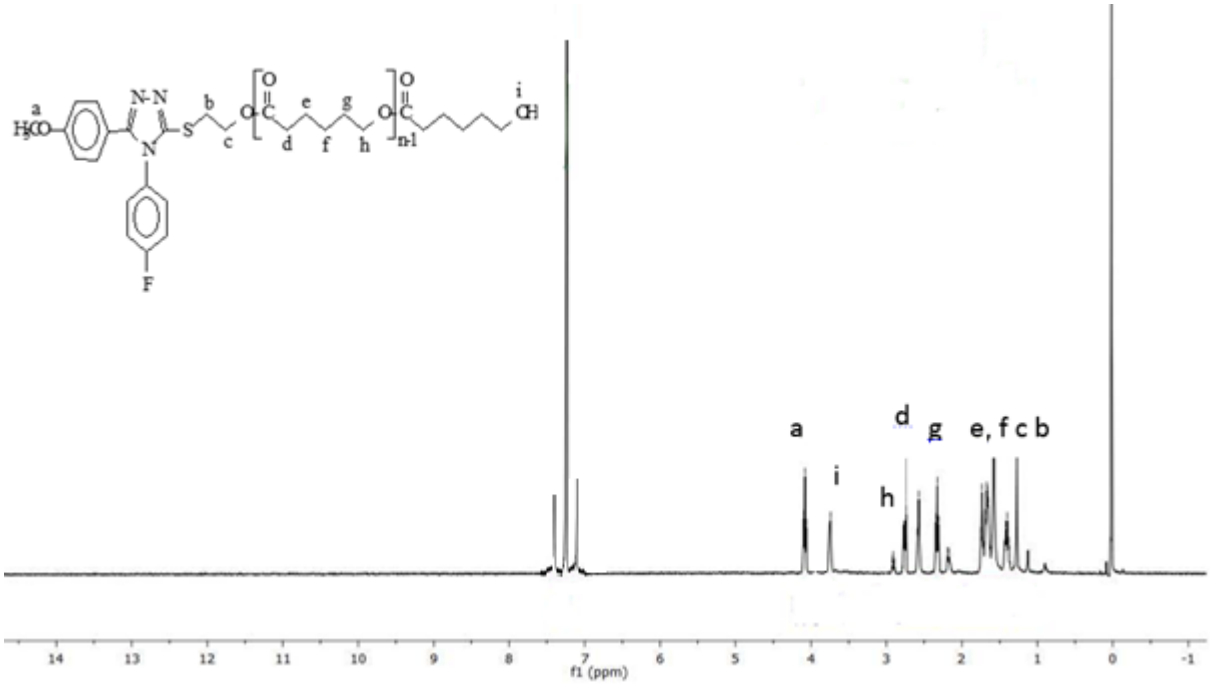
Ek Şekil 5. *a*Br bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



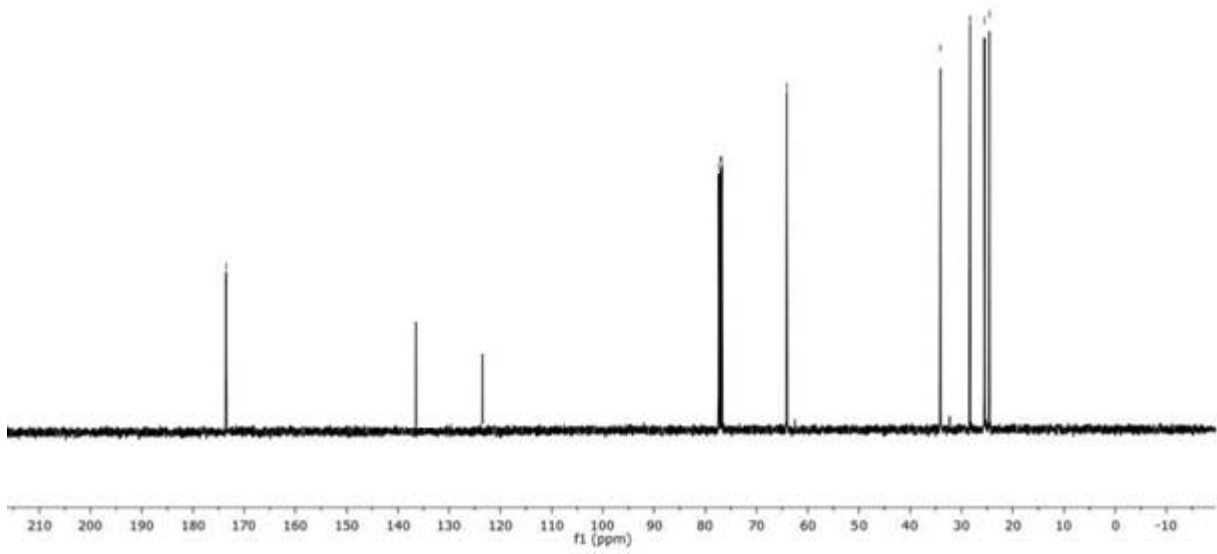
Ek Şekil 6. *a*Br bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3)



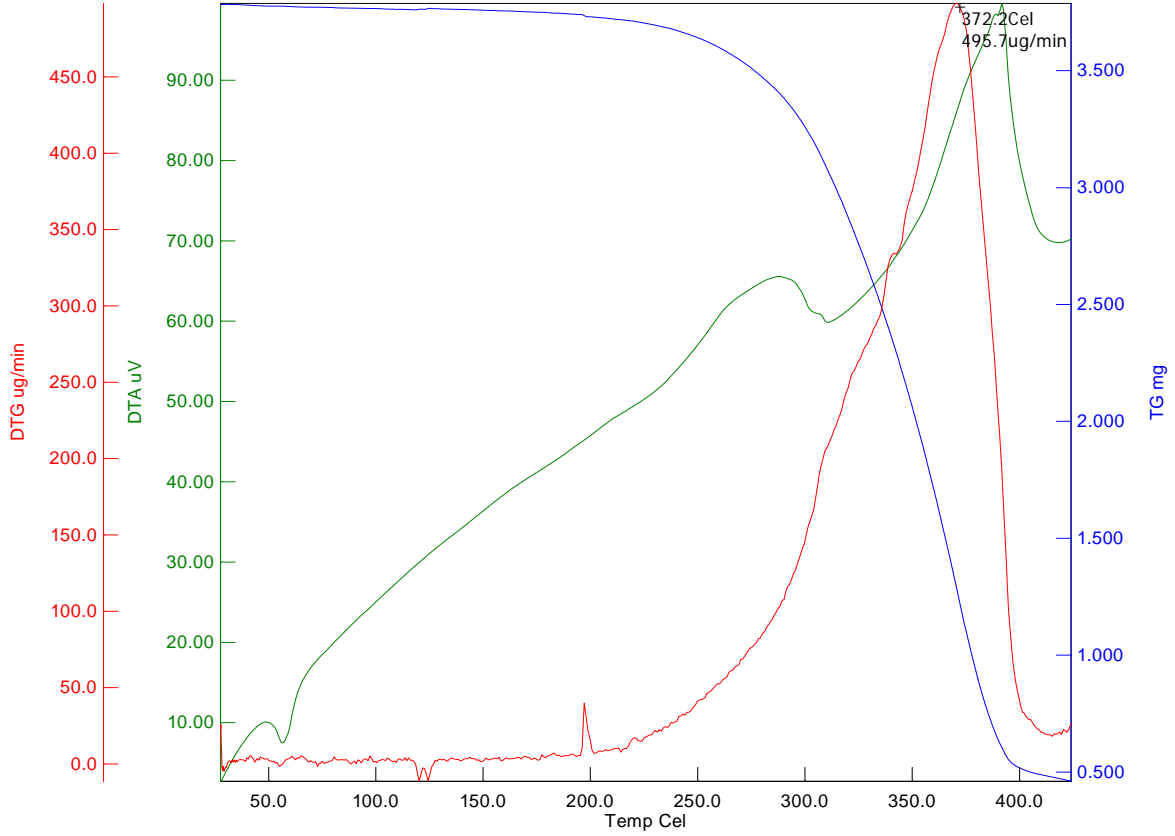
Ek Şekil 7. *a*PCLOH makromonmerinin FT-IR spektrumu



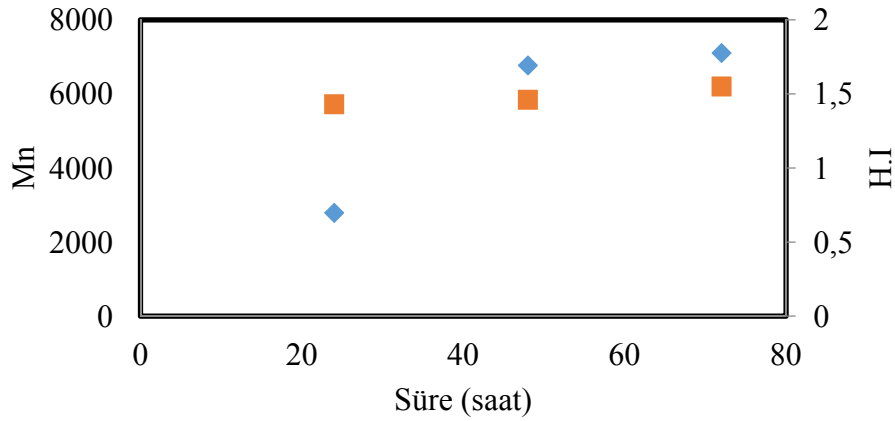
Ek Şekil 8. *a*PCLOH makromonomerinin ¹H NMR spektrumu (CDCl₃).



Ek Şekil 9. *a*PCLOH makromonomerinin ¹³C NMR spektrumu (CDCl₃).



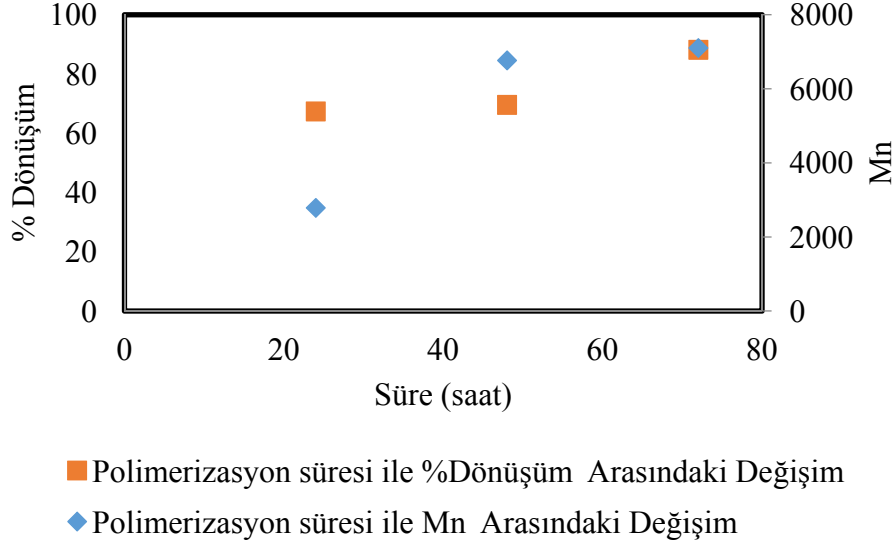
Ek Şekil 10. *a*PCLOH makromonomerinin TGA eğrisi.



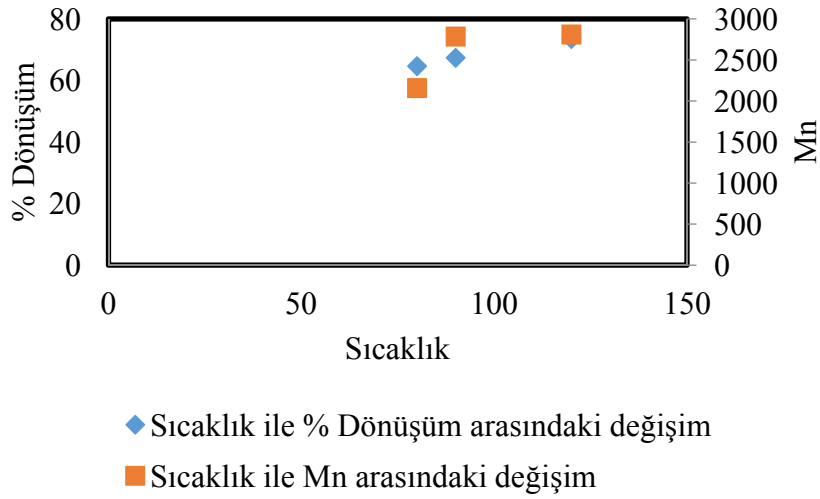
◆ Polimerizasyon süresi ile M_n Arasındaki Değişim

■ Polimerizasyon süresi ile H.I. Arasındaki Değişim

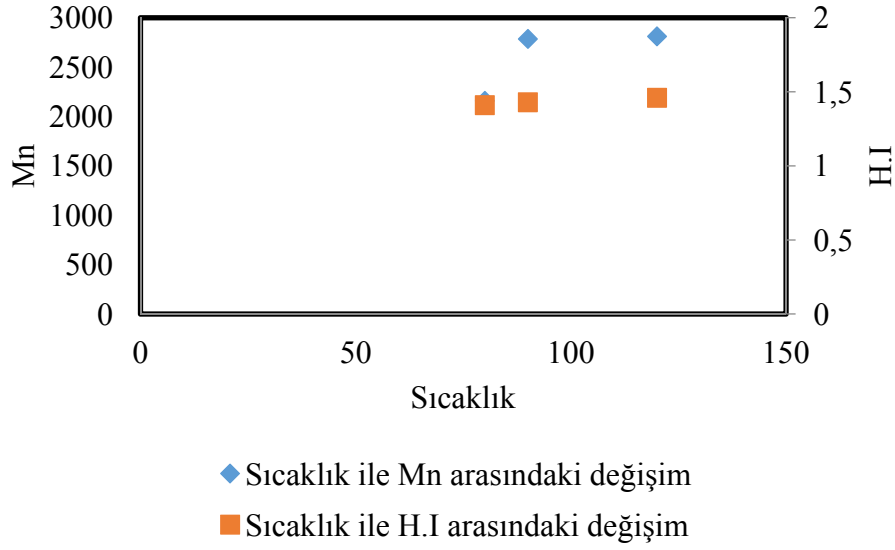
Ek Şekil 11. *a*PCLOH makromonomerinin M_n ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği



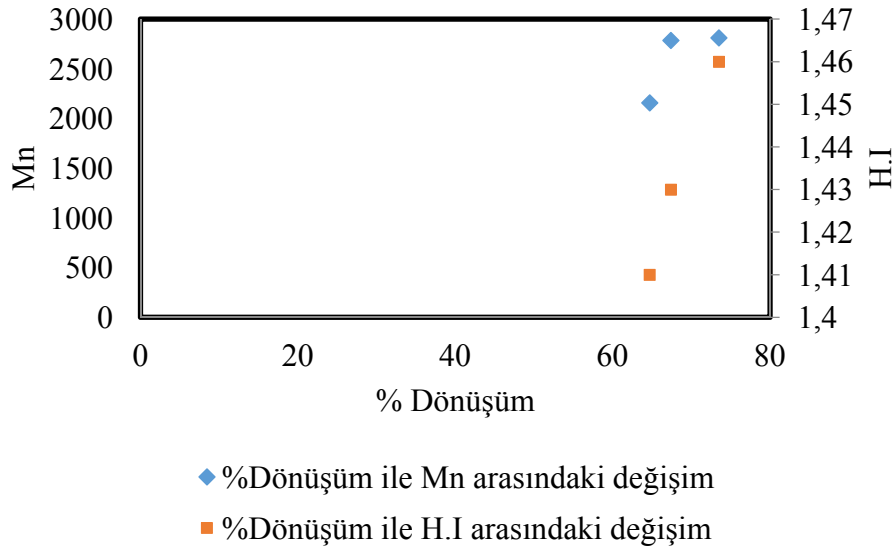
Ek Şekil 12. *a*PCLOH makromonomerinin % dönüşüm ve M_n değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği



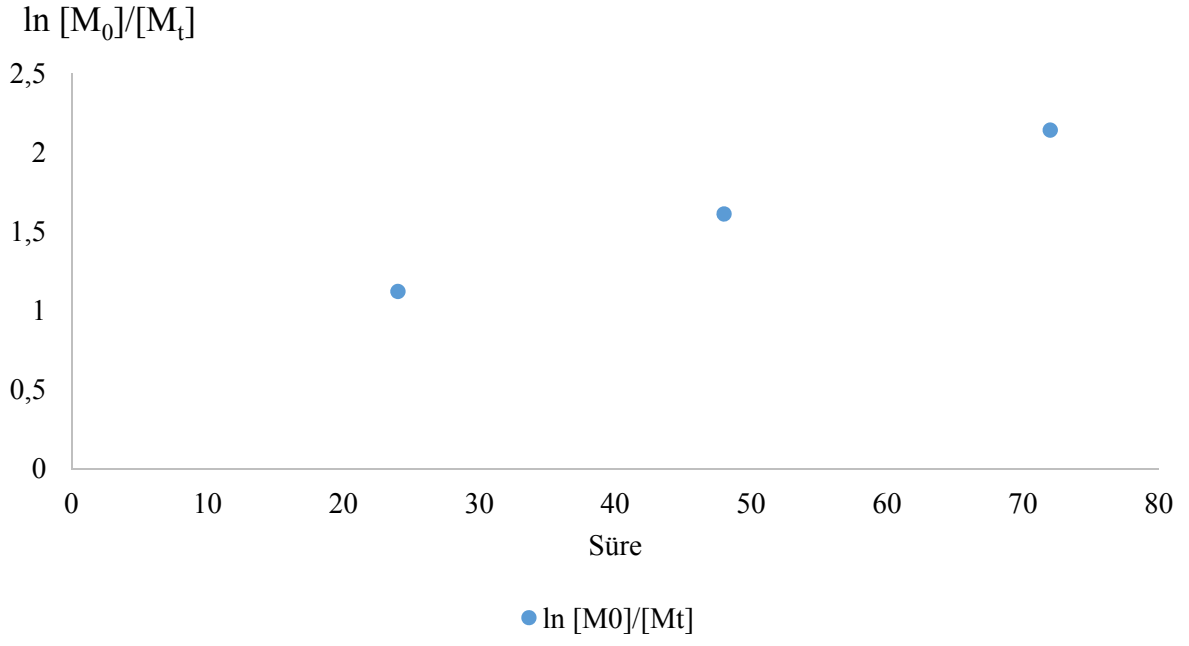
Ek Şekil 13. *a*PCLOH makromonomerinin %dönüşüm ve M_n değerlerinin sıcaklık ile değişim grafiği



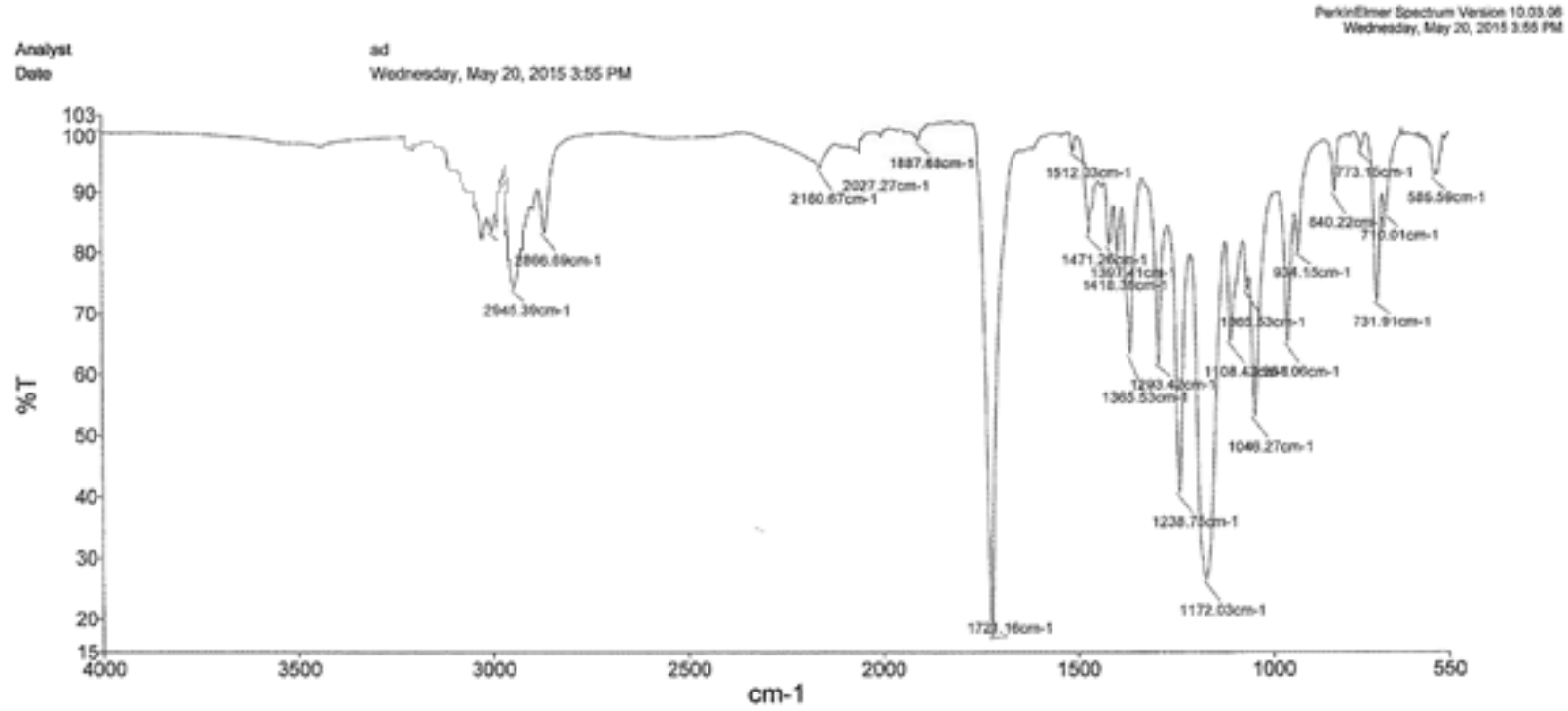
Ek Şekil 14. *a*PCLOH makromonomerinin M_n ve heterojenlik indisi değerlerinin sıcaklık ile değişim grafiği



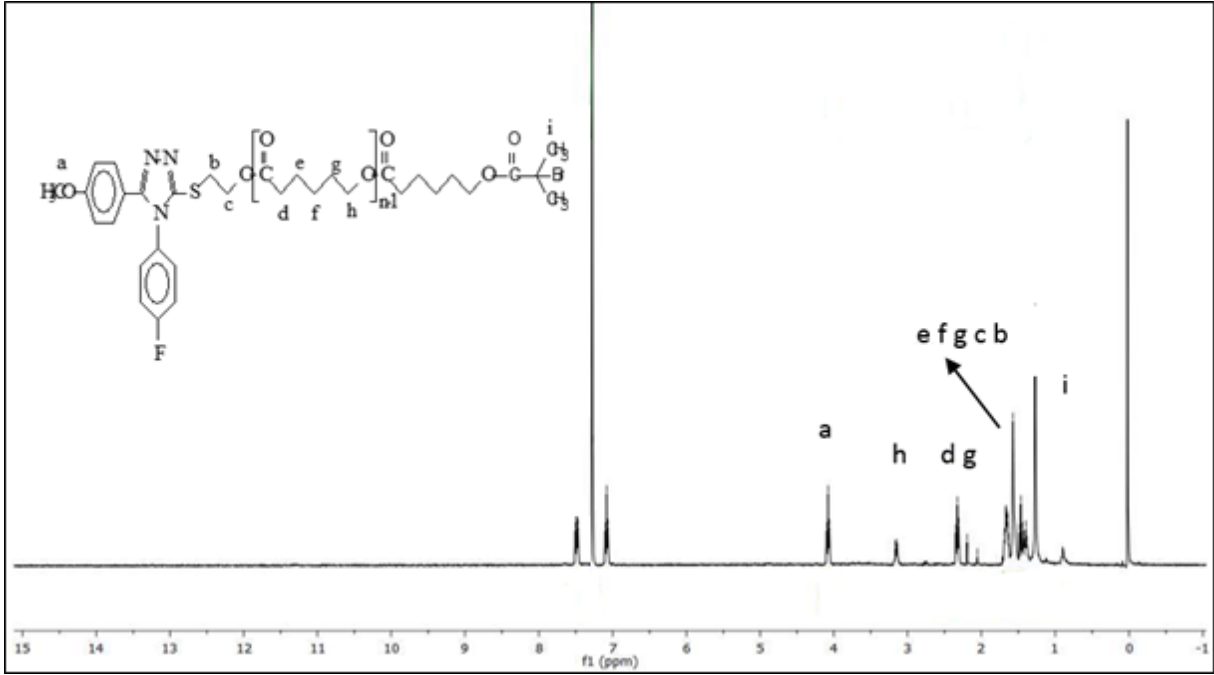
Ek Şekil 15 *a*PCLOH makromonomerinin M_n ve heterojenlik indisi değerlerinin %dönüşüm ile değişim grafiği



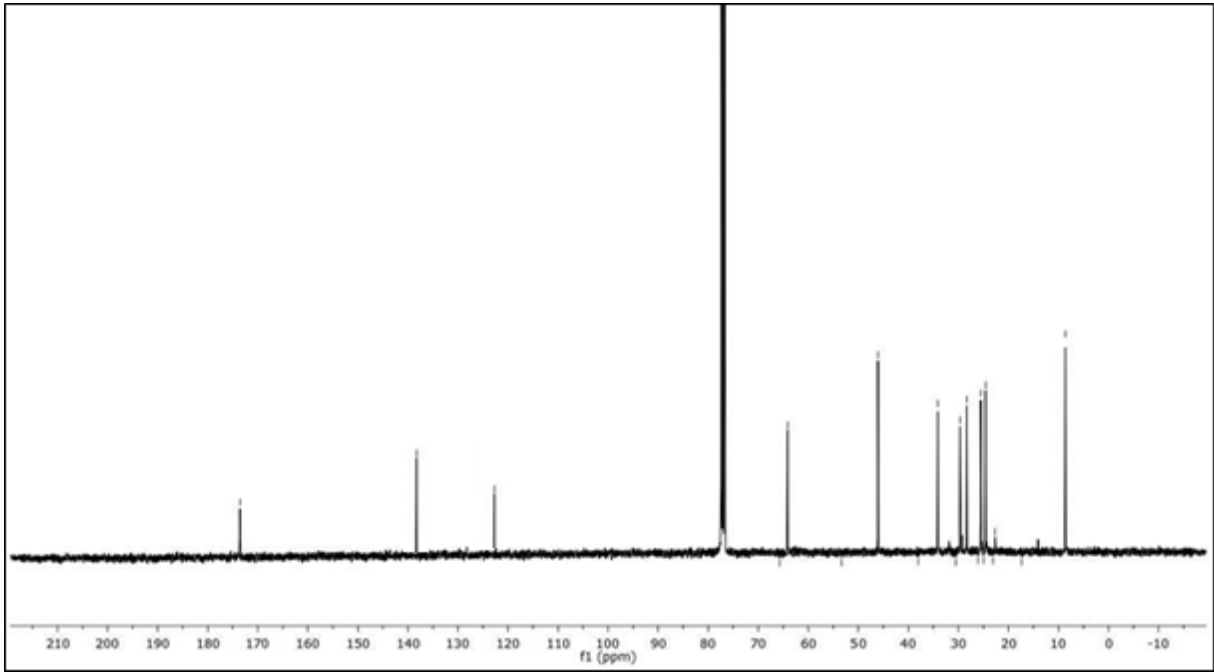
Ek Şekil 16. *a*PCLOH makromonomerinin ATRP kinetik grafiği



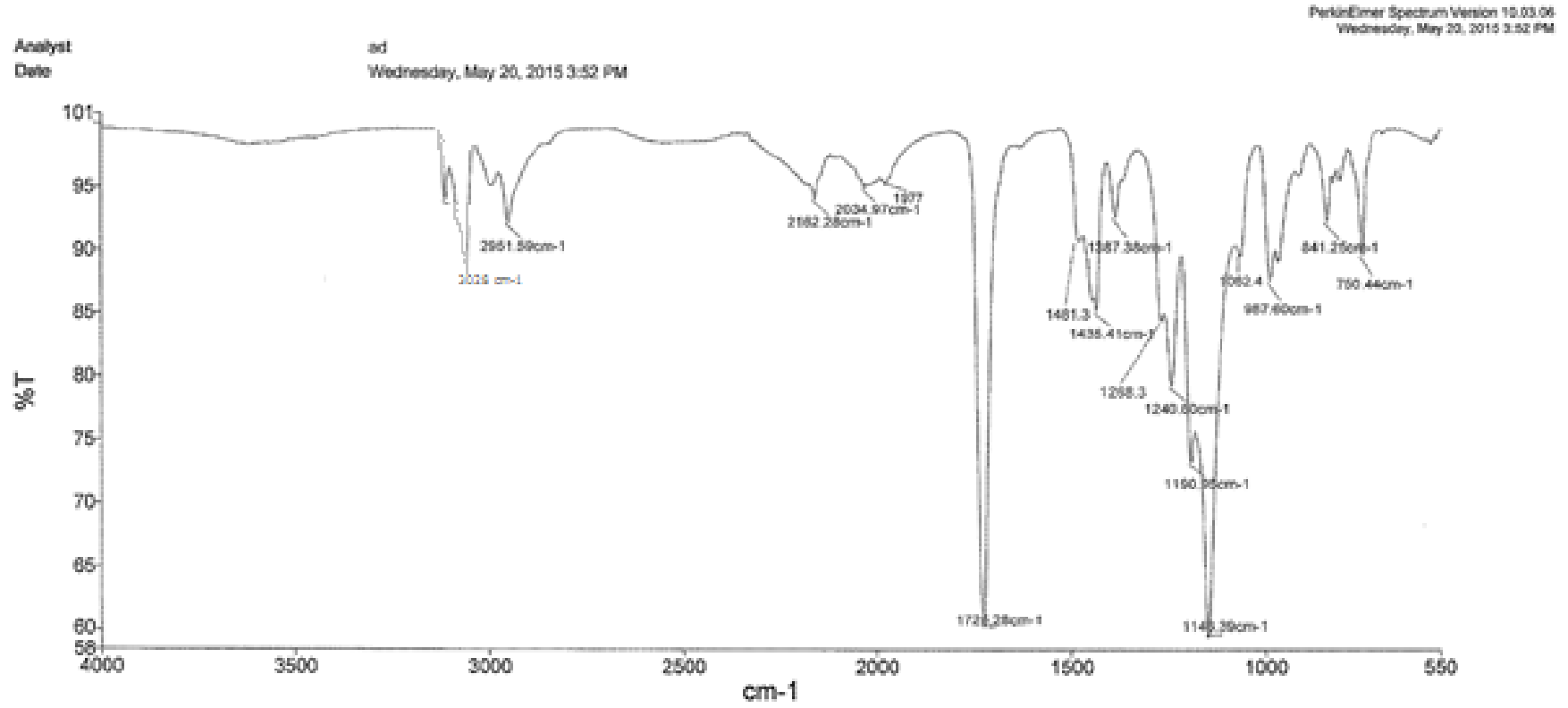
Ek Şekil 17. aPCLBr makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu



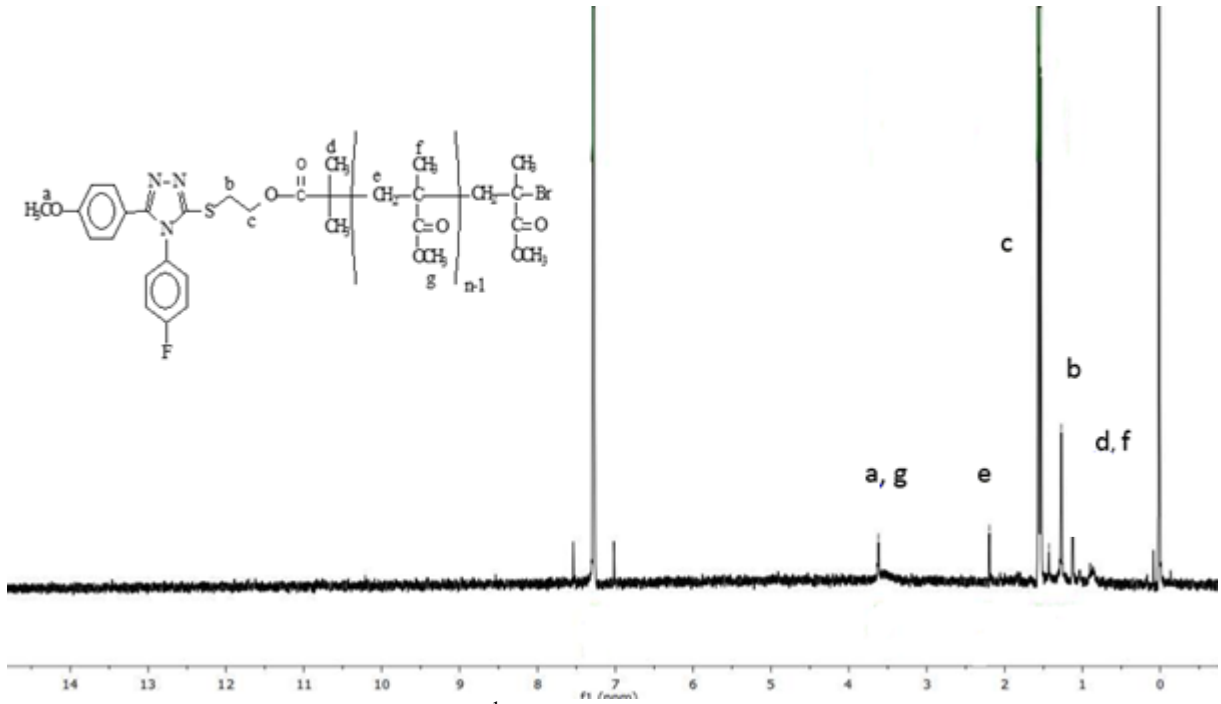
Ek Şekil 18. α PCLBr makrobaşılatıcı ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



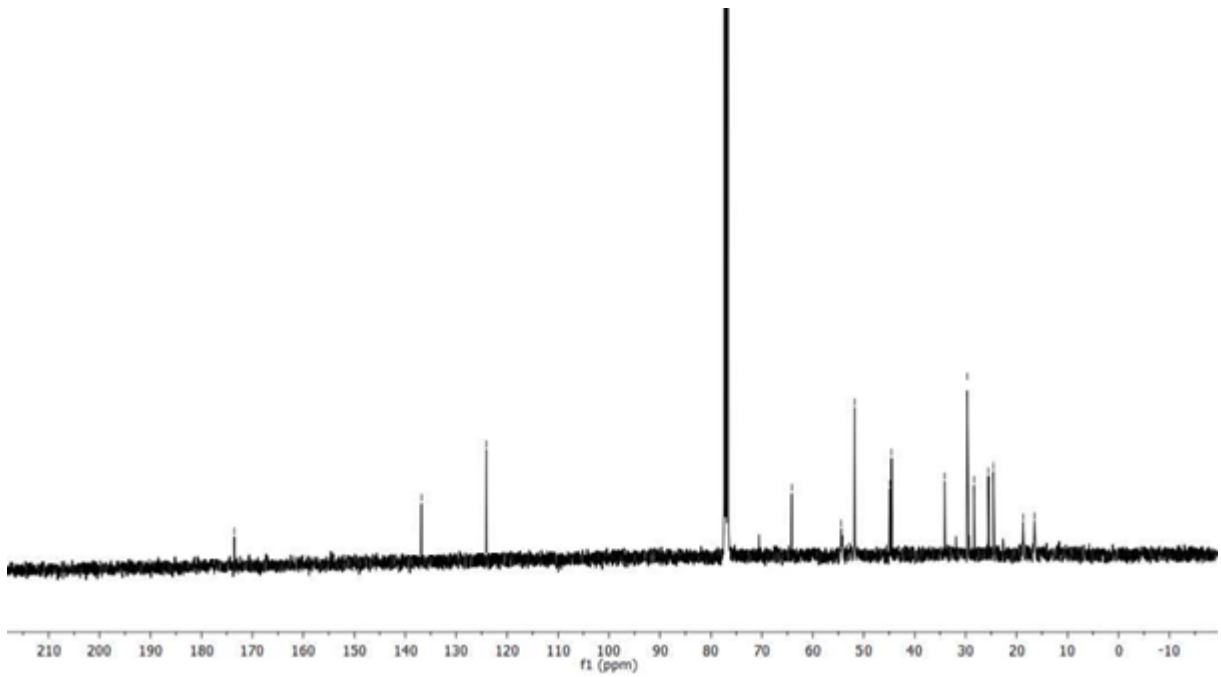
Ek Şekil 19. α PCLBr makrobaşılatıcı ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



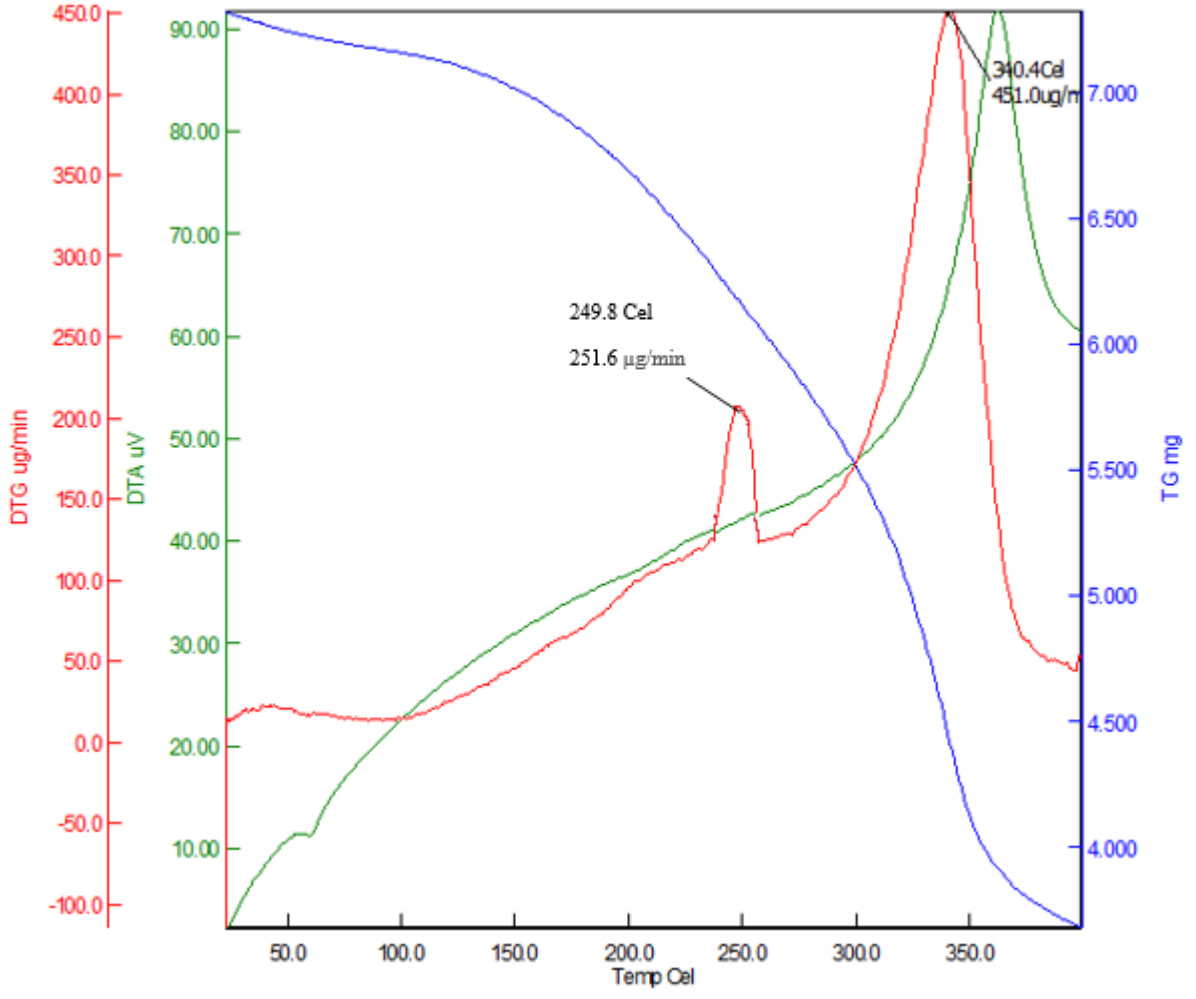
Ek Şekil 20. aPMMA makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu



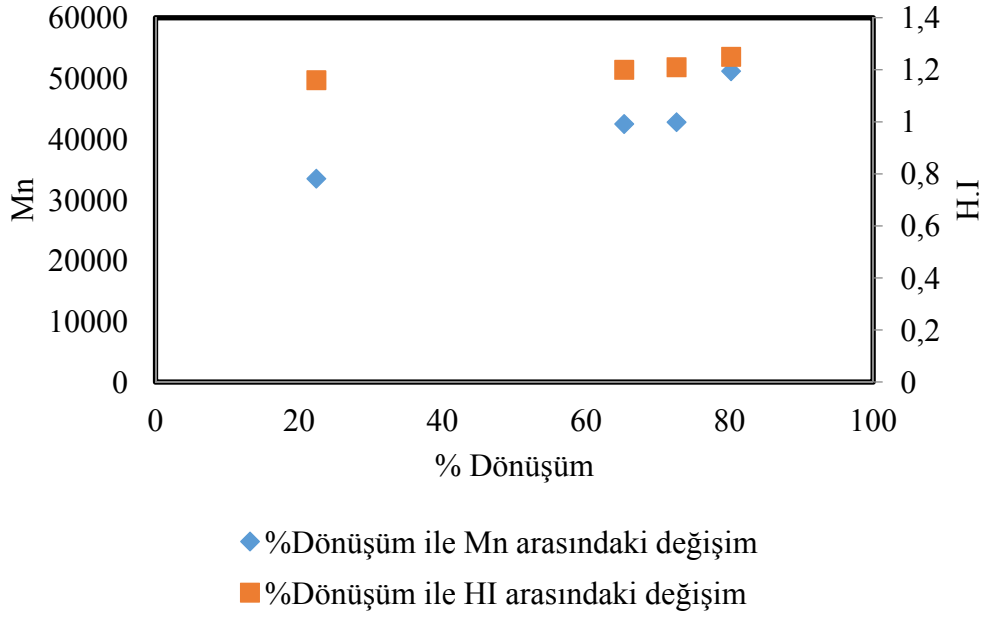
Ek Şekil 21. *a*PMMA makrobaşlatıcı ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



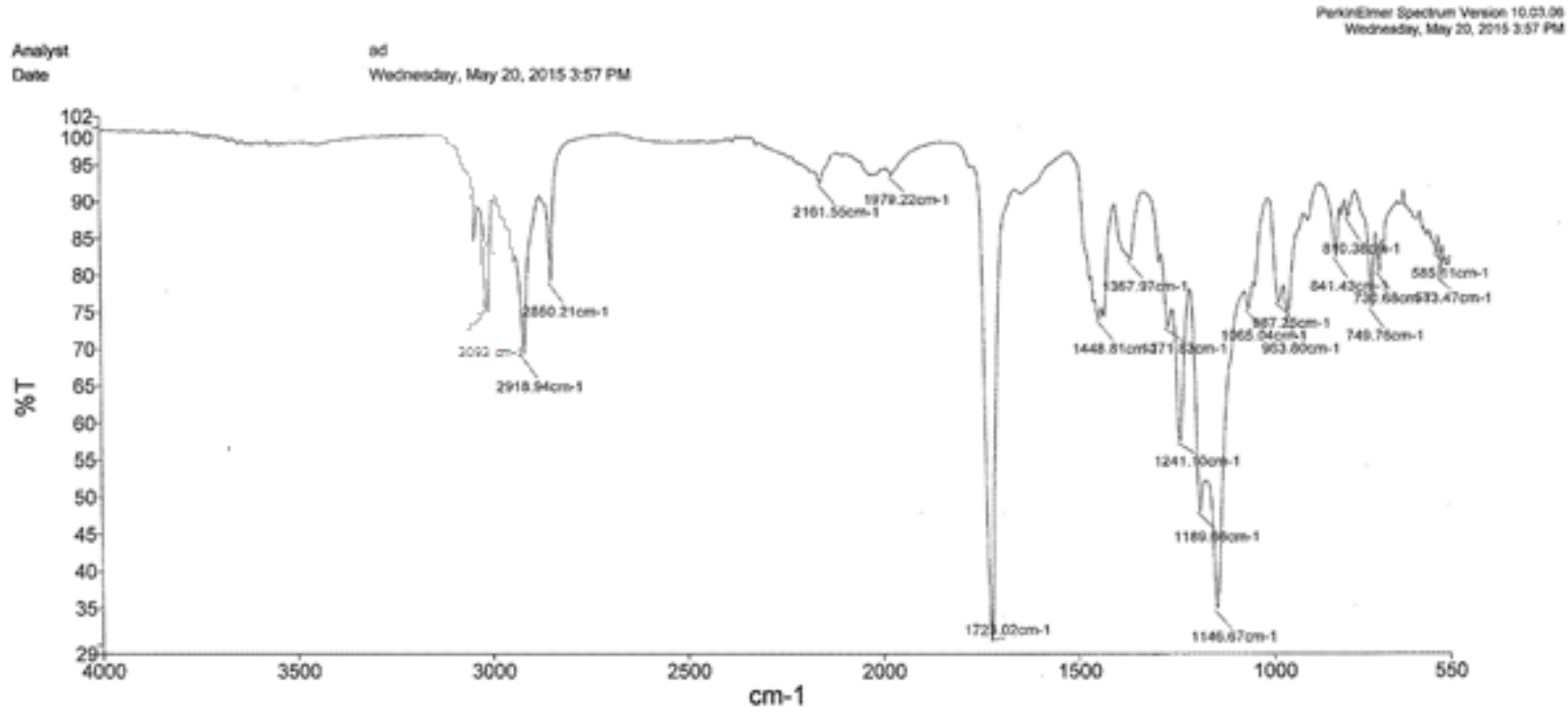
Ek Şekil 22. *a*PMMA makrobaşlatıcı ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



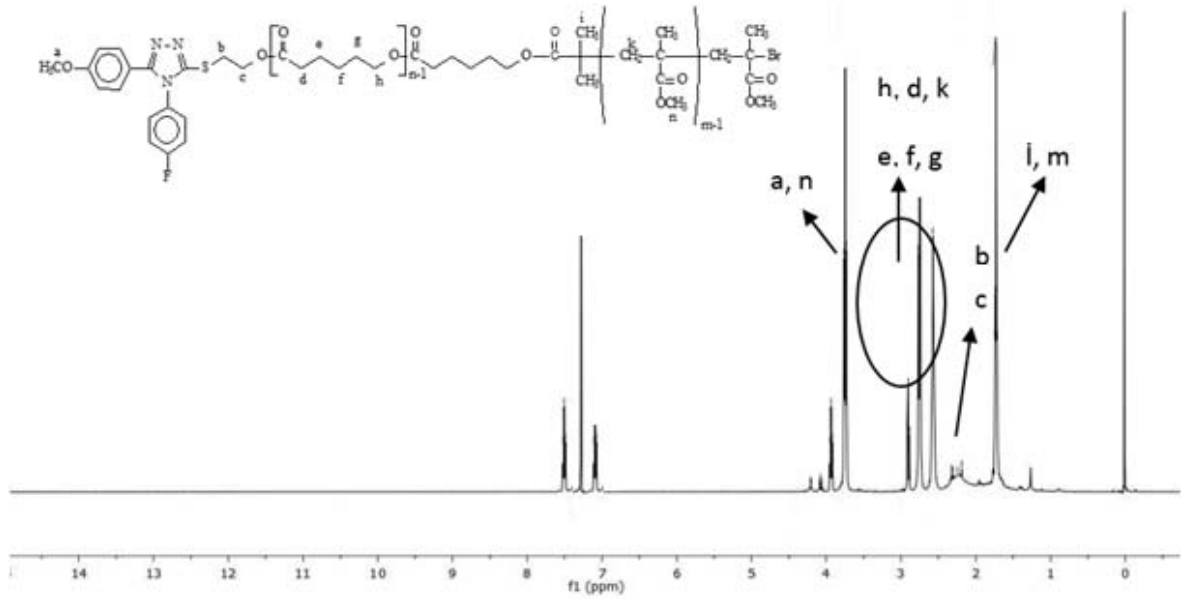
Ek Şekil 23. α PMMA makrobaşlatıcısının TGA eğrisi



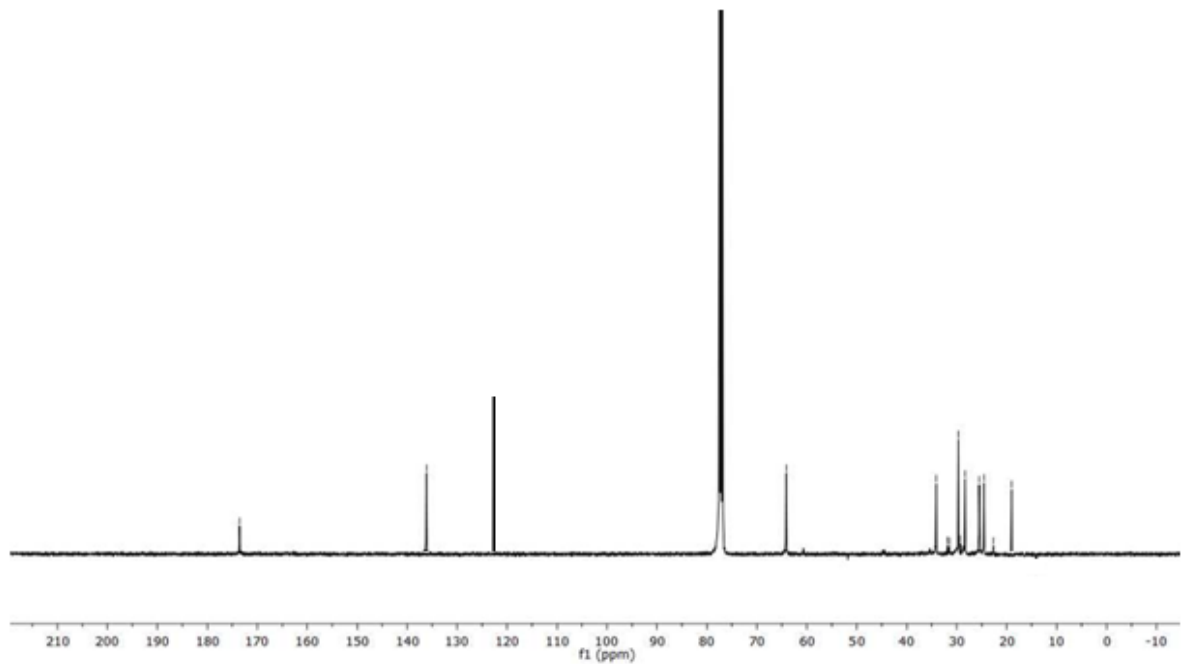
Ek Şekil 24. *a*PMMA makrobaşlatıcı için M_n ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.



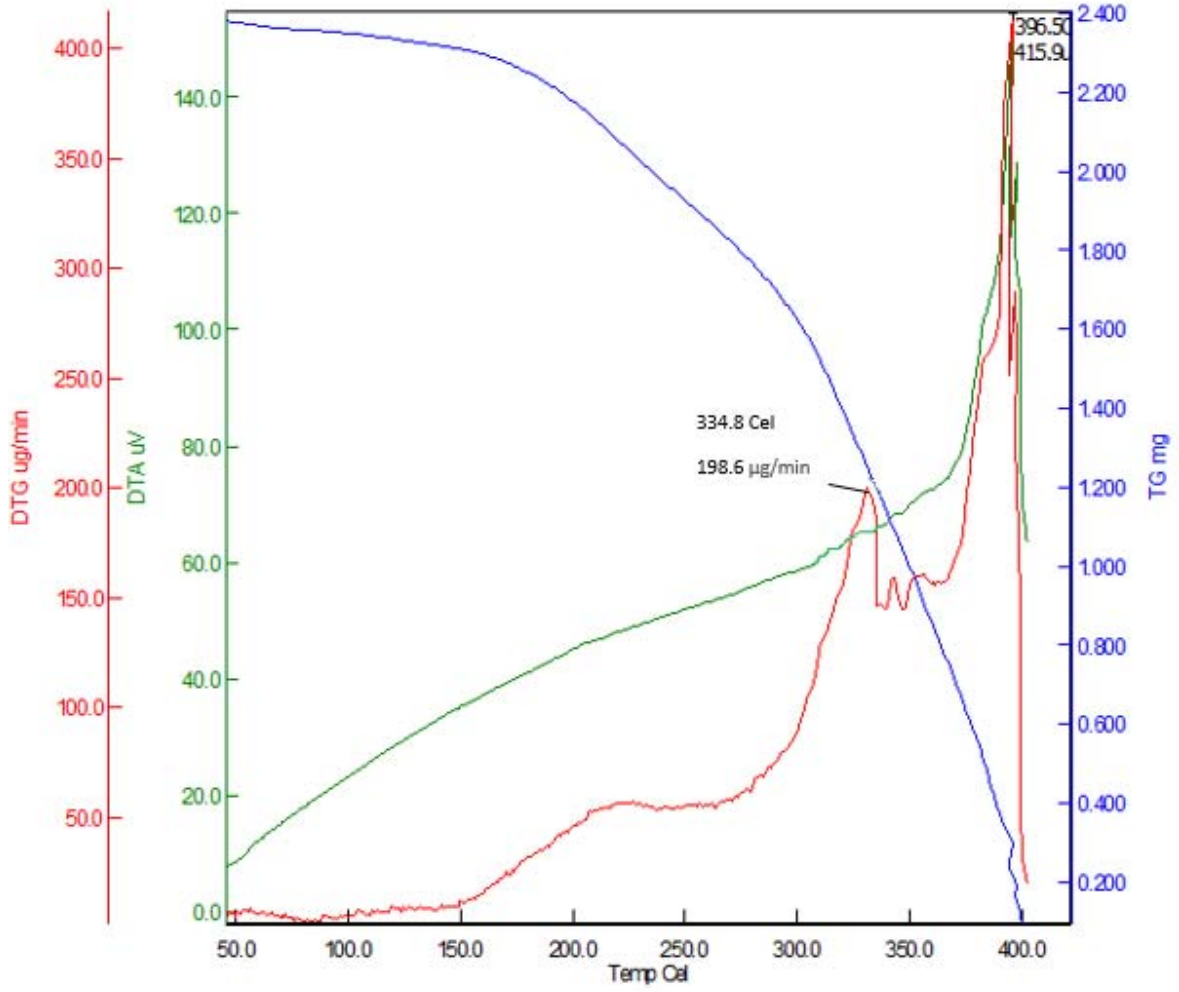
Ek Şekil 25. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerin FT-IR spektrumu



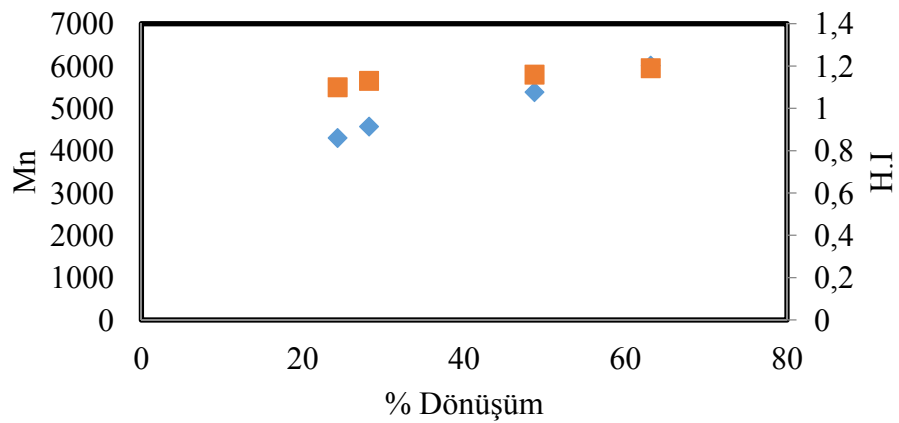
Ek Şekil 26. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3).



Ek Şekil 27. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerin ^{13}C NMR spektrumu (CDCl_3).



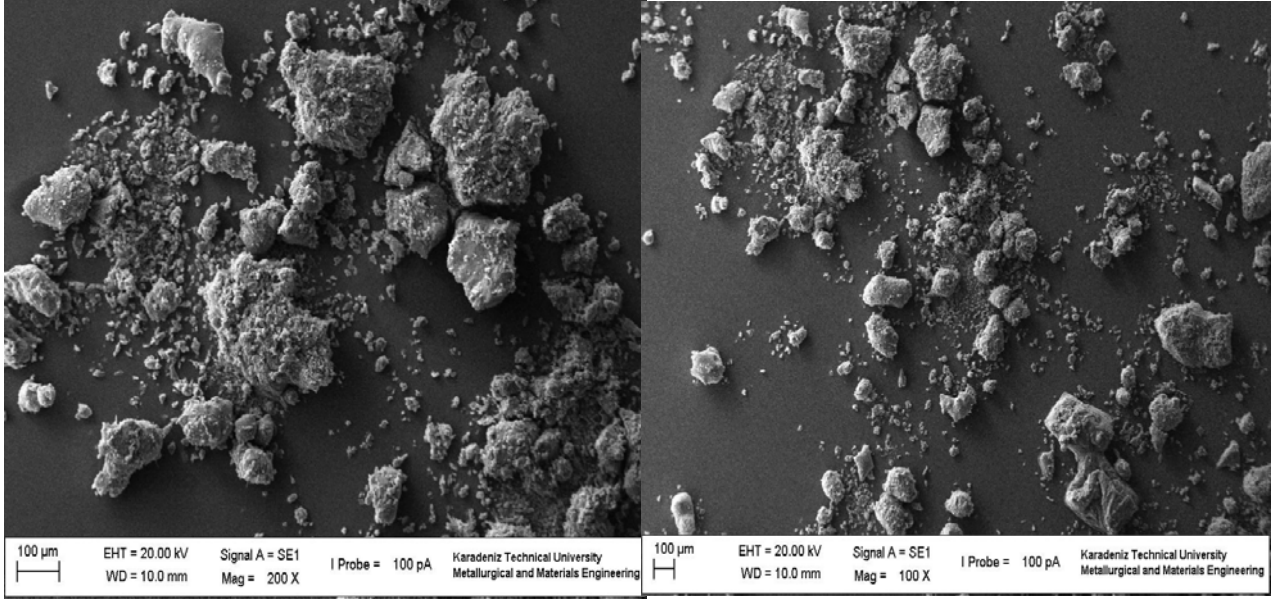
Ek Şekil 28. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerin TGA eğrisi



◆ %Dönüşüm ile M_n arasındaki değişim

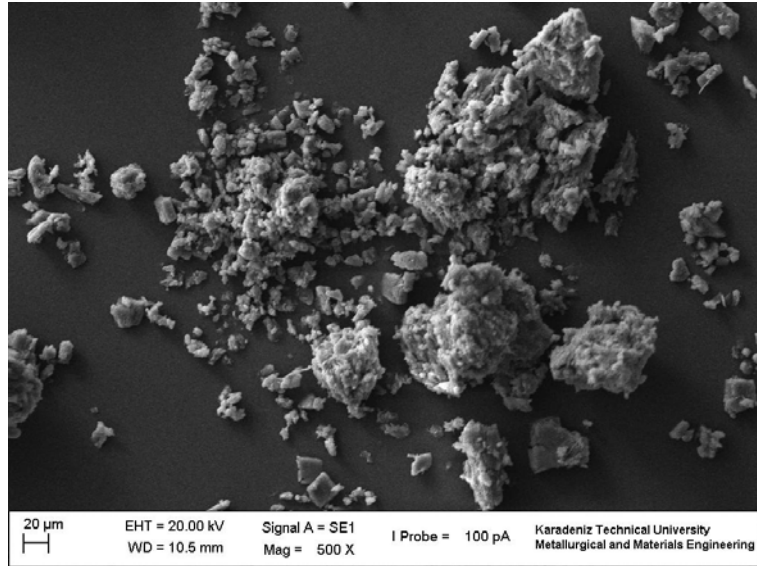
■ %Dönüşüm ile H.I arasındaki değişim

Ek Şekil 29. *a*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinin M_n ve heterojenlik indisi değerlerinin %dönüşüm ile değişim grafiği



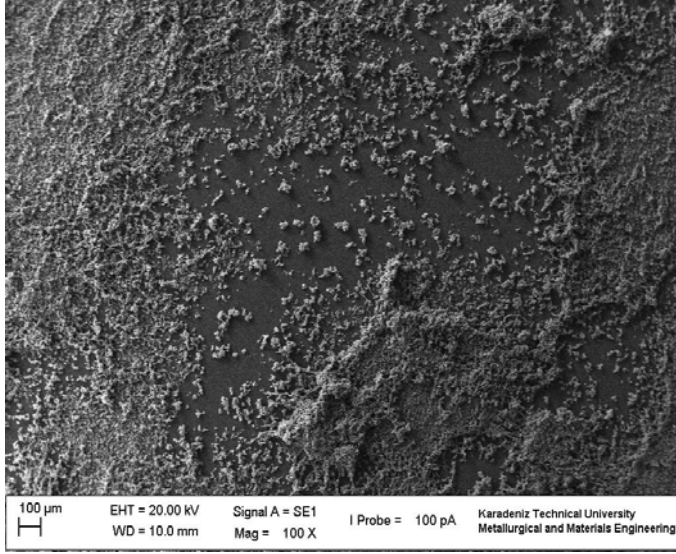
(a)

(b)

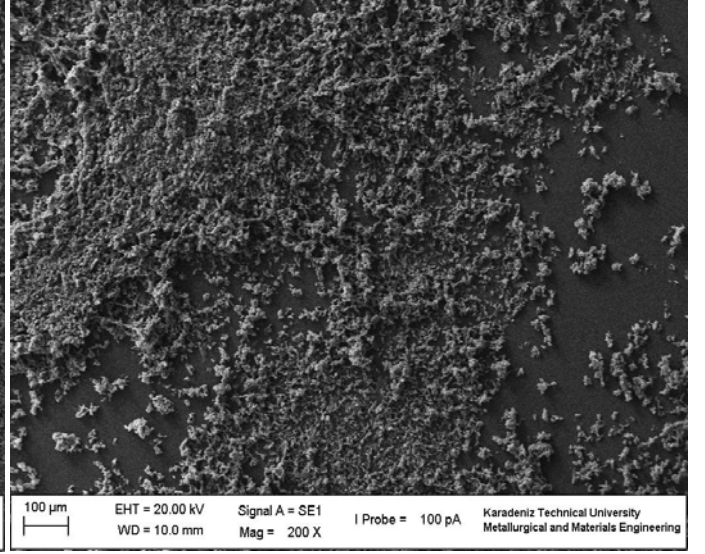


(c)

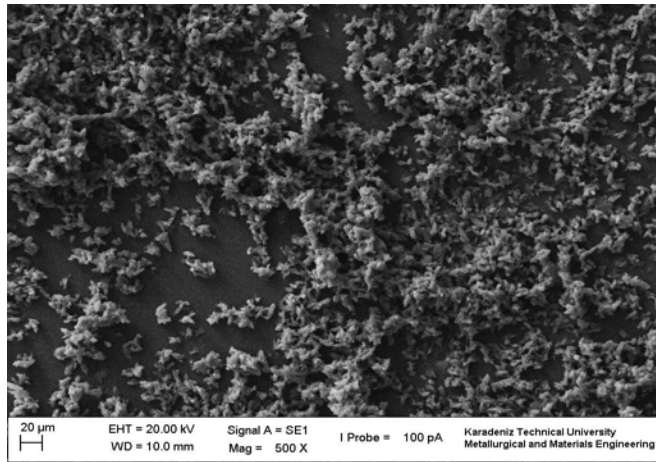
Ek Şekil 30. (a) bileşiğinin SEM görüntüleri



(a)

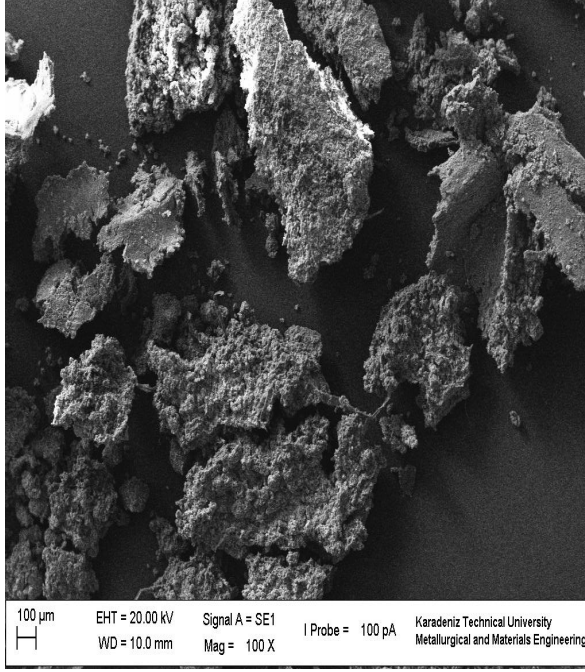


(b)

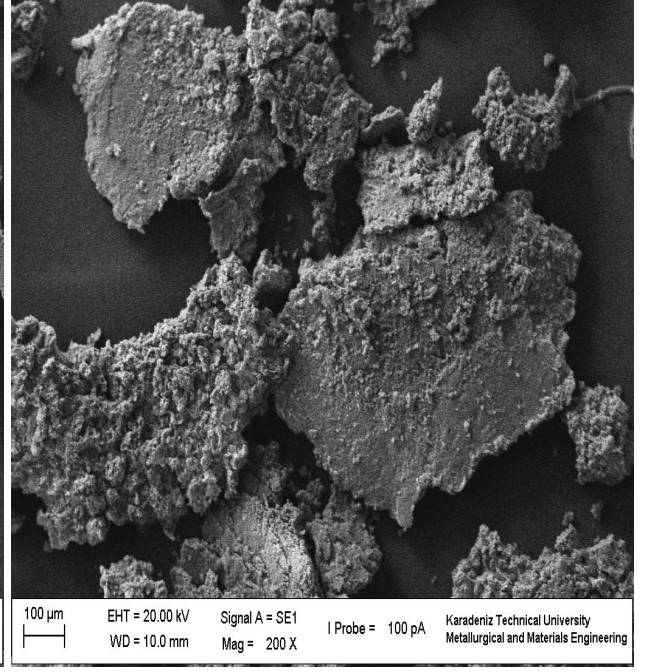


(c)

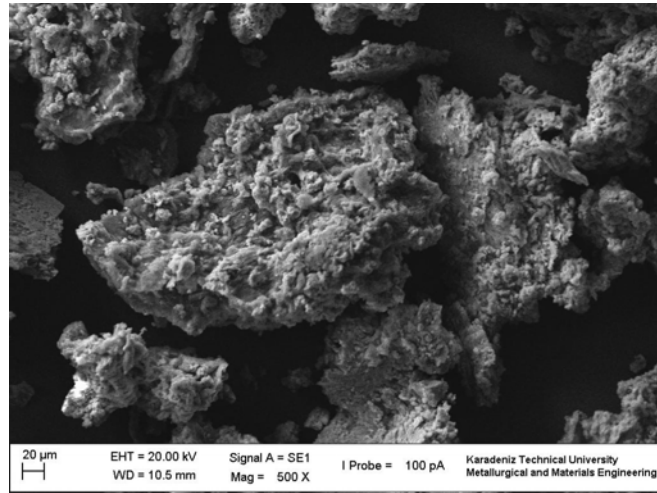
Ek Şekil 31. aBr bileşiğinin SEM görüntüleri



(a)

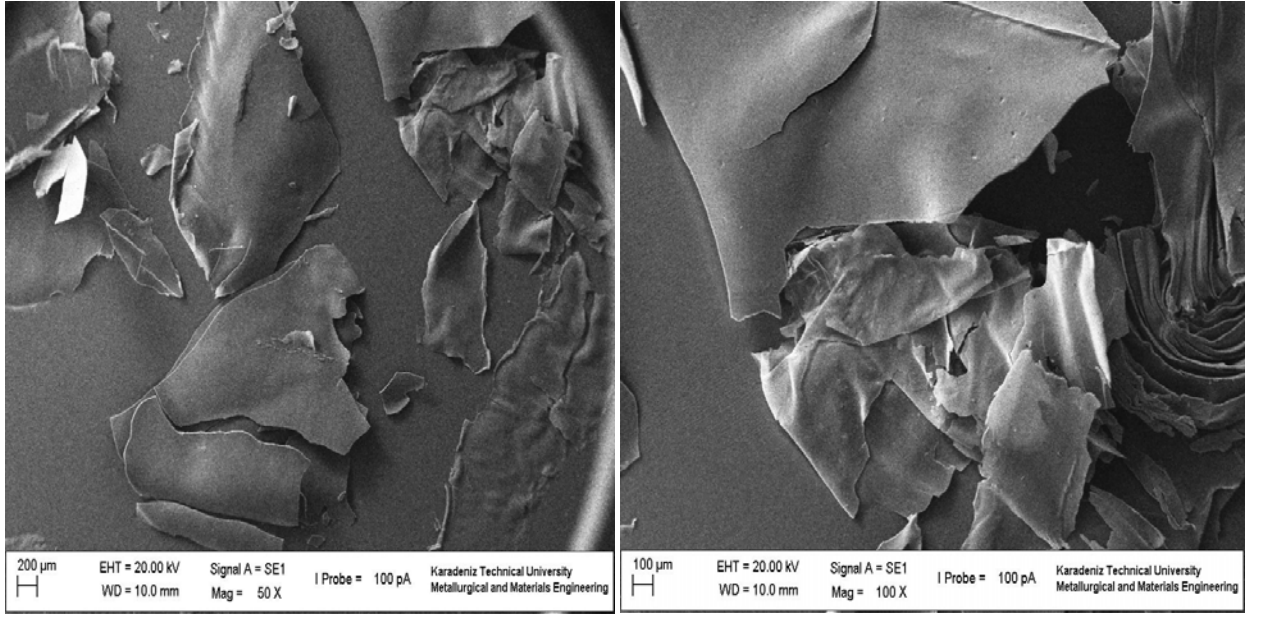


(b)



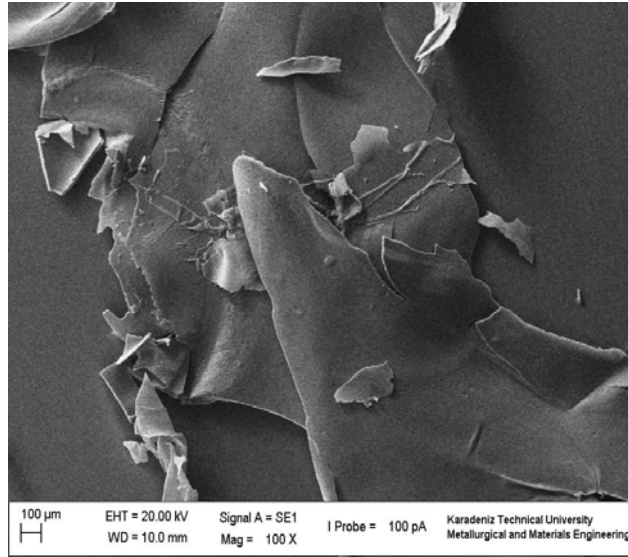
(c)

Ek Şekil 32. α PCLOH makromonomerinin SEM görüntüleri



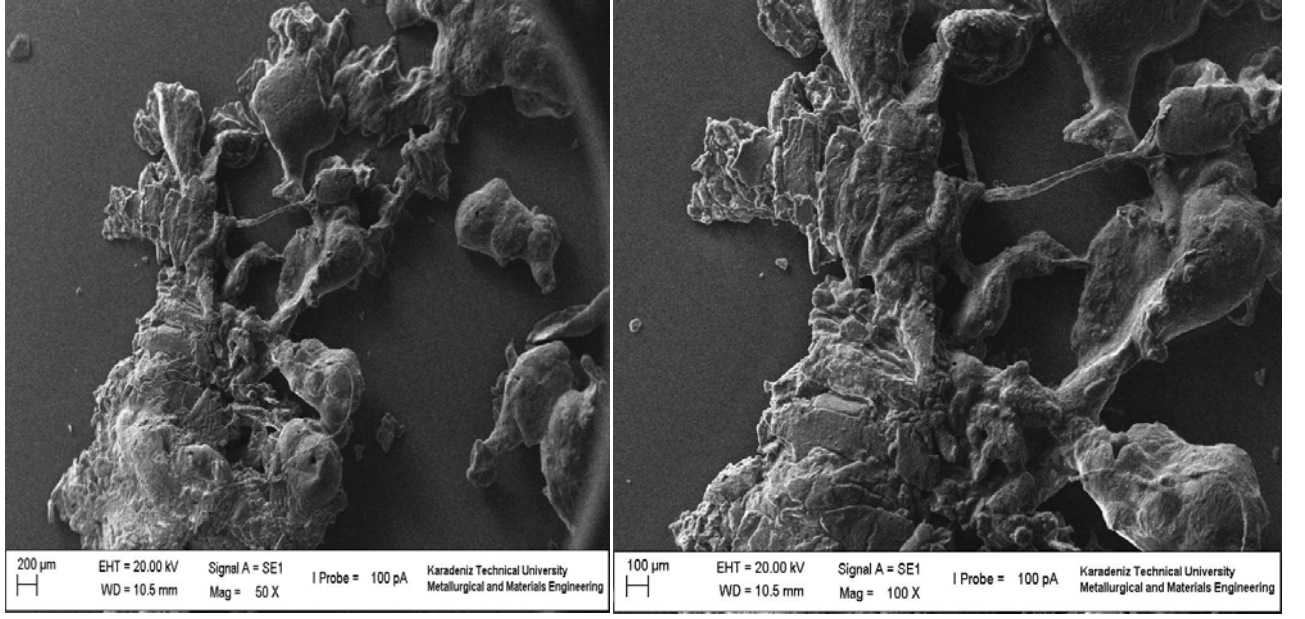
(a)

(b)



(c)

Ek Şekil 33. α PMMA makrobaşlatıcısının SEM görüntüleri



Ek Şekil 34. aPCL-b-PMMA Blok Kopolimerinin SEM Görüntüleri

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. 2009 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2013 yılında “Kimyager” ünvanı ile mezun oldu ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen aynı üniversitede Yüksek Lisansına devam etmekte olan Ali İmran Nuhoglu İngilizce bilmektedir.