

**POLİ (KAPROLAKTON) ESASLI HETEROGRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Olgu ORUÇ**

**Bülent Ecevit Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK  
Eylül 2013**

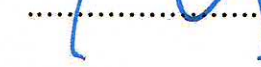
**KABUL:**

Olgu ORUÇ tarafından hazırlanan "POLİ(KAPROLAKTON) ESASLI HETEROGRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 02/09/2013

Başkan: Prof. Dr. Baki HAZER (BEÜ)



Üye : Prof. Dr. Mustafa TÜZEN (GOÜ)



Üye : Prof. Dr. Şadi ŞEN (BEÜ)



---

**ONAY:**

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2013



Prof. Dr. Şadi ŞEN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.

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



Olgu ORUÇ

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **POLİ(KAPROLAKTON) ESASLI HETEROGRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Olgu ORUÇ**

**Bülent Ecevit Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Baki HAZER**

**Eylül 2013, 105 sayfa**

Bu çalışmada, tek adımda halka açılması ve RAFT polimerleşmesine uygun bir ajan, 1,2-propandiol-3-etil ksantegonat sentezi, 3-kloro-1,2-propandiol ve potasyum-o-etil ksantegonat kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu ajan ile  $\epsilon$ -kaprolakton ( $\epsilon$ -CL) ve vinil benzil klorür (VBC) tek adımda polimerleştirilerek PCL-b-PVBC blok kopolimer elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci kısmında elde edilen PCL-b-PVBC blok kopolimer, potasyum-o-etil ksantegonat ile reaksiyona sokularak, blok kopolimerin sarkan klor uçlarına etil ksantegonat bağlanmış ve yeni bir makro RAFT ajanı sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen makro RAFT ajanı ile 2-(dimetilaminoetil) metakrilat (DMAEMA)'ın RAFT polimerizasyonu ile PCL-b-PVB-g-PDMAEMA graft kopolimeri elde edilmiştir. Elde edilen tüm polimer ürünleri GPC, NMR, FT-IR, UV-VIS, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

## ÖZET (devam ediyor)

**Anahtar Sözcükler:** Graft/blok kopolimer, poli( $\epsilon$ -kaprolakton), RAFT radikal polimerizasyonu, tek adımda polimerleşme, pH' ye duyarlı polimer.

**Bilim Kodu:** 405.04.02.

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(CAPROLACTONE) BASED HETEROGRAFT COPOLYMER**

**Olgu ORUÇ**

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

**Thesis Advisor: Prof. Baki HAZER**

**September 2013, 105 pages**

In this study, a novel RAFT agent, 1,2-propanediol-3-ethyl xanthogenate, was synthesized, which was obtained through the reaction of 3-chloro-1,2-propanediol with the potassium salt of ethyl xanthogenate, in order to use ring opening and RAFT one pot polymerization of  $\epsilon$ - caprolactone ( $\epsilon$ -CL) and vinyl benzyl chloride (VBC). PCL-b-PVBC block copolymers were synthesized using this novel RAFT agent by the simultaneous ROP and RAFT polymerization of the reactants in one-step.

In the second step of the work, chloride side groups of PCL-b-PVBC was reacted with potassium salt of ethyl xanthogenate to obtain a new macro RAFT agent. Then, macro RAFT agent obtained by this way was reacted with 2-(dimethylaminoethyl) methacrylate (DMAEMA) in order to obtain PCL-b-PVBC-g-PDMAEMA comb type heterograft copolymer. The obtained polymer products were characterized by using GPC, NMR, FT-IR, UV-VIS, DSC and TGA techniques.

## **ABSTRACT (continued)**

**Keywords:** Graft/block copolymer, poly ( $\epsilon$ -caprolactone), RAFT, one pot polymerization, pH responsive polymer.

**Science Code :** 405.04.02

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmam sűresince deęerli bilgi ve tecrűbelerini esirgemeyen, kendisiyle çalıőmaktan onur duyduęum hocam, sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e saygı ve űkranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım sűresince desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen, Polimer Araőtırma Grubu'nun deęerli űyelerine teőekkűr ederim.

Çalıőmam sűresince destek ve yardımlarını esirgemeyen BEŬ Fen Edebiyat Fakűltesi űęretim elemanlarına ve personeline teőekkűr ederim.

Çalıőmamda bana mali destek saęlayan, TŬBİTAK'a (Proje No: 211T016) ve Bűlent Ecevit Ŭniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araőtırma Projeleri Fonu'na (BAP Proje No: 2013-72118496-01) teőekkűr ederim.

Yaőamım boyunca maddi, manevi her konuda bana destek olan ailem; annem, babam ve űuan da hayatta olmayan ama varlıklarını hep yanımda hissettiğim anneannem ve dedeme minnettarlığımı sunmaktan mutluluk ve onur duyarım.





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL .....	ii
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xix
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1 POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	2
1.1.1 Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırma .....	2
1.1.2 Kaynağına Göre Sınıflandırma .....	3
1.1.3 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma .....	3
1.1.4 Sentezlenme Tepkimesine Göre Sınıflandırma .....	3
1.1.5 Polimerizasyon Mekanizmasına Göre Sınıflandırma .....	3
1.1.6 Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırma.....	3
1.1.7 Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma .....	3
1.1.8 Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırma .....	4
BÖLÜM 2 POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ .....	5
2.1 BASAMAKLI POLİMERİZASYON .....	5
2.2 KATILMA POLİMERİZASYONU.....	6
2.2.1 Serbest Radikalik Polimerizasyon .....	6

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2 İyonik Polimerizasyon .....	7
2.2.2.1 Katyonik Polimerizasyon .....	7
2.2.2.2 Anyonik Polimerizasyon .....	8
BÖLÜM 3 HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU.....	11
3.1 HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUNA ÖRNEKLER .....	12
3.1.1 Halkalı Eterler.....	12
3.1.1.1 Epoksitler.....	12
3.1.1.2 Trioksan.....	12
3.1.1.3 Tetrahidrofuran.....	13
3.1.2 Halkalı Anhidritler .....	14
3.1.3 Laktamlar .....	14
3.1.4 Laktonlar.....	15
BÖLÜM 4 KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU .....	17
4.1 KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU TEKNİKLERİ .....	18
4.1.1 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP).....	19
4.1.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP).....	20
4.1.3 Ters ATRP .....	21
4.1.4 Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT).....	22
BÖLÜM 5 DENEYSEL KISIM .....	27
5.1 KULLANILAN MADDELER.....	27
5.2 KULLANILAN ALETLER .....	28
5.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) .....	28
5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	28
5.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) .....	28

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA).....	29
5.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	29
5.2.6 UV-VIS Spektrofotometre.....	29
5.2.7 Vakum Etüvü .....	29
5.2.8 Magnetik Karıştırıcı.....	29
5.2.9 Dijital Hassas Terazî.....	30
5.2.10 pH Metre.....	30
5.3 DENEYLERİN YAPILIŞI .....	30
5.3.1 RAFT-ROP Ajanının Sentezi (1,2-propandiol-3-etil ksantegonat).....	30
5.3.2 Tek Adımda Blok Kopolimerlerin Sentezi (PCL-b-PVBCl).....	30
5.3.3 Blok Kopolimerin Saflaştırılması .....	31
5.3.4 Makro RAFT Ajanının Sentezi.....	31
5.3.5 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA Heterograft Kopolimerinin Sentezi.....	31
5.4 REAKSİYON ŞEMALARI.....	32
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
6.1 RAFT-ROP AJANININ SENTEZ BULGULARI .....	33
6.2 TEK ADIMDA BLOK KOPOLİMER SENTEZİNİN BULGULARI .....	34
6.3 MAKRO RAFT AJANININ SENTEZ BULGULARI .....	36
6.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA HETEROGRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZ BULGULARI.....	39
6.5 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA HETEROGRAFT KOPOLİMERLERİNİN, SULU ÇÖZELTİLERİNİN FARKLI pH 'LARDA 650 nm DALGA BOYUNDA, %T DEĞERLERİNİN ÖLÇÜLMESİ.....	42
BÖLÜM 7 SONUÇ VE YORUM.....	45
KAYNAKLAR.....	47

## İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMALAR A FT-IR SPEKTRUMLARI .....	53
EK AÇIKLAMALAR B NMR SPEKTRUMLARI.....	65
EK AÇIKLAMALAR C GPC KROMATOGRAMLARI.....	81
EK AÇIKLAMALAR D DSC ANALİZLERİ.....	89
EK AÇIKLAMALAR E TG/DTA ANALİZLERİ .....	95
EK AÇIKLAMALAR F UV SPEKTRUMLARI .....	101
ÖZGEÇMİŞ .....	105

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Katyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler.....	8
2.2 Anyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler. ....	9
3.1 Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.....	11
3.2 Etilen oksit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi. ....	12
3.3 Trioksan'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.....	13
3.4 Tetrahidrofuran'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi. ....	13
3.5 Adipik anhidrit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi. ....	14
3.6 Kaprolaktam'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.....	14
3.7 ε-kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.....	15
4.1 Radikal polimerizasyonu tekniğinin genel mekanizması ve üç ana tersinir mekanizma. ....	19
4.2 NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması. ....	20
4.3 ATRP'nin genel mekanizması.....	21
4.4 Zincir transfer maddesinin genel yapısı.....	23
4.5 RAFT polimerizasyon mekanizması ....	24
5.1 RAFT Ajanının sentezi (A).....	32
5.2 Tek adımda PCL-b-PVB blok kopolimerinin sentezi (B). ....	32
5.3 Makro RAFT ajanının sentezi (D). ....	32
5.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin sentezi. ....	32
6.1 RAFT-ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-3 RA). ....	33
6.2 RAFT-ROP ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (O-1 RA).....	34
6.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-VB-O6).....	35
6.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-VB-O7).....	35
6.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-41).....	36
6.6 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant). ....	37

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
6.7 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksant).....	37
6.8 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant).....	38
6.9 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı (PCL-b-PVB51-Ksant).....	38
6.10 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10).....	40
6.11 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1).....	40
6.12 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6).....	41
6.13 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-9).....	41
6.14 PDMAEMA homopolimerinin (11 serisinin) sulu çözeltilerinin farklı pH 'larda 650 nm' deki %T değerleri.....	43
6.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 serisinin sulu çözeltilerinin farklı pH 'larda 650 nm' deki %T değerleri.....	43
A.1 RAFT ajanı sentezinde kullanılan potasyum-o-etil ksantegonat 'ın FT-IR spektrumu. .	55
A.2 RAFT ajanı sentezinde kullanılan 3-kloro-1,2-propandiol 'ün FT-IR spektrumu.....	55
A.3 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-1 RA).....	56
A.4 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-3 RA).....	56
A.5 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-6 RA).....	57
A.6 Vinil benzil klorür'ün homopolimerinin FT-IR spektrumu.....	57
A.7 Tek adımda sentezlenen blok kopolimerin FT-IR spektrumu ( PCL-b-VB-06).....	58
A.8 (PCL-b-VB-06) blok kopolimerinin fraksiyonlu çöktürmesi sonucu ilk fraksiyonda elde edilen polimerin FT-IR spektrumu ( PCL-b-VB-60).....	58
A.9 (PCL-b-VB-06) blok kopolimerinin fraksiyonlu çöktürmesi sonucu ikinci fraksiyonda elde edilen polimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-VB-61).....	59
A.10 Tek adımda sentezlenen blok kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-VB-07).....	59

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
A.11 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksant).....	60
A.12 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB41-Ksant).....	60
A.13 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant).....	61
A.14 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB51-Ksant).....	61
A.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1).....	62
A.16 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-2).....	62
A.17 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-4).....	63
A.18 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5).....	63
A.19 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10).....	64
A.20 PDMAEMA homopolimerinin FT-IR spektrumu. ....	64
B.1 RAFT-ROP ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (O-1 RA).....	67
B.2 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-PVB-O6). ....	67
B.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-VB-07). ....	68
B.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-VB-08). ....	68
B.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-VB-10). ....	69
B.6 PCL-b-PVB blok kopolimerlerinin fraksiyonlu çöktürmesinde elde edilen birinci fraksiyonlarının <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	69
B.7 PCL-b-PVB blok kopolimerlerinin fraksiyonlu çöktürmesinde elde edilen ikinci fraksiyonlarının <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	70
B.8 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-40).....	70
B.9 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-41).....	71
B.10 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-50).....	71
B.11 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-51).....	72
B.12 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-60).....	72
B.13 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-61).....	73



## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
B.14 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-70).....	73
B.15 PCL-b-PVB blok kopolimerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-71).....	74
B.16 Makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksant). ....	74
B.17 Makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB41-Ksant). ....	75
B.18 Makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant). ....	75
B.19 Makro RAFT ajanının <sup>1</sup> H NMR spektrumu (PCL-b-PVB51-Ksant). ....	76
B.20 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	76
B.21 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-2 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu. ....	77
B.22 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-4 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	77
B.23 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	78
B.24 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-8 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	78
B.25 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-9 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	79
B.26 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerin <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	79
C.1 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-03).....	83
C.2 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-06).....	83
C.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-07).....	83
C.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-08).....	84
C.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-10).....	84
C.6 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-60).....	84
C.7 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-61).....	85
C.8 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-70).....	85
C.9 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-71).....	85
C.10 PCL-b-PVB40-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı. ....	86
C.11 PCL-b-PVB41-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı. ....	86
C.12 PVBz-1 homopolimerinin GPC kromatogramı. ....	86
C.13 PDMAEMA homopolimerinin GPC kromatogramı.....	87
C.14 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.....	87
C.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.....	87
C.16 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-8 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.....	88
D.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu. ....	91

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
D.2 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu. ....	91
D.3 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu. ....	92
D.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu. ....	92
D.5 PDMAEMA homopolimerinin DSC analiz sonucu. ....	93
E.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu. ....	97
E.2 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu. ....	97
E.3 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu. ....	98
E.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu. ....	98
E.5 PDMAEMA homopolimerinin TG/DTA sonucu. ....	99
F.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 serisinin sulu çözeltilerinin farklı pH'larda 650 nm' deki %T değerleri. ....	103



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.....	6
6.1	RAFT ajanının (propan-1,2-diol-3-etil ksantegonat) THF içinde 40°C’de, 120 saatte sentezi. ....	33
6.2	Tek adımda PCL-b-PVB kopolimerinin toluen içinde, 0.50 g RAFT başlatıcı kullanılarak, 90°C’de, AIBN (0.1g) varlığında sentezi. ....	34
6.3	Makro RAFT ajanının THF içinde 40°C’de 120 saatte sentezi. ....	36
6.4	PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin toluen içinde, AIBN(40mg) varlığında, 90°C’de, 14 saatte sentezi. ....	39
6.5	Kopolimerlerin termal analiz sonuçları .....	39
6.6	PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerlerinin, sulu çözeltilerinin farklı pH ‘larda, 650 nm dalga boyunda, %T değerleri. ....	42



## EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Ek A FT-IR Spektrumları.....	53
Ek B NMR Spektrumları.....	65
Ek C GPC Kromatogramları .....	81
Ek D DSC Analizleri.....	89
Ek E TG/DTA Analizleri .....	95
Ek F UV Spektrumları.....	101



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
%T	: Yüzde geçirgenlik
g	: Gram
mL	: Mililitre
M <sub>n</sub>	: Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	: Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	: Polidispersite İndeksi (M <sub>n</sub> /M <sub>w</sub> )
FT-IR	: Flourier Transformlu Infrared Spektrofotometre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
UV	: Ultraviyole Spektrofotometresi
PCL	: Poli(kaprolakton)
PVBC	: Poli (vinilbenzil klorür)
PDMEMA	: Poli (2-dimetilaminoetil metakrilat)
ε-CL	: ε- Kaprolakton
CPD	: 3-kloro-1,2-propandiol
EDTC	: Potasyum-o-etil ksantegonat





## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda monomerin (küçük mol kütleli kimyasal maddeler) kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük moleküllerdir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir.

1930'lardan başlamak üzere, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulması nedeniyle insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Günümüze kadar farklı kimyasal, fiziksel, mekanik ve ısıl özelliklere sahip birçok sentetik polimer üretilmiştir.

Polimerlerin hafif, kolay işlenebilir, düşük yoğunluklu, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve düşük maliyetli olmaları, esnek yapıları, korozyona uğramamaları ve kullanım amacına uygun termal ve mekanik özelliklere sahip olmaları bu ürünlerin çok yönlü kullanılmasını sağlamıştır.

Yapısı ve molekül ağırlığı belli olan polimerler, NMP, ATRP ve RAFT gibi kontrollü radikalik polimerizasyon metotlarıyla hazırlanabilir. Bunlardan RAFT polimerizasyonu, kontrollü radikalik polimerizasyon metodunu temsil etmektedir ve geniş bir aralıkta iyi tanımlanmış polimerlerin makromoleküler sentezi için güçlü bir tekniktir. Bu metodun çeşitliliği, çok sayıda monomere uygulanabilirliği ve reaksiyon koşullarıyla ispatlanmaktadır.

Blok kopolimerler, mikrofaz ayırmadaki istisna özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalarda ve teorik araştırmalarda kullanılan polimerik materyallerin en önemlilerinden biridir.

Son yıllarda, blok kopolimerlerin sentezi için farklı teknikler kullanılmaktadır. Tek adım işlemi de bu amaçla kullanılan başarılı bir tekniktir. Bu metodun diğerlerine göre pek çok avantajı vardır. Çünkü en az iki değişim basamağı kendiliğinden uygulanabilmekte ve bu da yan reaksiyon olarak homopolimer oluşumunu en aza indirmektedir. Graft kopolimerlerin bu teknik ile sentezi çeşitli çalışma grupları tarafından gerçekleştirilmiştir (Ozturk et al. 2010).

Poli(kaprolakton), sentetik biyobozunur polimerler sınıfına girmektedir. Düşük bozunma hızına sahip, yüksek molekül ağırlıklı ve oldukça hidrofobik bir polimerdir (Georges et al. 1993). PCL'un camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık  $-60^{\circ}\text{C}$ 'dir ve yarı kristalin özellik gösterir. Erime sıcaklığı düşüktür ( $59-64^{\circ}\text{C}$ ). Siklik bir monomer olan  $\epsilon$ -kaprolakton'dan halka açılma polimerizasyonu ile poli(kaprolakton) elde edilir. PCL birçok farklı polimerle uyumlu karışım oluşturma eğilimindedir ve doğada enzimler tarafından bozunurken vücutta enzim kullanılmadan bozunmaya uğramaktadır. Bu özellikleri sayesinde PCL, tıpta, çevre uygulamalarında ve doku mühendisliği çalışmalarında hem tek başına, hem de diğer polimerlerle birlikte görev alabilmektedir (Mitsukami et al. 2001).

## 1.1 POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI

### 1.1.1 Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırma

#### a) Oligomerler

Molekül ağırlığı 1500 g/mol'den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girerler.

#### b) Polimerler

- i) Düşük molekül ağırlıklı polimerler : Molekül ağırlıkları 1500-5000 g/mol arasında olan polimerler bu gruba girerler. Yapıları doğrusal ise şişmeden çözünürler.
- ii) Orta molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 5000-10000 g/mol arasındadır. Yapıları doğrusal ise zincir uzunluğuna bağlı olarak şişmeden de çözünebilirler, şişme de gösterebilirler.
- iii) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler: Molekül ağırlıkları 10000 g/mol'ün üzerindedir. Yapıları doğrusal ise şişme göstererek çözünürler.
- iv) Ağ yapı polimerler: Polimer zincirlerinin birbirlerine bağlanarak çapraz bağlı, ağ yapı büyük bir molekül haline gelmesi sonucu oluşur. Bu polimerin çözünmesi söz konusu değildir.

### 1.1.2 Kaynağına Göre Sınıflandırma

- a) Doğal polimerler: Doğada bulunan selüloz, nişasta, protein, kauçuk vb. polimerler bu sınıfa girerler.
- b) Sentetik polimerler: Daha çok petrol esaslı polimerlerdir.

### 1.1.3 Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

- a) Organik polimerler: Yapısında C, H, O atomlarını içeren polimerlerdir.
- b) Anorganik polimerler: Yapısında S, Si, P, N gibi atomları içeren polimerlerdir.

### 1.1.4 Sentezlenme Tepkimesine Göre Sınıflandırma

- a) Kondensasyon polimerleri
- b) Katılma polimerleri

### 1.1.5 Polimerizasyon Mekanizmasına Göre Sınıflandırma

- a) Basamaklı polimerizasyon
- b) Zincir polimerizasyonu

### 1.1.6 Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırma

- a) Doğrusal polimerler
- b) Dallanmış polimerler
- c) Çapraz bağlı polimerler

### 1.1.7 Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma

- a) Homopolimer: Tek tür birimlerden (monomerlerden) oluşmuş polimerlerdir.
- b) Kopolimer: Farklı tür birimlerden (monomerlerden) oluşmuş polimerlerdir.
  - i) Gelişigüzel kopolimer  
-ABAABBBABAAABABBBAA

ii) Blok kopolimer

(AB)<sub>n</sub> tipi blok kopolimer;

-AAABBBAAABBB

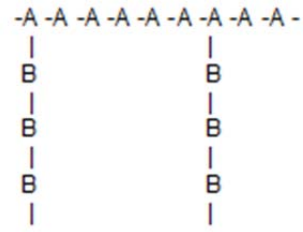
ABA tipi blok kopolimer;

-AAABBBAAA-

iii) Ardarda kopolimer

-ABABABABABABABABABABA

iv) Graft (aşı) kopolimer



### 1.1.8 Isıya Karşı Davranışlarına Göre Sınıflandırma

- a) Termoplastikler: Isı ile yumuşayabilen ve eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlerdir.
- a) Termosetler: Isı ile bozunarak parçalanan ve yeniden şekillendirilemeyen polimerlerdir.

## BÖLÜM 2

### POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Polimerlerin sentezlerinde yararlanılan tepkimeler, işleyiş mekanizmaları açısından;

*i)* Basamaklı Polimerizasyon

*ii)* Katılma Polimerizasyonu

şeklinde iki genel gruba ayrılır (Saçak 2010).

#### 2.1 BASAMAKLI POLİMERİZASYON

Basamaklı polimerler; Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts tepkimesi, Micheal katılması ve kondensasyon tepkimesi gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Bu tepkimeler içinde kondensasyon tepkimesi hem laboratuvarında hem de endüstriyel alanda en sık kullanılanıdır. Bu yüzden basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu terimi kullanılır.

Fonksiyonel gruba sahip iki molekülün aralarından  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ,  $CH_3OH$  vb. küçük bir molekül ayrılarak birleşmeleri kondensasyon polimerizasyonu olarak tanımlanır. Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler arasında adım adım ilerler. Monomerler birbirleriyle birleşerek dimerleri, dimerlerde başka bir monomerle ya da birbirleriyle birleşerek trimerleri ve tetramerleri oluştururlar. Böylece zincirler büyür ve polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş artar. Bu şekilde zincir büyümesi tepkime sonuna kadar devam eder. Polimerizasyon başladıktan belli bir süre sonra ortamda monomer kalmaz, yüksek molekül ağırlıklı polimer ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Yüksek mol kütleli polimer elde etmek için uzun polimerizasyon süresi gerekir. Polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur.

Poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, polieterler, poliimitler, fenolik reçineler, amino reçineleri kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenirler.

## 2.2 KATILMA POLİMERİZASYONU

Katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında gerçekleşir. Polimerizasyon, başlatıcıyla oluşan bir aktif merkezle başlar ve monomerler büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomerler bulunur. Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehytler vb. moleküller katılma polimerizasyonuna yatkın kimyasallardır.

Aktif merkezin özelliğine göre; serbest radikalik, iyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç çeşit katılma polimerizasyonu vardır (Allcock 1981, Kumar 1998).

### 2.2.1 Serbest Radikalik Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonunun başlatılmasında serbest radikallerden yararlanılmaktadır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, Çizelge 2.1’de gösterildiği gibi kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir.

Çizelge 2.1 Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

<b><i>Kimyasallar</i></b>
organik peroksit veya hidroperoksitler (benzoil peroksit, kumil hidroperoksit vb.)
azo bileşikleri (azobisizobütironitril)
redoks başlatıcılar
organometalik bileşikler
<b><i>Fiziksel Etkenler</i></b>
Isı
ışık ve UV ışınları
yüksek enerjili ışınlar
elektrokimyasal yöntem

## 2.2.2 İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Anyon üretici katalizörler monomer üzerinde karbanyon iyonu üreterek anyonik polimerizasyona, katyon üretici katalizörlerde karbonyum iyonu üreterek katyonik polimerizasyona neden olurlar. Bir monomerin hangi iyonik polimerizasyon yöntemiyle polimerleşeceği monomer üzerindeki yan gruba (-R) bağlıdır. Yan grup, nitril (-CN), nitro (NO<sub>2</sub>), halojen ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron çekici özellikte ise, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcıların etkisini kolaylaştırır.

Monomerde; alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil türü elektron verici yan grup bulunduğu, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğu artar ve katyonik başlatıcıların etkisi kolaylaşır.

Serbest radikalik polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici değilken, iyonik polimerizasyon seçicidir (Saçak 2004).

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

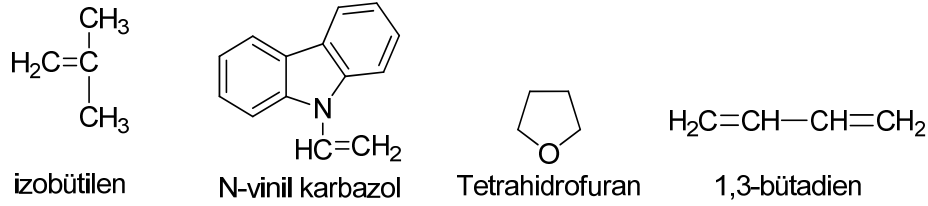
### 2.2.2.1 Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, karbonyum (R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>), karboksanyum (RO<sup>+</sup>=CR<sub>2</sub>), oksanyum (R<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), sülfonyum (R<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) ve immonyum (R<sub>2</sub>N<sup>+</sup>=CR<sub>2</sub>) gibi iyonlar, bir vinil monomerine veya halkalı bir yapıya katılır.



Karbyonyum iyonları çok reaktif olduğundan bazı yan reaksiyonlar verebilir. Bu nedenle seçilen anyonun büyüyen zincirden proton koparmayacak ve karbyonyum iyonu ile birleşmeyecek kadar düşük nükleofilik etkiye sahip olması gerekmektedir.

Katyonyik polimerizasyonla polimerleşen monomerler; fenil (-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), vinil (-CH=CH<sub>2</sub>), hidroksil (OH) gibi elektron verici yan gruplara sahiptirler (Macit 2005).



Şekil 2.1 Katyonyik polimerizasyonda kullanılan monomerler.

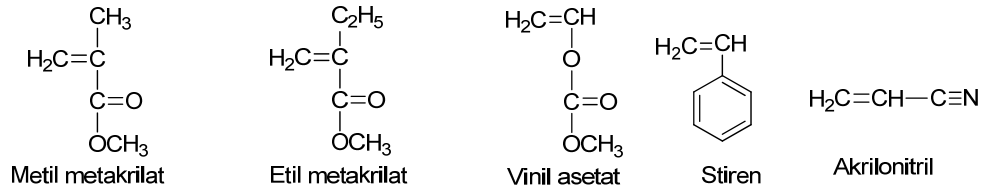
### 2.2.2.2 Anyonik Polimerizasyon

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

Anyonik polimerizasyonun başlaması iki ayrı mekanizma üzerinden ilerleyebilir. Bunlar; a) Başlatıcının eksi yüklü parçasının karbyonyon verecek şekilde monomere katılması b) Başlatıcıdan monomere doğrudan elektron aktarımı şeklindedir.

Büyüme adımında monomer molekülleri ard arda zincir ucundaki iyon çifti arasına yerleşir ve büyüme adımları ortamdaki monomer molekülleri tamamen harcanana kadar sürer. Anyonik polimerizasyon sistemlerinde normalde sonlanma tepkimeleri gözlenmezken, sonlanmaya CO<sub>2</sub>, su, alkol gibi ortama dışarıdan katılan maddeler ya da sistemde bulunabilecek safsızlıklar neden olur. Tamamen izole edilmiş ve safsızlıklardan arındırılmış ortamlarda gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon sistemlerinde polimer zincirlerindeki anyonik merkezler aktifliklerini uzun süre koruyabilirler. Sonlanmamış iyonik polimerizasyon ortamı için, canlı polimer ya da canlı polimer sistemi terimleri kullanılır. Polimerizasyon tetrahidrofuran (THF), dioksan gibi zincir transferi göstermeyen çözücüler içinde yapılırsa canlı polimerler elde edilir.

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



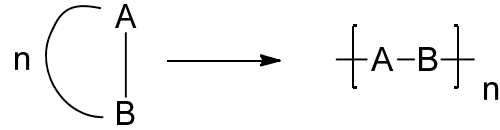
Şekil 2.2 Anyonik polimerizasyonda kullanılan monomerler.



## BÖLÜM 3

### HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU

Biyobozunur ve biyoyumlu özelliğe sahip birçok polimerin özellikle de poliesterlerin halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmesi nedeniyle halka açılma polimerizasyonuna ilgi giderek artmaktadır. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL), poli(laktit) (PLA), poli(glikolik asit) (PGA) poliesterler ve bunların kopolimerleri kontrollü salım sistemlerinde ve biyomedikal materyal olarak günümüzde sıkça kullanılmaktadır (Kowalski et al. 1998, Kricheldorf and Damrau 1998, Chamberlain et al. 1999, Moller et al. 2000, Chisholm et al. 2001, Dong et al. 2001a, Dong et al. 2001b, Kricheldorf et al. 2001, Liu et al. 2001).



Şekil 3.1 Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.

Şekil 3.1'deki genel gösterimden anlaşılacağı gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Halka açılma polimerizasyonu birçok yönden katılma polimerizasyonuna benzemekle birlikte aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır (Saçak 2010).

- Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.
- Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı

polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

- c) Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler.

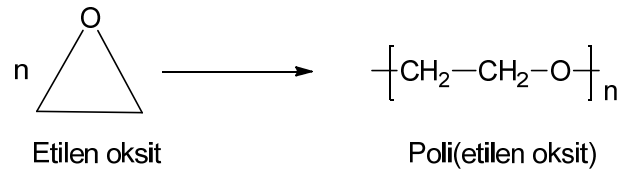
Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler (Lenz 1967).

### 3.1 HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUNA ÖRNEKLER

#### 3.1.1 Halkalı Eterler

##### 3.1.1.1 Epoksitler

Etilen oksit, hem anyonik hem de katyonik katalizörler yanında polimerleşir (Saçak 2010).

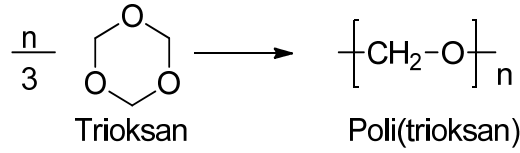


Şekil 3.2 Etilen oksit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.

Polimerizasyonda alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler anyonik katalizörler olarak kullanılır. Katyonik katalizör olarak ise Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir.

##### 3.1.1.2 Trioksan

Trioksan, polioksimetilen yapısında polimer verecek şekilde katyonik mekanizma üzerinden polimerleşir.

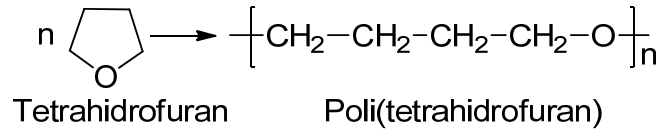


Şekil 3.3 Trioksan'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.

Polimerizasyon, Lewis asit katalizörleri varlığında halkalı trimerin süblimleştirilmesi veya kristal trimerin  $\gamma$ -ışınları etkisinde bırakılmasıyla yapılabilir (Saçak 2010).

### 3.1.1.3 Tetrahidrofuran

Tetrahidrofuran, fosfor veya antimon pentaflorür türü katalizörlerle katyonik yolla polimerleşebilir.



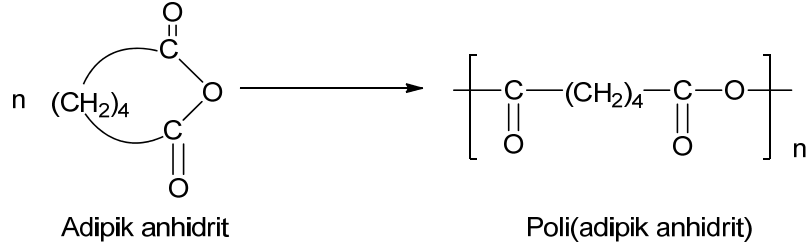
Şekil 3.4 Tetrahidrofuran'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.

Poli-THF üzerine yapılmış birçok çalışma vardır (Hazer 1984, 1990, 1991a-b, Vanrenterghem et al. 1999, Kul et al. 2002, Macit and Hazer 2004, Saçak 2010). Poli-THF farklı başlatıcılarla sentezlenmiştir. Tetrahidrofuran'ın (THF) katyonik polimerizasyonu iki fonksiyonel gruba sahip peroksidik, bis(4-bromometilbenzoil)peroksit ve 2,5-dimetil 2,5-di(4-bromometilbenzoil peroksi)hekzan, başlatıcılarıyla gerçekleştirilmiştir. Poli-THF'deki peroksit grupları 80°C'de kırılarak yüksek verimde PTHF-*b*-PSt blok kopolimerleri elde edilmiştir (Hazer 1990).

Yapılan başka bir çalışmada, fenilazotrifenil metan ve difenilyodonyum hekzaflorofosfat ile foto başlama ile katyonik olarak yaşayan poli-THF sentezlenmiş, elde edilen poli-THF'i kümen hidroperoksidin sodyum tuzu ile inaktive etmiş ve 80°C'de stiren veya metil metakrilat ile blok kopolimerlerini hazırlamıştır (Hazer 1991b).

### 3.1.2 Halkalı Anhidritler

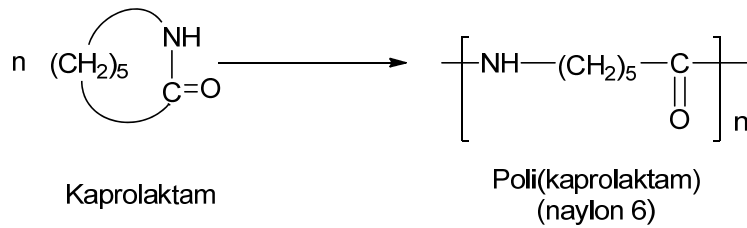
Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar,  $AlCl_3$  veya  $BF_3$  eterat gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay(II)-2-etil hekzanoat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir (Saçak 2004).



Şekil 3.5 Adipik anhidrit'in halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.

### 3.1.3 Laktamlar

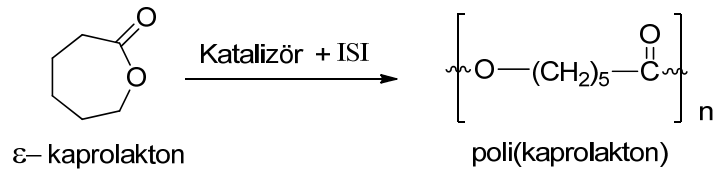
Laktamların halka açılma polimerizasyonu ile naylonlar elde edilir (poliamitler). Bu yöntem, kondensasyon tepkimeleri dışında naylonların sentezlendiği önemli bir yoldur. Polimerizasyon; güçlü bazlar (metal hidrürler, alkali metaller veya metal amitler, organometalik bileşikler), protonik asitler, aromatik aminler veya su ile başlatılabilir (Macit 2005).



Şekil 3.6 Kaprolaktam'ın halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.

### 3.1.4 Laktonlar

Laktonlar halkalı esterlerdir, moleküllerinde hem nükleofilik hem de elektrofilik kısımlar bulunur. Bu yüzden hem anyonik hem de kationik katalizörlerle poliester verecek şekilde polimerleştirilebilirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir (Macit 2005).



Şekil 3.7  $\epsilon$ -kaprolakton'un halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi.





## BÖLÜM 4

### KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU

Yaygın olarak kullanılmakta olan serbest radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Ancak, serbest radikal polimerizasyonunda, polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilememesi, geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesi gibi dezavantajları olduğundan bilim adamları kontrollü/ yaşayan radikal polimerizasyonu üzerinde çalışmaya yoğunlaşmıştır (Lansalot et al. 2002, Zhu 2004, Convertine et al. 2005, Vasilieva et al. 2005). Kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu terimi, transfer ve sonlanma reaksiyonları olmayan gerçek yaşayan sistemden ayırmak için Matyjaszewski tarafından kullanılmıştır (Matyjaszewski et al. 1995).

Moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile gerçekleştirilebilir (Matyjaszewski et al. 1995, Wang and Matyjaszewski 1995, Chiefari et al. 1998, Convertine et al. 2005). Fakat istenen tüm özelliklerin homopolimer üzerinde sağlanması mümkün değildir. Bu amaçla istenen özellikleri içeren homopolimerler ile iyi tanımlanmış özelliklere sahip blok ve graft kopolimerler bu yöntemle sentezlenebilir (Düz 2000). Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile elde edilen polimerler yıldız (star), petek (comb), fırça (brush) veya graft(aşı) mimarisine sahip olabilirler.

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki önemli farklardan biri ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşumu, çoğalması ve sonlanması yaklaşık olarak bir saat içinde olur. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Kontrollü şartlar altında ise zincirin büyümesi saatlerce devam eder. Yeterince düşük makro radikal

derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar (Atalar 2011).

Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür (genellikle < % 10).

Çoğu zincir pasif tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış mimariye sahip yapılar ve blok ve graft kopolimer sentezlemeye imkân verecek şekilde büyümesi mümkündür (Kul 2006).

#### **4.1 KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYONU TEKNİKLERİ**

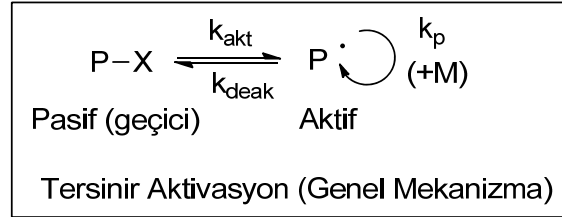
Araştırmacıların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri (Living/controlled Radikal Polymerization Techniques):

- **Nitroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu** (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP).
- **Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu** (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)
- **Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu** (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) olmak üzere üçe ayrılır.

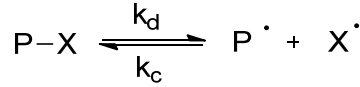
1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir (Tseng 1986). Daha sonraki yıllarda iki farklı grup birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir (Kato 1994, Wang and Matyjaszewski 1995). Bu teknik geliştirildiği yıldan itibaren birçok çalışma grubu tarafından çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Yakın bir zamanda CSIRO tarafından keşfedilen RAFT adını verdikleri yeni bir teknik rapor edilmiştir (Lowe and McCormick 2007).

En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyonu teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır.

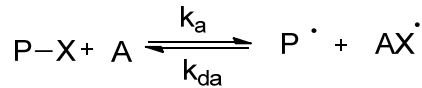
P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar şekil 4.1’de verilmektedir (Goto and Fukuda 2004).



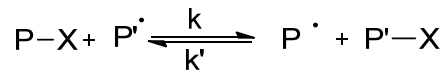
(a) Ayrışma- Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi(DT)

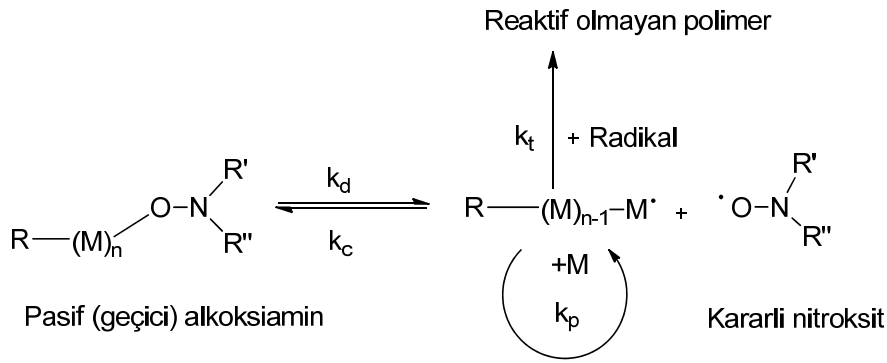


Şekil 4.1 Radikal polimerizasyonu tekniğinin genel mekanizması ve üç ana tersinir mekanizma.

#### 4.1.1 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan polimerik alkoksiaminler  $k_d$  hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışırlar. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek ( $k_c$ ) denge reaksiyonunu oluştururlar. Oluşan denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan- çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı ( $k_p$ ) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı ( $k_t$ ) meydana gelir.

Birçok durumda bu teknikle, yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Şimdilerde ise, akrilatlar, 3- dienler ve akrilonitriller gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. NMP, değişik yapıdaki başlatıcılar kullanılarak farklı yapılarda polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlar. Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması Şekil 4.2'de gösterildiği gibidir (Matyjaszewski 2003).



Şekil 4.2 NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması.

#### 4.1.2 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden geçiş metal kompleksine atom transferi ile oluşturulan radikallerin, olefinlere katılması (atom transfer radical addition- ATRA) ve geçiş metalinden sonuç radikale geri transferi şeklinde gerçekleşen reaksiyonlar 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır. ATRA' da yalnızca bir katılma aşaması vardır. Eğer birden fazla katılma aşaması söz konusu ise atom transfer radikal katılma (ATRA), atom transfer radikal polimerizasyonuna (ATRP) dönüştürülebilir (Düz 2000, Göktaş 2010). Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır (Kato 1994). ATRP yöntemi kullanılmaya başlandıktan sonra düşük polidispersiteye sahip

metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğere bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarılmıştır.

ATRP, sahip olduğu bazı avantajlar ve geniş endüstriyel yaklaşımlarda kullanımının yaygınlığı nedeniyle çok büyük öneme sahiptir. ATRP'nin son yıllardaki inceleme alanları katalizör sistemlerinin reaktivitesini değiştirmek ve kontrollü/yaşayan polimerizasyonun temeli olan polimerizasyon sıcaklığını düşürmektir (Göktaş 2010).

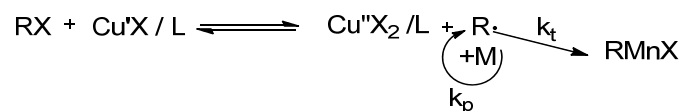
ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentezlenebilmektedir. Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyalin sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

ATRP, kütle, çözelti ortamı, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon reaksiyonları şeklinde -20°C ile 130°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir (Burnett 1966). Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarından biridir (Öztürk 2006).

ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün temizlenmesi zor olduğundan sonraki basamaklarda polimer kullanımını kısıtlar (Macit and Hazer 2004).

#### 4.1.3 Ters ATRP

Ters ATRP'de farklı olarak; yüksek oksidasyon basamağındaki geleneksel radikal başlatıcılar (örneğin; AIBN) ve geçiş metal kompleksleri reaksiyona eklenir ve ATRP başlatıcı (RX) ile aktivatör meydana getirilir. Başlangıç sistemi havaya daha az hassasiyetlidir. Bundan dolayı prosedürü ele almak kolay ve geleneksel prosedürlerle beraber uyumludur.



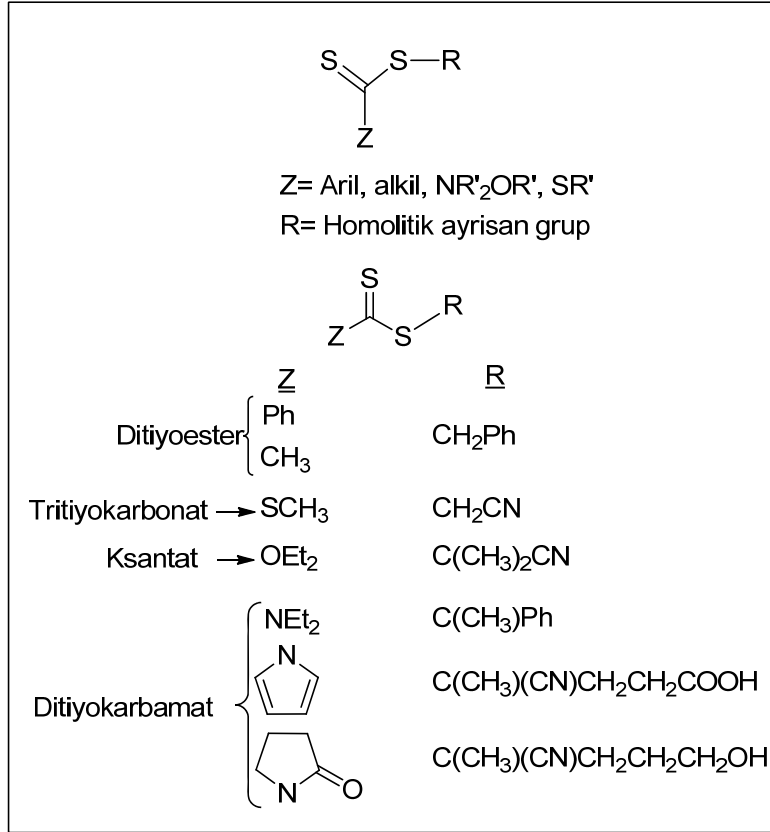
Şekil 4.3 ATRP'nin genel mekanizması (Saçak 2010).

#### 4.1.4 Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible- Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT), CSIRO tarafından keşfedildiğinden beri polimer kimyacıları için sentetik bir araca dönüşmüştür (Lowe and McCormick 2007).

RAFT polimerizasyon tekniği, ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spektrumuna sahip olduğundan ilgi çekicidir (Georges et al. 1993, Mitsukami et al. 2001, Quinn F. 2001, Zhu J. 2004, Garnier and Laschewsky 2005, Vasilieva et al. 2005). RAFT'ın avantajı, suda çözünebilen kopolimerlerin sentezinin doğrudan sulu ortamda homojen şartlar altında, organik ortam kadar iyi uygulanabilirliğidir (Saçak 2010). Ayrıca vinil ester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir (Biasutti et al. 2005).

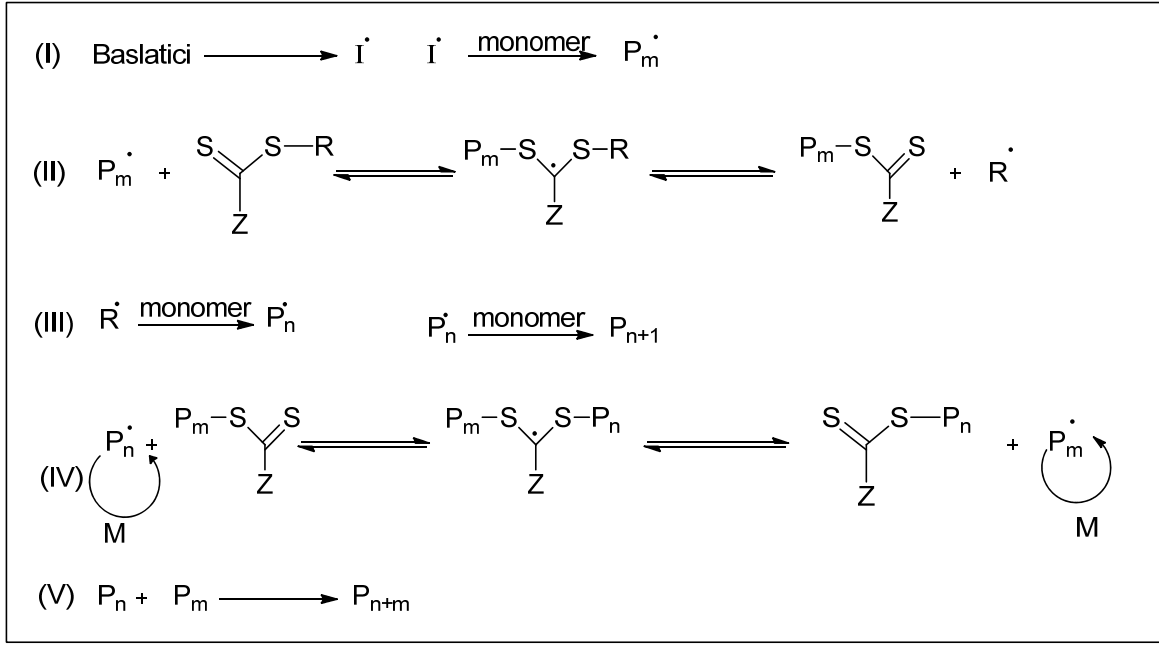
RAFT'ta moleküler kontrol CTA (Chain Transfer Agent) lar kullanılarak yapılmaktadır. Başarılı RAFT'ın anahtarı, RAFT zincir transfer ajanının(CTA) doğru seçimidir. Bunlar, ditiyoesterler, ksantatlar, ditiyokarbamatlar ve tritiyokarbamatlardır (Lowe and McCormick 2007). En çok kullanılan CTA'lar "S=C(Z)-SR" yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA'ların yapısal özelliklerini belirleyen Z ve R gruplarıdır. Z grubu radikal ilavesi ile C=S'nin reaktivitesini yönetir. R grubu ise polimerizasyonu tekrar sağlayan radikal, homolitik olarak ayrışan bir gruptur. R grubunun ayrışabilirliği, kararlılığın ve R radikallerinin artışıyla artar. Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır (Quinn et al. 2002, Shim et al. 2004).



Şekil 4.4 Zincir transfer maddesinin genel yapısı (Matyjaszewski 2003).

RAFT tekniğinde kullanılan CTA'lerden ksantatlar oldukça etkin zincir transfer maddesidir. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu proseste kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır (Shim et al. 2004).





Şekil 4.5 RAFT polimerizasyon mekanizması (Göktaş 2010).

Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1. Basamak). Radikal üretiminde en yaygın kullanılan bileşikler AIBN (2,2'-azobis(2-metilpropiyonitril)) veya ACPA (4,4'-azobis(4-siyanovalerik asit))tir [1]. Ortamda büyüyen radikal ( $P_m$ ) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katılmalı-ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2. Basamak). Oluşan serbest radikal  $R$ , tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal ( $P_n$ ) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile makro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katılmalı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır (Quinn et al. 2002, Convertine et al. 2004, Vasilieva et al. 2005).

RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Aynı zamanda bu yöntemle, akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi tanımlanmış kopolimerlerin sentezi de başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir. Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmiş molekül ağırlığına ve düşük heterojenliğe sahip çeşitli polimerlerin sentezi mümkündür (Matyjaszewski 2003).

RAFT 'ın en önemli avantajı polimerleşebilen monomer sayısının fazla olmasıdır (Reeves 2001, Sumerlin et al. 2001). RAFT'ta polimerizasyon şartları oldukça geniştir. Oda sıcaklığından 150 °C'nin üstündeki sıcaklıklara kadar, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Ayrıca, RAFT yöntemi ile nötral (Lai et al. 2002, Convertine et al. 2004, Pai et al. 2004), anyonik (Sumerlin et al. 2001, Yusa et al. 2003, Li et al. 2006) ve katyonik (Vasilieva et al. 2004, Wang and Lowe 2007) monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.



## BÖLÜM 5

### DENEYSEL KISIM

#### 5.1 KULLANILAN MADDELER

**3-kloro-1,2-propandiol:** Abcr firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Potasyum-o-etil ksantegonat:** Alfa Aesar firmalardan satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Azobisisobütironitril (AIBN):** Fluka A.G'den satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Tetrahidrofuran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) (THF):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Na üzerinden damıtılarak kullanılmıştır.

**Dietileter (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**$\epsilon$ -Kapro lakton (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>) :** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geçirilerek kullanılmıştır.

**4-Vinilbenzil klorür (H<sub>2</sub>C=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Cl):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geçirilerek kullanılmıştır.

**Toluen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>):** Aldrich firmasından satın alınmıştır. Na üzerinden damıtılarak kullanılmıştır.

**Kalay(II)-2-etil hekzanoat ([CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CO<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn):** Sigma firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Metanol (MeOH):** Riedel de Haen firmasından satın alınmıştır. Firmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

**Sodyum metali (Na):** DAYM'den satın alınmıştır. Alındığı gibi kullanılmıştır.

**2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>):** Merck firmasından satın alınmıştır. Alüminyum oksitten (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geçirilerek kullanılmıştır.

## 5.2 KULLANILAN ALETLER

Bu çalışmada gerçekleştirilen sentezler, bölümümüzde bulunan aletler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen maddeler, Fatih Üniversitesi NMR LAB, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi ve bölümümüzde bulunan cihazlarla karakterize edilmiştir. Analizlerin ve sentezlerin yapıldığı bu cihazlar aşağıda belirtilmiştir.

### 5.2.1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Elde edilen blok ve graft kopolimerlerin <sup>1</sup>H NMR spektrumları Fatih Üniversitesi NMR Laboratuvarında bulunan Bruker marka, 400 MHz /54 mm Ultra Shield Plus, Ultra long hold time cihazı ile elde edilmiştir, ölçümlerde çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> kullanılmıştır. Standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

### 5.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

Bu çalışmada, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Pyris FT-IR spektrofotometresi kullanılmıştır. Dalga boyu genişliği 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında alınmıştır.

### 5.2.3 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlık ölçümleri Malvern Viscotek marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile OmniSEC 4.7 Software versiyonu kullanılarak yapılmıştır. Sistem; OmniSEC kolon fırını (35°C), OmniSEC TGuard, LT4000L, T2500 kodlu üç adet ayırma kolonu ve OmniSEC 3580 refraktif indeks dedektörü (35 °C), OmniSEC 2500 UV dedektörü olmak üzere iki adet dedektörden oluşmaktadır. Taşıyıcı sıvı olarak C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (THF) kullanılmış, kolon sıcaklığı 35°C ve akış hızı 1.0 mL/dk. olarak ayarlanmıştır.

Örnekler, kolonlara 3-5 mg/mL derişimde 100 µL olarak enjekte edilmiştir. Molekül ağırlıkları  $1.79 \times 10^6$ ,  $9.25 \times 10^5$ ,  $1.64 \times 10^5$ ,  $1.2 \times 10^5$ ,  $6.37 \times 10^4$ ,  $2.91 \times 10^4$ ,  $5.87 \times 10^3$ , 955 g/mol olan, düşük M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> (MAD)' ye sahip 7 adet standart polistiren kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiştir.

#### **5.2.4 Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Sentezlenen polimerlerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan SIIQ TG/DTA 7200 model termogravimetrik analiz cihazı ile 50-650 °C sıcaklık aralığında, N<sub>2</sub> (azot) atmosferinde ve 10 °C/dk ısıtma hızında incelenmiştir.

#### **5.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Sentezlenen polimerlerin T<sub>g</sub> (camsı geçiş sıcaklığı) ve T<sub>m</sub> (erime geçiş sıcaklığı)'nı gösteren termogramları, Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan PERKIN ELMER DSC 8000 model diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı kullanılarak -50 ile 250°C sıcaklık aralığında, N<sub>2</sub> (azot) atmosferinde ve 10°C/dk ısıtma hızında alınmıştır.

#### **5.2.6 UV-VIS Spektrofotometre**

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

#### **5.2.7 Vakum Etüvü**

Elde edilen polimerleri kurutabilmek amacıyla Nüve marka EV 018 model bir vakumlu etüv kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve vakummetre vardır. Basıncı 760 mmHg ya düşürmek için GAST marka (Model no: 0523-V3-G2IDX) vakum pompası kullanılmıştır.

#### **5.2.8 Magnetik Karıştırıcı**

IKARCT model ısıtıcılı ve termostat kontrol ünitesi bulunan magnetik karıştırıcılar kullanıldı.

### **5.2.9 Dijital Hassas Terazi**

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

### **5.2.10 pH Metre**

Elde edilen heterograft kopolimerinin farklı pH'lardaki % T değerinin ölçülmesinde kullanılan sulu çözeltilerinin pH değerleri laboratuvarımızda bulunan HANNA, HI 83141 marka pH metre ile ölçülmüştür.

## **5.3 DENEYLERİN YAPILIŞI**

### **5.3.1 RAFT-ROP Ajanının Sentezi (1,2-propandiol-3-etil ksantegonat)**

Bir reaksiyon balonu içerisine 1/2 mol oranında 3-kloro-1,2-propandiol (CPD) ve potasyum-o-etil ksantegonat (EDTC), 45 mL THF ve karıştırma işlemini gerçekleştirmek için magnet konuldu. Reaksiyon süresince karıştırılmak suretiyle 40°C yağ banyosuna daldırılarak, 120 saat bekletildi. 120 saat sonunda reaksiyona girmeyen ksantegonat kısmını uzaklaştırmak için süzme yapıldı, çözücü rotary evaporatörde uçuruldu ve soğuk dietil eterde çöktürüldü. Elde edilen RAFT ajanı vakum etüvde oda sıcaklığında 4 gün kurutuldu.

### **5.3.2 Tek Adımda Blok Kopolimerlerin Sentezi (PCL-b-PVBCl)**

0.50 g RAFT-ROP ajanı, belirli miktarda  $\epsilon$ -CL ve belirli miktarda vinil benzil klorür (VBCl), radikalik başlatıcı olarak 100 mg AIBN, çözücü olarak 20 mL destile toluen, 1 damla kalay(II)-2-etil hekzanoat ve karıştırma işlemini gerçekleştirmek için magnet bir deney tüpü içine konuldu. Deney tüpünün ağzı lastik tıpayla kapatılarak ortamdaki havanın uzaklaştırılması için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Polimerizasyon süresinde karıştırılmak suretiyle, 90°C yağ banyosuna daldırılarak 14 saat bekletildi. 14 saat sonunda, reaksiyon karışımı metanol içine dökülerek çöktürüldü ve süzülüp 40°C'de vakumda 3 gün kurutuldu.

### **5.3.3 Blok Kopolimerin Saflaştırılması**

Polimerizasyon karışımında saf graft kopolimer yanında ilgili safsızlıklarda bulunabilir. Saf graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile ilgili safsızlıklardan ayrılabilir. Fraksiyonlu çöktürme; polimer örneklerini uygun bir çözücüde çözüp, uygun bir çöktürücüde çöktürme yöntemidir. Bu amaçla, polimer belirli bir hacimdeki kloroformda çözüldü ve metanol bu çözeltiliye damla damla ve karıştırılarak polimer çökene kadar eklendi. Bu işlem PCL-b-PVB04, PCL-b-PVB05, PCL-b-PVB06, PCL-b-PVB07 kodlu numunelere uygulandı.

### **5.3.4 Makro RAFT Ajanının Sentezi**

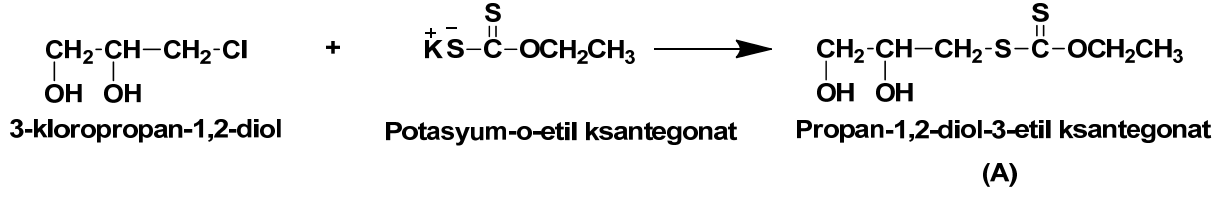
Bir deney tüpü içerisine belirli bir miktar PCL-b-PVB blok kopolimeri, belirli bir miktar potasyum-o-etil ksantegonat (EDTC), çözücü olarak 10 mL THF ve karıştırma işlemini gerçekleştirmek için magnet konuldu. Reaksiyon süresince karıştırılmak suretiyle 40°C yağ banyosuna daldırılarak, 120 saat bekletildi. 120 saat sonunda reaksiyona girmeyen ksantegonat kısmını uzaklaştırmak için süzme yapıldı ve soğuk dietil eterde çöktürüldü. Elde edilen makro RAFT ajanı vakum etüvde oda sıcaklığında 4 gün kurutuldu.

### **5.3.5 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA Heterograft Kopolimerinin Sentezi**

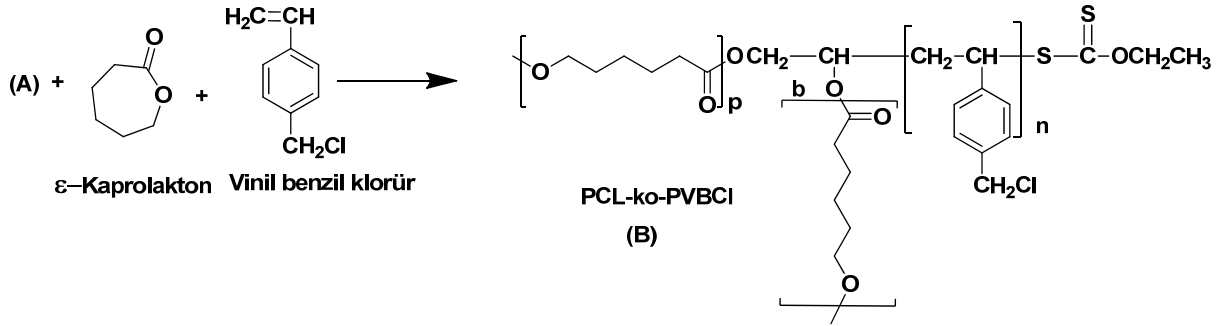
Belirli miktarda makro RAFT ajanı, belirli miktarda DMAEMA, radikalik başlatıcı olarak 40 mg AIBN, çözücü olarak 5 mL destile toluen ve karıştırma işlemini gerçekleştirmek için magnet bir deney tüpü içine konuldu. Deney tüpünün ağzı lastik tıpayla kapatılarak ortamdaki havanın uzaklaştırılması için 2-3 dk argon gazı geçirildi. Polimerizasyon süresinde karıştırılmak suretiyle, 90°C yağ banyosuna daldırılarak 14 saat bekletildi. Daha sonra, reaksiyon karışımı metanol içine dökülerek çöktürüldü ve süzülüp 40°C'de vakumda 3 gün kurutuldu.



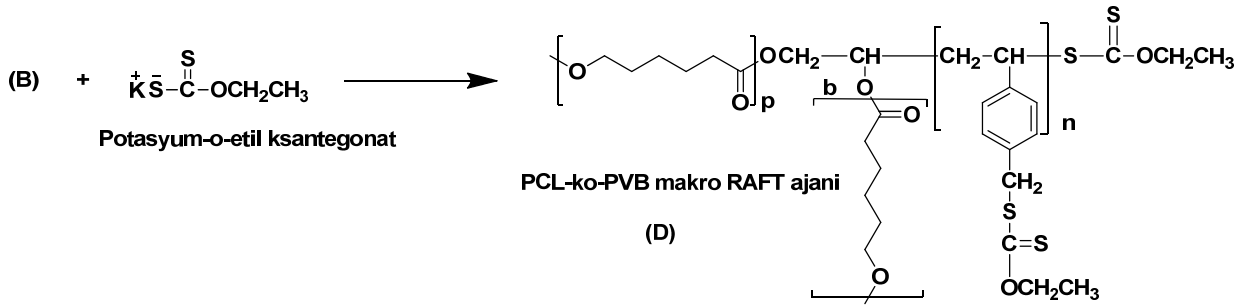
## 5.4 REAKSİYON ŞEMALARI



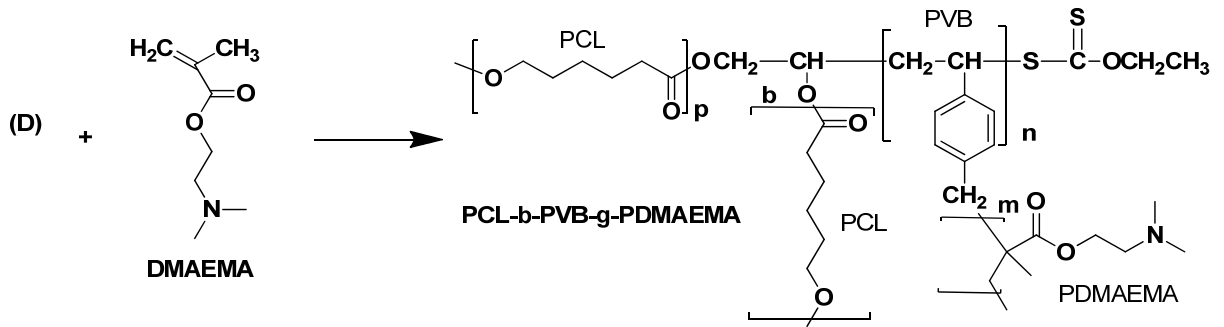
Şekil 5.1 RAFT Ajanının sentezi (A).



Şekil 5.2 Tek adımda PCL-b-PVB blok kopolimerinin sentezi (B).



Şekil 5.3 Makro RAFT ajanının sentezi (D).



Şekil 5.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin sentezi.

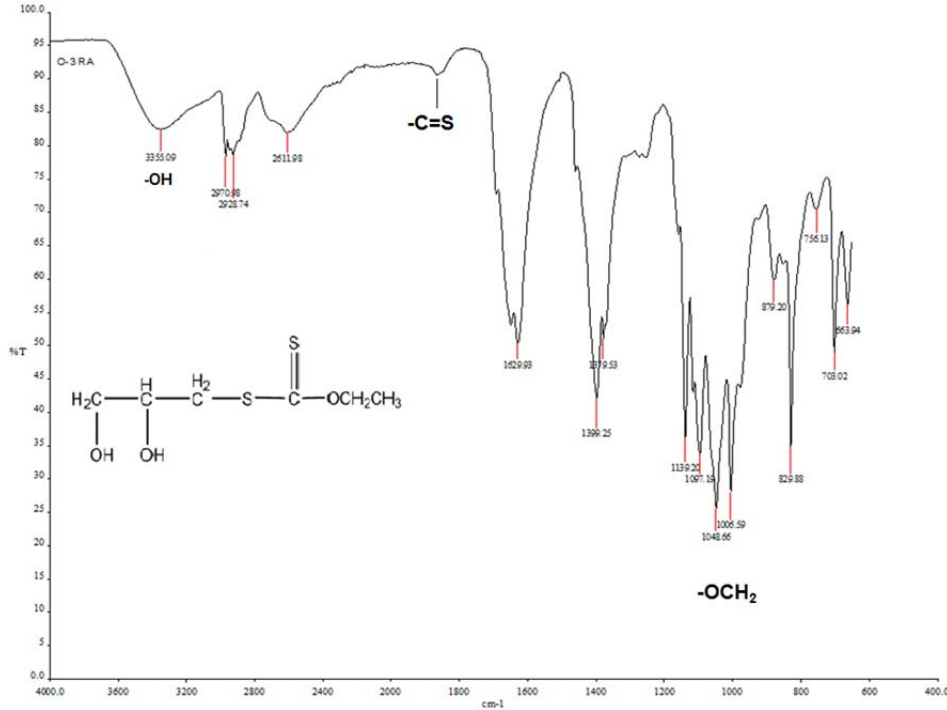
## BÖLÜM 6

### BULGULAR VE TARTIŞMA

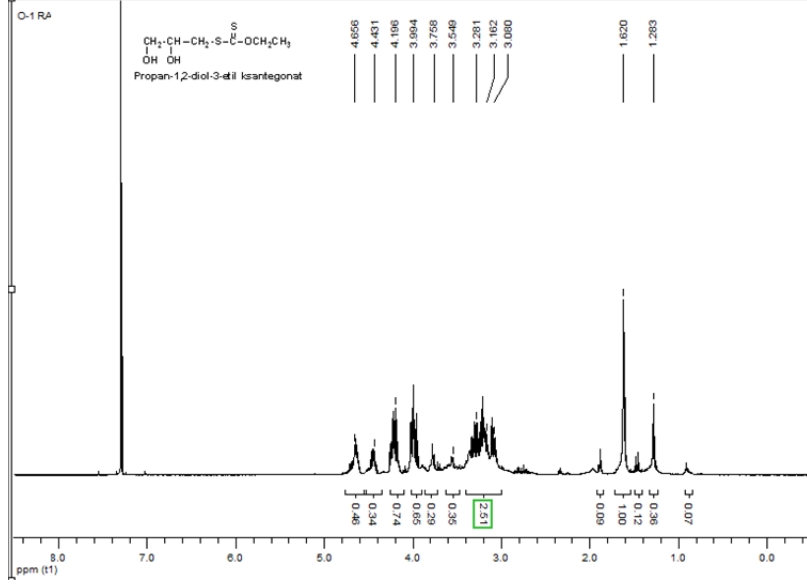
#### 6.1 RAFT-ROP AJANININ SENTEZ BULGULARI

Çizelge 6.1 RAFT ajanının (propan-1,2-diol-3-etil ksantegonat) THF içinde 40°C’de, 120 saatte sentezi.

Deney No	Cpd, (g)	Edtc, (g)	Polimer Verimi, (g)	Dönüşüm, (wt %)
O -1 RA	3.01	8.01	3.19	28.95
O -2 RA	6.05	16.03	7.53	34.10
O -3 RA	6.00	16.00	6.88	31.27
O -4 RA	6.64	16.06	2.35	10.35
O -6 RA	5.94	16.03	5.86	26.67



Şekil 6.1 RAFT-ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-3 RA).



Şekil 6.2 RAFT-ROP ajanının <sup>1</sup>H NMR spektrumu (O-1 RA).

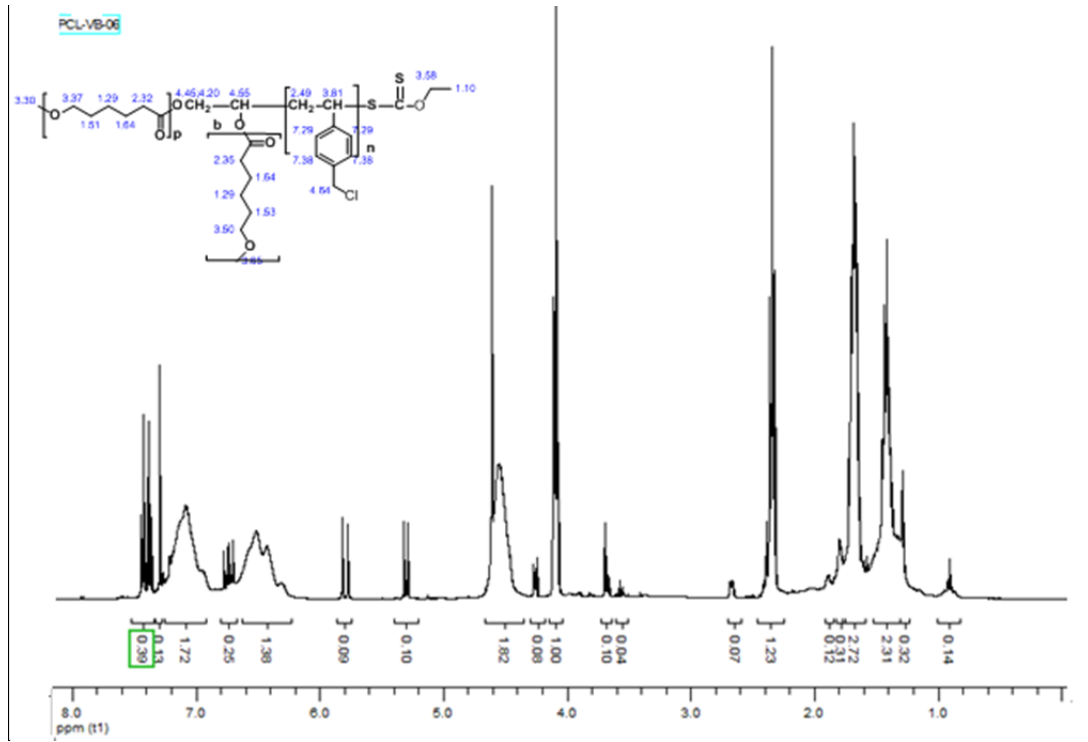
RAFT-ROP ajanına ait FT-IR spektrumunda 1800 cm<sup>-1</sup>'de -C=S grubunun piki, 3355 cm<sup>-1</sup>'de ise -OH grubunun piki görülmektedir. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda 3.2 ve 3.7 ppm 'de -CH<sub>2</sub>-S-, 4.6 ppm 'de ve 1.2 ppm 'de -OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> sinyalleri görülmektedir.

## 6.2 TEK ADIMDA BLOK KOPOLİMER SENTEZİNİN BULGULARI

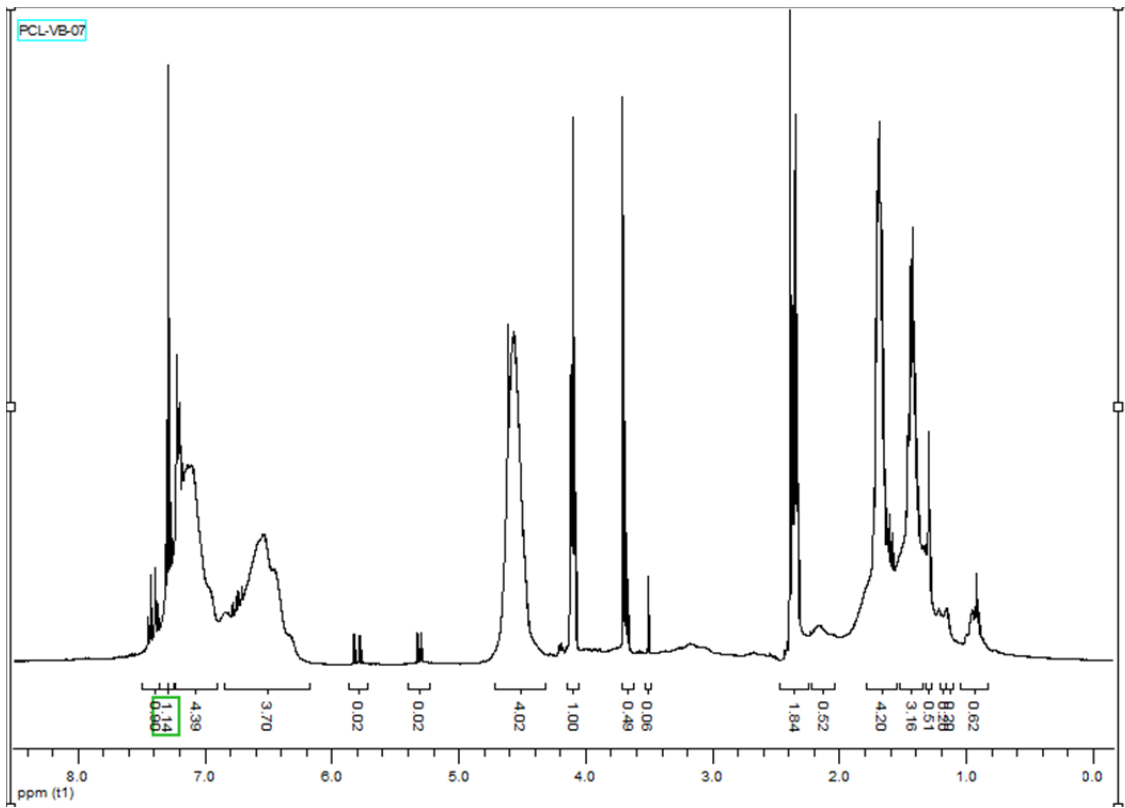
Çizelge 6.2 Tek adımda PCL-b-PVB kopolimerinin toluen içinde, 0.50 g RAFT başlatıcı kullanılarak, 90°C'de, AIBN (0.1g) varlığında sentezi.

Deney No	ε-CL, (g)	VBC, (g)	Polm. Süresi, (sa)	Polimer Verimi, (g)	Dönüşüm, (wt%)	Mw	Mn	Mw/Mn
PCL-VB-O2	2.06	2.16	10	2.00	41.49	9245	7042	1.313
PCL-VB-O3	2.06	2.16	14	0.60	12.45	77730	71056	1.094
PVB-1	-	2.16	12	0.18	6.52	4976	4132	1.204
PCL-VB-O4	10.03	10.08	12	13.20	63.74	-	-	-
PCL-VB-40*	10.03	10.08	12	7.20	54.54	109469	16672	6.566
PCL-VB-41*	10.03	10.08	12	6.00	45.45	8167	6765	1.207
PCL-VB-O5	10.03	2.16	12	9.10	71.15	-	-	-
PCL-VB-50*	10.03	2.16	12	7.42	81.54	-	-	-
PCL-VB-51*	10.03	2.16	12	1.70	18.68	7853	6409	1.225
PCL-VB-O6	10.03	10.08	14	9.96	48.09	-	-	-
PCL-VB-60*	10.03	10.08	14	4.39	44.07	42022	13439	3.127
PCL-VB-61*	10.03	10.08	14	5.57	48.09	74365	60807	1.223
PCL-VB-O7	10.03	2.16	14	1.51	54.32	-	-	-
PCL-VB-70*	10.03	2.16	14	0.81	53.64	15172	7219	2.102
PCL-VB-71*	10.03	2.16	14	0.45	29.80	8169	4974	1.642
PVBz-1	-	2.16	14	1.65	59.78	13226	5737	2.305
PCL-VB-08	10.03	16.20	14	13.05	49.76	15809	7578	2.086
PCL-VB-10	5.15	10.08	14	8.01	52.59	11986	6667	1.798

\* Fraksiyonlu çöktürmesi yapılan 04, 05, 06, 07 blok kopolimerler için 40, 50, 60, 70 kodlular 1. fraksiyon, 41, 51, 61, 71 kodlular 2. fraksiyon numuneleridir.

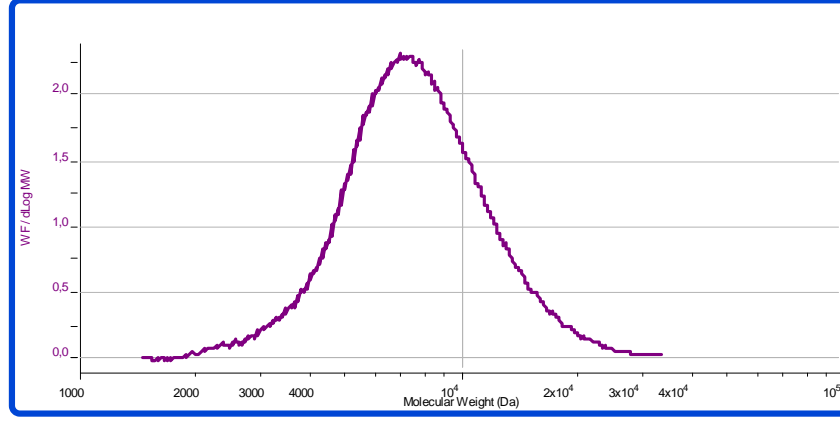


Şekil 6.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-VB-O6).



Şekil 6.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-VB-O7).

Tek adımda sentezlenen PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 2-3 ppm aralığında  $\epsilon\text{-CL}$  yapısındaki H 'lerin sinyalleri, 7-7.5 ppm aralığında ise vinil benzil klorür yapısındaki H 'lerin sinyalleri görülmektedir. PCL-b-PVB blok kopolimerinin ayrı ayrı  $^1\text{H}$  NMR spektrumları Ek Açıklamalar B 'de verilmektedir.

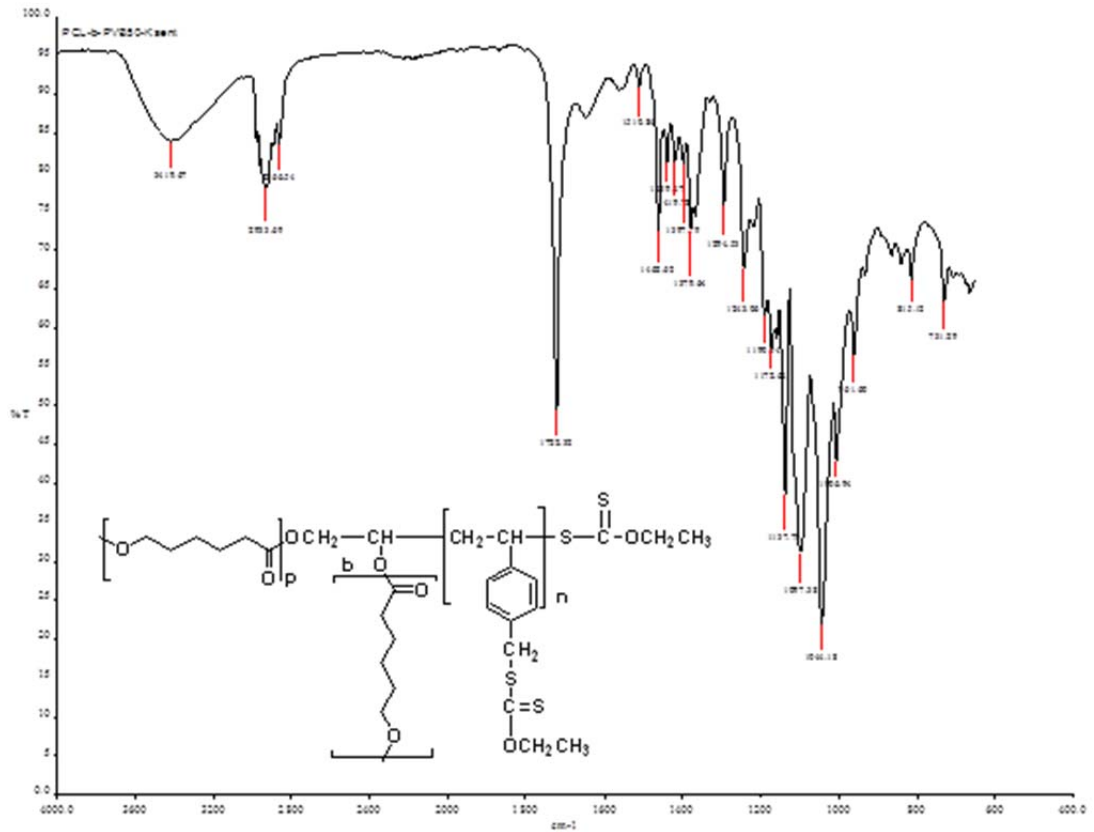


Şekil 6.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-41).

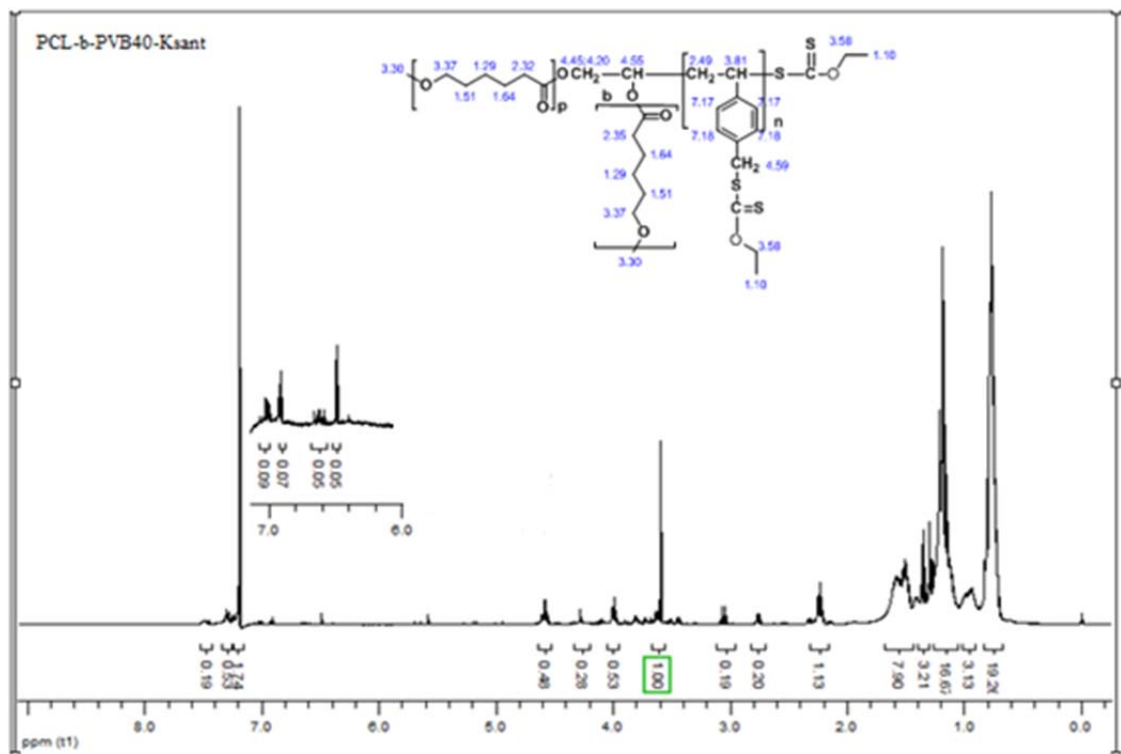
### 6.3 MAKRO RAFT AJANININ SENTEZ BULGULARI

Çizelge 6.3 Makro RAFT ajanının THF içinde 40°C’de 120 saatte sentezi.

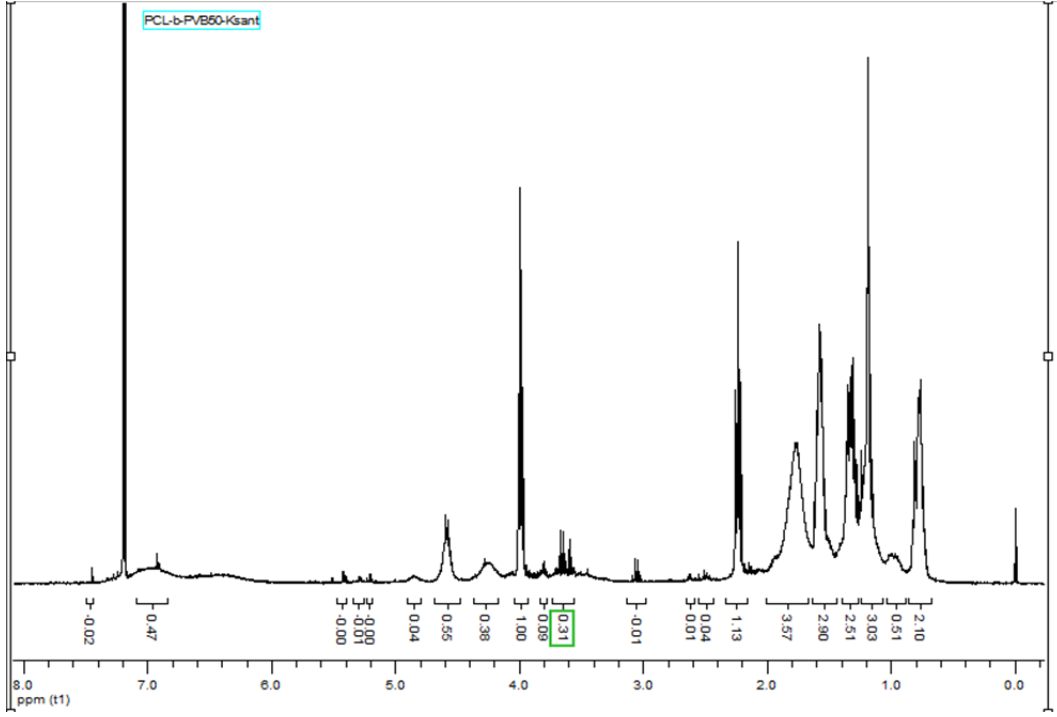
Deney No	PCL-b-PVB		Ksant (g)	Polimer Verimi, (g)	Dönüşüm (wt%)	Mw	Mn	Mw/Mn
	Tür	(g)						
PCL-b-PVB06- Ksant	PCL-b-VB06	2.00	2.44	1.34	30.18	60522	53977	1.121
PCL-b-PVB08- Ksant	PCL-b-VB08	5.14	6.42	4.81	41.61	871139	422973	2.060
PCL-b-PVB10- Ksant	PCL-b-VB10	6.02	7.29	9.23	69.35	213168	122921	1.888
PCL-b-PVB40- Ksant	PCL-b-VB40	2.30	9.26	6.23	53.89	4323	3240	1.334
PCL-b-PVB41- Ksant	PCL-b-VB41	3.09	12.67	3.64	23.10	8064	6420	1.256
PCL-b-PVB50- Ksant	PCL-b-VB50	0.80	3.26	0.89	21.92	9028	7124	1.267
PCL-b-PVB51- Ksant	PCL-b-VB51	3.52	13.33	4.49	26.65	8838	6105	1.448



Şekil 6.6 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant).

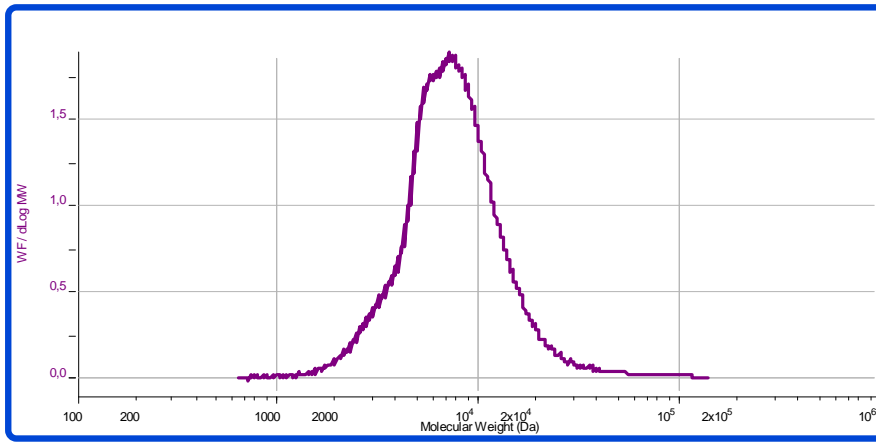


Şekil 6.7 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksant).



Şekil 6.8 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant).

Sentezlenen makro RAFT ajanının FT-IR spektrumunda  $1722\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{C}=\text{O}$  grubunun piki,  $3350\text{ cm}^{-1}$ 'de ise  $-\text{OH}$  grubunun piki görülmektedir.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 2-3 ppm aralığında  $\epsilon\text{-CL}$  yapısındaki H 'lerin sinyalleri, 7-7.5 ppm aralığında vinil benzil klorür yapısındaki H 'lerin sinyalleri, 4.7 ppm'de  $-\text{CH}_2\text{-S}$ , 3.5 ppm 'de ve 1.1 ppm 'de  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$  H'lerinin sinyalleri görülmektedir. Makro RAFT ajanlarının ayrı ayrı  $^1\text{H}$  NMR spektrumları Ek Açıklamalar B 'de verilmektedir.



Şekil 6.9 PCL-b-PVB-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı (PCL-b-PVB51-Ksant).

## 6.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA HETEROGRAFT KOPOLİMERİNİN SENTEZ BULGULARI

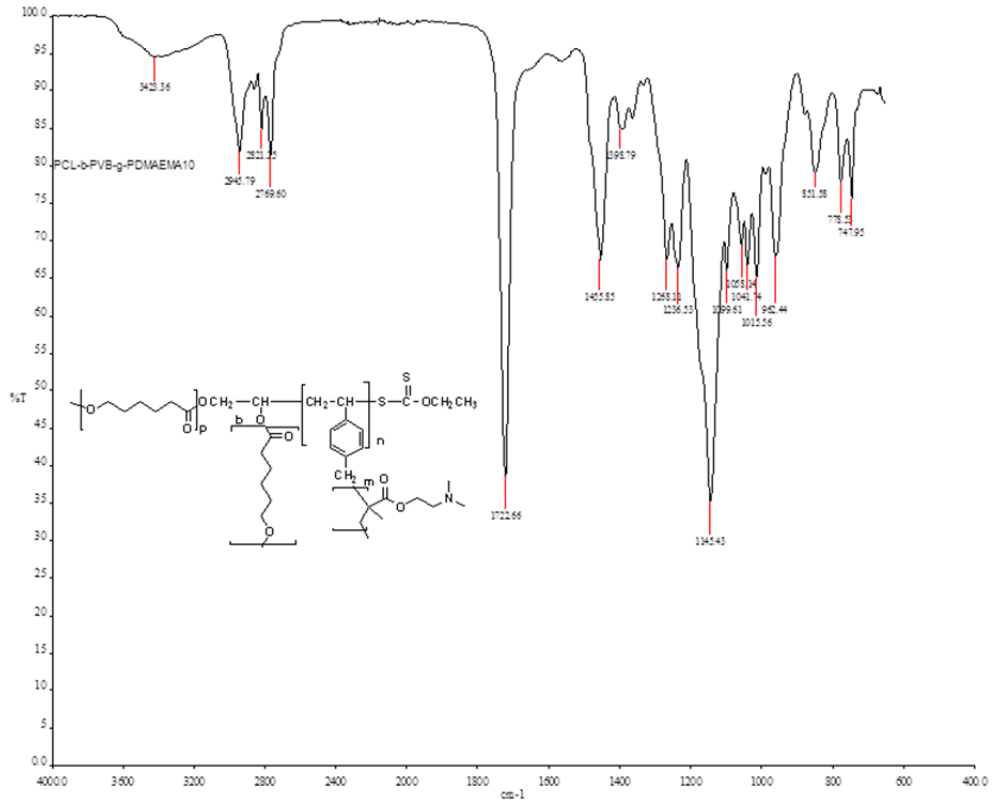
Çizelge 6.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin toluen içinde, AIBN(40mg) varlığında, 90°C’de, 14 saatte sentezi.

Deney No	PCL-b-VB-Ksant			DMAEMA, (g)	Polimer Verimi, (g)	Mn	Mw	Mn/Mw
	Tür	(g)	Mn					
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1	PCL-b-VB40	0.50	3240	1.87	0.38	9871	10048	1.018
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-2	PCL-b-VB40	0.51	3240	2.80	0.93	6456	6812	1.055
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-4	PCL-b-VB40	1.00	3240	5.60	0.62	9094	9432	1.037
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5	PCL-b-VB40	1.00	3240	7.46	2.63	16346	25998	1.590
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6	PCL-b-VB51	0.51	6105	0.93	1.45	6829	11098	1.625
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7	PCL-b-VB51	0.50	6105	2.32	1.29	9168	17742	1.935
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-8	PCL-b-VB51	1.01	6105	4.20	4.20	6678	10901	1.632
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-9	PCL-b-VB41	0.50	6420	5.13	5.13	6856	10008	1.460
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10	PCL-b-VB41	1.04	6420	9.33	4.08	23477	49071	2.090
PDMAEMA	-	-	-	4.66	3.90	15321	30004	1.958

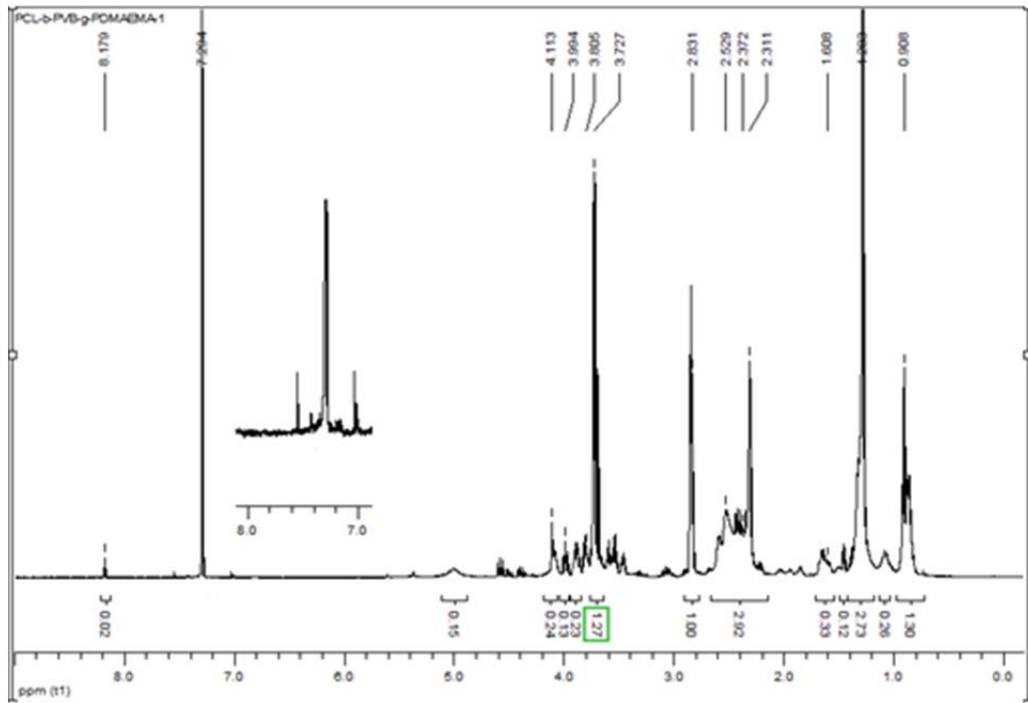
Çizelge 6.5 Kopolimerlerin termal analiz sonuçları

Deney No	DSC (°C)		TGA (°C)					
	Tg	Tm	Td <sub>1</sub>	Ağırlık kaybı (%)	Td <sub>2</sub>	Ağırlık kaybı (%)	Td <sub>3</sub>	Ağırlık kaybı (%)
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5	-	-	324.7	48	398.9	40	-	-
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6	131	-	329.0	94	-	-	-	-
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7	140	-	327.3	52	377.7	40	-	-
PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10	120	-	325.6	46	384.8	41	-	-
PDMAEMA	113.7	-	298	21	320.8	50	406.4	26



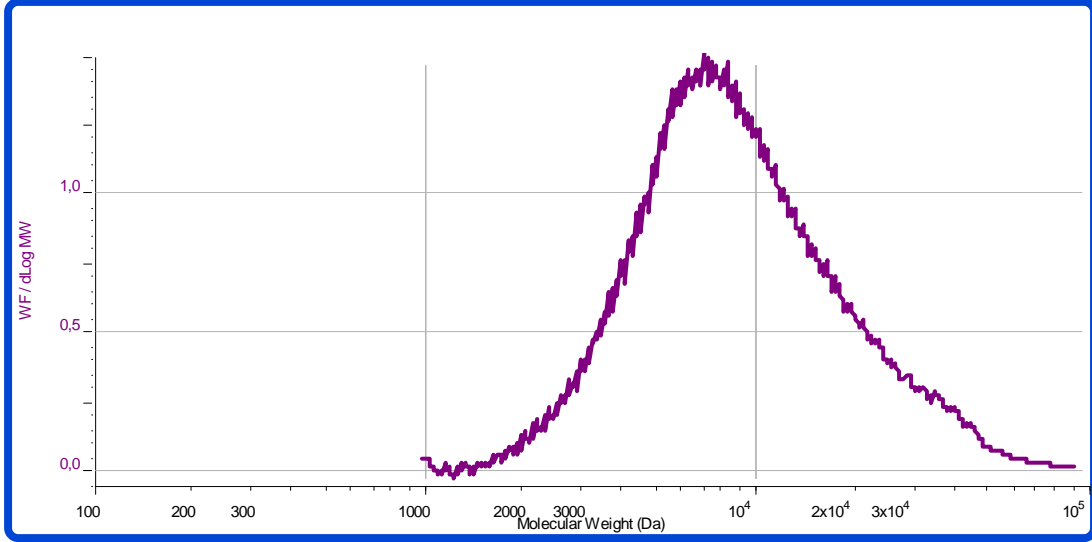


Şekil 6.10 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10).

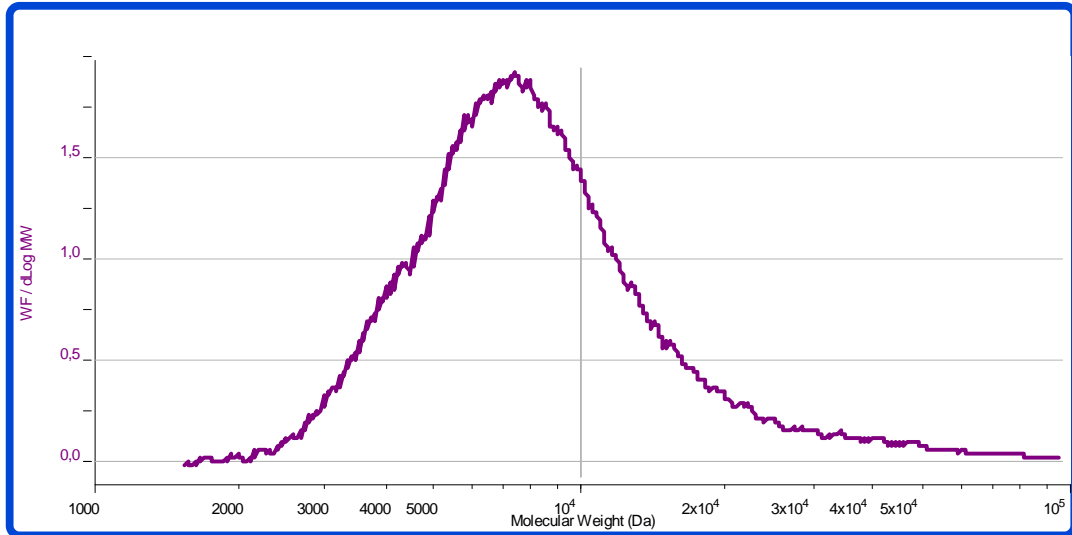


Şekil 6.11 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1).

Sentezlenen PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda, 2-3 ppm aralığında  $\epsilon$ -CL yapısındaki H 'lerin sinyalleri, 7-7.5 ppm aralığında vinil benzil yapısındaki H 'lerin sinyalleri, 3.5 ppm 'de ve 1.1 ppm 'de  $-\text{OCH}_2\text{-CH}_3$  H'lerinin sinyalleri, 2.80 ppm 'de  $-\text{N-H}$  grubu sinyalleri görülmektedir. PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin ayrı ayrı  $^1\text{H}$  NMR spektrumları Ek Açıklamalar B 'de verilmektedir.



Şekil 6.12 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6).



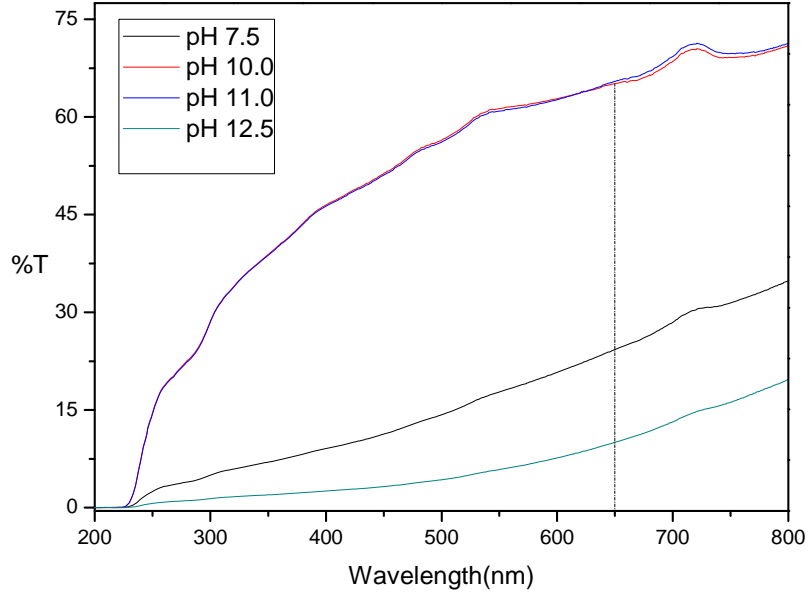
Şekil 6.13 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-9).

## 6.5 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA HETEROGRAFT KOPOLİMERLERİNİN, SULU ÇÖZELTİLERİNİN FARKLI pH 'LARDA 650 nm DALGA BOYUNDA, %T DEĞERLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

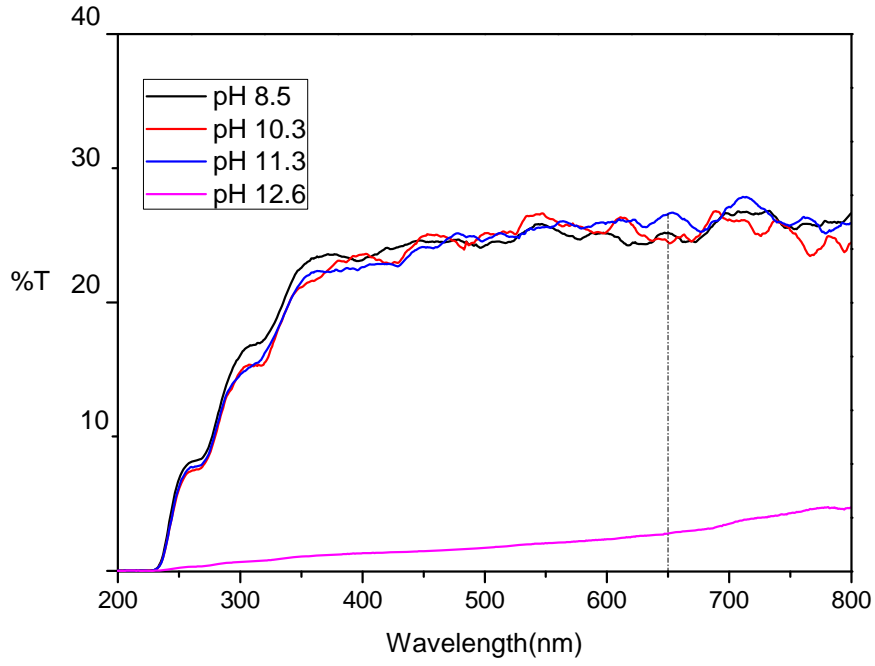
Çizelge 6.6 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerlerinin, sulu çözeltilerinin farklı pH 'larda, 650 nm dalga boyunda, %T değerleri.

PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 serisi		
Deney No	pH	% T (650nm)
5	8.5	25.17
5-1	10.3	24.50
5-2	11.3	26.60
5-3	12.6	2.78
PDMAEMA homopolimer 11 serisi		
Deney No	pH	% T (650nm)
11	7.5	24.29
11-1	10.0	65.11
11-2	11.0	65.50
11-3	12.5	10.01

Çizelgedeki değerlerden de anlaşıldığı gibi pH 7.5-8.5 aralığında çözelti görünümü bulanık, % T değeri düşüktür. pH 10-11 aralığında çözelti bulanıklığında azalma ve %T değerinde bir artış gözlenmiştir. pH 12 'den sonra ise çözelti bulanıklığında artış gözlenmekte ve %T değerleri tekrar düşmektedir. Buradan polimerin çökmesinin gerçekleştiği, çözünürlüğünün azaldığı görülüyor. Böylece homopolimerin pH 10 ve 11 de suda çözünürken ve pH 12.5 'te çöktüğü gözlenirken; kopolimerde de benzer özellik gözleniyor. Buna göre heterograft kopolimerin de pH 12.5 'te çökmesi sebebiyle pH 'ye duyarlı özelliği gözlenmektedir.



Şekil 6.14 PDMAEMA homopolimerinin (11 serisinin) sulu çözeltilerinin farklı pH 'larda 650 nm' deki %T değerleri.



Şekil 6.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 serisinin sulu çözeltilerinin farklı pH 'larda 650 nm' deki %T değerleri.



## BÖLÜM 7

### SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada yeni bir RAFT ajanı kullanılarak aynı anda vinil benzil klorür 'ün RAFT ve  $\epsilon$ -CL'un halka açılması polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek blok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-kloro-1,2-propandiol ile potasyum-o-etil ksantegonat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT ajanı kullanılarak PCL-b-PVB blok kopolimerleri, çeşitli parametreler (monomer miktarı ve polimerizasyon zamanı v.b.) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit ve etkili bir yöntemdir. Sentezlenen blok kopolimerler, potasyum-o-etil ksantegonat ile reaksiyona sokularak makro RAFT ajanı elde edildi. Bu makro RAFT ajanı DMAEMA ile reaksiyona sokularak PCL-b-PVB-g-PDMAEMA tarak tipi heterograft kopolimeri sentezlendi. Elde edilen ajanlar (RAFT-ROP ajanı), blok kopolimerler ve tarak tipi heterograft kopolimer GPC, NMR, FTIR, UV-Vis, DSC ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bazı blok kopolimerlere, blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır.

RAFT ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolü mümkündür. ROP, elde edilmek istenen son grüplara sahip polimerlerin sentezi için kontrollü polimerizasyona iyi bir örnektir. Tek adımda sentezinin avantajı ise en az iki değişim basamağı kendiliğinden uygulanabilmekte ve bu da yan reaksiyon olarak homopolimer oluşumunu en aza indirmektedir. RAFT ve ROP yöntemleriyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür. Bu yöntemlerle tek basamakta (one-step) blok kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir.

Bu çalışmada, literatürde olmayan poli(kaprolakton) esaslı heterograft kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Allcock H R, Lampe F W** (1981) *Contemporary Polymer Chemistry*, New Jersey, 599.
- Atalar M N** (2011) Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı- Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Kağkas Üniversitesi*, Kars.
- Biasutti J D, Davis T P, Lucien F P and Heuts J P A** (2005) Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, *J Polym. Sci. Pol. Chem.*, 43(10): 2001-2012.
- Burnett G M, Hay J N, MacArthur A J** (1966) Polymerization of Caprolactam, The Chemistry of Polymerization Processes, *Society of Chemical Industry*, Monograph, 20: 139-156.
- Chamberlain B M, Sun Y P, Hagadorn J R, Hemmesch E W, Young V G, Pink R, Hillmyer M A and Tolman W B** (1999) Discrete yttrium(III) complexes as lactide polymerization catalysts, *Macromol.*, 32 (7): 2400-2402.
- Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le T P T, Mayadunne R T A, Meijs G F, Moad C L, Moad G, Rizzardo E and Thang S H** (1998) Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process, *Macromol.*, 31 (16): 5559-5562.
- Chisholm M H, Huffman J C and Phomphrai K** (2001) Monomeric metal alkoxides and trialkyl siloxides: (BDI)Mg((OBu)-Bu-t)(THF) and (BDI)Zn(OSiPh<sub>3</sub>)(THF). Comments on single site catalysts for ring-opening polymerization of lactides, *J. Chem. Soc. Dalton*, 3: 222-224.
- Convertine A J, Ayres N, Scales C W, Lowe A B and McCormick C L** (2004) Facile, controlled, room-temperature RAFT polymerization of N-isopropylacrylamide, *Biomacromol.*, 5 (4): 1177-1180.
- Convertine A J, Lokitz B S, Lowe A B, Scales C W, Myrick L J and McCormick C L** (2005) Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and N,N-dimethylacrylamide at room temperature, *Macromol Rapid Commun.*, 26 (10): 791-795.
- Dong C M, Qiu K Y, Cu Z W and Feng X D** (2001a) Synthesis of star-shapee poly(epsilon-caprolactone)-b-poly(DL-lactic acid-alt-glycolic acid) with multifunctional initiator and stannous octoate catalyst, *Macromol.*, 34 (14): 4691-4696.



## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Dong C M, Qiu K Y, Gu Z W and Feng X D** (2001b) Synthesis of star-shaped poly(D,L-lactic acid-alt-glycolic acid) with multifunctional initiator and SnOct(2) catalyst, *Polymer*, 42 (16): 6891-6896.
- Düz B A** (2000) Yaşayan Polimerizasyon Sistemlerini İçeren Dönüşüm Reaksiyonları ile Blok ve Graft Kopolimer Sentezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.
- Garnier S and Laschewsky A** (2005) Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers and their self-assembly in aqueous solution, *Macromol.*, 38 (18): 7580-7592.
- Georges M K, Veregin R P N, Kazmaier P M and Hamer G K** (1993) Narrow Molecular-Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process, *Macromol.*, 26 (11): 2987-2988.
- Goto A and Fukuda T** (2004) Kinetics of living radical polymerization, *Prog Polym Sci.*, 29 (4): 329-385.
- Göktaş M** (2010) Tersinir Katımlı/ Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi, *Kafkas Üniversitesi*, Kars.
- Hazer B** (1990) Cationic Polymerization of Tetrahydrofuran Initiated by Difunctional Initiators - Synthesis of Block Copolymers, *Eur Polym J.*, 26 (11): 1167-1170.
- Hazer B** (1991a) Synthesis of Styrene-Tetrahydrofuran Branched Block Copolymers, *Eur Polym J.*, 27 (9): 975-978.
- Hazer B** (1991b) Synthesis of Tetrahydrofuran Styrene (or Methyl-Methacrylate) Block Copolymers Via Cationic-to-Radical Transformation, *Eur Polym J.*, 27 (8): 775-777.
- Hazer B and Yağcı Y** (1984) Substituted triphenylmethyl carbocations. II. Termination effect of the azo compounds., *Bulletin of the Technical University of Istanbul*, 37: 241-246.
- Kato M K M, Sawamoto M and Higashimura T** (1994) *Polym. Prepr. Jpn.*, 43: 1792.
- Kowalski A, Duda A and Penczek S** (1998) Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, Polymerization of epsilon-caprolactone, *Macromol Rapid Commun.*, 19 (11): 567-572.
- Kricheldorf H R and Damrau D O** (1998) Polylactones, 42 - Zn L-lactate-catalyzed polymerizations of 1,4-dioxan-2-one, *Macromol Chem Physic*, 199 (6): 1089-1097.
- Kricheldorf H R, Stricker A and Langanke D** (2001) Polylactones, 52 - Tin carboxylates as initiators of epsilon-caprolactone, *Macromol Chem Physic*, 202 (15): 2963-2970.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kul D** (2006) Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrlat) Kabuklu Yıldız- Şekli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon*.
- Kul D, Volga C, Yılmaz S S and Hazer B** (2002) Initiation system effects in the cationic copolymerization of tetrahydrofuran (THF), *Polym Bull.*, 49 (1): 25-32.
- Kumar A and Gupta R K** (1998) *Fundamentals of Polymers*, New York.
- Lai J T, Filla D and Shea R** (2002) Functional polymers from novel carboxyl-terminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents, *Macromol.*, 35 (18): 6754-6756.
- Lansalot M, Davis T P and Heuts J P A** (2002) RAFT miniemulsion polymerization: Influence of the structure of the RAFT agent, *Macromol.*, 35 (20): 7582-7591.
- Lenz R W** (1967) *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, John Wiley and Sons, New York.
- Li Y, Lokitz B S and McCormick C L** (2006) Thermally responsive vesicles and their structural "locking" through polyelectrolyte complex formation, *Angew Chem Int Edit*, 45 (35): 5792-5795.
- Liu Y C, Ko B T and Lin C C** (2001) A highly efficient catalyst for the "living" and "immortal" polymerization of epsilon-caprolactone and L-lactide, *Macromol.*, 34 (18): 6196-6201.
- Lowe A B and McCormick C L** (2007) Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media, *Prog Polym Sci.*, 32 (3): 283-351.
- Macit H** (2005) Sentetik ve Biyosentetik Polimerlerle Bazı Vinil Monomerlerinin Blok/ Graft Kopolimerlerinin Hazırlanması, *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak*
- Macit H and Hazer B** (2004) Synthesis of PMMA-PTHF-PMMA and PMMA-PTHF-PST linear and star block copolymers, *J Appl Polym Sci.*, 93 (1): 219-226.
- Matyjaszewski K** (2003) Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series), *American Chemical Society*, 854.
- Matyjaszewski K, Gaynor S, Greszta D, Mardare D and Shigemoto T** (1995) Living and Controlled Radical Polymerization, *J Phys Org Chem.*, 8 (4): 306-315.
- Mitsukami Y, Donovan M S, Lowe A B and McCormick C L** (2001) Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT, *Macromol.*, 34 (7): 2248-2256.

## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Moller M, Kange R and Hedrick J L** (2000) Sn(OTf)<sub>2</sub> and Sc(OTf)<sub>3</sub>: Efficient and versatile catalysts for the controlled polymerization of lactones, *J Polym Sci Pol Chem.*, 38 (11): 2067-2074.
- Ozturk T, Goktas M and Hazer B** (2010) One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization, *J Appl Polym Sci.*, 117 (3): 1638-1645.
- Öztürk T** (2006) Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.*
- Pai T S C, Barner-Kowollik C, Davis T P and Stenzel M H** (2004) Synthesis of amphiphilic block copolymers based on poly (dimethyl siloxane) via fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Polymer*, 45 (13): 4383-4389.
- Quinn F R E and Davis T** (2001) Ambient Temperature Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Chemical Commun.*, 1044-1045.
- Quinn J F, Chaplin R P and Davis T P** (2002) Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *J Polym Sci Pol Chem.*, 40 (17): 2956-2966.
- Reeves B** (2001) Recent advances in living free radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 52: 3830.
- Saçak M** (2004) *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Shim S E, Lee H and Choe S** (2004) Synthesis of functionalized monodisperse poly(methyl methacrylate) nanoparticles by a RAFT agent carrying carboxyl end group, *Macromol.*, 37 (15): 5565-5571.
- Sumerlin B S, Donovan M S, Mitsukami Y, Lowe A B and McCormick C L** (2001) Water-soluble polymers. 84. Controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamido monomers via RAFT, *Macromol.*, 34 (19): 6561-6564.
- Tseng C M, Y Y, El-Aasser, M S and Vanderhoff J W** (1986) *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry Ed.*, 24: 2995.
- Vanrenterghem T, Dubreuil M F, Goethals E J and Loontjens T J** (1999) Synthesis of alpha-amino-omega-carboxy-polytetrahydrofuran, *Polym Int.*, 48 (5): 343-345.
- Vasilieva Y A, Scales C W, Thomas D B, Ezell R G, Lowe A B, Ayres N and McCormick C L** (2005) Controlled/living polymerization of methacrylamide in aqueous media via the RAFT process, *J Polym Sci Pol Chem.*, 43 (14): 3141-3152.
- Vasilieva Y A, Thomas D B, Scales C W and McCormick C L** (2004) Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process, *Macromol.*, 37 (8): 2728-2737.

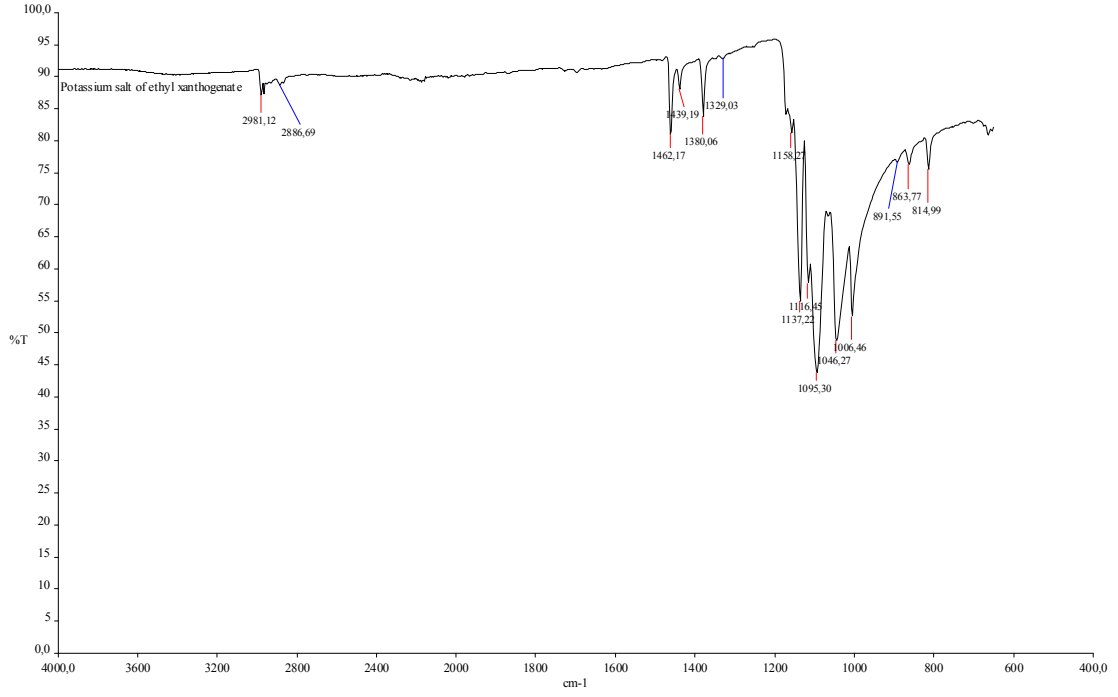
## KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wang J S and Matyjaszewski K** (1995) Living Controlled Radical Polymerization - Transition-Metal-Catalyzed Atom-Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, *Macromol.*, 28 (22): 7572-7573.
- Wang R and Lowe A B** (2007) RAFT polymerization of styrenic-based phosphonium monomers and a new family of well-defined statistical and block polyampholytes, *J Polym Sci Pol Chem.*, 45 (12): 2468-2483.
- Yusa S, Shimada Y, Mitsukami Y, Yamamoto T and Morishima Y** (2003) pH-responsive micellization of amphiphilic diblock copolymers synthesized via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, *Macromol.*, 36 (11): 4208-4215.
- Zhu J, Zhou J, Zhu X and Chen G** (2004) Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-cyanoprop-2-Yl 1-Dithionaphthalate As a Chain Transfer Agent, *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42: 2558-2565.

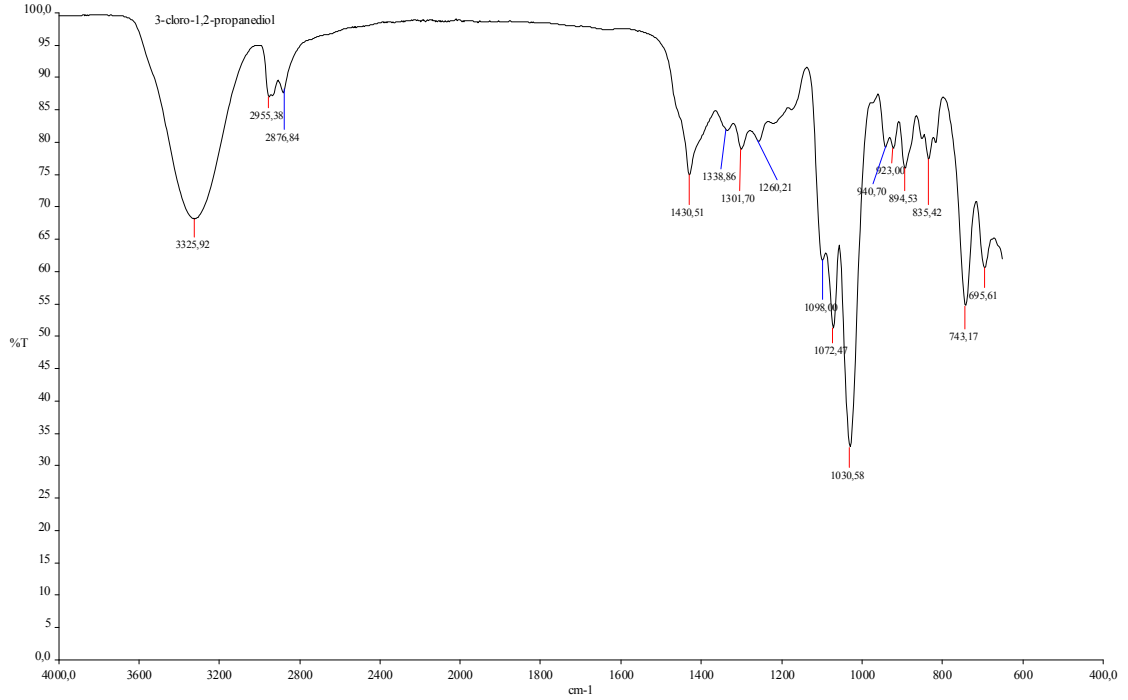


**EK AÇIKLAMALAR A**  
**FT-IR SPEKTRUMLARI**



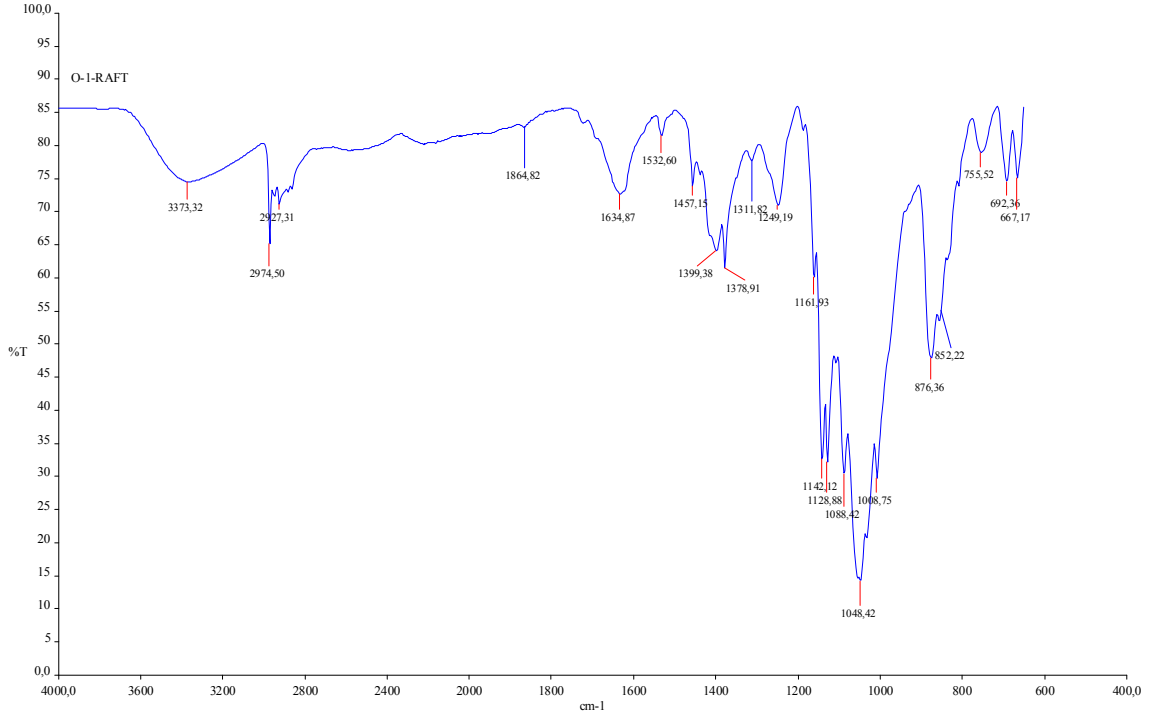


Şekil A.1 RAFT ajanı sentezinde kullanılan potasyum-o-etil ksantegonat 'ın FT-IR spektrumu.

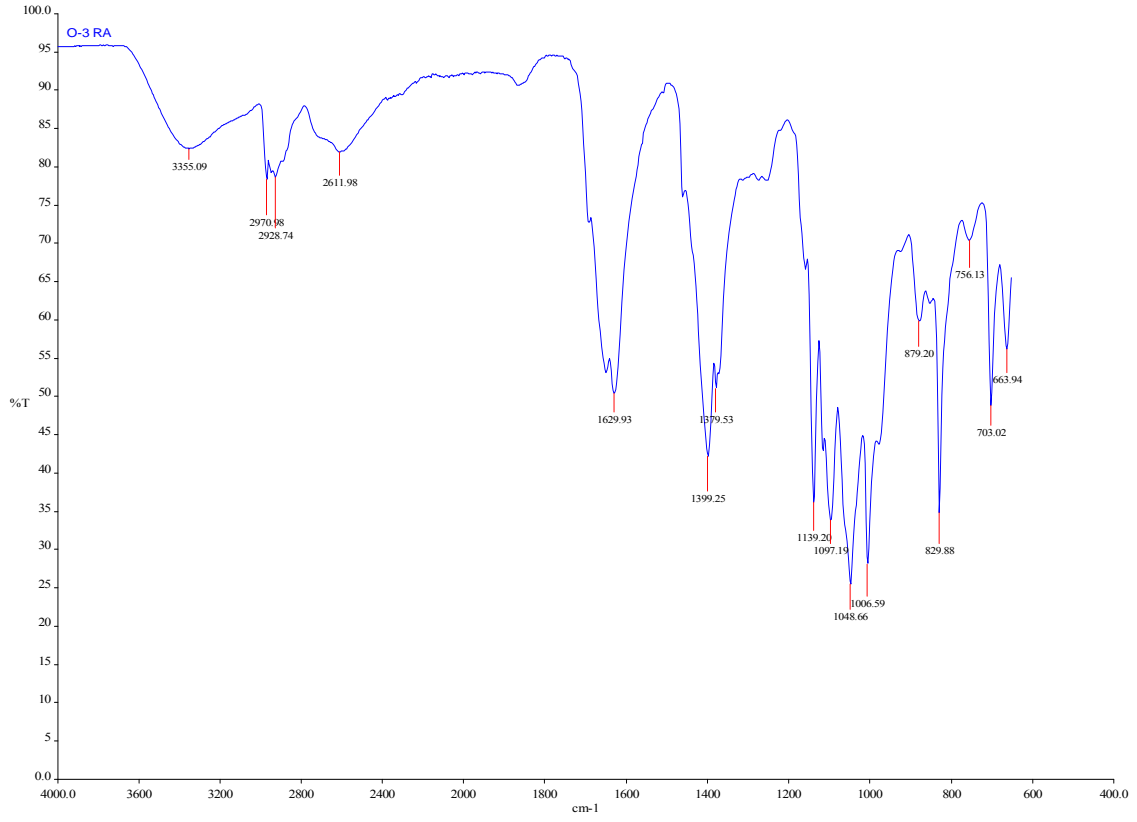


Şekil A.2 RAFT ajanı sentezinde kullanılan 3-kloro-1,2-propandiol 'ün FT-IR spektrumu.

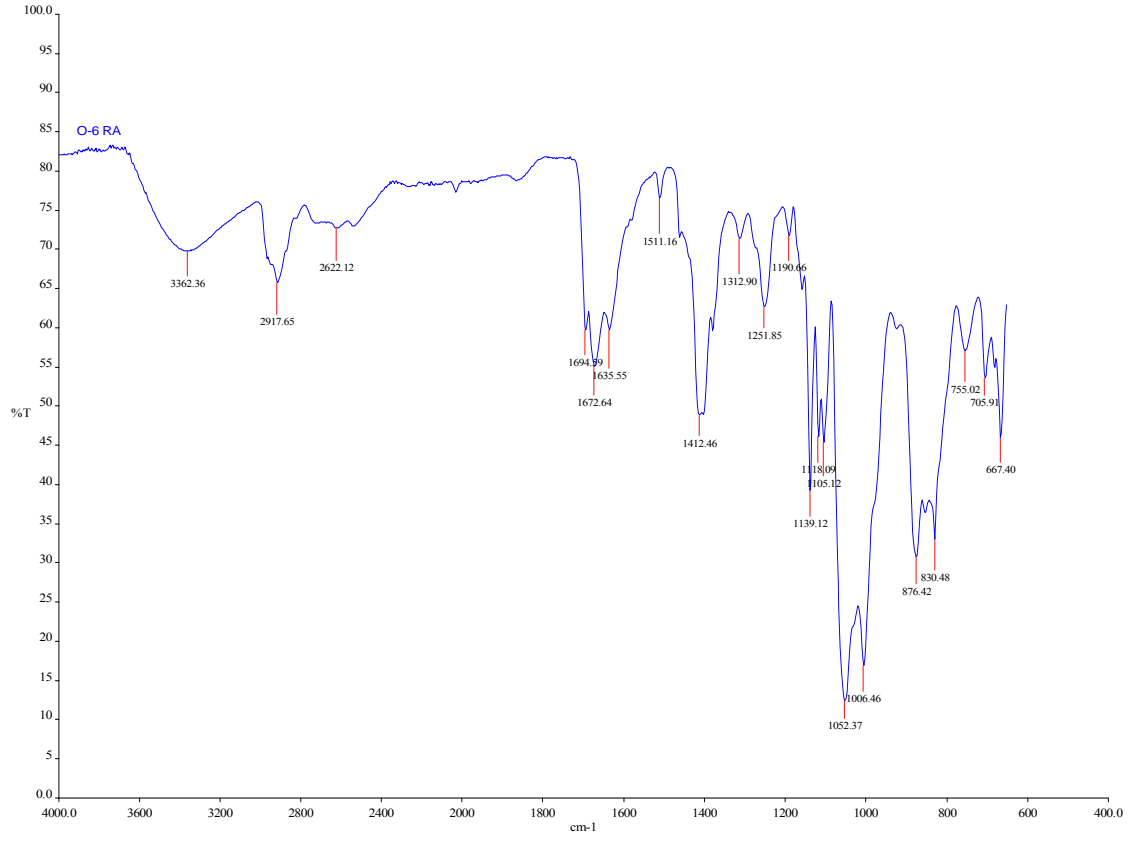




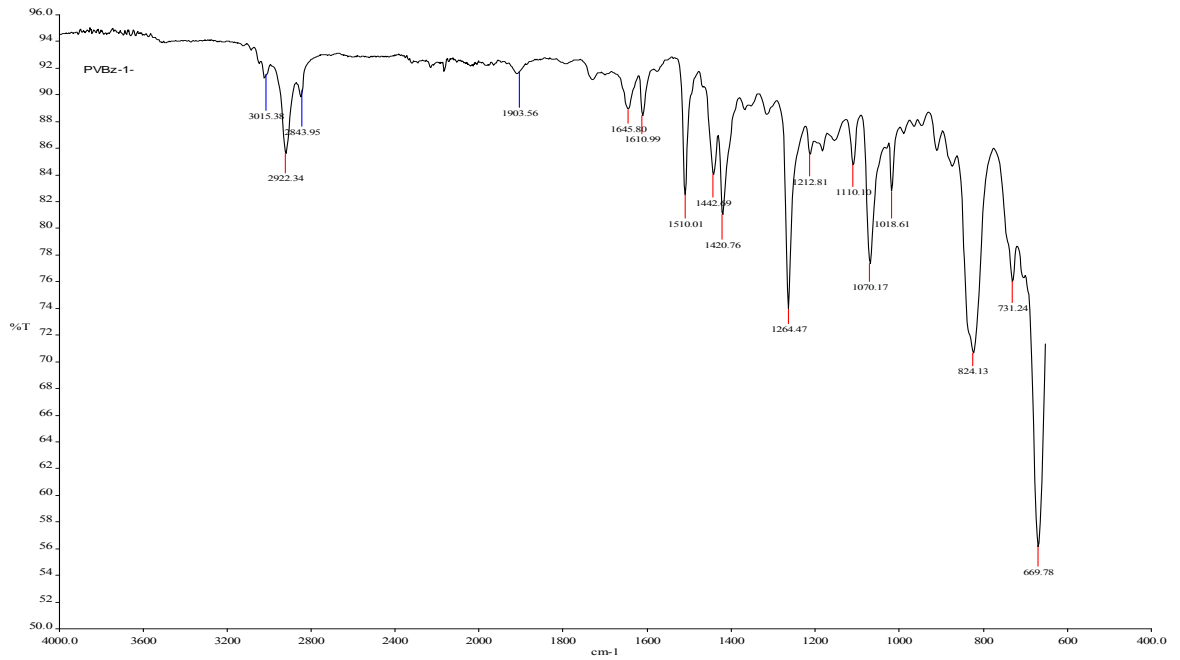
Şekil A.3 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-1 RA).



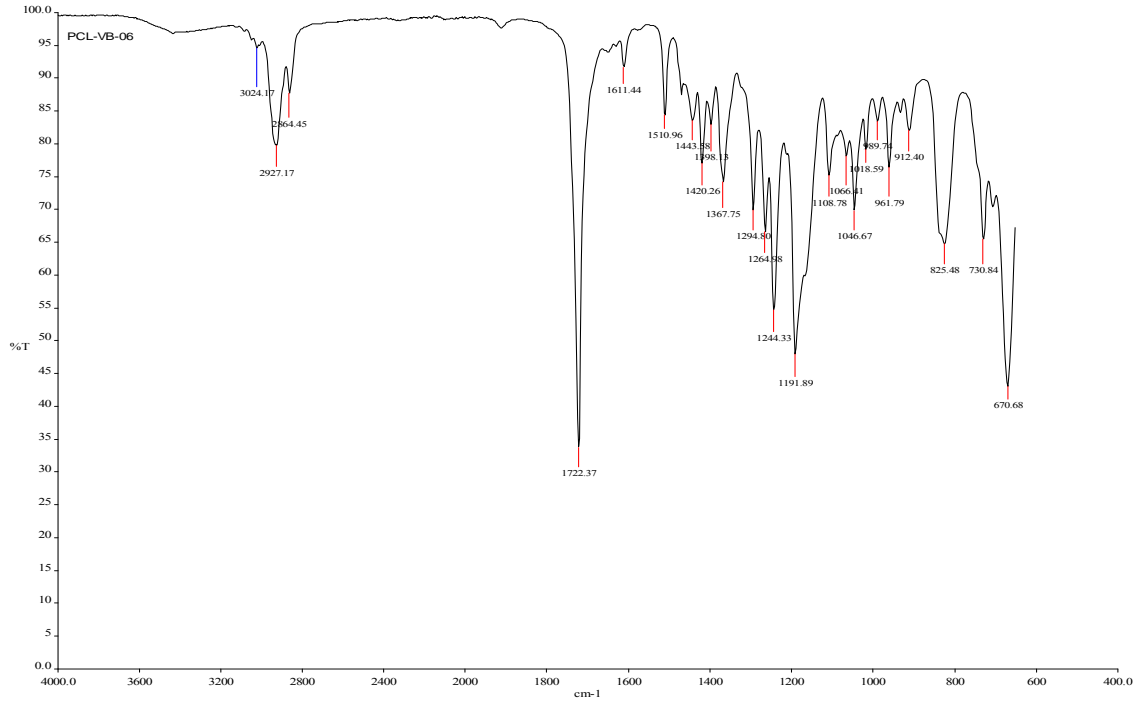
Şekil A.4 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-3 RA).



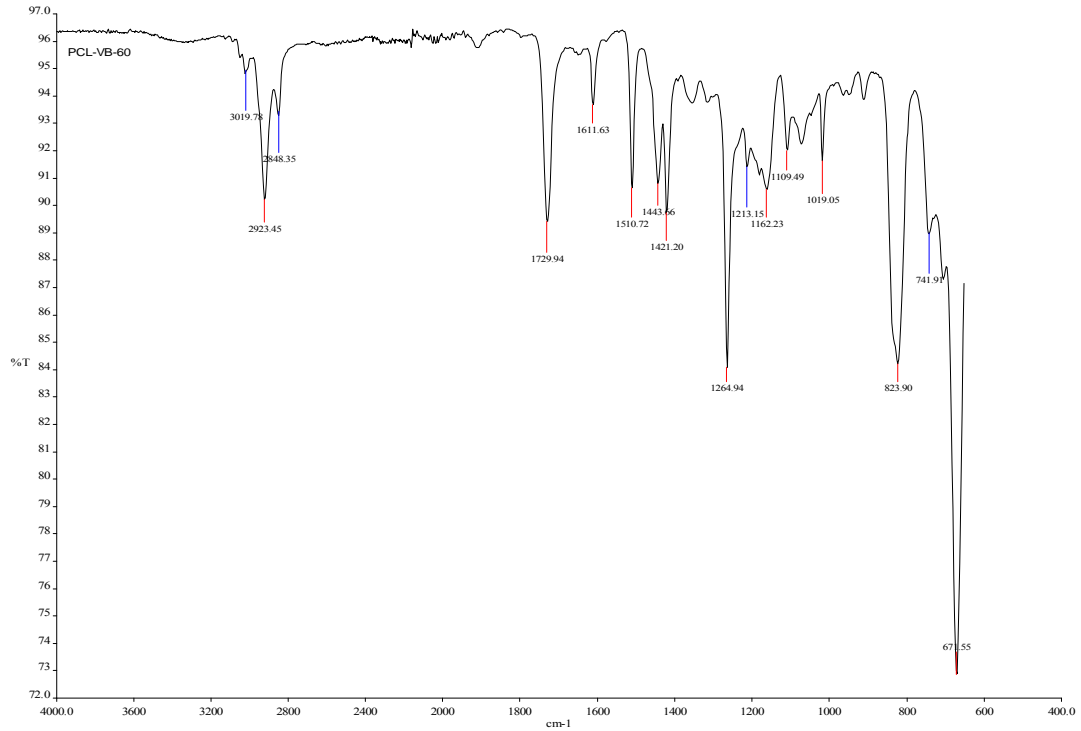
Şekil A.5 RAFT- ROP ajanının FT-IR spektrumu (O-6 RA).



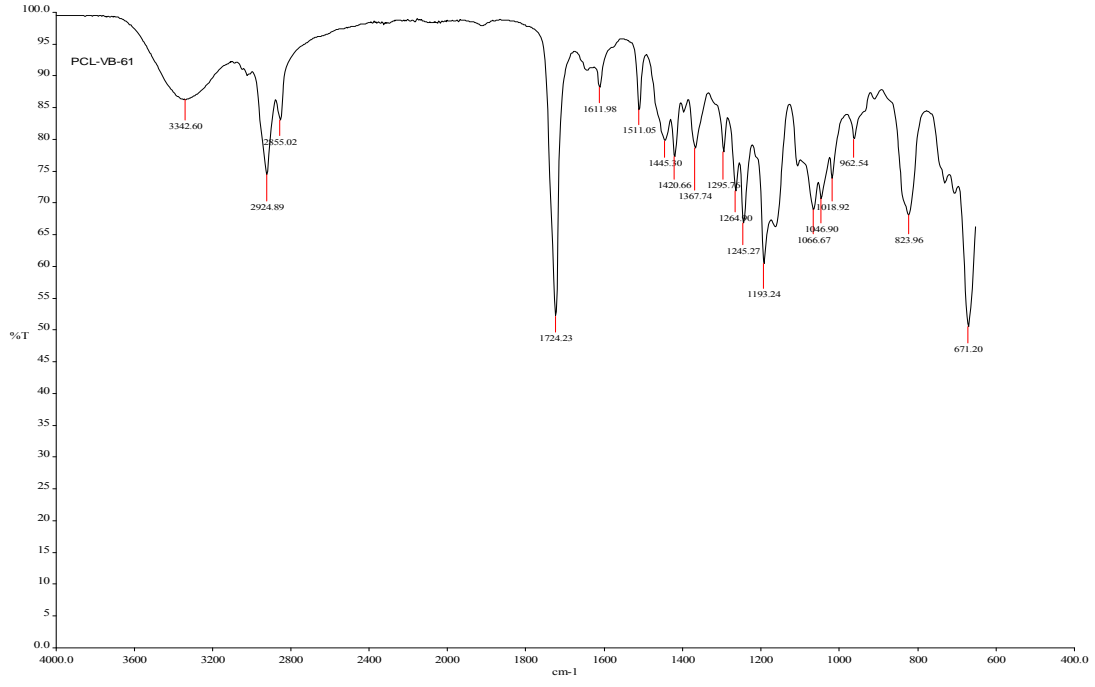
Şekil A.6 Vinil benzil klorür'ün homopolimerinin FT-IR spektrumu.



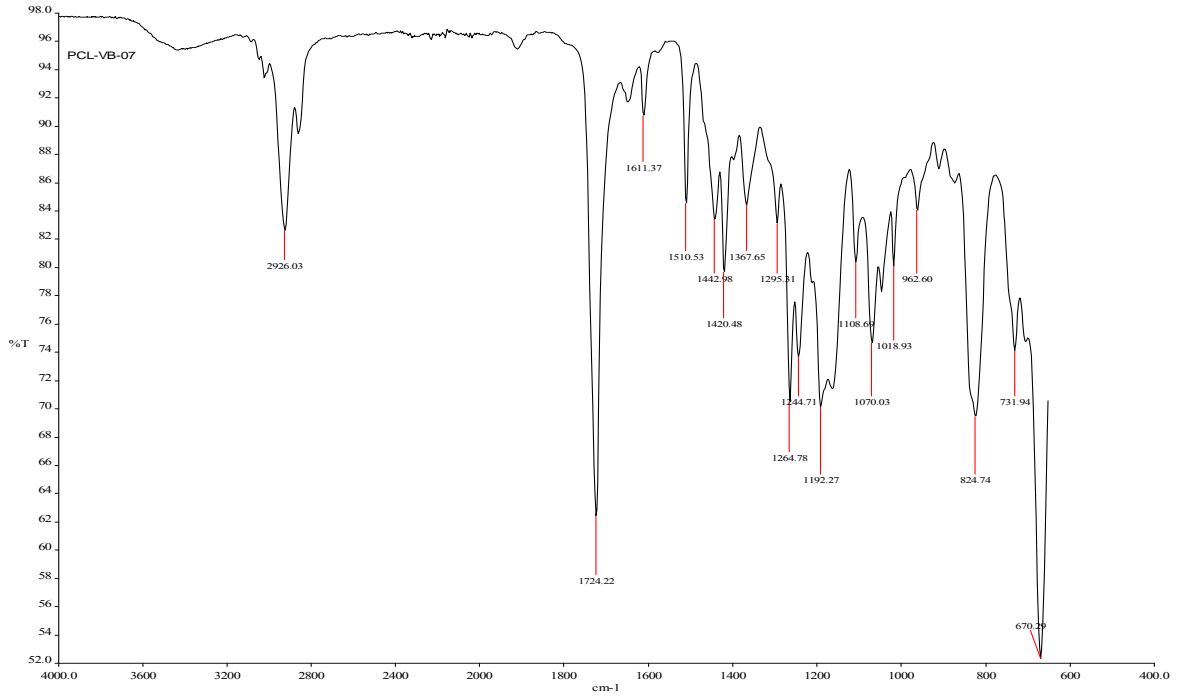
Şekil A.7 Tek adımda sentezlenen blok kopolimerin FT-IR spektrumu ( PCL-b-VB-06).



Şekil A.8 (PCL-b-VB-06) blok kopolimerinin fraksiyonlu çöktürmesi sonucu ilk fraksiyonda elde edilen polimerin FT-IR spektrumu ( PCL-b-VB-60).



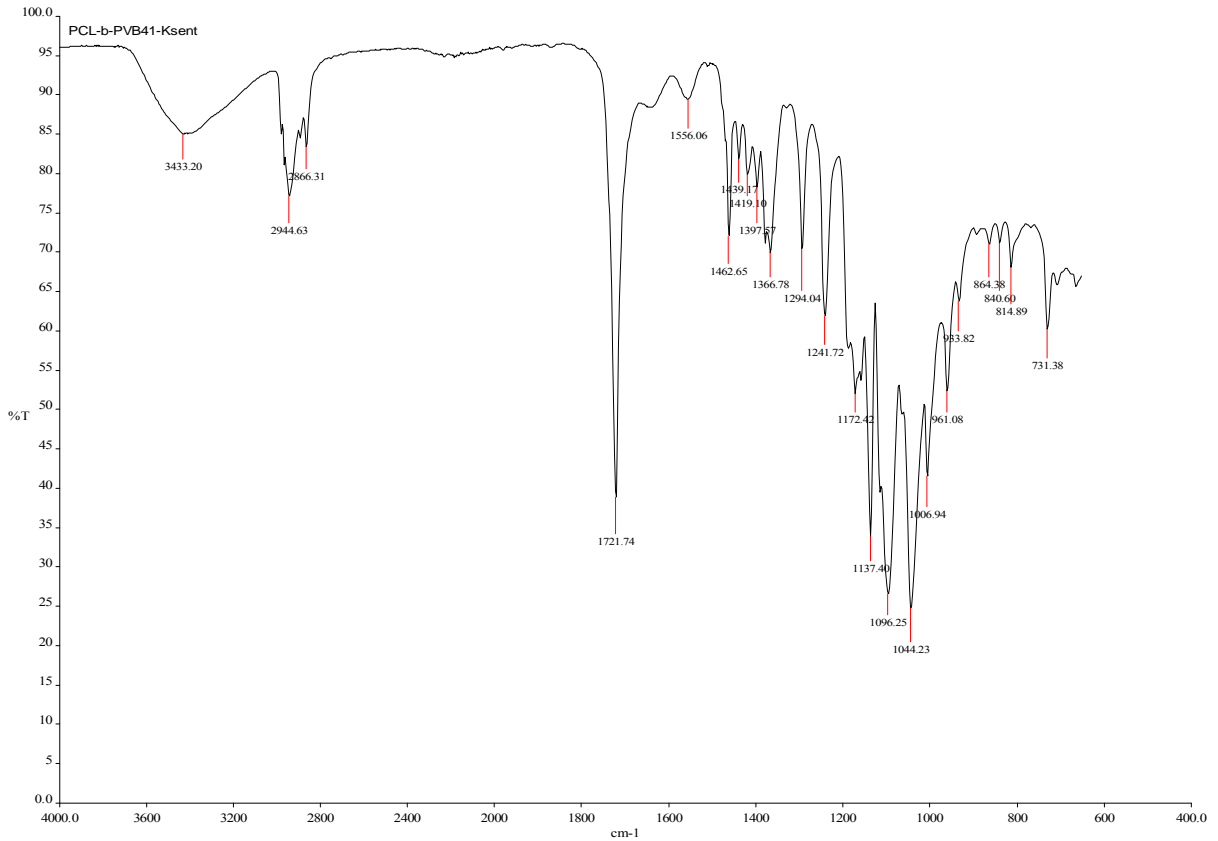
Şekil A.9 (PCL-b-VB-06) blok kopolimerinin fraksiyonlu çöktürmesi sonucu ikinci fraksiyonda elde edilen polimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-VB-61).



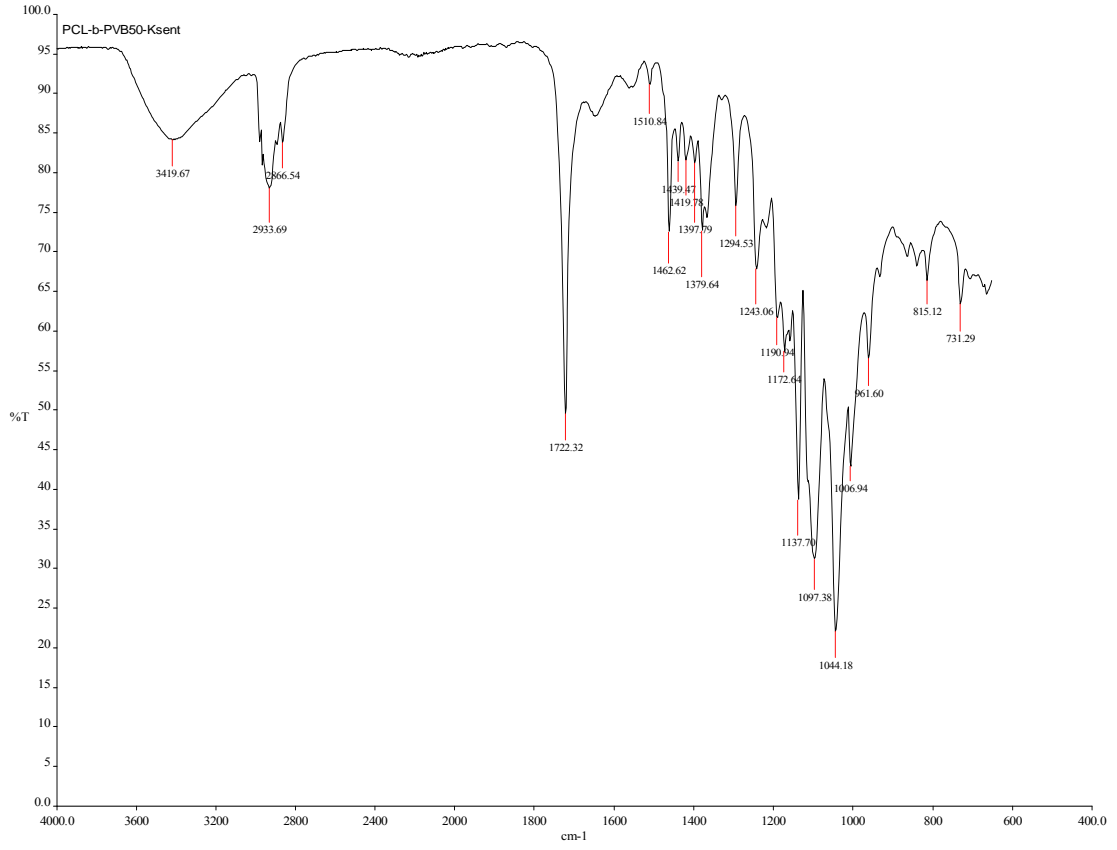
Şekil A.10 Tek adımda sentezlenen blok kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-VB-07).



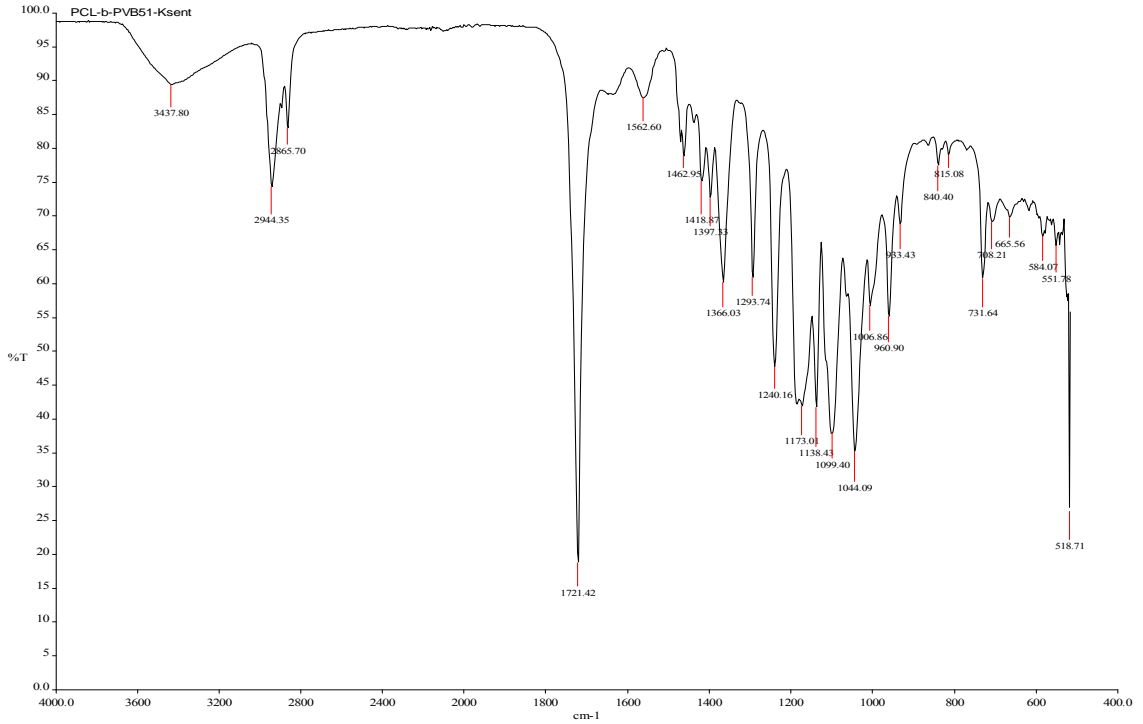
Şekil A.11 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksent).



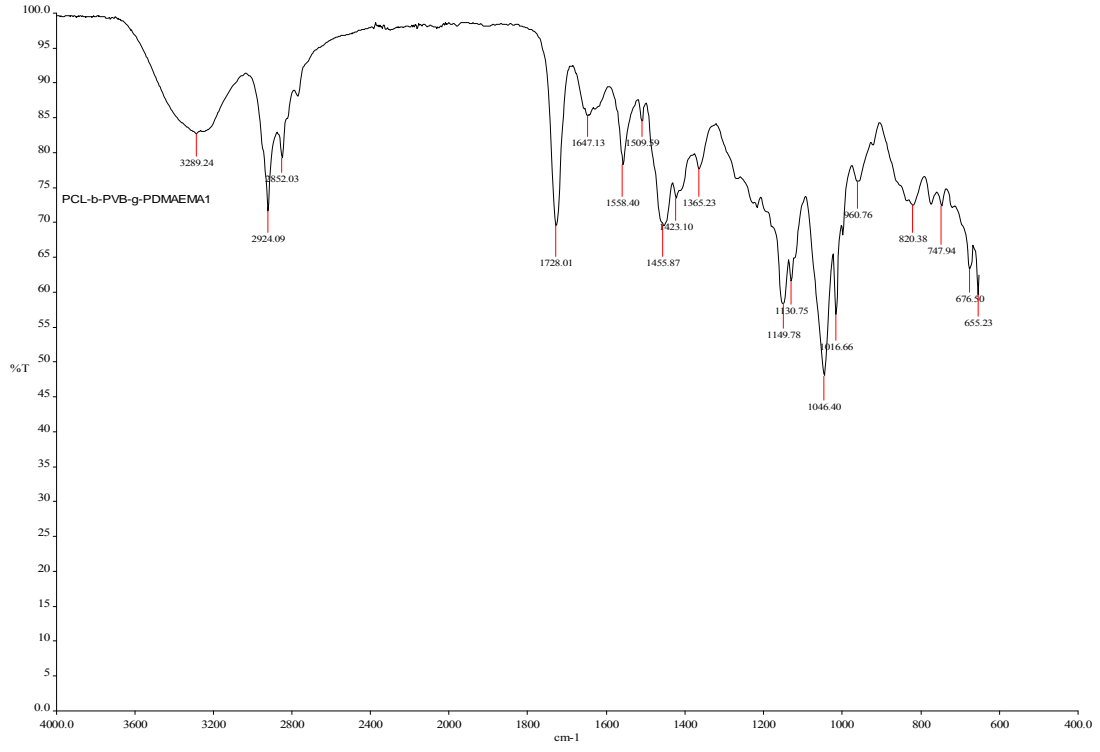
Şekil A.12 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB41-Ksent).



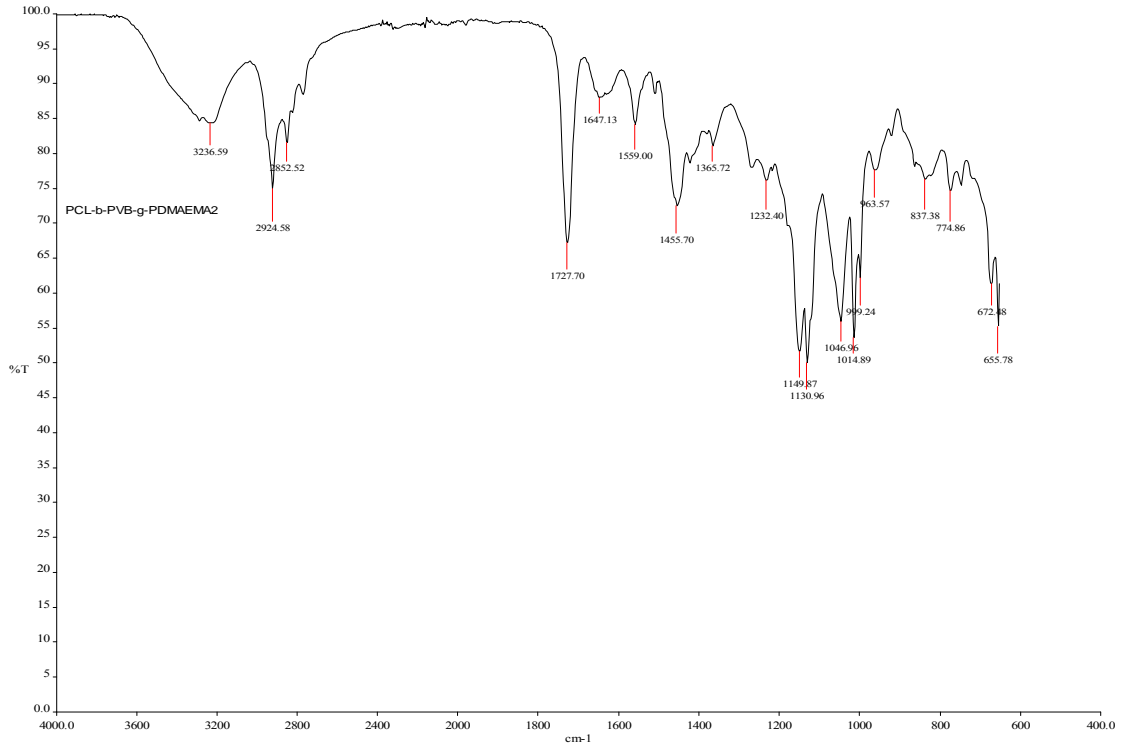
Şekil A.13 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksent).



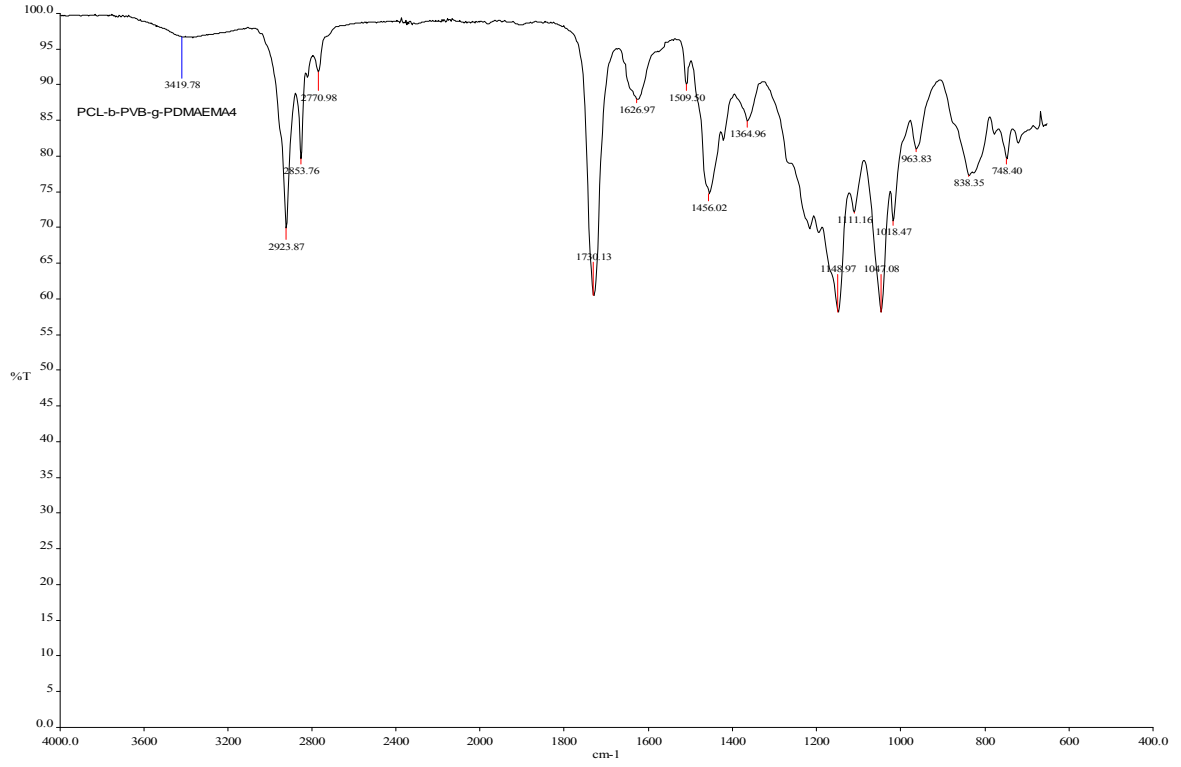
Şekil A.14 Makro RAFT ajanının FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB51-Ksent).



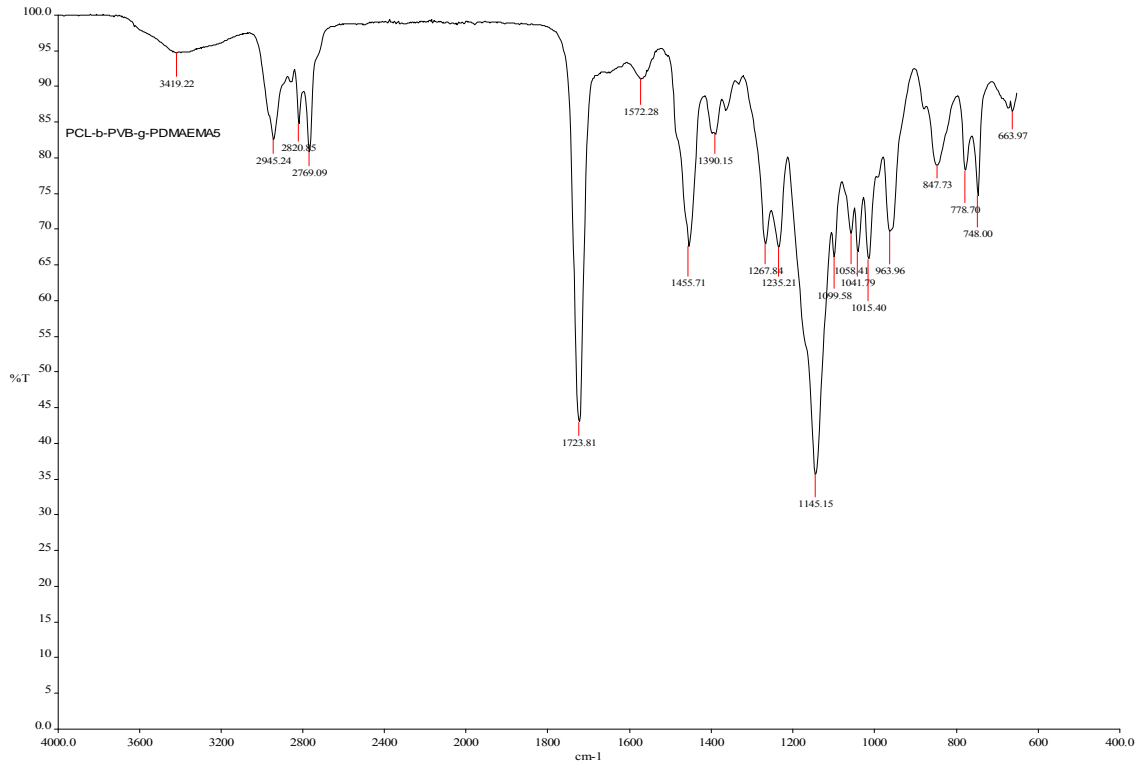
Şekil A.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1).



Şekil A.16 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-2).



Şekil A.17 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-4).

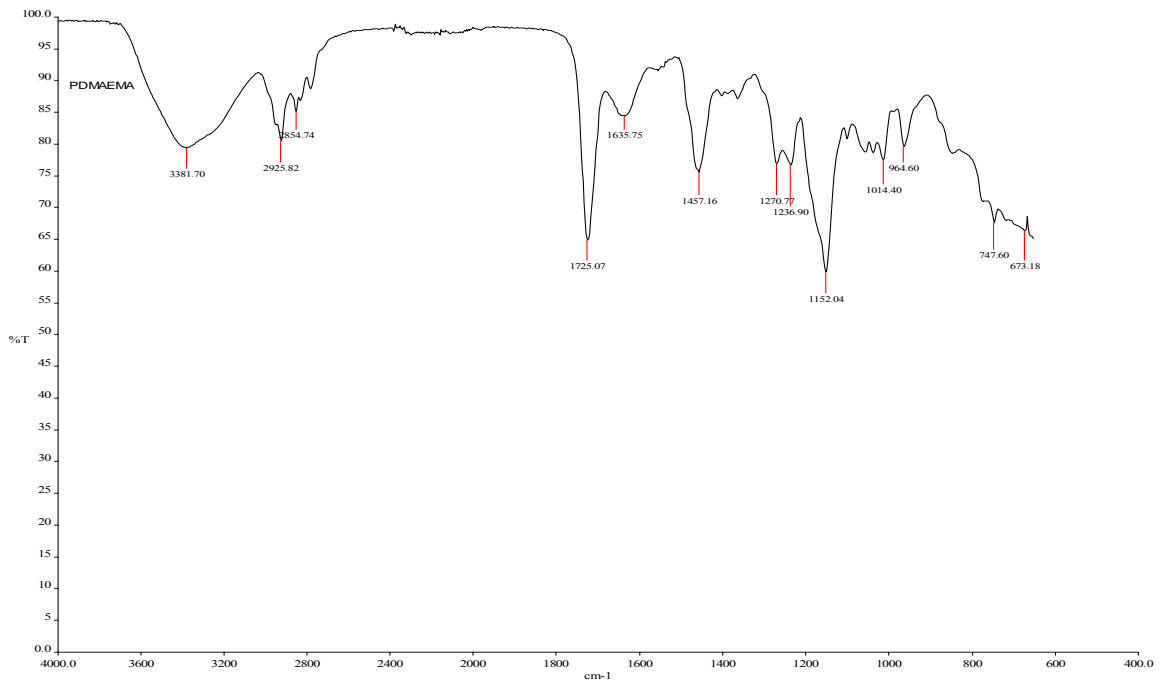


Şekil A.18 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5).





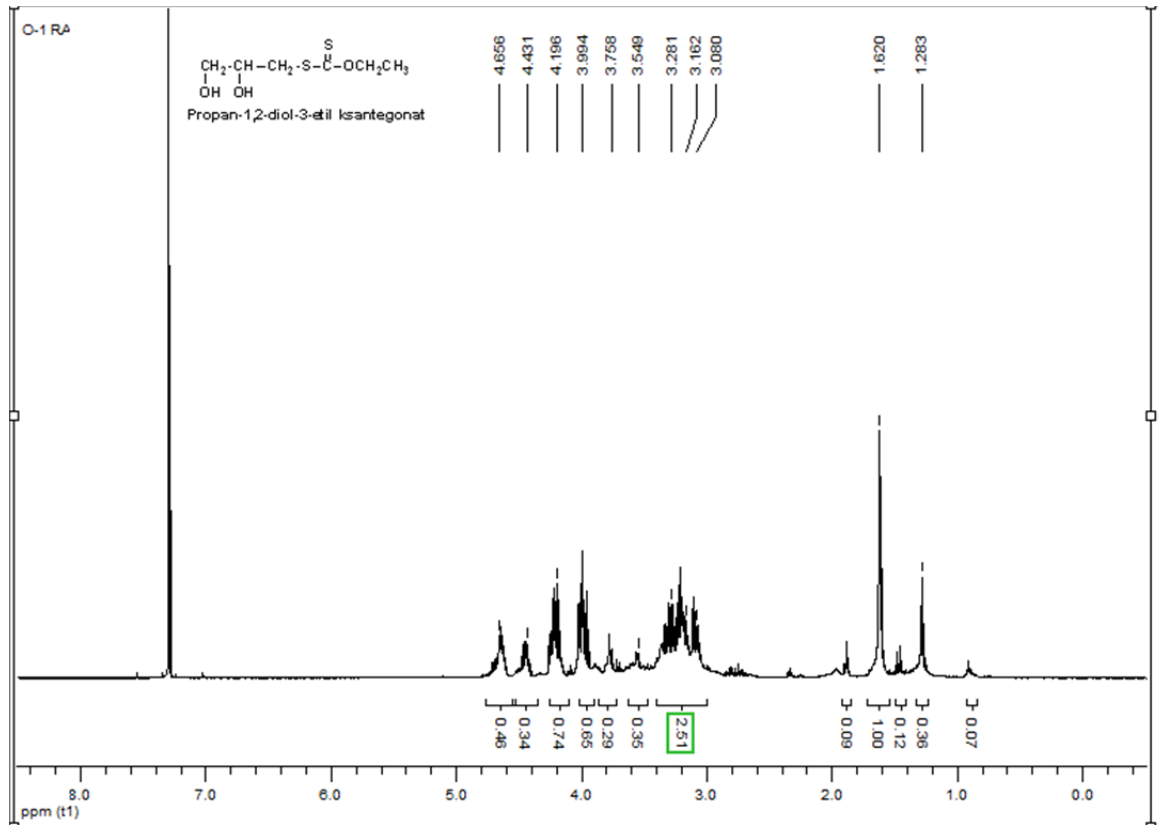
Şekil A.19 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA heterograft kopolimerin FT-IR spektrumu (PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10).



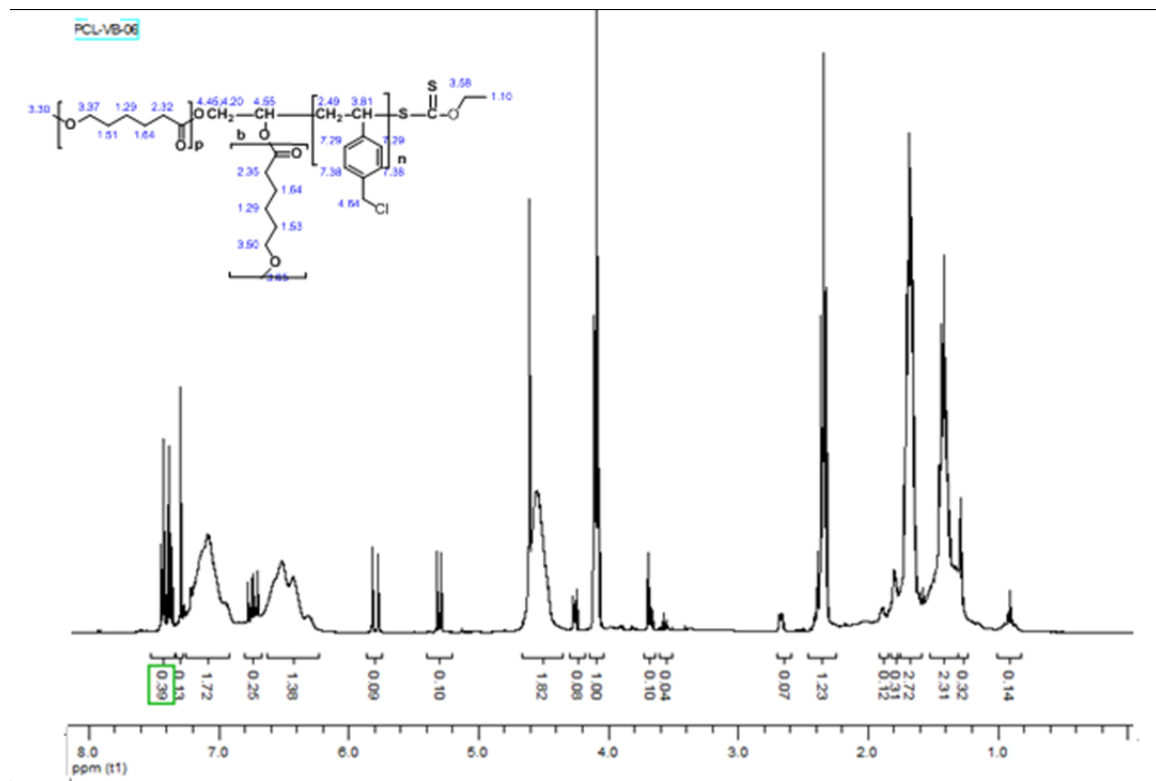
Şekil A.20 PDMAEMA homopolimerinin FT-IR spektrumu.

**EK AÇIKLAMALAR B**  
**NMR SPEKTRUMLARI**

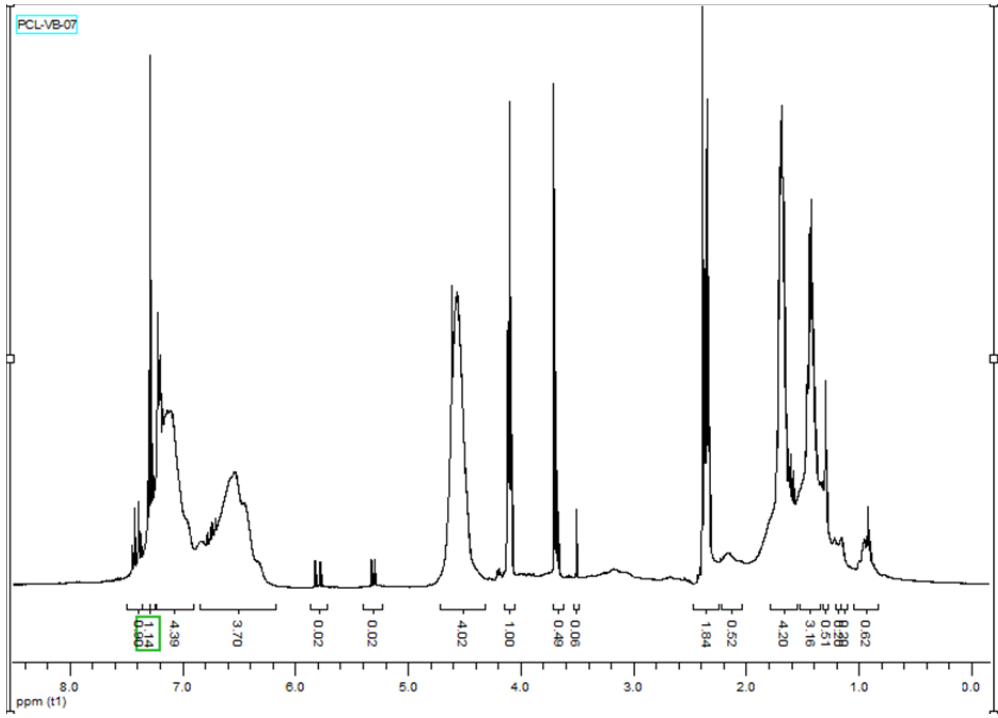




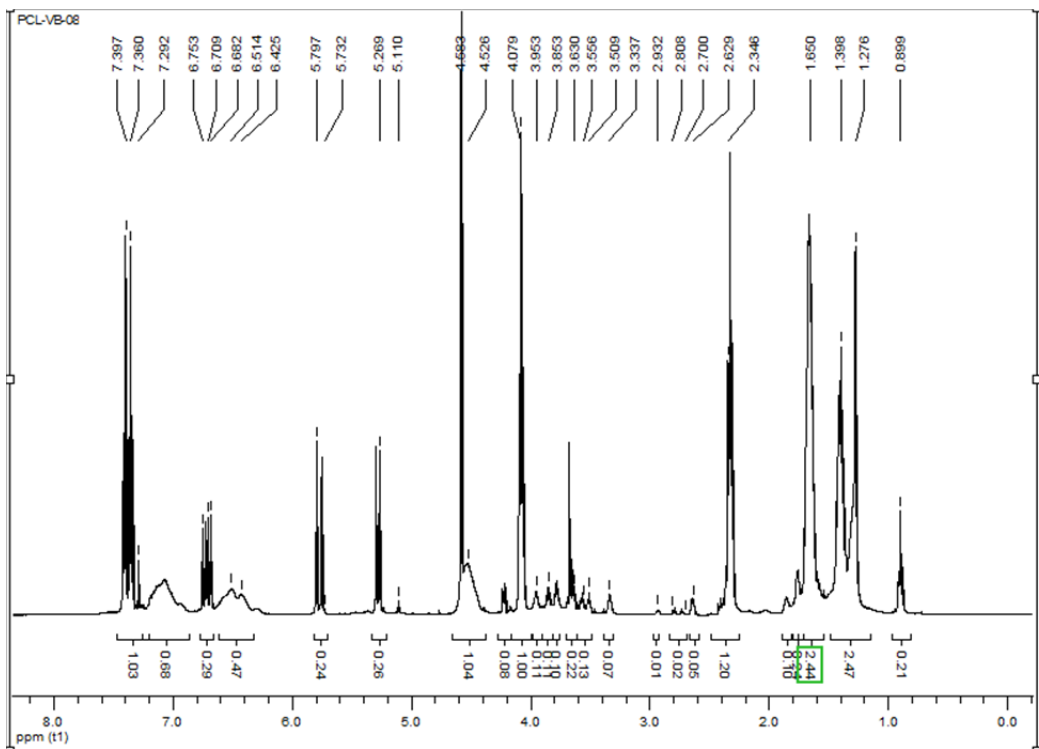
Şekil B.1 RAFT-ROP ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (O-1 RA).



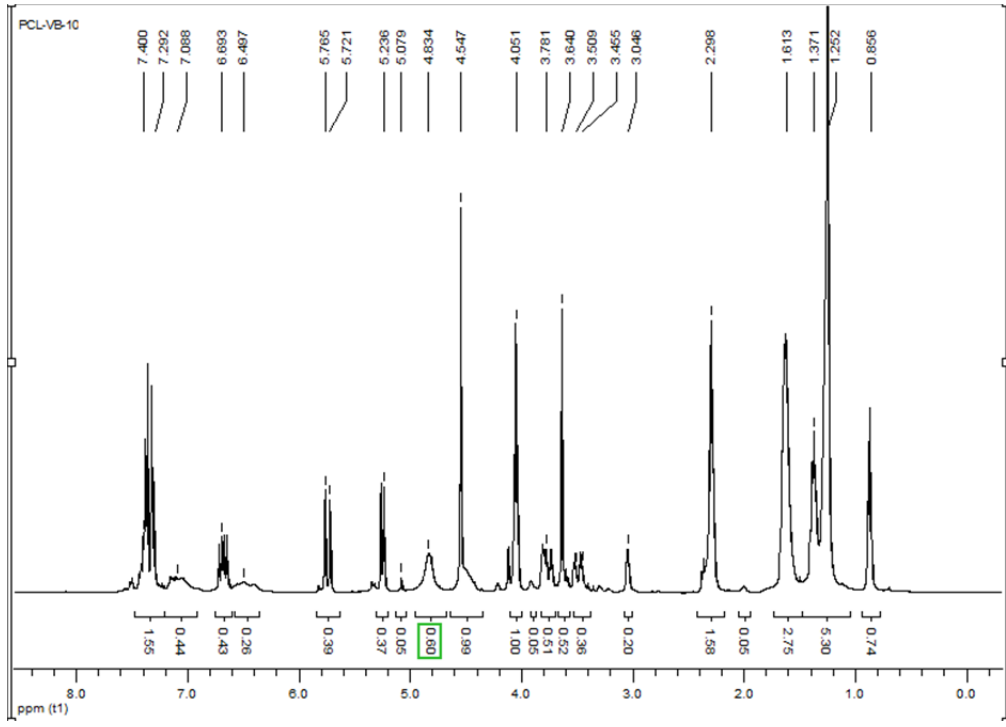
Şekil B.2 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-PVB-O6).



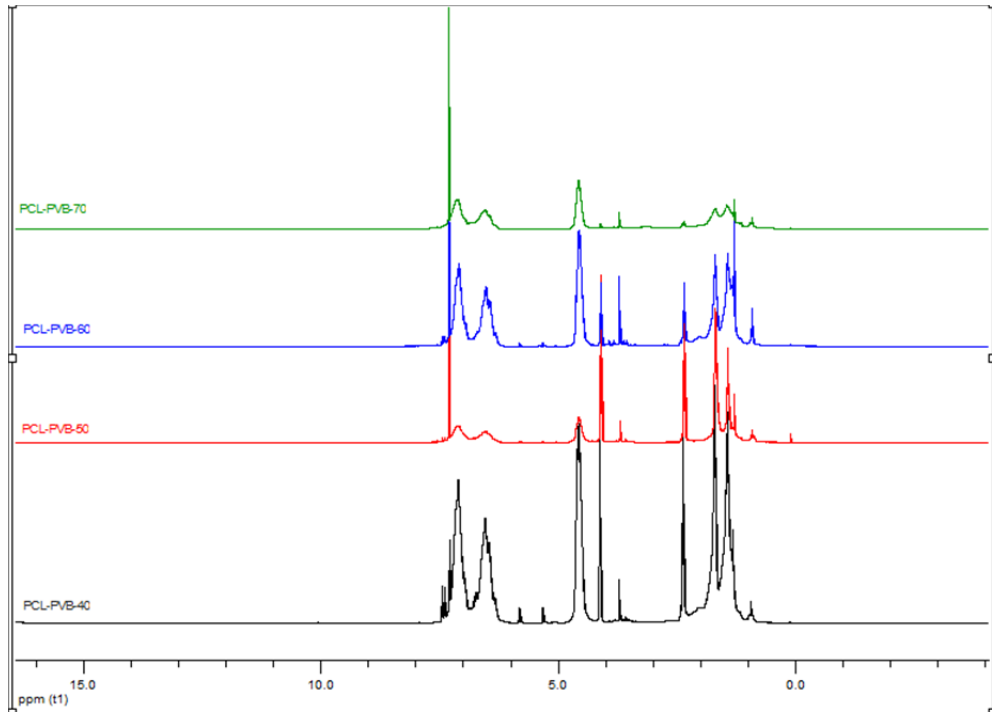
Şekil B.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-VB-07).



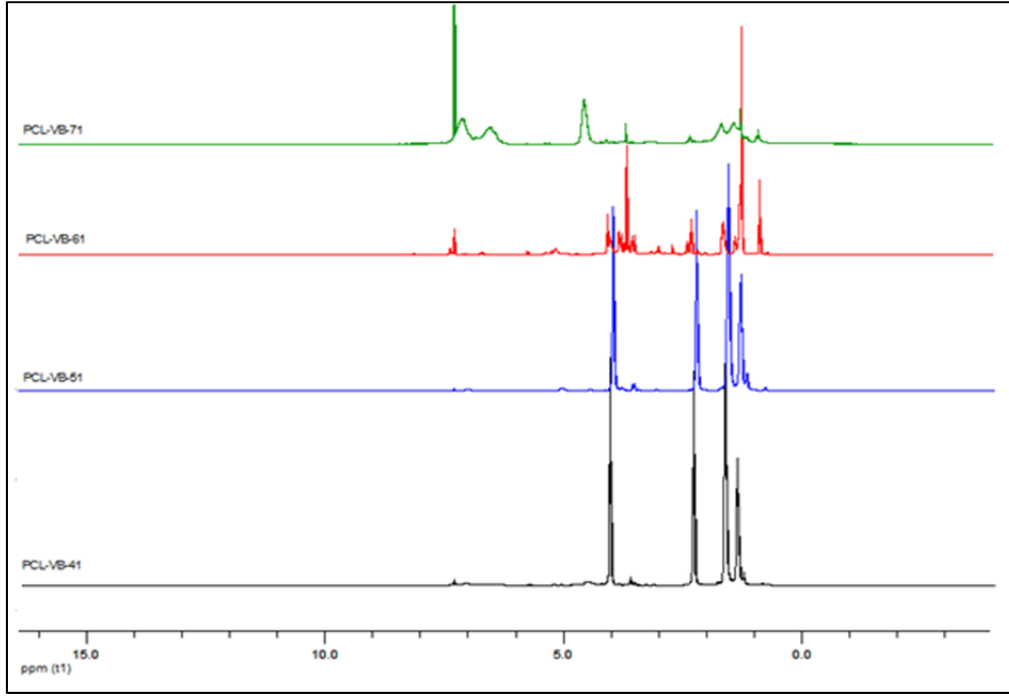
Şekil B.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-VB-08).



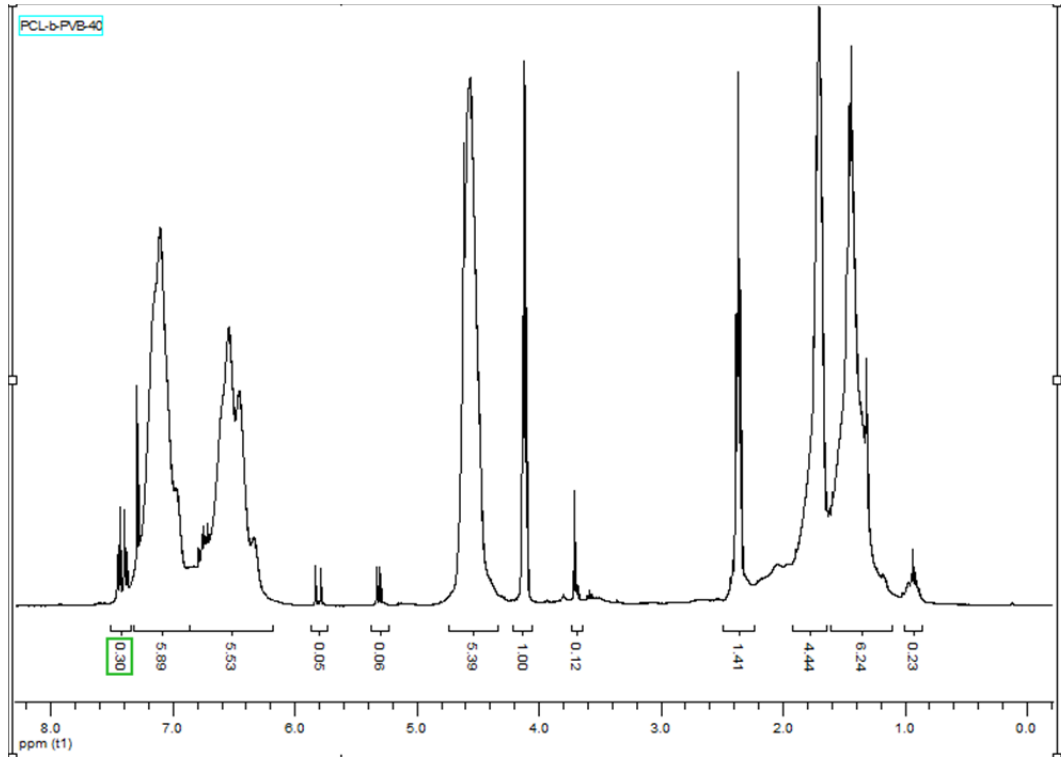
Şekil B.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-VB-10).



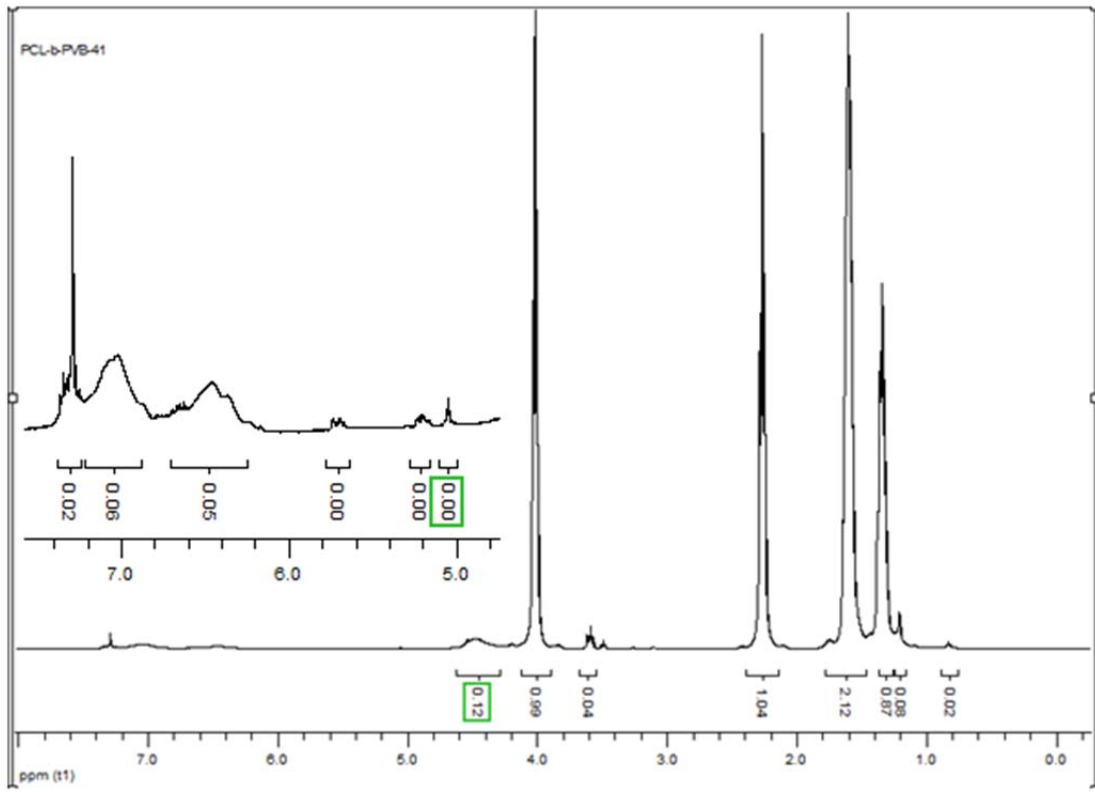
Şekil B.6 PCL-b-PVB blok kopolimerlerinin fraksiyonlu çöktürmesinde elde edilen birinci fraksiyonlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



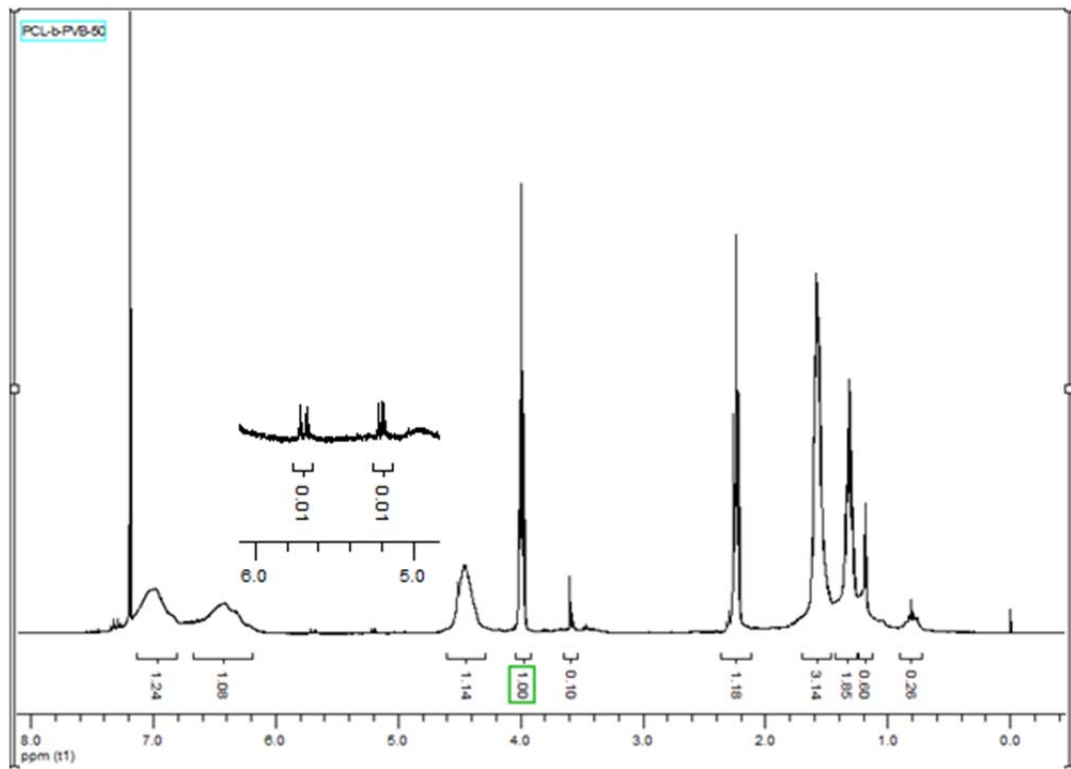
Şekil B.7 PCL-b-PVB blok kopolimerlerinin fraksiyonlu çöktürmesinde elde edilen ikinci fraksiyonlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil B.8 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-40).

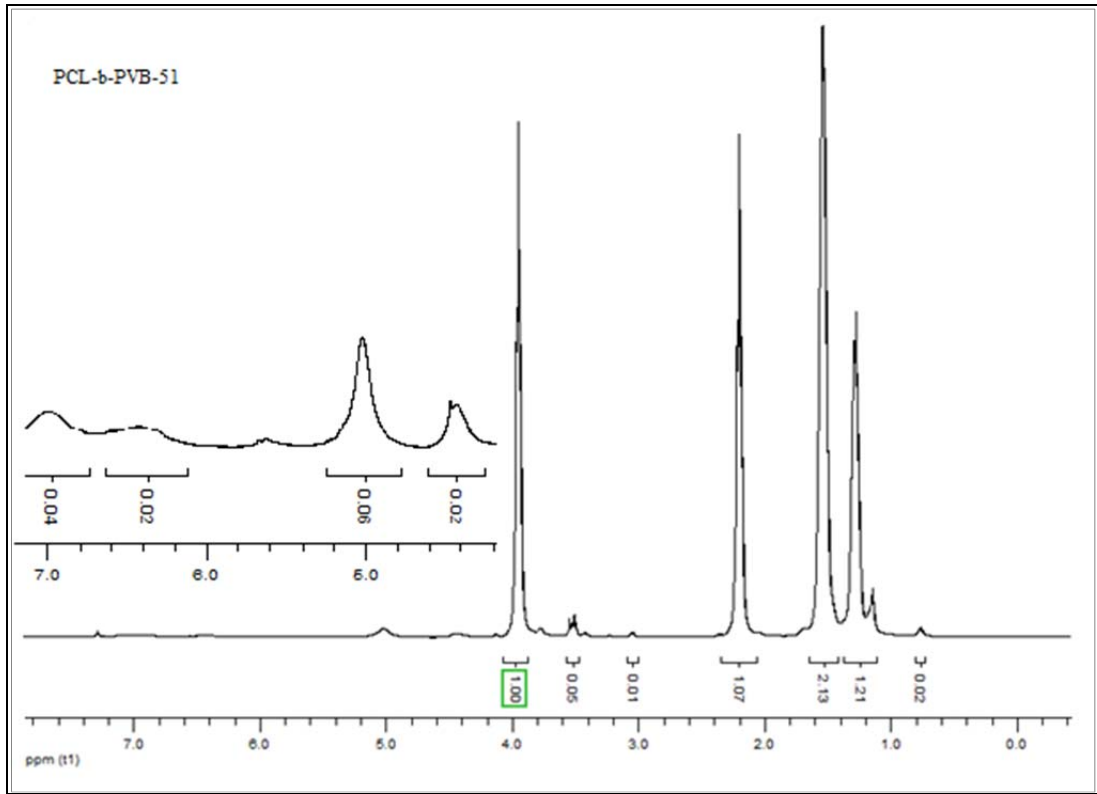


Şekil B.9 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-41).

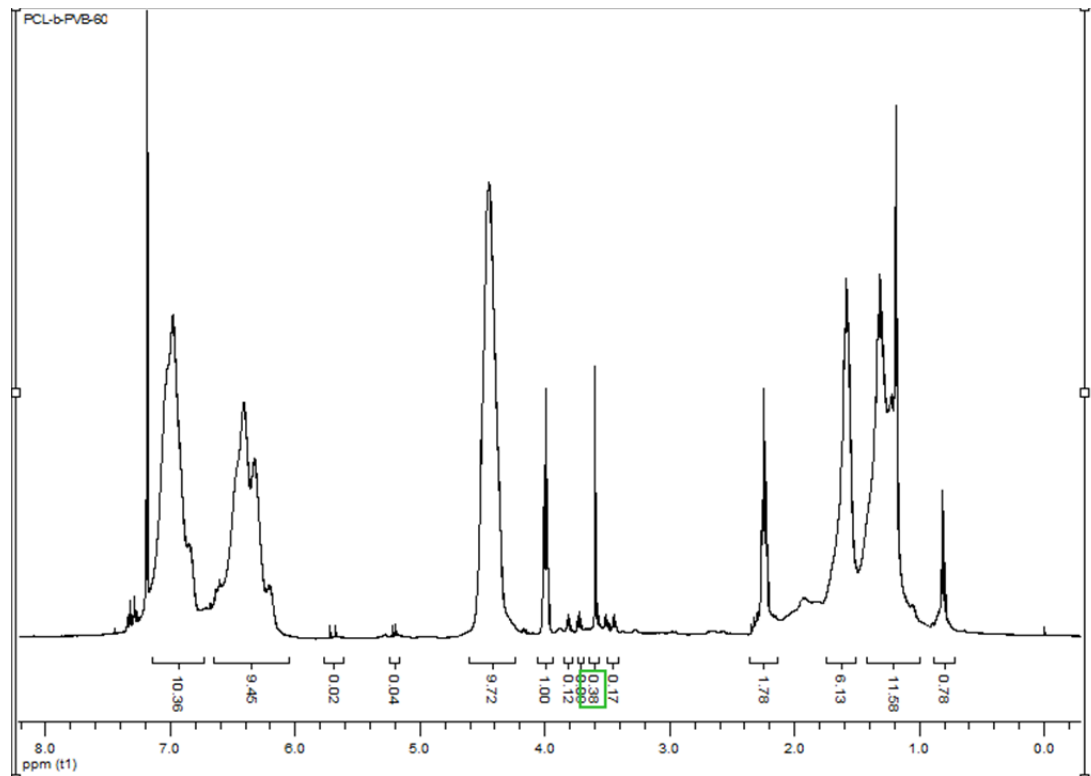


Şekil B.10 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-50).

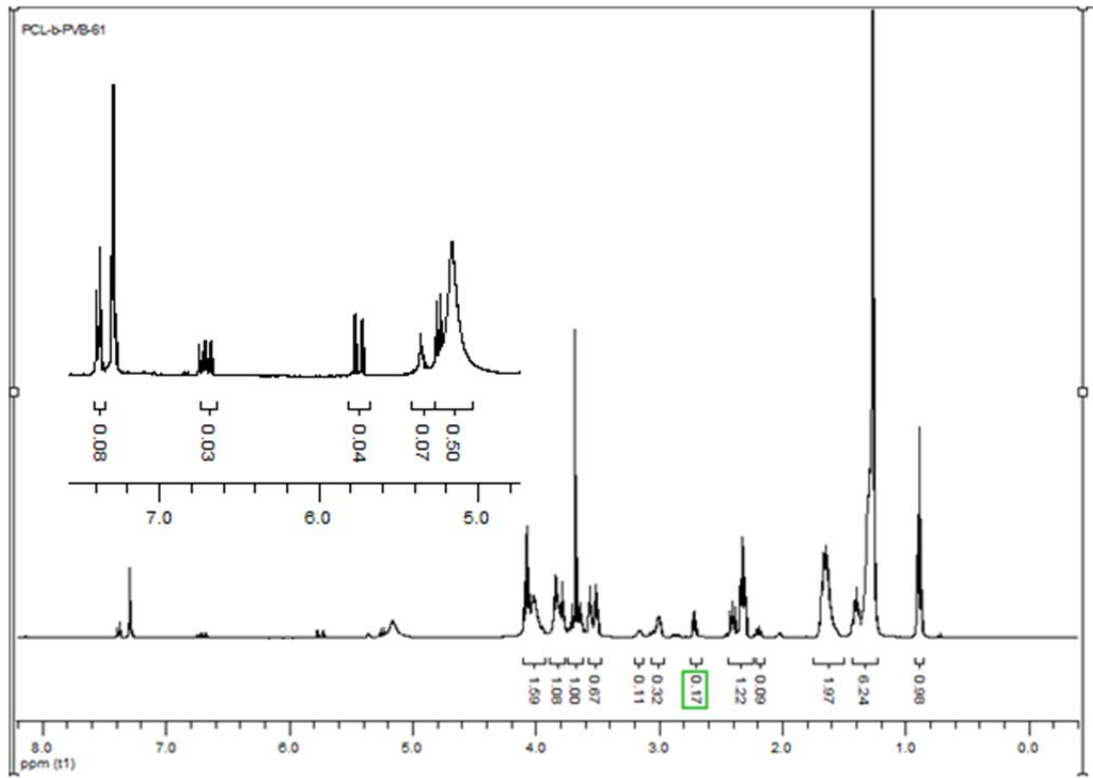




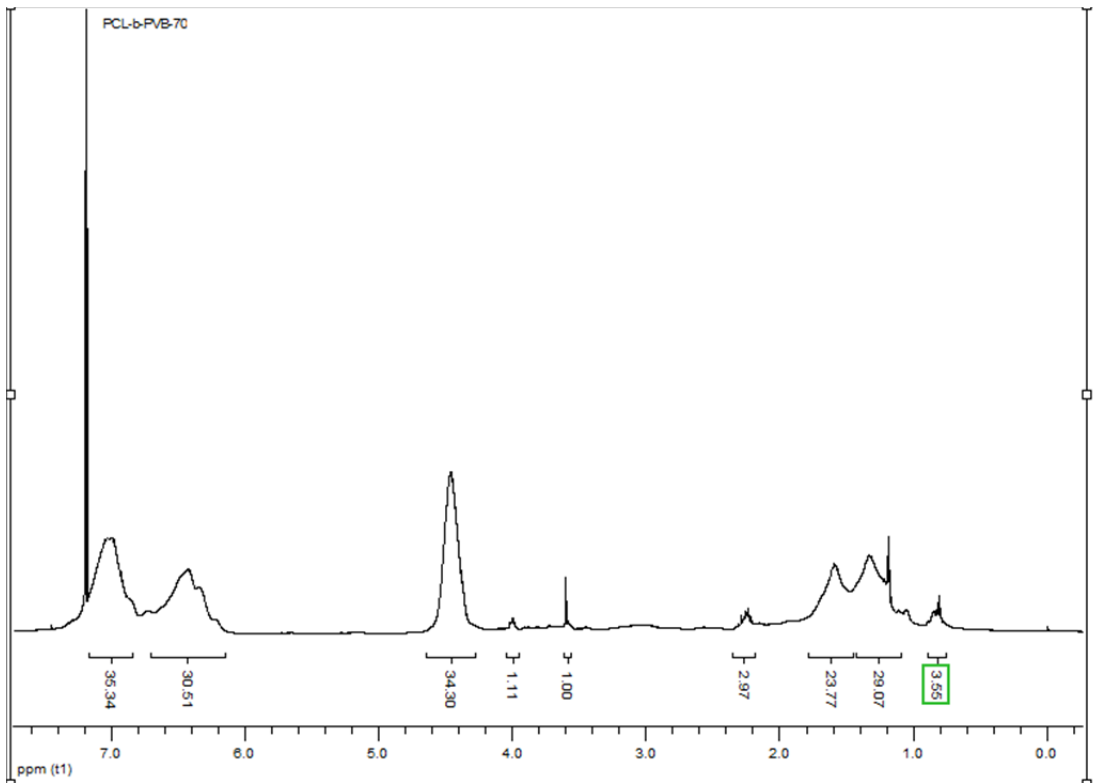
Şekil B.11 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-51).



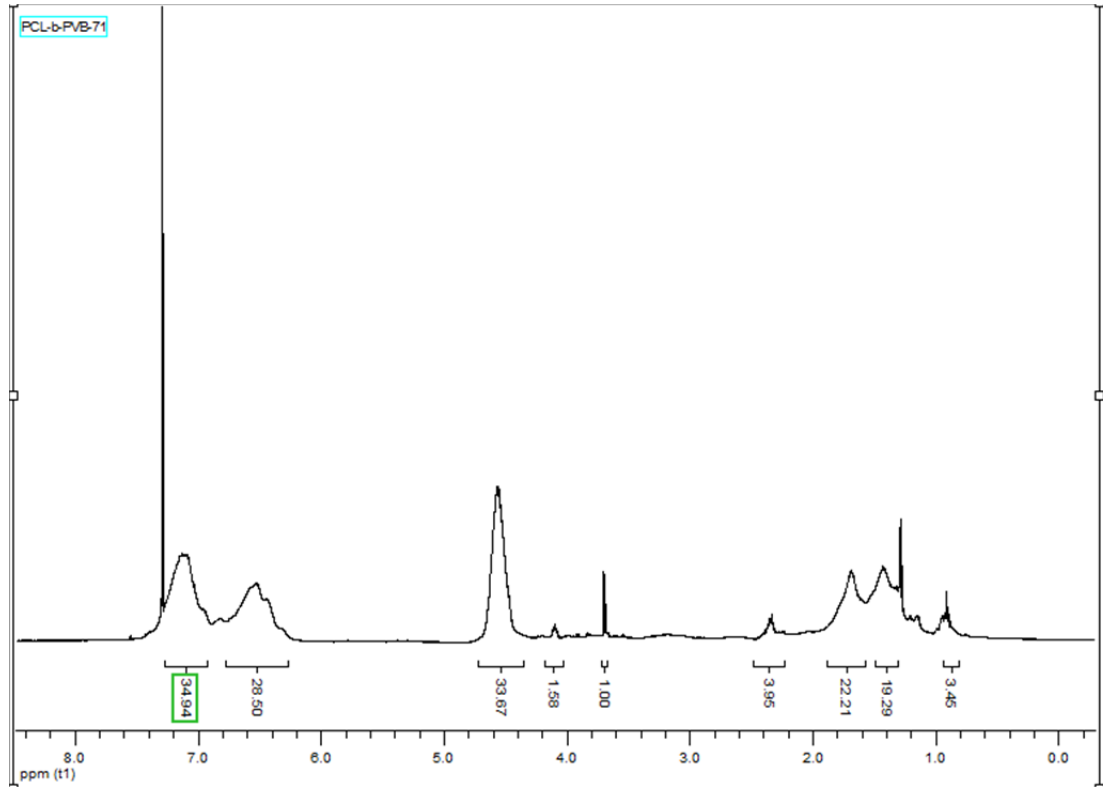
Şekil B.12 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-60).



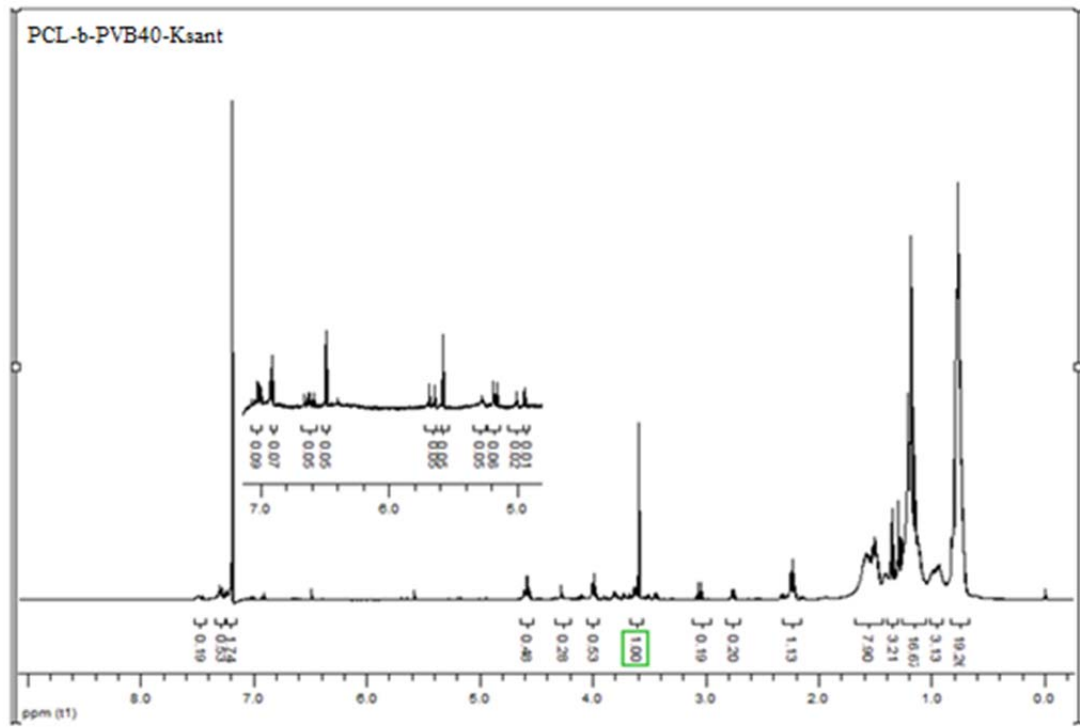
Şekil B.13 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-61).



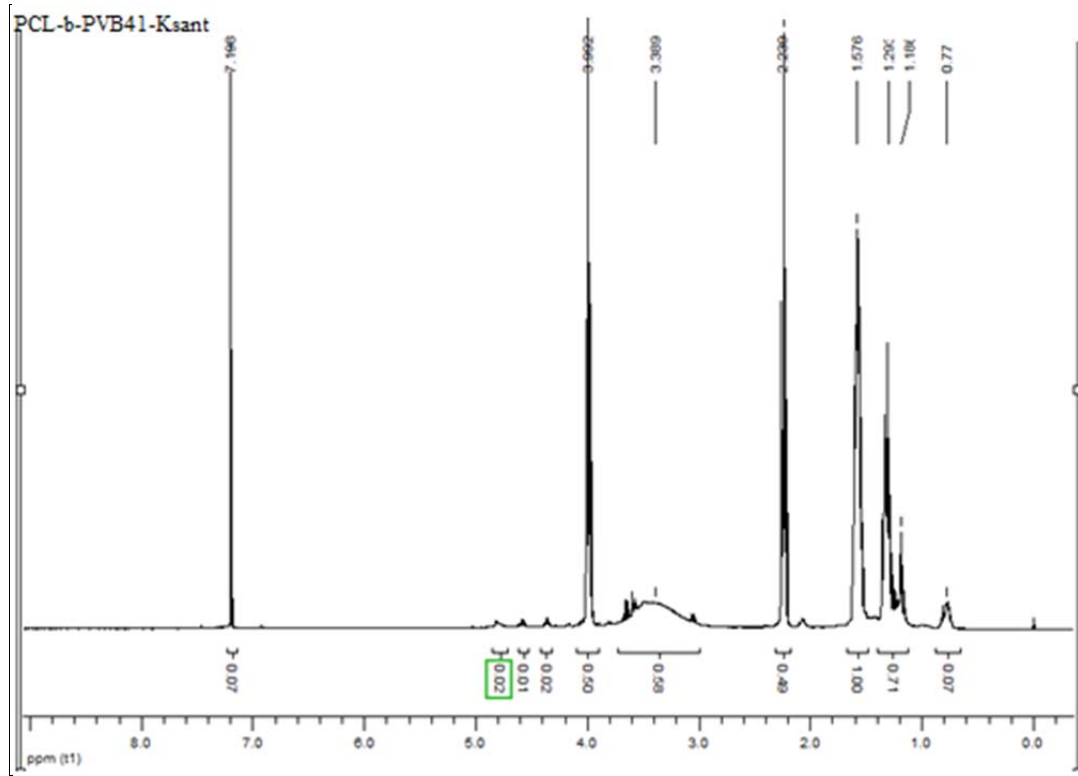
Şekil B.14 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-70).



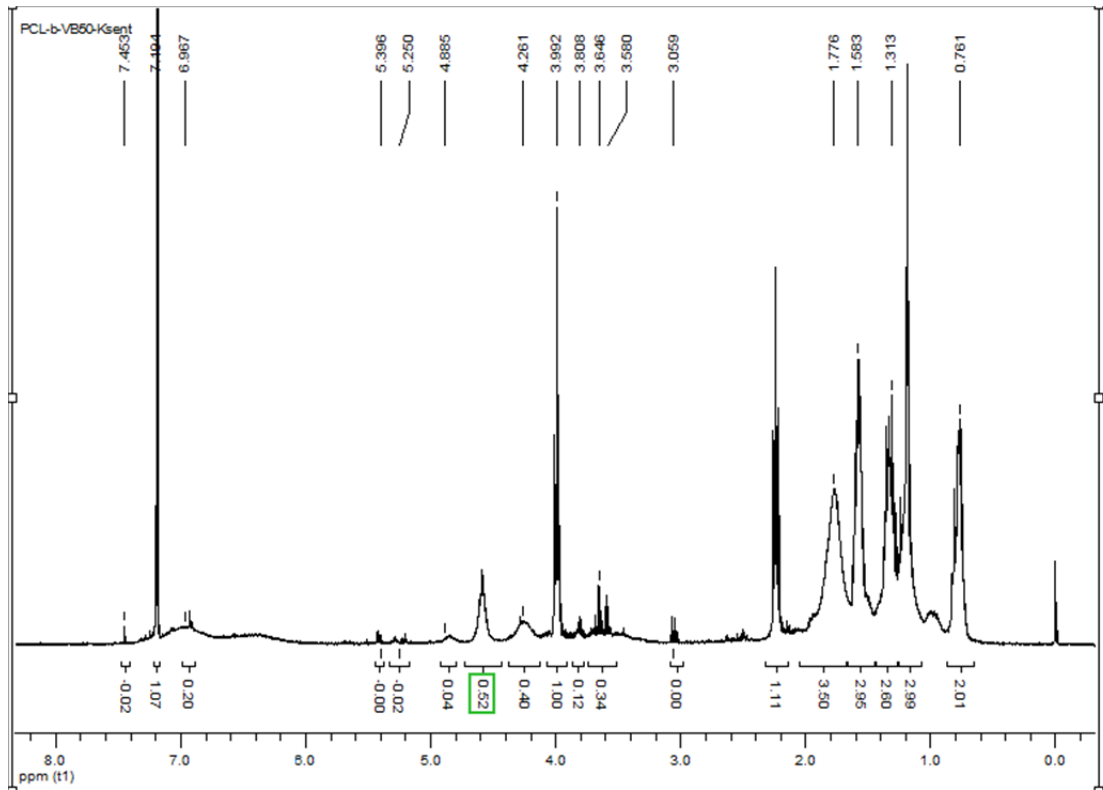
Şekil B.15 PCL-b-PVB blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB-71).



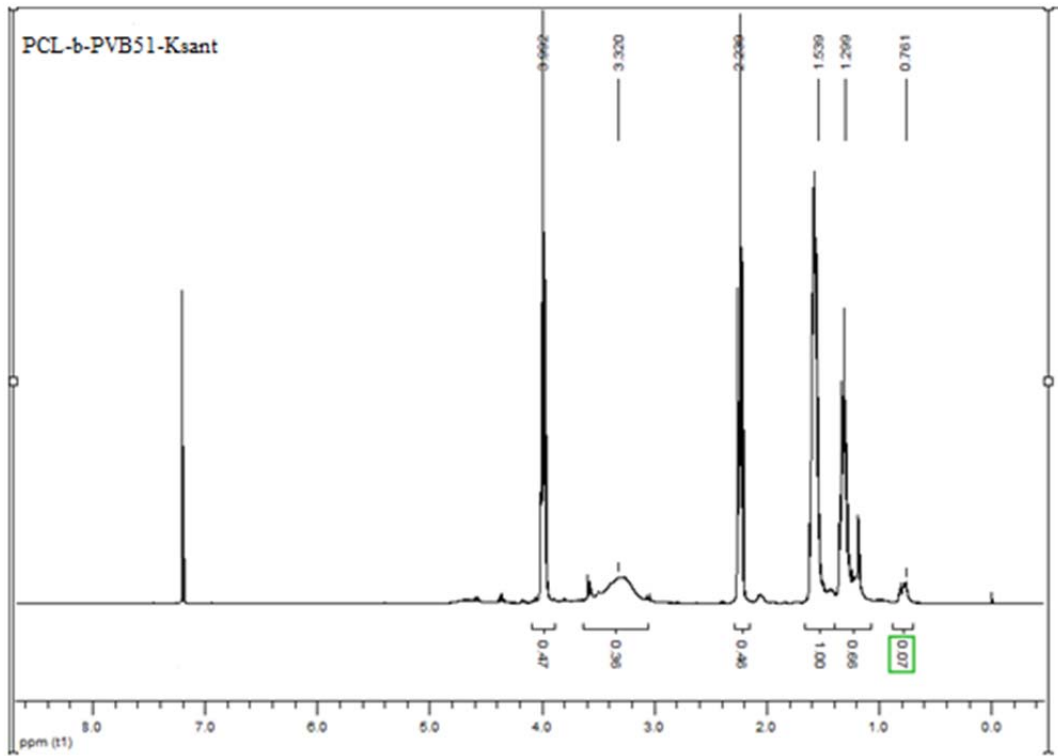
Şekil B.16 Makro RAFT ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB40-Ksant).



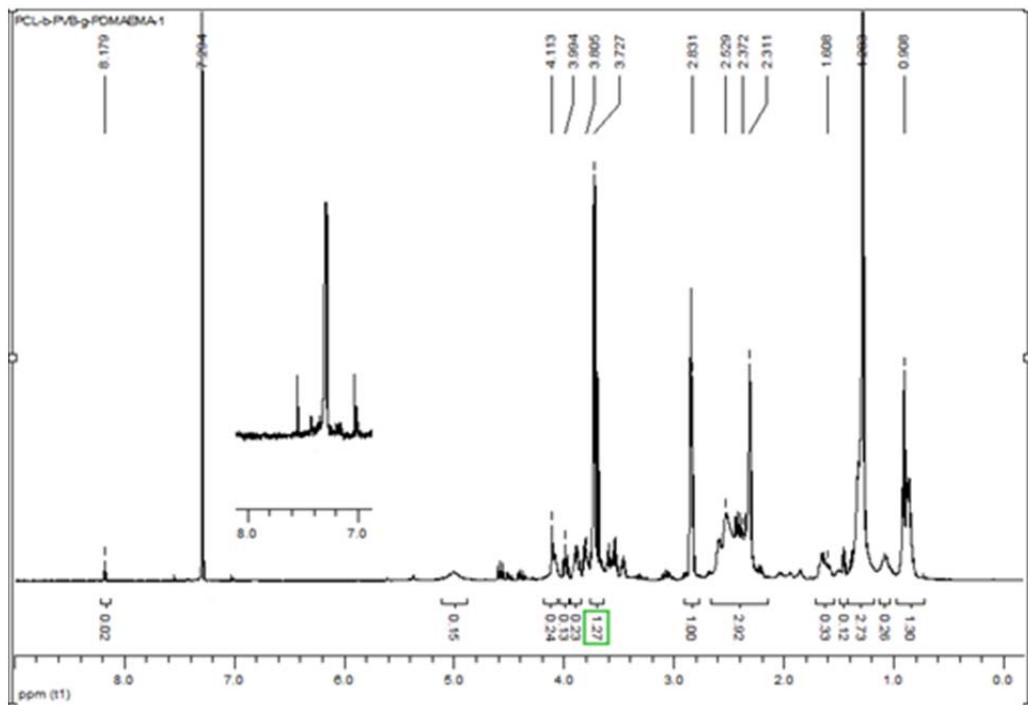
Şekil B.17 Makro RAFT ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB41-Ksant).



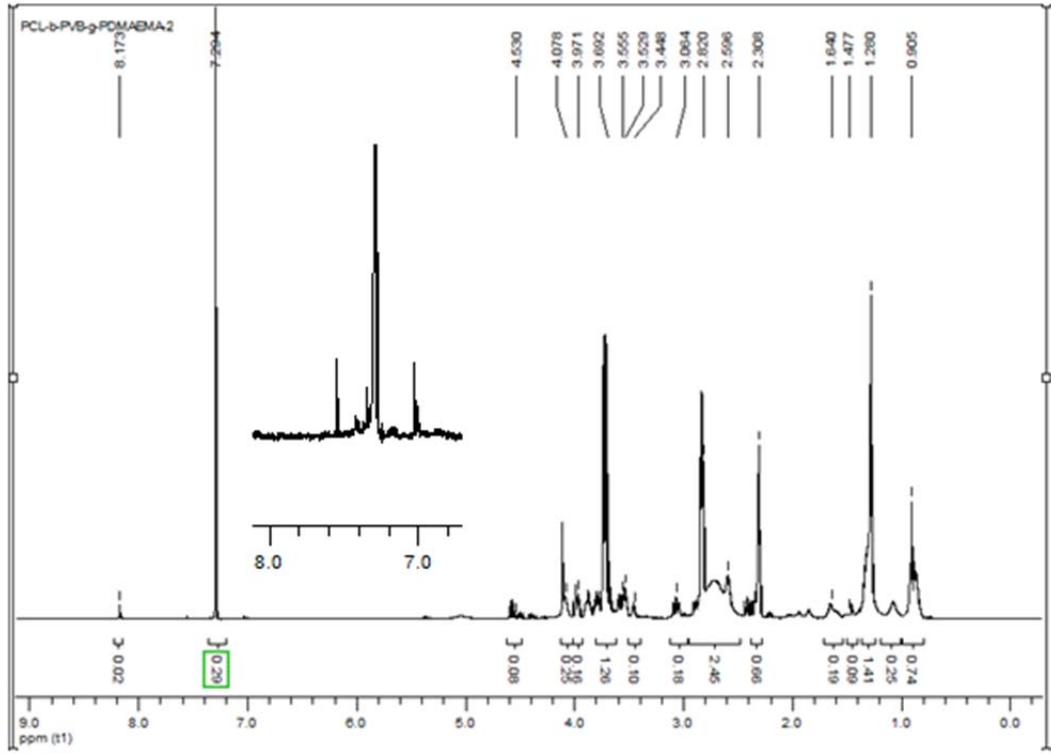
Şekil B.18 Makro RAFT ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB50-Ksant).



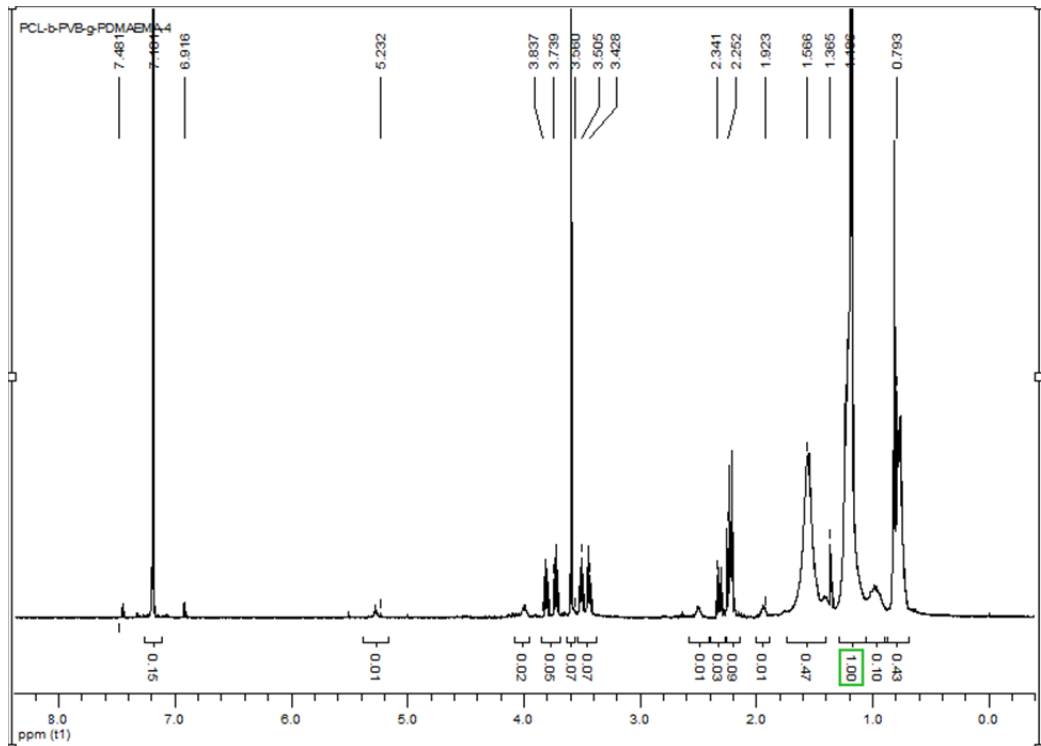
Şekil B.19 Makro RAFT ajanının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (PCL-b-PVB51-Ksant).



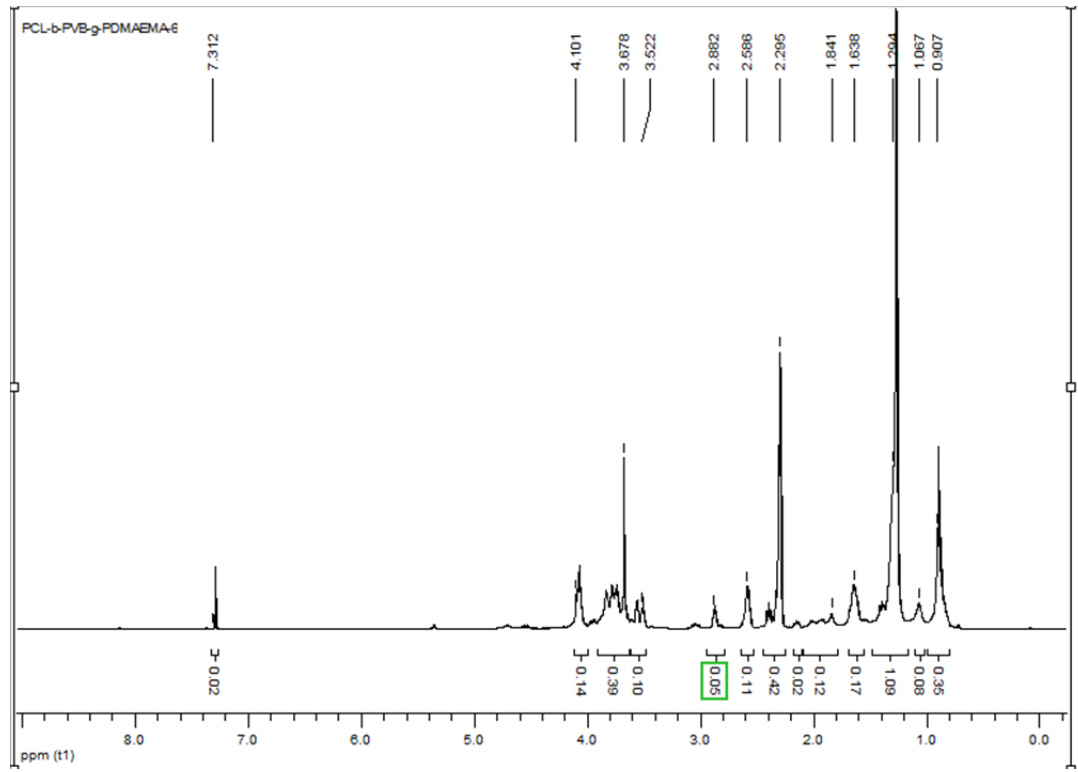
Şekil B.20 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-1 heterografıt kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



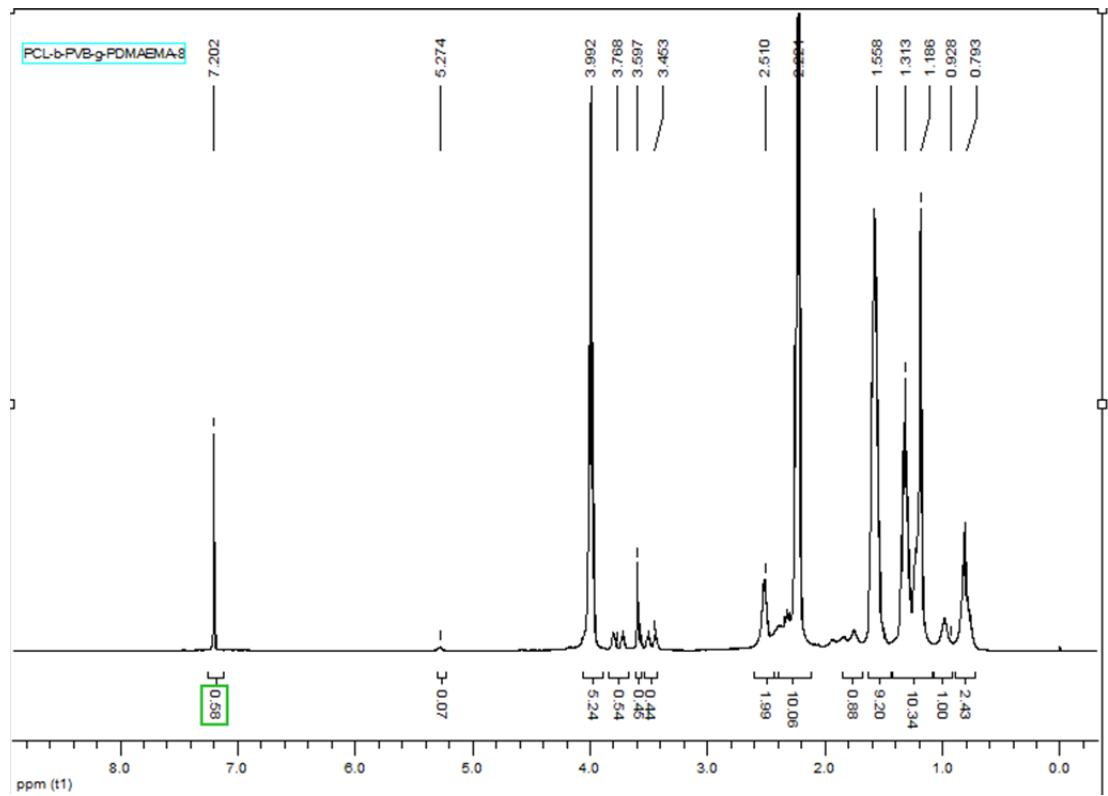
Şekil B.21 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-2 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



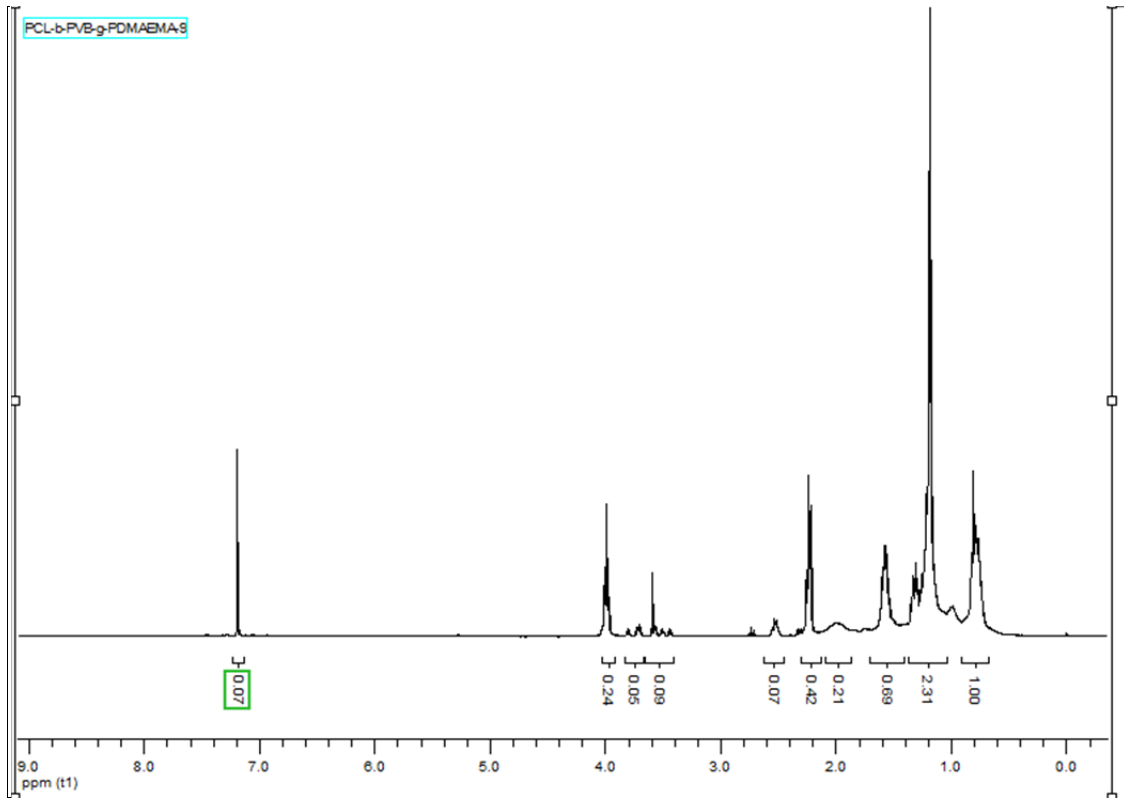
Şekil B.22 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-4 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



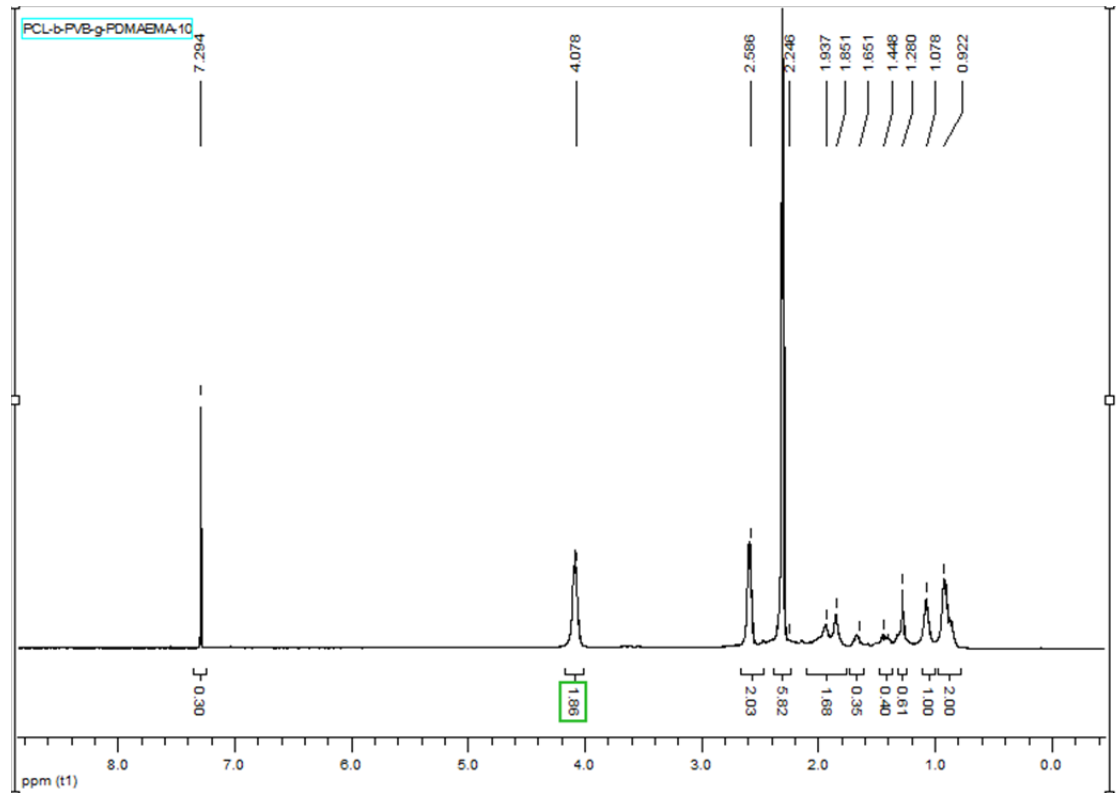
Şekil B.23 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil B.24 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-8 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



Şekil B.25 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-9 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



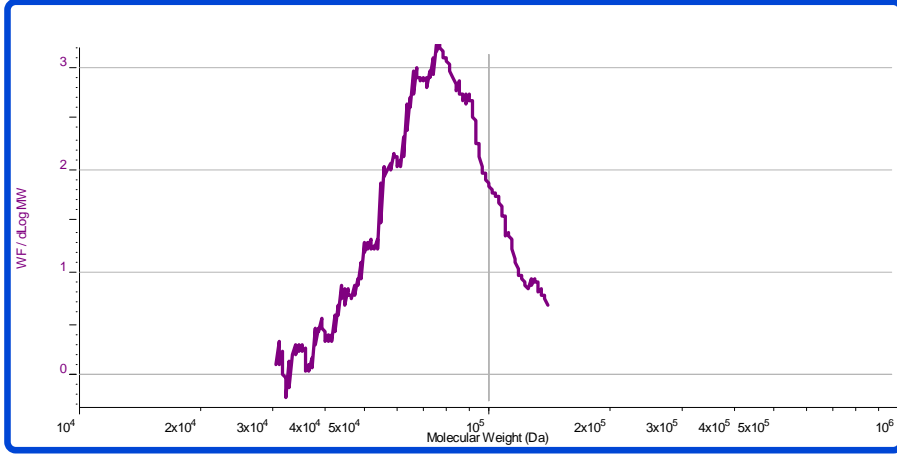
Şekil B.26 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.



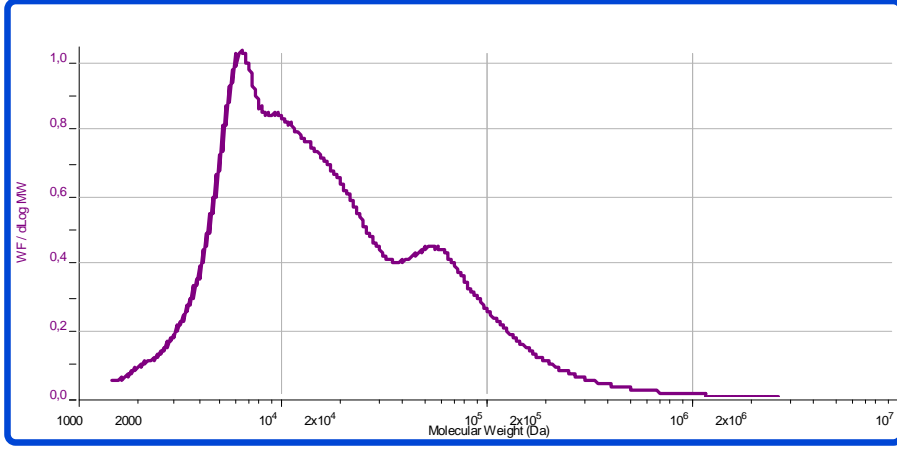


**EK AÇIKLAMALAR C**  
**GPC KROMATOGRAMLARI**

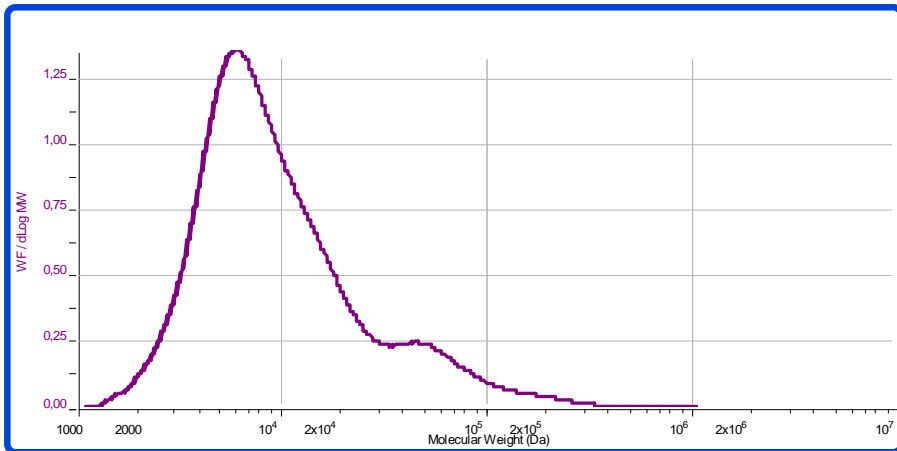




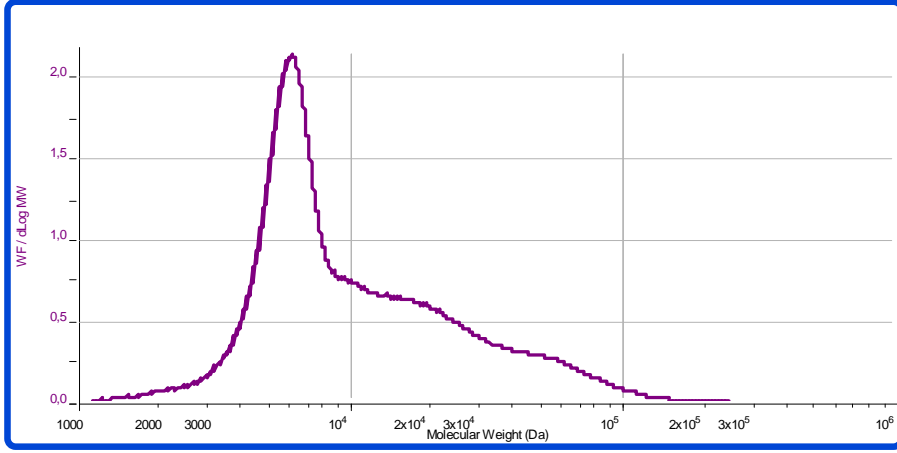
Şekil C.1 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-03).



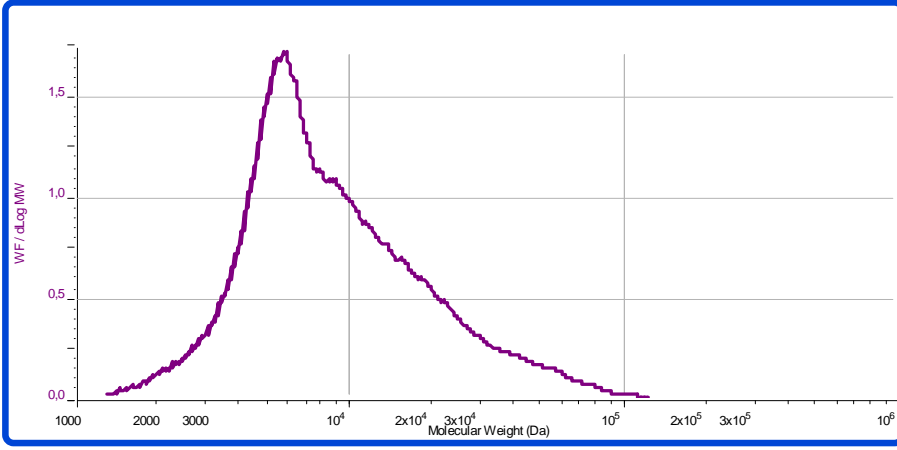
Şekil C.2 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-06).



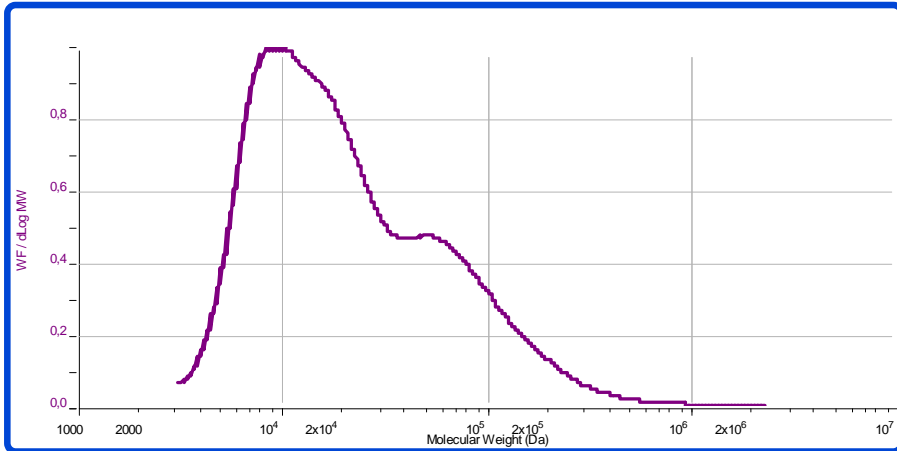
Şekil C.3 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-07).



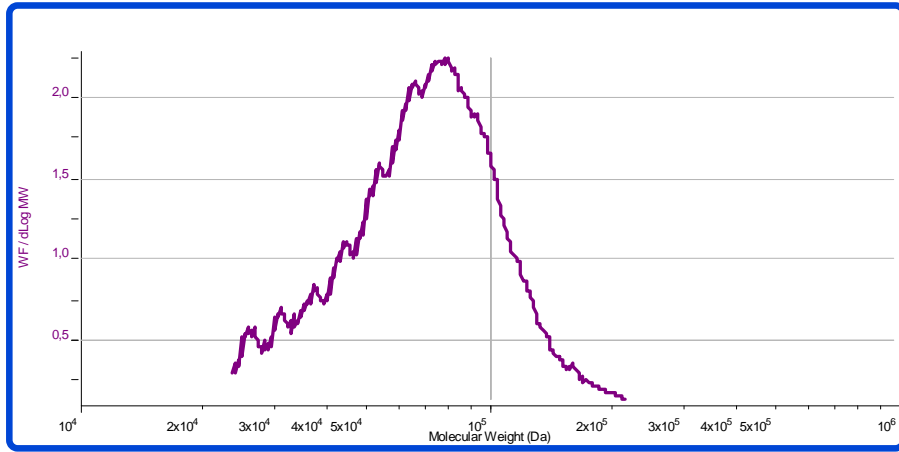
Şekil C.4 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-08).



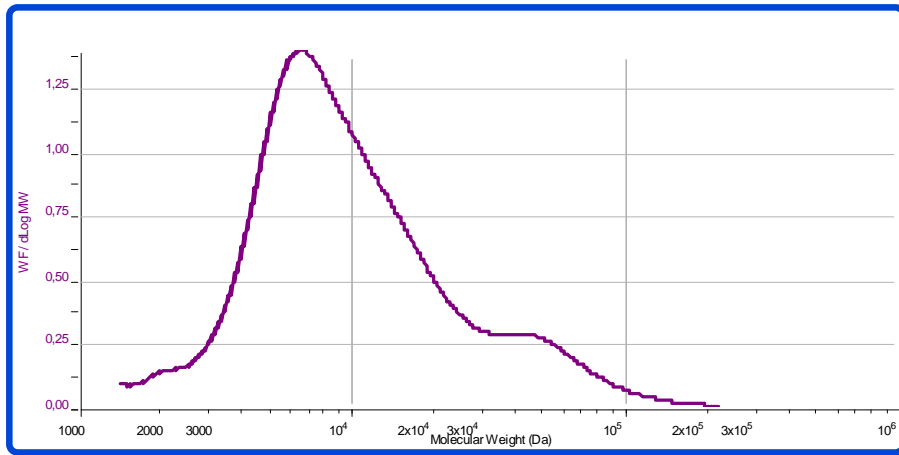
Şekil C.5 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-10).



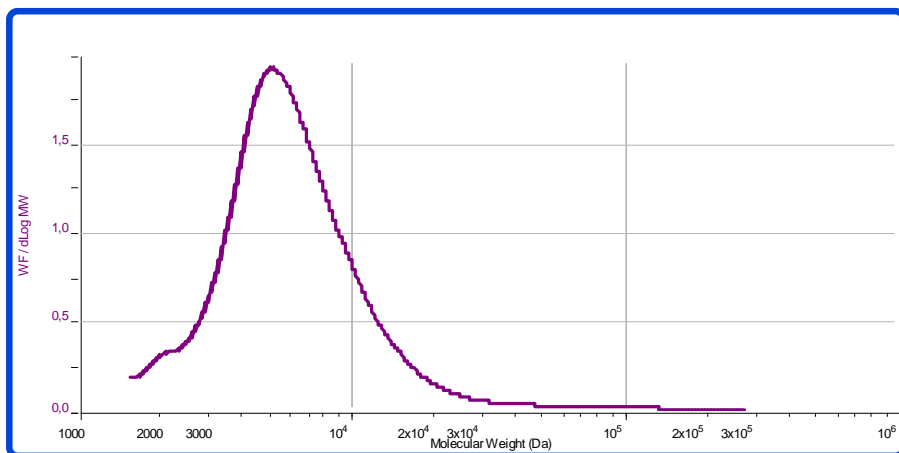
Şekil C.6 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-60).



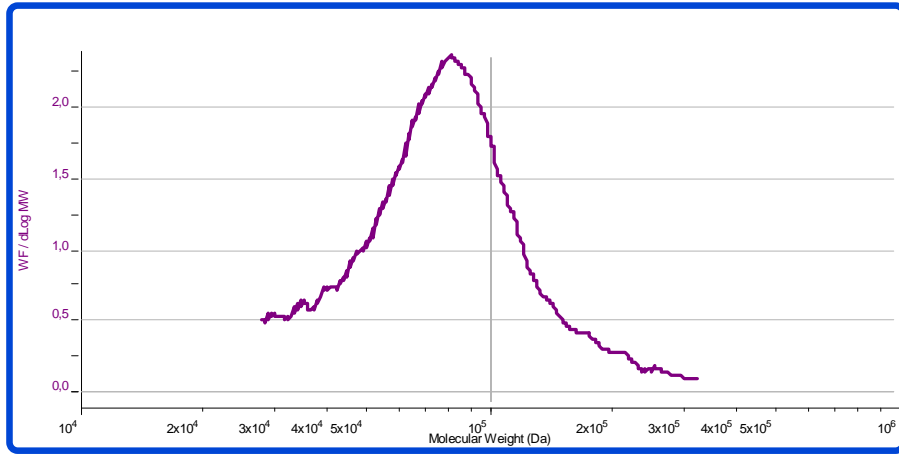
Şekil C.7 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-61).



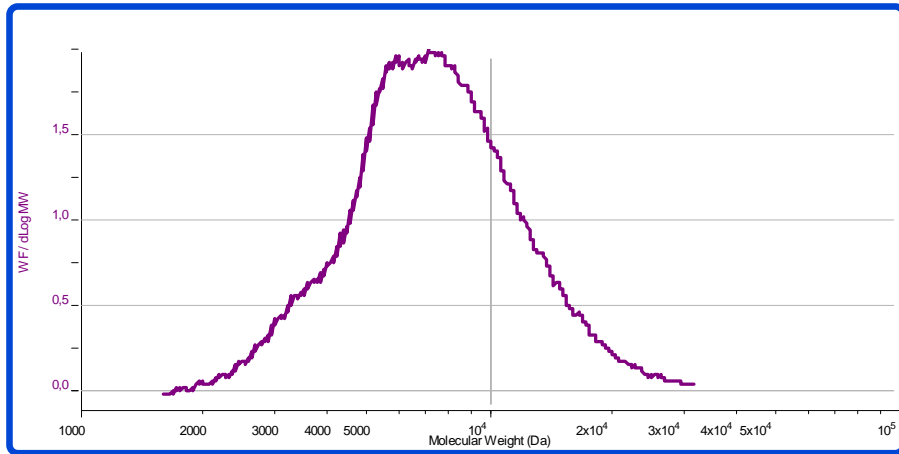
Şekil C.8 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-70).



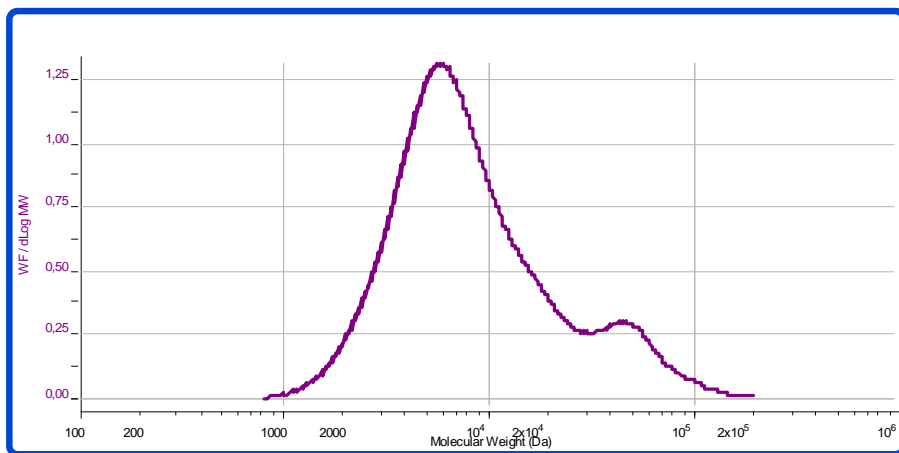
Şekil C.9 PCL-b-PVB blok kopolimerinin GPC kromatogramı (PCL-PVB-71).



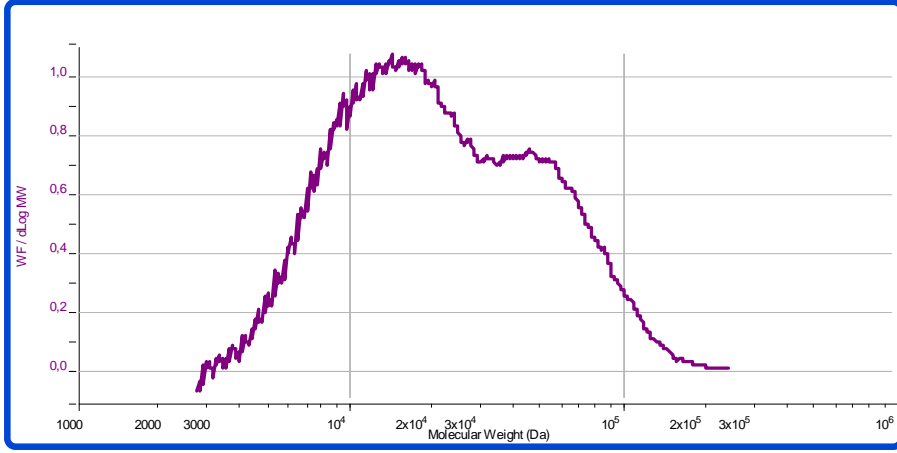
Şekil C.10 PCL-b-PVB40-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı.



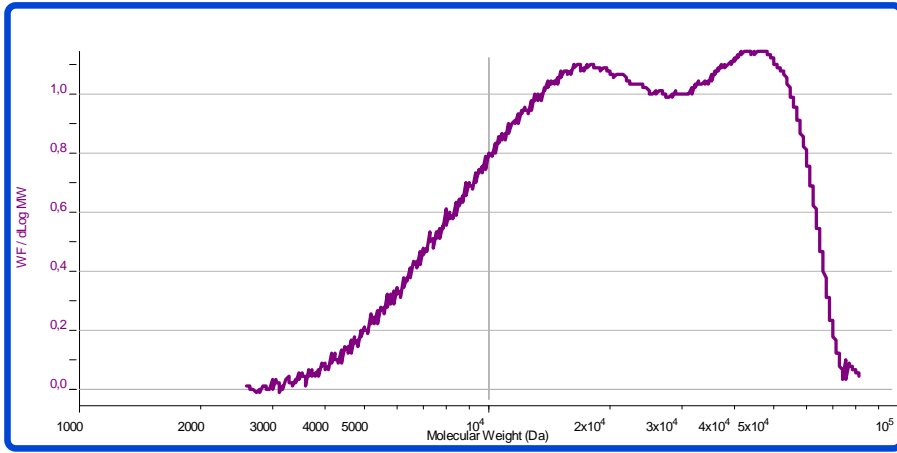
Şekil C.11 PCL-b-PVB41-Ksant makro RAFT ajanının GPC kromatogramı.



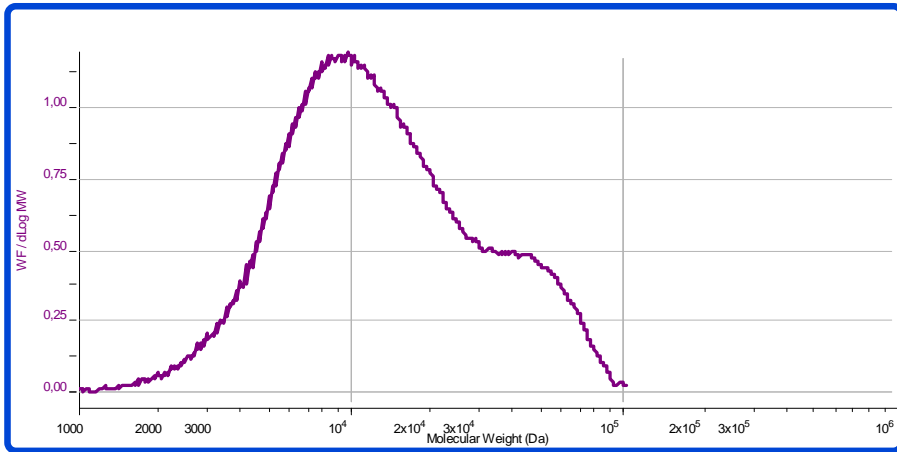
Şekil C.12 PVBz-1 homopolimerinin GPC kromatogramı.



Şekil C.13 PDMAEMA homopolimerinin GPC kromatogramı.

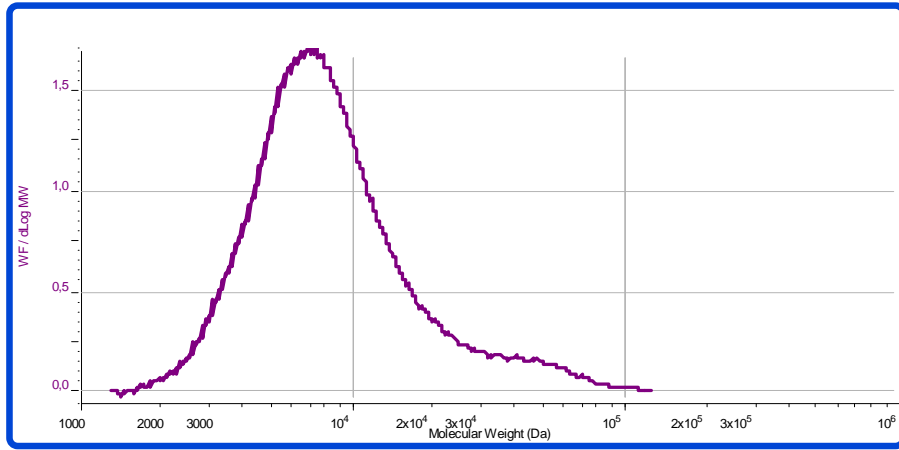


Şekil C.14 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.



Şekil C.15 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.

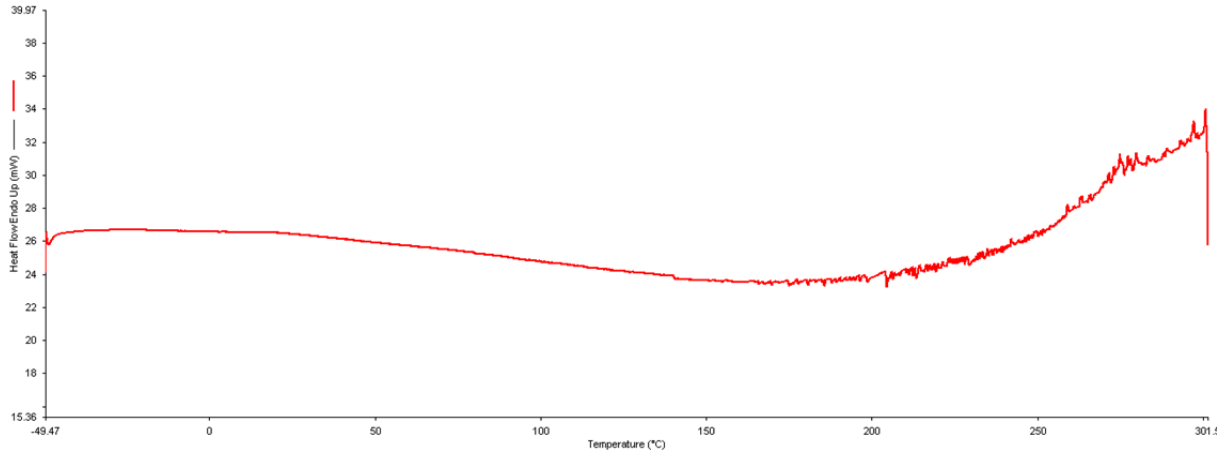




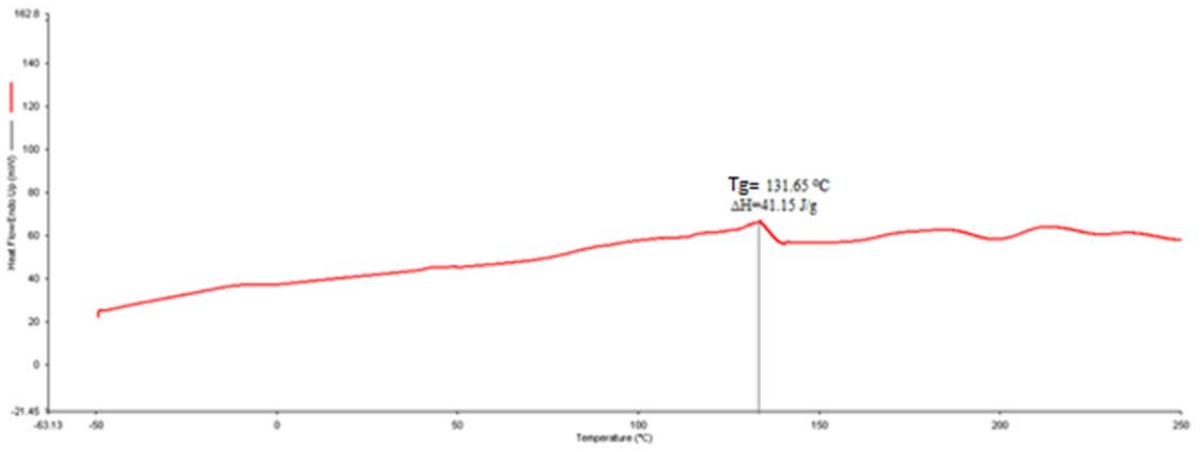
Şekil C.16 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-8 heterograft kopolimerinin GPC kromatogramı.

**EK AÇIKLAMALAR D  
DSC ANALİZLERİ**

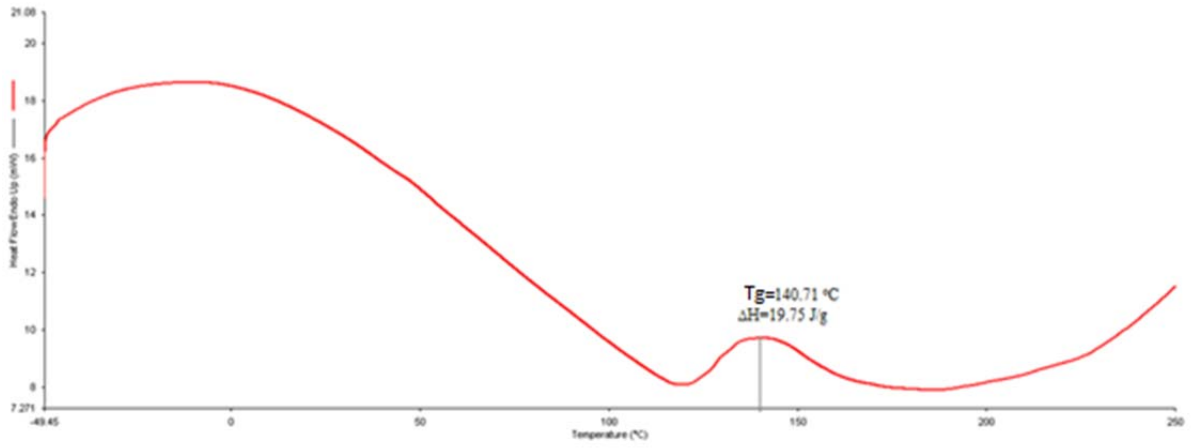




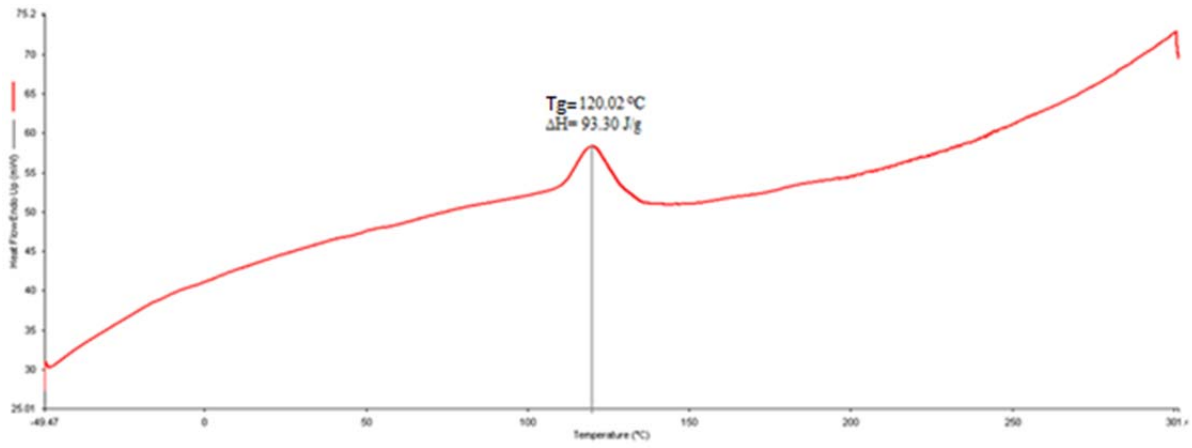
Şekil D.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu.



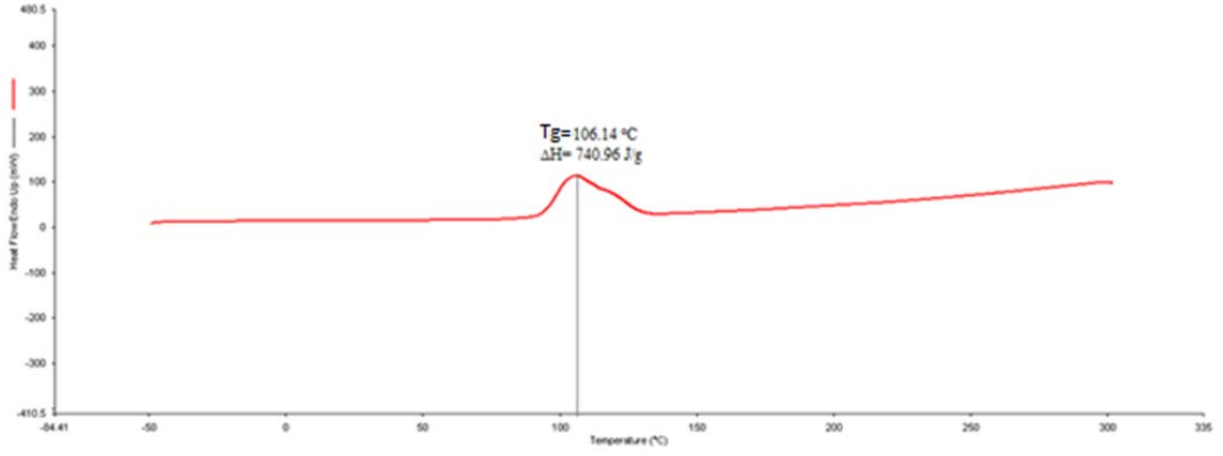
Şekil D.2 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu.



Şekil D.3 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu



Şekil D.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerinin DSC analiz sonucu



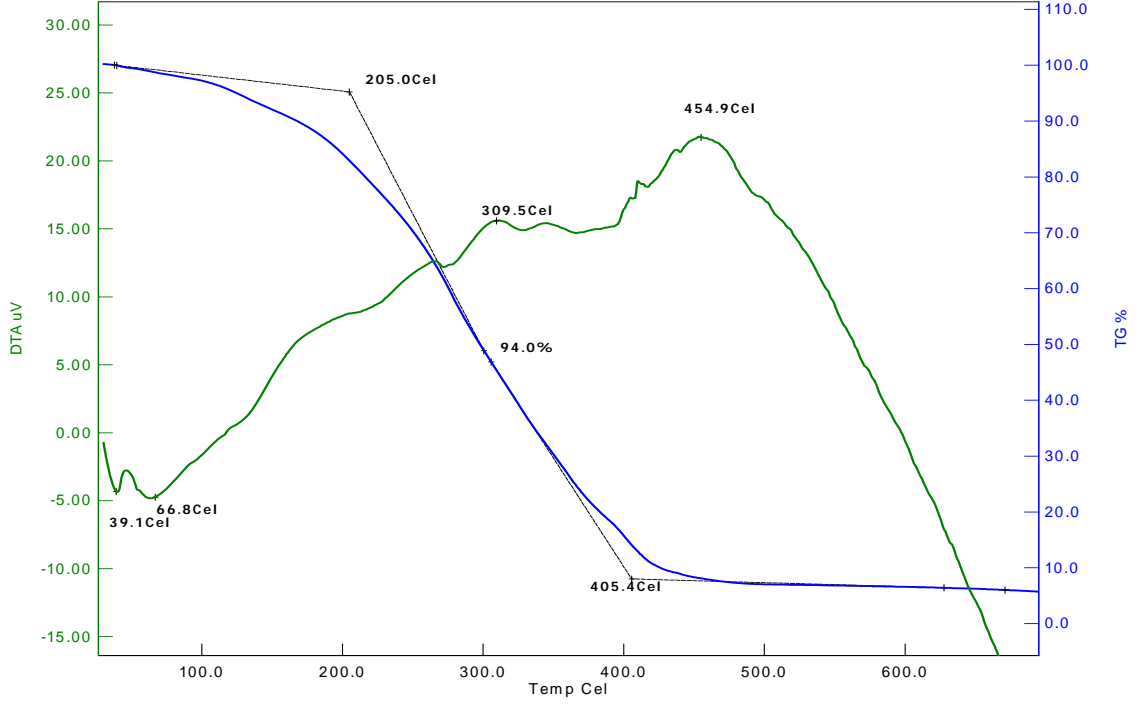
Şekil D.5 PDMAEMA homopolimerinin DSC analiz sonucu



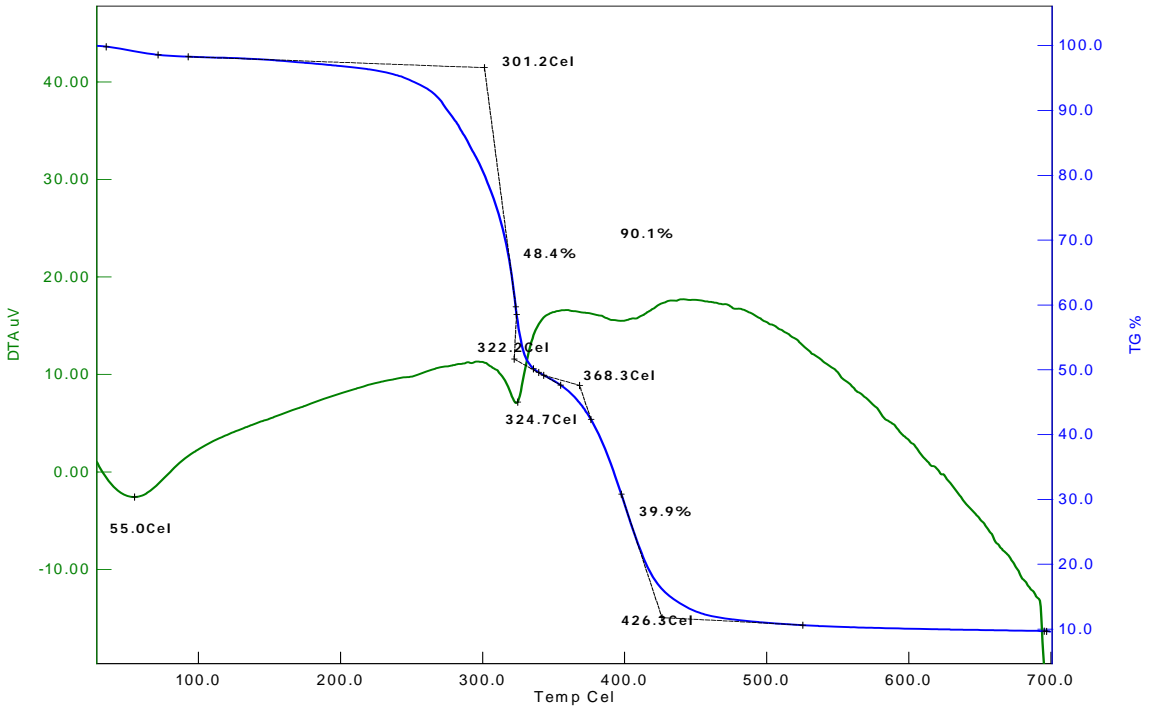
**EK AÇIKLAMALAR E  
TG/DTA ANALİZLERİ**



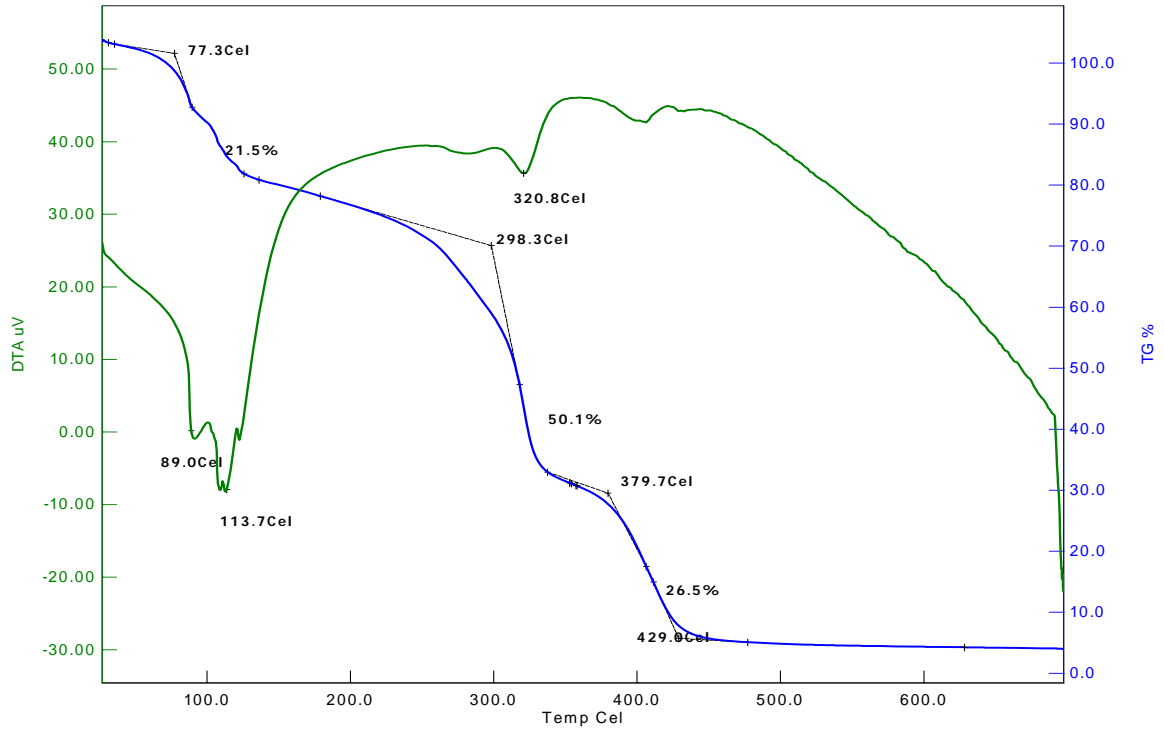




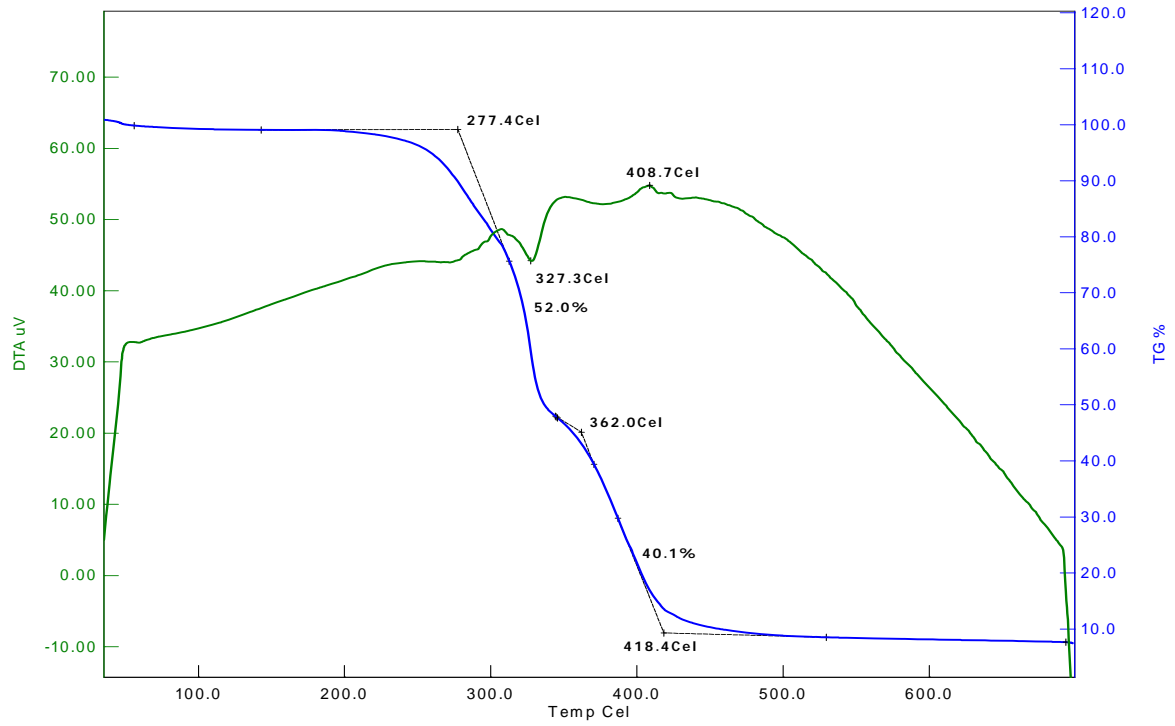
Şekil E.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-6 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu.



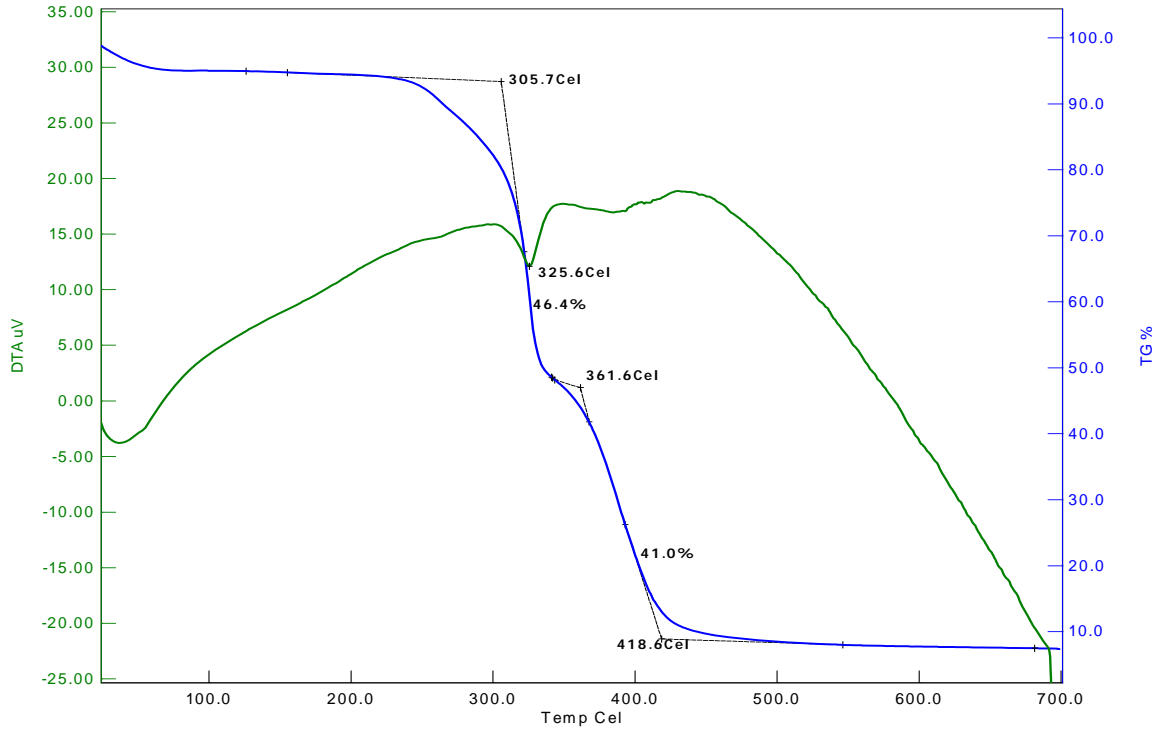
Şekil E.2 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-5 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu.



Şekil E.3 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-7 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu.



Şekil E.4 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 heterograft kopolimerinin TG/DTA sonucu

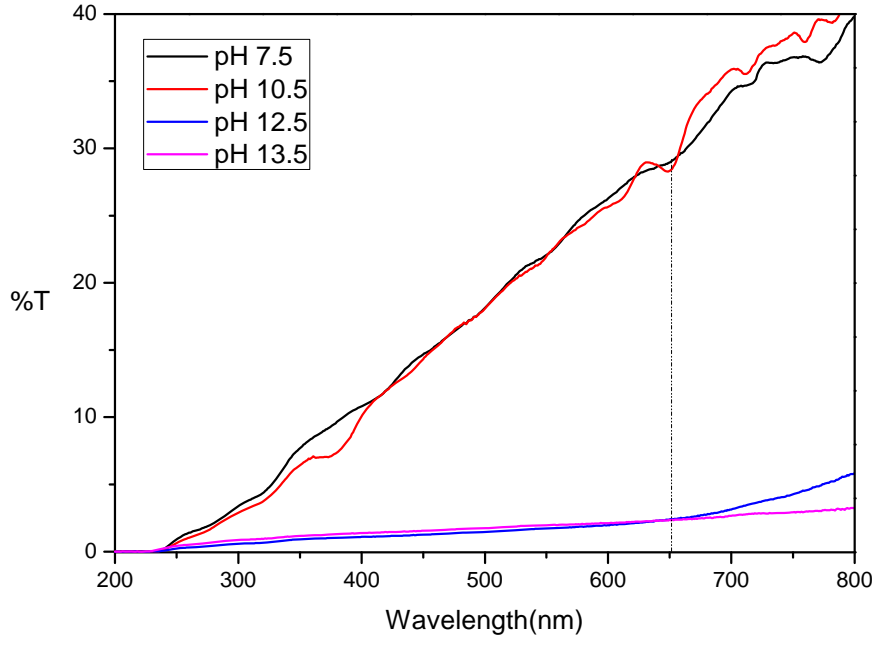


Şekil E.5 PDMAEMA homopolimerinin TG/DTA sonucu.



**EK AÇIKLAMALAR F**  
**UV SPEKTRUMLARI**





Şekil F.1 PCL-b-PVB-g-PDMAEMA-10 serisinin sulu çözeltilerinin farklı pH'larda 650 nm' deki %T değerleri.





## ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Zonguldak'ta doğan Olgu ORUÇ ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2006 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' ne girdi ve 2011 yılı Ocak ayında mezun oldu. 2012 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı. Halen aynı anabilim dalında yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.

### **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Meşrutiyet Mah. Cengiz Topel Cad.  
Mekân Yapı Koop. 63/4  
67030 Merkez/ZONGULDAK

Tel : 0(535) 3528334  
e-posta : olguoruc@gmail.com