

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBAKTERİYEL POLİSÜLFON FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat ORAN

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANTİBAKTERİYEL POLİSÜLFON FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Serhat ORAN
145101015**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı


Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

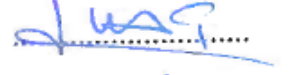
OCAK 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Serhat ORAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ANTİBAKTERİYEL POLİSÜLFON FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

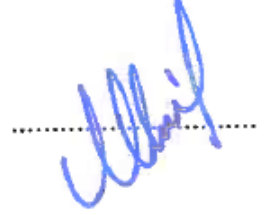
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Yalova Üniversitesi



Prof. Dr. Faruk YILMAZ
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü



Teslim Tarihi : **18 Aralık 2015**
Savunma Tarihi : **18 Ocak 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği geçen danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim sayın Yrd. Doç. Dr. M. Arif KAYA ve Prof. Dr. Faruk YILMAZ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım süresince beraber çalıştığım arkadaşlarım İrem ARSLAN ve Elif ÖZ'e yardımları ve destekleri için teşekkür ederim.

Son olarak yüksek lisans yapabilmemi sağlayan, her konuda bana güvenen ve her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışma 2015/YL/053 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2016

Serhat ORAN
Polimer Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Polisülfonlar	3
2.1.1 Polisülfonlarda yapı-özellik ilişkisi	4
2.1.2 Polisülfonların fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri	6
2.1.3 Polisülfonların mekanik özellikleri	7
2.1.4 Polisülfonların kimyasallara dayanımları	8
2.1.5 Polisülfonların kullanım alanları.....	9
2.1.6 Polisülfonların ticari tipleri	11
2.2 Aşı Kopolimerler.....	12
2.2.1 Aşı Kopolimerlerin sentezi	13
2.2.1.1 Üzerine aşılama (Grafting onto):	13
2.2.1.2 Üzerinden aşılama (Grafting from):.....	13
2.2.1.3 Makromonomer yöntemi (Grafting through):.....	14
2.3 Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleri.....	14
2.3.1 Nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonu (NMRP).....	14
2.3.2 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP).....	15
2.3.3 İni ferter tekniği	15
2.3.3.1 İni ferter bileşikleri.....	17
2.4 Kuarternler Amonyum Tuzları	23
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Cihazlar	25
3.3 Polisülfonların Klorometillenmesi	26
3.4 Klorometillenmiş Polisülfonların Azitlenmesi.....	26
3.5 İni ferter Fonksiyonlu Polisülfonların Sentezi	27
3.6 PSU-aşı-PDMAEMA Sentezi	27
3.7 Kuarternize PSU-aşı-PDMAEMA Sentezi	27
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	43

KISALTMALAR

ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
(CH₃)₃SiCl	: Trimetilsilil klorür
CHPTAC	: 3-Kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür
CH₃I	: Metil iyodür
Cu(I)	: Bakır I
DMSO	: Dimetil sülfoksit
DMAEMA	: 2 dimetilaminoetil metakrilat
DMAc	: N,N dimetilasetamid
DMF	: Dimetil formamit
MMA	: Metil metakrilat
Mpa	: Megapaskal
NaN₃	: Sodyum azit
Ni(0)	: Nikel
NMP	: N-metil-2-pirolidon
NMRP	: Nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonu
¹H NMR	: Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
GPa	: Gigapaskal
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
PMMA	: Polimetil metakrilat
PES	: Polietersülfon
PPSU	: Polifenilsülfon
PSU	: Polisülfon
PSU-CH₂-Cl	: Klorometillenmiş polisülfon
PSU-DDK	: Dietil ditiyokarbamat fonksiyonlu polisülfon
PSt	: Polistiren
SnCl₄	: Kalay(IV) klorür
St	: Stiren
TEMPO	: Nitroksil 2,2,6,6- tetrametilpiperidinoksi
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
UV	: Ultraviyole

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari olarak bulunan polisülfonlar	4
Çizelge 2.2 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin bazı fiziksel ve termal özellikleri...	6
Çizelge 2.3 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri.....	8
Çizelge 2.4 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin kimyasallara dayanım dereceleri. ..	9
Çizelge 2.5 : Bazı polisülfonların kullanım alanları	11
Çizelge 2.6 : Dünyadaki ticari polisülfon tedarikçileri ve ürünleri	12
Çizelge 2.7 : Kontrollü/Yaşayan İniferter Polimerizasyonu.....	17
Çizelge 2.8 : Tipik termal iniferter yapıları ve polimerizasyon koşulları.....	19
Çizelge 2.9 : Tipik fotoiniferter yapıları ve polimerizasyon koşulları.	20
Çizelge 2.10 : Fonksiyonel iniferterler	21
Çizelge 2.11 : İniferter polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen blok ve aşırı kopolimerler	23
Çizelge 4.1 : PSU-DDK ve PSU-aşı-PDMAEMA polimerlerinin deneysel sonuçları quaternary ammonium salts	33

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Difenilensülfon grubu	3
Şekil 2.2 Aşı kopolimerler.....	12
Şekil 2.3 Üzerine aşılama yöntemi.....	13
Şekil 2.4 Üzerinden aşılama yöntemi.....	14
Şekil 2.5 Makromonomer yöntemi.....	14
Şekil 2.6 Nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonun genel mekanizması ...	14
Şekil 2.7 Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması	15
Şekil 2.8 Termal iniferter (1) ve fotoiniferter (2).	16
Şekil 2.9 Farklı model bileşiklerin C-S bağlarının uzunlukları ve bağ enerjileri....	17
Şekil 2.10 Vinil monomerlerin yaşayan kontrollü polimerizasyonunda kullanılan asimetrik A-B ve simetrik B-B tipi iniferterler	18
Şekil 2.11 Metil metakrilatın fenilazotriphenilmetan termal iniferteri ile yapılan kontrollü radikal polimerizasyonu.....	18
Şekil 2.12 Redoks iniferter ile yapılan kontrollü radikal polimerizasyonu.	20
Şekil 2.13 İniferter metoduyla telekelik polimerlerin eldesi.	21
Şekil 2.14 İniferter tekniği kullanılarak elde edilen ABA tipi blok kopolimer.....	22
Şekil 2.15 Kuarterner Amonyum Bileşiği (CHPTAC: 3-kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür)	23
Şekil 4.1 : PSU-CH ₂ -Cl sentezi yapısal gösterimi	29
Şekil 4.2 : Saf, klorometillenmiş ve azidlenmiş PSU'nun FT-IR spektrumları.....	30
Şekil 4.3 : Klorometillenmiş PSU'nun ¹ H-NMR spektrumu	31
Şekil 4.4 : İniferter fonksiyonlu polisülfonların eldesinin yapısal görüntüsü	31
Şekil 4.5 : PSU-DDK ve PSU-aşı-P DMAEMA-2 polimerlerinin ¹ H-NMR spektrumları.....	32
Şekil 4.6 : PSU-DDK ve PSU-aşı-PDMAEMA polimerlerinin GPC kromatogramları	34
Şekil 4.7 : PSU-aşı-PDMAEMA ve kuarternize PSU-aşı-PDMAEMA kopolimerlerin sentez şeması	35
Şekil 4.8 : PSU-DDK, PSU-aşı-PDMAEMA ve kuarternize PSU-aşı-PDMAEMA polimerlerinin FT-IR spektrumları	36

ANTİBAKTERİYEL POLİSÜLFON FİLMLEİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI

ÖZET

Bakteriler insan sağlığını etkileyen ciddi mikrobiyal enfeksiyonlara neden olmaktadır. Son yıllarda antibakteriyel özelliğe sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi üzerine birçok araştırma yapılmaktadır. Antibakteriyel özellik, bakterinin malzeme yüzeyinde büyümesini engelleyen ya da bakterinin ölümüne yol açan etkidir. Gümüş metali, kuartenize amonyum tuzları ve antibiyotikler antibakteriyel etkiye sahip maddelerdir.

Polisülfonlar, mükemmel ısı ve kimyasal dayanıklılık, radyasyona bağlı bozunmaya yüksek direnç, şeffaflık, yüksek sertlik, mekanik dayanım ve iyi elektriksel karakteristikler gibi yüksek performans özelliklerine sahip bir termoplastik polimerler ailesi olarak tanımlanmaktadır. Polisülfon malzemeler mükemmel film özelliklerinden dolayı medikal cihazlar (hemodiyaliz), gıda işleme, besleme sistemleri, otomotiv, elektronik, su arıtma, gaz ayırma ve yakıt pilleri gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır.

Polisülfonların kimyasal modifikasyonunda kullanılan klorometilleme ve kuarternizasyon reaksiyonları, son dönemlerdeki araştırmalara konu olmaktadır. Klorometilleme yöntemi polisülfonlara fonksiyonlile kazandırırken, kuarternizasyon işlemi ise polisülfonların hidrofiliğini artırarak biyomalzeme olarak kullanılabilmelerini sağlamaktadır.

Bu çalışmada öncelikle ticari polisülfon polimerini klorometilleme yöntemiyle işlevsel hale getirilmiştir. Daha sonra sodyum ditiyokarbamat ile tepkimeye sokularak iniferter yan grupları içeren polimer sentezlenmiştir. Daha sonra bu polimerdeki iniferter grupları UV ışığıyla aktiflenerek 2-(dimetilamino)etil metakrilat (DMAEMA) monomerinin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aş kopolimeri (PSU-aşı-PDMAEMA), metil iyodür ile kuarternize edilmiştir. Son olarak bu polimerin uygun çözeltisi hazırlanarak çözücünün uzaklaştırılması sonucu PSU-aşı-PDMAEMA filmler elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin özellikleri spektroskopik (FT-IR ve ¹H-NMR), kromatografik (GPC), termal (DSC) ve antibakteriyel özellikleri değişik analiz yöntemleriyle incelenmiştir.

PREPARATION OF ANTIBACTERIAL POLYSULFONE FILMS AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATION

SUMMARY

Microbial infection caused by bacteria is a serious health problem to the human population. In recent years, considerable attentions have been devoted to investigations of novel antibacterial materials that have been used for their ability to kill many microorganisms. The antibacterial materials not only comprise metal ions such as silver ions, but also have quaternary ammonium salts to enhance the antibacterial effects. Polysulfones (PSU) are the family of thermoplastics that have excellent thermal and chemical stability, high radiational degradation resistance, transparency, high rigidity, mechanical strength and good electrical properties. Also, polysulfones have good film properties therefore these polymers have been used for many applications that medical devices (haemodialysis), food processing, feeding systems, automotive, electronics, water distillation, gas separation and fuel cells. The chemical modification of polysulfones, especially chloromethylation and quaternization, is a subject of considerable interest from recent investigations. Functional polysulfones obtained by chloromethylation reaction and quaternization with ammonium groups will be display antibacterial properties that can be used for several applications, e.g. biomaterials, medical devices and membranes.

In this thesis, firstly, commercially polysulfones is functionalized by chloromethylation route. Then, these polysulfones react with sodium diethyl dithiocarbamate to obtain functional polysulfones bearing iniferter groups at side chain. After that, these iniferter groups can be activated with UV light to graft 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto the polysulfone backbone. Finally, quaternization experiment proceed with methyl iodide to synthesize corresponding graft copolymer containing quaternary ammonium salts. The thin films of this polymers were prepared by a dry-cast process using dimethyl sulfoxide as solvent. The structure and properties of obtained materials were characterized by spectroscopic (FT-IR and ¹H-NMR), chromatographic (GPC), thermal (DSC) and antibacterial analyses. Compared to neat graft copolymers, the quaternized graft copolymers display a slight antibacterial effect.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, yeni polisülfon uygulamaları geliştirme üzerine oldukça fazla araştırma yapılmaktadır. Literatür araştırmalarına göre polisülfon ve türevleri yeni fonksiyonel malzeme yapımında geniş ölçüde kullanılmaktadırlar. Genellikle polisülfonlar iyi optik özellikleri, yüksek termal ve kimyasal stabiliteyi, iyi mekanik dayanımları, oldukça yüksek pH değerlerine olan direçleri ve düşük sünme gibi fiziksel özelliklere sahip olması ve kimyasal yapılarından ötürü biyokimyasal, endüstriyel ve medikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Zincir sağlamlığını bükülmez ve hareketsiz fenil ve sülfon grupları sağlarken, tokluğu eter grubu sağlamaktadır. Fakat polisülfonların hidrofobik yapıda olmalarından ötürü hidrofilik karakter gerektiren membran uygulamalarında kullanılamamaktadırlar. Bu yüzden bu polimerlerin bazı spesifik uygulamalarda kullanılmak üzere modifiye edilerek performansları artırılmalıdır. Polisülfonların kimyasal modifikasyonu, özellikle klorometilleme reaksiyonu son dönemlerde teorik ve pratik olarak önemli ölçüde ilgi görmektedir. Klorometilleme reaksiyonu fonksiyonel membranların, kaplamaların, iyon değişimli reçilenelerin, iyon değişimli elyafların ve seçimli geçirgen membranların oluşumuna öncülük etmektedir. Fonksiyonel polimerlerin, klorometillenmiş ve kuarternize edilmiş polisülfonların kanıtlanmış bir çok ilgi çekici özelliği bulunmaktadır. Çevresel ve endüstriyel uygulamalarda geniş ölçüde kullanıldıkları bilinmektedir. Amonyum grupları ile yapılan kuarternizasyon, polisülfonların hidrofiliğini artırma açısından etkili bir methodur. Dolayısıyla, bu polimerler çoklu uygulamalarda (hem biyomalzeme, hem de yarı geçirgenli membran olarak) kullanılabilirler. Son yıllarda, polisülfon ya da modifiye polisülfonlar ile diğer sentetik polimerlerin karışımları üzerine araştırmalar akademik ve endüstriyel olarak devam etmektedir. Basit ve efektif olan iki polimer karıştırılarak yeni özellikte farklı bir polimer elde edilebilmektedir.[1]

Bazı uygulamalarda, fonksiyonel grupların eklenmesi polisülfonun özelliklerinin gelişmesini sağlamaktadır. Hidrofiliklik (biyomedikal uygulamalar için), antibakteriyel özellik ve çözünebilirlik karakteristiği, daha iyi su geçirgenliği ve daha iyi ayırma gibi bir çok özellik fonksiyonel grupların eklenmesiyle elde edilebilmektedir. Ek olarak afinite, iyon değişimli ve diğer spesifik membranlar da fonksiyonel gruplara ihtiyaç duymaktadır.[2]

Bu tez çalışmasında polisülfonlar öncelikle klorometilleme işlemi ile fonksiyonlandırılmıştır. Daha sonra 2-dimetilaminoetil metakrilat monomeri aşılansarak polisülfonlara bağlanmış ve metil iyodür yardımıyla kuarternize edilmiştir. Elde edilen kuarternize polisülfonların karakterizasyonu, film özellikleri ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir.

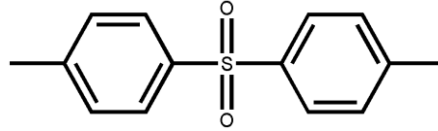
1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında antibakteriyel aktivite gösteren polisülfonların iniferter yöntemiyle hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi hedeflenmektedir. Bu çerçevede ticari polisülfon polimeri sırasıyla, klorometilleme, aşılama (iniferter metoduyla) ve kuarternizasyon işlemlerine tabi tutulacaktır. Daha sonra bu polimerin antibakteriyel aktivitesi farklı bakterilerle incelenecektir. Sentez aşamalarında elde edilen araürün ve kuarternize olmuş polimerlerin yapıları ¹H-NMR, FT-IR, GPC ve DSC yöntemleriyle aydınlatılacaktır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Polisülfonlar

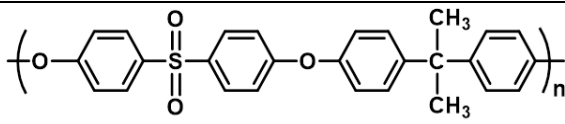
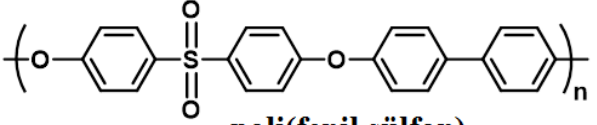
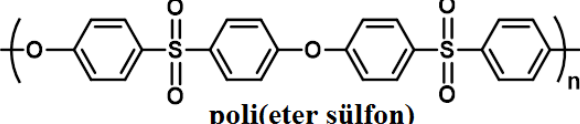
Polisülfonlar tekrarlanan birimlerinde sülfon grubu bulunan polimerler olarak tanımlanırlar. Polisülfonlar alifatik ya da aromatik yapıdadır. Alifatik polisülfonlar olefinler ile kükürt dioksitin radikalik kopolimerizasyonu ile sentezlenmektedirler. Fakat fiziksel özelliklerinin yetersiz olmasından dolayı ispatlanmış önemli uygulamaları bulunmamaktadır. Günümüzde aromatik polisülfonlar yaygın kullanımlarından ötürü sadece polisülfon olarak adlandırılmaktadırlar. Bu tez çalışmasında ana zinciri aromatik yapıda olan polisülfonlardan bahsedilecektir. Polisülfonlar termal ve oksidatif dayanımları yüksek olan, iyi mekanik dayanım ve sağlamlık gösteren, yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan amorf termoplastiklerdir. Bu polimerler tekrarlanan ünitelerinde bulunan para pozisyonundaki difenilensülfon grubunun varlığıyla karakterize edilirler.[2]



Şekil 2.1. Difenilensülfon grubu

Mekanik, termal ve istenilen diğer özelliklere sahip olmasından dolayı bu polimerler oldukça geniş ve çeşitli ticari uygulamalara sahiptir. Herhangi bir polisülfonun ana zinciri sülfon, aril ve eter tekrarlanan birimlerinden meydana gelmektedir. Ayrıca temel tekrarlanan yapıda aril ve eter grupları da bulunur ki; bu grupların varlığı nedeniyle polisülfonların literatürde, poli(arileter sülfon), polieter sülfon veya poliarilsülfon şeklinde isimlendirilmesine de sıklıkla rastlanır.[3, 4]

Çizelge 2.1 : Ticari olarak bulunan polisülfonlar

Polisülfon yapısı	$T_g(^{\circ}\text{C})$	Ticari Adı (Şirket)
 <p>Polisülfon</p>	187	Udel (Solvay) Ultrason S (BASF)
 <p>poli(fenil sülfon)</p>	220	Radel (Solvay) Ultrason P (BASF)
 <p>poli(eter sülfon)</p>	225	Veradel (Solvay) Ultrason E (BASF)

Polisülfon, ilk olarak Union Carbide tarafından 1965'te "Bakalit Polisülfon" ticari adıyla piyasaya sunuldu. 1990 yılına kadar ve sonrasında "Udel Polisülfon" olarak bilinen bu ürünün tek üreticisi, "Union Carbide"ın 'Özel Polimer ve Kompozitler Bölümü'dür. Günümüzde polisülfon, Udel polisülfon, standart, tıp amaçlı ve cam fiberle güçlendirilmiş üç farklı kalitede ve modifiye polisülfon, Mindel ticari ismi ile Amoco firması (ABD) tarafından üretilmektedir.[5]

2.1.1 Polisülfonlarda yapı-özellik ilişkisi

Sülfür atomunun oksidasyon seviyesinin yüksek olması ve para pozisyonundaki sülfon gruplarının rezonans bulunması sayesinde polisülfonlar üstün termal kararlılığa ve termal oksidasyon dayanımına sahiptirler. Ana zincir üzerinde bulunan yüksek bağ enerjili aromatik yapılar bu polimerlerin termal kararlılıklarını arttırmaktadır. Bunun sonucu olarak 400 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde eriyik şekillendirme sıcaklıkları bulunmaktadır. Ana zincir üzerinde bulunan eter bağları polisülfonlara zincir esnekliği ve mekanik tokluk kazandırır. Bunun yanında eter bağı uygun eriyik reolojik özellikler kazandırarak polimerin konvansiyonel termoplastik şekillendirme yöntemi ile şekillendirilebilmesini sağlar. Oldukça inert eter ve sülfon dağılıma sahip olmaları asitlere, bazlara ve hidrolize karşı dayanıklı olmalarını sağlamaktadır. Bu karakteristik özelliklerinden dolayı tıbbi ve yiyecek temaslı uygulamalarda polisülfonlar kullanılabilir. [5]

Polisülfonların ana zincirlerinde bulunan rijit aromatik yapılar ve zincirler arası güçlü dipol-dipol bağ yapmalarını sağlayan sülfon gruplarını bulundukları için camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) yüksektir. Eter grupları bu polimerlerde esneklik ünitesi konumundadır ve tekrarlanan birimde bulunan eter grubu miktarı ile polisülfonların T_g değerleri tersinir olarak değişmektedir. Diğer bağlanan gruplar zincir rijitliğini arttırmakta ya da azaltmaktadır. Ayrıca T_g değerleri bağlanacak grupların polaritelerine ve zincir hareketliliğine göre artış ya da azalış göstermektedir.

Çizelge 2.1'de bulunan üç polisülfon bazı ortak özellikler taşıyorsa da birbirlerinden ayırt edilen bazı özellikleri bulunmaktadır. Yapılarına bakıldığında PES, PSU ya göre çift sülfon grubu içermektedir. Ayrıca diğer bir fark ise PES te esnek isopropiliden ünitesi bulunmamaktadır. Bunun sonucu olarak bu yapısal farklılıklar PES'in T_g değerinin PSU'nun T_g değerinden daha yüksek olmasını sağlamaktadır. Diğer bir yandan sülfon grupları ana zincir üzerinde en çok nem çekme özelliğine sahip kısımlardır ve isopropiliden ünitesi ise hidrofobik yapıya sahiptir. Buna bağlı olarak PSU'nun PES'e göre nem çekme özelliği oldukça düşüktür. Bu polimerin minimum seviyede su absorbe etmesi bir çok mühendislik uygulamalarında kullanılabilmesine olanak tanımaktadır. Dolayısıyla polisülfonların fiziksel özellikleri, performansları ve uygulama alanları ana zincir yapılarına göre değişmektedir.[6]

Aromatik polisülfonların mekanik özellikleri de ana zincirlerinin yapısına bağlıdır. İyi dayanım ve tokluk özelliklerinin uygun şekillendirme sıcaklığıyla birarada bulunmasını sağlayan en büyük etmen lineer ve para pozisyonunda bulunan aril gruplarına sahip ana zincir yapısının bulunmasıdır. Bazı fiziksel ve termal özellikler Çizelge 2.2' de yer almaktadır.[5]

Çizelge 2.2 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin bazı fiziksel ve termal özellikleri

Özellik	ASTM Test Yöntemi	PSU	PES	PPSU
Renk	-	Açık Sarı	Açık Kehribar	Açık Kehribar
Berraklık	-	Şeffaf	Şeffaf	Şeffaf
Bulanıklık (%)	D 1004	< 7	< 7	< 7
Işık Geçirgenliği (%)	-	80	70	70
Refraktif İndeks	D 1505	1,63	1,65	1,67
Yoğunluk (g/mL)	D 1505	1,24	1,37	1,29
Camsı Geçiş Sıcaklığı (°C)	-	185	220	220
Deformasyon Sıcaklığı (°C)	D 648	174	204	207
Devamlı Çalışma Sıcaklığı (°C)	-	160	180	180
Isısal Genleşme Katsayısı	D 696	5,1.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻⁵
Termal İletkenlik (W/m K)	C 177	0,26	0,18	0,35
Su Absorpsiyonu (%) 24 Saat	D 570	0,22	0,61	0,37
Su Absorpsiyonu (%) Denge	D 570	0,62	2,1	1,1
Kalıp Çekme (cm/cm)	D 955	0,005	0,006	0,006
TGA da % 10 luk Kütle Kaybı Sıcaklığı Havada	-	507	515	541
TGA da % 10 luk Kütle Kaybı Sıcaklığı Azot Atmosferinde	-	512	547	550

PSU: Polisülfon, PES: Polieter Sülfon, PPSU: Polifenil Sülfon

2.1.2 Polisülfonların fiziksel, kimyasal ve optik özellikleri

Aromatik polisülfonların yüksek T_g (genellikle > 170 °C) ve yüksek termal oksidatif kararlılığa sahip olma gibi ortak özellikleri bulunmaktadır (Çizelge 2.2). PSU, PES ve PPSU polimerlerinin yüksek oksidatif karalılığa sahip oldukları Çizelge 2.2’de bulunan termogravimetrik analiz verilerlerinden anlaşılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı aromatik eter ana zincirlerinin bulunması bu polimerlerin sıcak su ve buhar hidrolizine karşı dayanıklı olmalarını sağlamaktadır. Ayrıca asidik ve alkali ortam koşullarına geniş konsantrasyon ve sıcaklık aralıklarında dayanım gösterebilmektedirler.[5]

Polisülfonların tamamen amorf yapıda olmaları şeffaflığın yanı sıra şekillendirildikten sonra son ürünlerinde meydana gelen çekmenin minimum seviyede olmasını sağlamaktadır. Ayrıca kristalinitelerinin bulunmaması sayesinde bu polimerler kullanım ömürleri boyunca yüksek sıcaklıklarda maruz kalsalar

boyutsal kararlılıkları oldukça iyidir. İyi boyutsal kararlılığa sahip olmaları inşaat, mühendislik ve elektronik uygulamalarında oldukça önemlidir.

Ayrıca ticari olarak bulunan polisülfonlar şeffaf formdadırlar ve hafif sarı-kehribar rengi göstermektedirler. Bu renklerin polimerlerin üretim ve sonlanma aşamalarında maruz kaldıkları yüksek sıcaklıklardan kaynaklanmaktadır. Polisülfonların renklerinin kontrol altına alınması ve minimize edilmesi için yıllardır çalışmalar devam etmektedir. Polisülfonların yüksek aromatik yapıda olmaları diğer olefinik ya da alifatik ana zincire sahip amorf polimerlere göre yüksek reflaktif indekse sahip olmalarına neden olmaktadır.

Yapılarında da sülfon grubunun bulunması, polisülfonlara hafif nem çekme özelliği kazandırmaktadır. Ağırlıkça % 0.1'lik nem absorbe etmeleri polisülfonlarda % 0,010-0,012 lik boyutsal değişimlere neden olmaktadır. Bu boyutsal değişimler oldukça küçüktür fakat çok düşük boyutsal toleransın gerektiği uygulamalarda önemlidir.

2.1.3 Polisülfonların mekanik özellikleri

Polisülfonlar katkısız halde bile rijit ve tok malzemelerdir. Oda sıcaklığındaki mekanik dayanım ve tokluk değerleri alifatik ana zincire sahip amorf plastiklere göre oldukça yüksektir. Polisülfonların çentiksiz darbe dayanımı testlerinde gösterdiği yüksek değerler dinamik mekanik termal analizlerde gözlenen ikinci dereceden geçişleri ile alakalıdır. İki mekanizmaya sahip olduğu düşünülen bu geçiş -100°C sıcaklıkta gerçekleşir. İlk mekanizma aromatik grupların eter bağı etrafında 180° dönmesinden kaynaklanır iken, ikinci mekanizma sülfon grubunun bünyeye absorplanan su ile kompleks oluşturmasıyla ortaya çıkan hareketine dayanır. Nemin varlığı ikinci dereceden geçiş için gerekli olmasa bile, artan nem geçişin kuvvetini arttırmaktadır.[5]

Oda sıcaklığında polisülfon, polietersülfon ve polifenil sülfona ait mekanik özellikler Çizelge 2.3'de verilmektedir. Çizelgedeki değerlere göre polietersülfonun diğer iki polimere kıyasla daha yüksek bir kopma mukavemeti göstermesine karşılık polifenilsülfonun en büyük akmada uzama değerini aldığı görülmektedir. Fakat genel olarak kopma ve eğilme özellikleri için üç polimer de birbirleri ile kıyaslanabilir.

Çentikli darbe dayanım değerlerinde de görülebileceği gibi polimerler arasında gözlenen ana farklılık noktası polifenilsülfonun "süper dayanıklı" bir karakter göstermesidir denilebilir. Buna ilave olarak polifenilsülfonun uzun sürelerde ısıya

maruz kalmasından sonra bile yüksek sünekliğini koruma özelliğine sahip olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.3 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri

Özellik	ASTM test metodu	PSU	PES	PPSU
Çekme Dayanımı, MPa	D638	70.3	83.0	70.0
Çekme Modülü, Gpa	D638	2.48	2.60	2.30
Akma Uzaması, %	D638	5.7	6.5	7.2
Kırılma Uzaması, %	D638	75	40	90
Bükülme Dayanımı, Mpa	D790	106	111	105
Bükülme Modülü, Gpa	D790	2.69	2.90	2.40
Sıkıştırma Dayanımı, MPa	D695	96	100	99
Sıkıştırma Modülü, Gpa	D695	2.58	2.68	1.73
Kayma Dayanımı, MPa	D732	41.4	50	62
Çentikli İzod Darbe, J/m	D256	69	85	694
Çentiksiz İzod Darbe	D256	KY	KY	KY

PSU: Polisülfon, PES: Polieter Sülfon, PPSU: Polifenil Sülfon, KY: Kırılma Yok

2.1.4 Polisülfonların kimyasallara dayanımları

Amorf plastikler sabit yük altında iken bir kimyasal ile teması sonucunda kırılmaya maruz kalabilir. Bu olaya gerilim-kırılması denilmektedir ve uygulanan güç, sıcaklık ve maruz kalınan kimyasalın türü gibi parametreler kırılma üzerinde etkin rol oynarlar. Polisülfonların tamamıyla amorf yapıda olmaları nedeniyle çeşitli ortamlarda gerilim-kırılmasına eğilimlidirler. Bu potansiyel genel olarak kullanılan çözücü ile polimere ait olan çözünürlük parametresi ile doğrudan ilişkilidir. Örneğin çözünürlük parametresi $\delta = 21,8 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olan Bisfenol A bazlı polisülfon, düşük δ değerine sahip alifatik hidrokarbonlara ve pek çok alkole karşı dayanıklıdır fakat yüksek δ değerine sahip ketonlara karşı dayanıksızdır.

Gerilim-kırılmasına polimerin kimyasal içinde çözünmesi neticesinde ikincil (moleküller arası) bağların zayıflamasının sebep olduğuna inanılmaktadır. Sonuçta yük uygulanan polimer yüzeyinde pek çok kılcal çatlak meydana gelir. Çizelge 2.4'de çeşitli polisülfonlara ait gerilim-kırılım performansları özetlenmektedir.

Polisülfonlar kaynayan su, yüksek basınçlı buhar, mineral asitler, bazlar ve tuzların yüksek sıcaklıktaki sulu çözeltilerine yüksek dayanım göstermektedirler. Bu dayanım polikarbonatlar, poliesterler, poliamidler ve polieterimidler gibi diğer mühendislik polimerlerinde bulunmadığından bu koşullardaki uygulamalar için polisülfonlar kullanılabilir.

Oda sıcaklığında Çizelge 2.4’de verilen üç polisülfon ve pek çok polisülfon yüksek polariteli çözücülerde çözünebilmektedirler. Bu çözücülere n-metil-2pirrolidon (NMP), n,ndimetilasetamid (DMAc), piridin ve anilin örnek verilebilir. Klorlu aromatik ve alifatik hidrokarbonlar da polisülfonları çözmek için kullanılabilir fakat bu çözücülerin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri olduğu bilinmelidir.[5]

Çizelge 2.4 : PSU, PES ve PPSU polimerlerinin kimyasallara dayanım dereceleri.

KİMYASAL	PSU	PES	PPSU
Alifatik Hidrokarbonlar	1	1	1
Aromatik Hidrokarbonlar	10	9	7
Alkoller / Glikoller	2	2	2
Esterler	9	8	6
Ketonlar	10	8	7
Klorlu Hidrokarbonlar	10	8	8
Alifatik Aminler	2	1	1
Aromatik Aminler	8	7	6
Elektrolit Çözeltiler	1	1	1
Asitler	3	2	1
Bazlar	3	2	1
İyonik Yüzey Aktif Maddeler	1	1	1
İyonik Olmayan Aktif Maddeler	5	4	3
Dayanım Dereceleri:	1= Mükemmel	5=İyi	10=Zayıf

PSU: Polisülfon, PES: Polieter Sülfon, PPSU: Polifenil Sülfon

2.1.5 Polisülfonların kullanım alanları

Su, asit ve bazlara olan dayanımları, berrak görünüşleri, yüksek deformasyon sıcaklıkları ve daha birçok üstün özellikleri nedeniyle polisülfonlar çok geniş bir kullanım aralığına sahiptirler. Bu uygulamalar yemek pişirme malzeme ve gereçleri, elektrik ve elektronik paketleme ve baskı plakaları, otomotiv ve uzay sektörü için

parça ve bileşenler ve sıhhi tesisat olarak sayılabilir. Çizelge 2.5'te çeşitli polisülfonların tipik uygulamaları verilmektedir. Prensip olarak polisülfonlar pek çok uygulama açısından birbirlerinin yerine kullanılabilir. Bisfenol A bazlı polisülfon maliyetin düşük olması istenen durumlarda tercih edilirken ekstra kimyasal ve termal dayanım istenen uygulamalarda Bisfenol S ve 4,4'-Dihidroksidifenil bazlı polisülfonlar tercih edilir.[7]

Kahve kapları, buhar-ısıtmalı yemek tepsileri ve buna benzer malzemeler bu örneklerden bir kaçıdır. Hidrolitik stabiliteleri, şeffaf yapıda olmaları ve sterilize edilebilmeleri nedeniyle sütün işlendiği yerlerde paslanmaz çeliğe bir alternatif olarak karşımıza yine polisülfonlar çıkmaktadır. Yine üstün hidrolitik stabilitelerine ve kullanım sularında bulunan çözünmüş bulunan kloro gösterdikleri dayanımlarına bağlı olarak sıhhi tesisatlarda polisülfonların kullanımı son yıllarda artmaktadır. Kimyasallara karşı gösterdiği dayanım benzer şekilde kimyasal proses ekipmanlarında polisülfonların kullanımına imkan sağlamaktadır. Korozyona dayanıklı borular, pompalar, filtre kısımları, destek levhaları ve kule paketleri bu kullanım için örnek verilebilir.

Elektrik ve elektronik endüstrisinde bobin kaplamaları, lamba soketleri, devre kesici bileşenleri, sigortalar ve pek çok farklı bağlantı elemanın imalinde polisülfonlar görev almaktadır. Geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında yüksek dielektrik güçleri ve alev geciktirme karakteristikleri polisülfonları bu tip uygulamalar için öne çıkarmaktadır.

Boyutsal kararlılıklarının yüksek olması polisülfonların hassas iş makine parçalarının imalinde kullanılmasına izin vermektedir. Alet tepsisi, özel cihazlar ve tutacak gibi medikal uygulamalarda da başarı ile görevlerini yerine getirebilen polisülfonlar, kaynar su, buhar, gamma ışını, etilen oksit ve diğer dezenfektanlar ile gerçekleştirilen sterilizasyon sonucunda özelliklerini yitirmemektedirler.

Polisülfonlar için eşsiz bir kullanım alanı da membran ayırım teknolojileridir. Asimetrik polisülfon membranlar ultrafiltrasyonda, ters osmozda ve diyaliz işlemlerinde görev alırlar. 1970 'lı yıllarda geliştirilen gaz ayırma membranları ise polisülfon oyuk-fiber membranları temel almaktadır.[7]

Çizelge 2.5 : Bazı polisülfonların kullanım alanları.

Kullanım Alanları	PSU	PES	PPSU
Mikrodalga Kapları	√	√	-
Kahve Kapları	√	-	-
Süt İşleme Ekipmanları	√	-	-
Yapışmaz Pişirme Kapları	-	√	-
Vana Bileşenleri	√	-	√
Musluk	√	-	-
Rakor	√	-	√
Su Isıtıcılar	√	-	-
Devre Kesme Kutuları	-	√	-
Elektronik Bağlantılar	√	√	√
Fiber Optik Bağlantılar	√	√	√
Işık Soketleri	-	√	-
Bobin Kaplamaları	-	-	√
İş Makine Bileşenleri	√	√	-
Araba Sigortaları	√	√	-
Araba Lamba Reflektörleri	√	√	-
Lokomotif Batarya Kutuları	-	√	-
Uçak Parçaları	-	-	√
Gaz Ayırma Membranları	√	-	-
Cerrahi Alet Tepsileri	√	-	√
Diş Hekimliği Aletleri	√	√	√
Laboratuvar Hayvan Kafesleri	√	-	√
Pompa Bileşenleri	-	√	-
Akış Ölçerler	√	-	-
Gözleme Camları	√	-	-
Kule Paketleme	-	√	-
Su Saflaştırma Membranları	√	-	-
Diyaliz Membranlar	√	-	-

PSU: Polisülfon, PES: Polieter Sülfon, PPSU: Polifenil Sülfon

2.1.6 Polisülfonların ticari tipleri

Dünya çapında polisülfon üreten başlıca dört adet firma bulunmaktadır: ABD’de BP Amoco Corp., Almanya’da BASF Corp., Japonya’da Sumitomo Chemical Co. Ve Hindistan’da Gharda Chemicals. Bu firmaların ürettiği polisülfon tipleri ve ticari isimleri çizelge 2.6’da verilmiştir.[7]

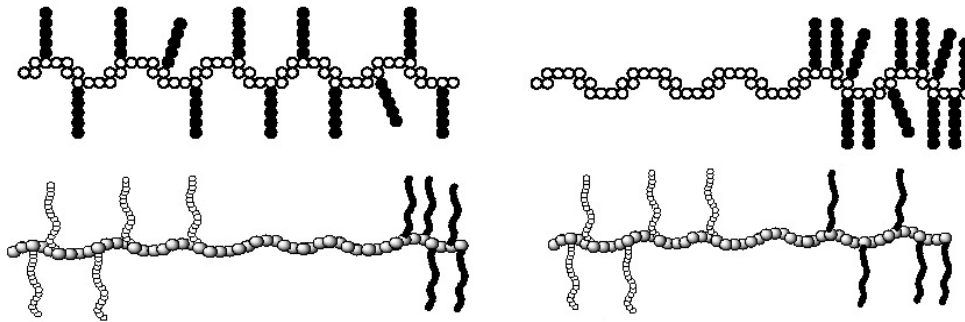
Çizelge 2.6 : Dünyadaki ticari polisülfon tedarikçileri ve ürünleri

FİRMA	ÜLKE	TİP	TİCARİ İSİM
BP Amoco Corp.	ABD	Polisülfon	Udel
		Polietersülfon	Radel A
		Polifenilsülfon	Radel R
BASF Corp.	Almanya	Polisülfon	Ultrason S
		Polietersülfon	Ultrason E
Gharda Chemicals	Hindistan	Polisülfon	Gafone S
		Polietersülfon	Gafone
Sumitomo Chemicals Corp	Japonya	Polisülfon	Sumikaexcel

2.2 Aşı Kopolimerler

Polimer zincirlerinde çoğu zaman dallanmalar gözlemlenir. Bir polimer zinciri ana zincir üzerindeki bir noktaya, dallanma şeklinde bağlanarak kopolimer oluşturur ise bu tür polimerlere aşı kopolimer denilir.[8]

Yan zincirlerin cinsi, sayısı, boyu, ve bağlanma yerleri kontrol edilebilirse, o polimere bağımsız zincirlerin fiziksel özelliklerinden farklı ve yeni bir takım özellikler istenilen oranda kazandırılabilir. Ana zincirde ve yan zincirlerde bulunan monomer türlerinin sayısına ve yerine bağlı olarak değişik yapılarda aşı kopolimerler elde etmek mümkündür (Şekil 2.2).[9]



Şekil 2.2 Aşı kopolimerler

Aşı kopolimerler iyi faz ayrımları sergiler ve çarpmaya karşı dirençlidirler. Bir arada tutucu özellik gösterdiklerinden polimerik emilsufiyer ve termoplastik elastomer gibi

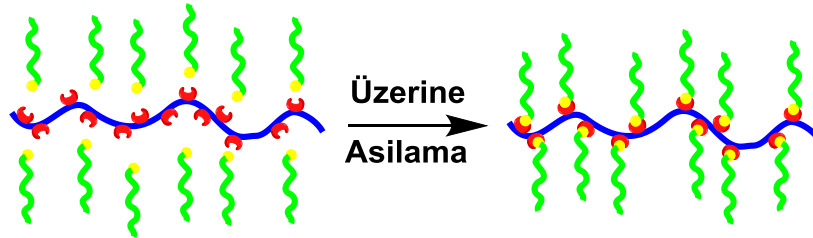
çeşitli uygulamalar için kullanılırlar. Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler.[10]

2.2.1 Aşı Kopolimerlerin sentezi

Aşı kopolimerler ise i) üzerine aşılama (grafting onto): önce yan zincirler sentezlenip ana zincire eklerenek, ii) üzerinden aşılama (grafting from): monomerlerin ana zincir üzerinden polimerleştirilmesiyle ve iii) makromonomer yöntemi (grafting through): polimerleşebilen gruplara sahip zincirlerin ikinci bir monomer varlığında kopolimerleşmesi olmak üzere üç farklı sentez yöntemiyle elde edilirler.[11]

2.2.1.1 Üzerine aşılama (Grafting onto):

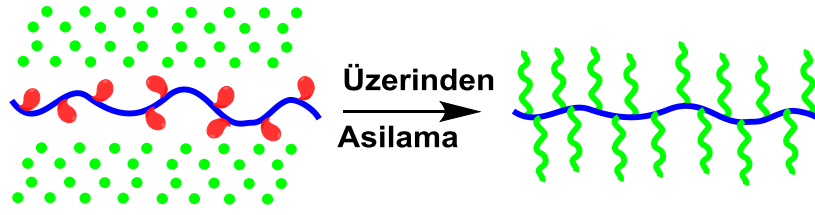
Ana zincir üzerindeki uygun fonksiyonel gruplarla uç grubu tanımlı ve ana zincirdeki fonksiyonel grupla tepkimeye girebilecek fonksiyonel gruba sahip polimerlerin tepkimeleri sonucu sentezlenir. Bu yöntem daha çok yaşayan iyonik (anyonik ya da katyonik) polimerleşmesi için uygundur. Yan zincirde elektrofilik yada nükleofilik gruplar içeren polimerlerle önceden sentezlenmiş uygun fonksiyonel gruplara sahip polimer zincirinin tepkimeye sokulmasıyla elde edilir.[12]



Şekil 2.3 Üzerine aşılama yöntemi

2.2.1.2 Üzerinden aşılama (Grafting from):

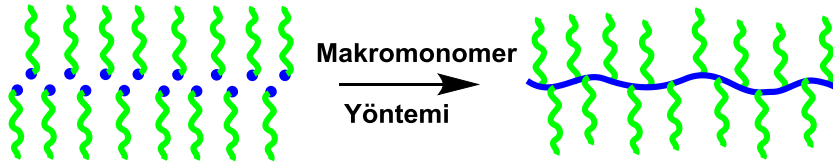
Üzerinden aşılama metodunda, ana zincir üzerinde aktif merkezler oluşturulur. Aktif merkezlerin başlattığı polimerizasyonla, monomerler buraya katılarak dallanmış zincirleri oluştur. Aşı kopolimerlerin sentezin temeli bir makromolekül üzerinde aşılama başlatabilecek aktif merkezler oluşturmaya dayanır. Bu aktif merkezler bir serbest radikal olabildiği gibi, anyonik veya katyonik merkez ya da kondensasyon polimerizasyonunu başlatabilecek bir kimyasal grup olabilir.[12]



Şekil 2.4 Üzerinden aşılama yöntemi

2.2.1.3 Makromonomer yöntemi (Grafting through):

Bu yöntemde uç grubu polimerleşebilen bir fonksiyonel gruba (akrilik, vinilik gibi) sahip makromonomerlerin ikinci bir monomerle gerçekleşen kopolimerizasyon sonucu aşı kopolimerler elde edilir.[12]

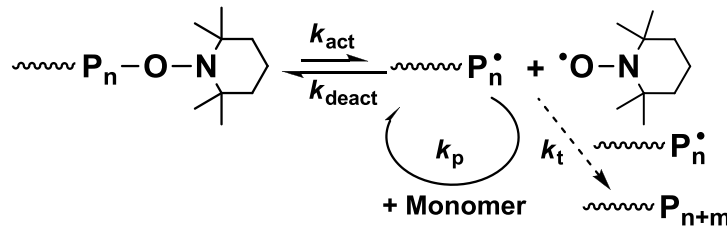


Şekil 2.5 Makromonomer yöntemi

2.3 Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleri

2.3.1 Nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonu (NMRP)

Nitroksitler, belli sıcaklıklara kadar sterik etkisi ve daha çok elektronik yapısı nedeniyle inert davranabilen kararlı radikallerdir. Bu nedenle, çifte bağlara karşı reaktif özellik göstermezler, fakat diğer radikallerle genellikle kenetlenme tepkimesi verirler. Bu yüzden çok iyi radikal tutucu oldukları söylenebilir. NMRP’de en yaygın olarak kullanılan organik nitroksil 2,2,6,6- tetrametilpiperidinoksi (TEMPO)’dir.[13-15] Radikal başlatıcının, TEMPO’nun ve monomerin de bulunduğu (genellikle stiren) bir ortamda NMRP polimerizasyonu gerçekleşir ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimer elde edilmiş olur.[16]

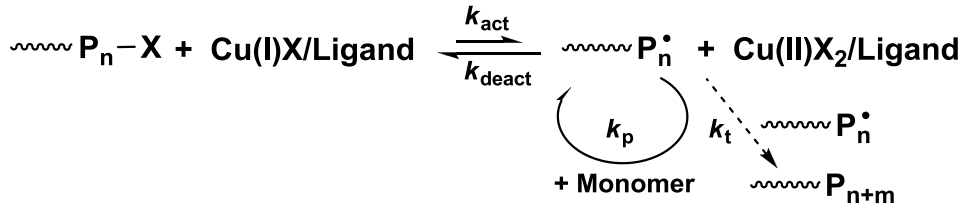


Şekil 2.6 Nitroksitle büyütülmüş radikal polimerizasyonun genel mekanizması

2.3.2 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

İlk kez Matyjaszewski tarafından keşfedilen ve Sawamoto'nun da katkıda bulunduğu ATRP sentetik polimerlerin elde edilmesinde kullanılan önemli yöntemlerdendir. [17, 18] ATRP'nin bu kadar yaygın kullanılmasının en önemli nedeni yaşayan/kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin bir sonucu olan molekül ağırlığı kontrolünün sağlanmasıdır. Polimerizasyonlar genelde inert bir solventte ya da doğrudan monomer içerisinde yapılır. Ayrıca elde edilen polimerin ucu çoğunlukla brom ya da klor gibi bir halojendir.[19]

ATRP nin mekanizması ise; uygun bir organik halojenürden halojen atomunun merkezinde düşük yükseltgenme basamağındaki bakır (Cu(I)) tarafından koparılması ile oluşan radikalın bir monomer eklemesi ile başlar. Daha sonra bu zincir monomer eklenerek büyür fakat her ekleme basamağından önce yükseltgenmiş haldeki bakır (Cu(II)) büyüyen radikal uçlu zincire tekrar halojen atomu transfer ederek Cu(I)'e geri döner. Dolayısıyla ilerleme ile transfer tepkimeleri denge halindedir. Bu tersinir etki polimerizasyonun kontrolünü sağlar. [20]



Şekil 2.7 Atom transfer radikal polimerizasyonun genel mekanizması

Geniş bir monomer yelpazesine sahip ATRP, ayrıca telekelik polimerler, aşı, blok, fırça ve yıldız polimerlerin sentezi içinde kullanılmaktadır. [21]

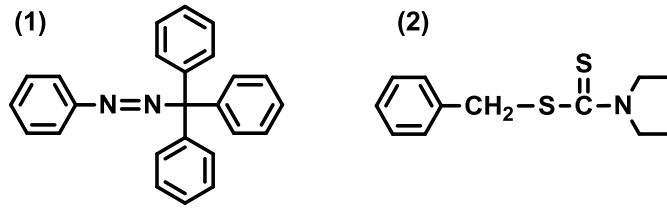
2.3.3 İniferter tekniği

Yaşayan polimerizasyonun avantajları ile serbest radikalik polimerizasyonun esnekliğinin birşeltirmek ve kontrollü/yaşayan polimerizasyonu mümkün kılmak için oldukça fazla araştırma yapılmaktadır. Bu polimerizasyon yöntemleri polimerlerin yapısını, mimarisini ve fonksiyonalitesini sınırsız ölçüde kontrol edebilmeye izin vermektedir. Günümüzde yeni polimer yapıları hemen hemen tüm vinil polimerleri kullanılarak kontrollü polimerizasyonla hazırlanabilmektedir.[22]

Vinil monomerleri ile radikal polimerizasyonun kontrolü üzerine ilk çalışmalar 1955 yılında Ferington ve Tobolsky tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu yazarlar radikalik

polimerizasyonda dithiuram disülfitin yüksek transfer katsayısına sahip olduğunu gözlemlediler. Bu durum polimerizasyonu yavaşlatma etkisi doğurmaktaydı. Borsig ve arkadaşları kontrollü/yaşayan polimerizasyona bir kanıt olarak vinil polimerizasyonunda diaril ve triaril grupları içeren yapılarla molekül ağırlığının arttığını ve blok kopolimerlerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu sistem daha sonra Braun tarafından genişletilerek çalışılmıştır. Bununla beraber, başlatma etkisi düşük, molar ağırlığı ve polidispersitesi nispeten yüksektir. Bu saptamalar için geçerli olan sebep yaşayan polimerizasyonun karakteristiğinin yavaş olmasıdır, ancak büyük organik radikaller başlatmayı devam ettirir. Bazı durumlarda bu sistemler yeni zincirlerin oluşmadığı ve transferlerin olmadığı “dead-end” sistemlerine benzemektedirler. Borsig’in fikri ile iniferter sistemi ve nitroksitler geliştirilmiş. Bunlar tek başlarına polimerizasyon başlatamayan ve zincir büyümelerinde tersinir reaktif olan sistemlerdir.[23]

1982 yılında Otsu, ilk defa stiren (St) ve metil metakrilat (MMA) polimerizasyonunu fenilazotriphenilmetan and benzil ditiyokarbomat varlığında gerçekleştirerek kontrollü ve yaşayan polimerizasyonu sağlamayı başarmıştır.



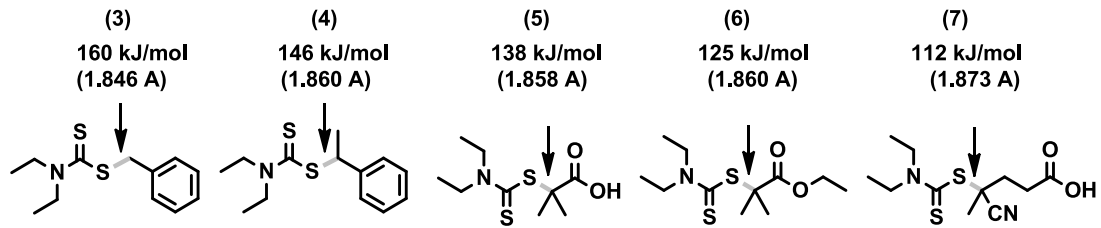
Şekil 2.8 Termal iniferter (1) ve fotoiniferter (2).

Homojen sistemdeki radikal polimerizasyonda büyüyen radikallerin ömürleri çok kısadır ve hareketlilik azaladıkça uzun ömürlü yaşayan bir radikal elde edilemez. Buna bağlı olarak geliştirilen iniferter (initiator- transfer agent- terminator) tekniği kontrollü polimerizasyonu sağlamaktadır. İniferter kinetiği Çizelge 2.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.7 : Kontrollü/Yaşayan İniferter Polimerizasyonu

Reaksiyon	Reaksiyon Detayları	Reaksiyon Hizi
Baslatma	i) $A-B \xrightarrow{h\nu} A^\bullet + \bullet B$	Iniferter ayrılması: $k_d [AB]$
	ii) $A^\bullet + M \xrightarrow{k_i} P_1^\bullet$	Primer radikalik katılma: $k_i [A^\bullet] [M]$
Tersinir Aktivasyon	iii) $P_n B \xrightleftharpoons[k_{deact}]{k_{act}} P_n^\bullet + \bullet B$	Aktivasyon: $k_{act} [P_n B]$ Deaktivasyon: $k_{deact} [P_n^\bullet] [B]$
Büyüme	iv) $P_n^\bullet + M \xrightarrow{k_p} P_{n+1}^\bullet$	Büyüme: $k_p [P_n^\bullet] [M]$
Sonlanma	v) $P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$	Birleşme: $k_{tc} [P^\bullet]^2$
	vi) $P_n^\bullet + P_m^\bullet \xrightarrow{k_{td}} P_n + P_m$	Tepkime: $k_{td} [P^\bullet]^2$

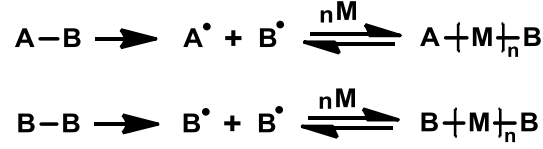
Yaşayan polimerizasyonun başarısı B^\bullet radikalinin bağdaştırma davranışına oldukça bağlıdır ve bu konuda çeşitli stabil radikaller geliştirilmiş ve kullanılmıştır. İniferterlerde C-S bağının kopabilme özelliği polimerizasyonun yaşayanlığını doğrudan etkilemektedir. C-S bağının kopma enerjisi karbonun tersiyer<sekonder<primer durumunda olmasına göre artmakta ve elektron çekici grupların (nitril, karbonil, vb.) karbon atomuna bağlanmasıyla azalmaktadır(Şekil 2.9)[23].



Şekil 2.9 Farklı model bileşiklerin C-S bağlarının uzunlukları ve bağ enerjileri

2.3.3.1 İniferter bileşikleri

İNiferterler radikallerin yapılarına göre (simetrik olmayan A-B ve simetrik olan B-B tipi iniferterler) temel olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Simetrik olmayan A-B tipi iniferterler A^\bullet reaktif radikali (sadece başlatmada rol alır), ve çok az ya da hiç reaktif olmayan B^\bullet radikali başlatma işlemine dahil olmaz birincil sonlandırıcı radikal olarak görev alır. Diğer bir yandan, simetrik B-B tipi iniferterler daha az reaktif olarak özdeş B^\bullet radikaline dönüşürler. Başlatma ve birincil sonlandırma radikali olarak görev alırlar.

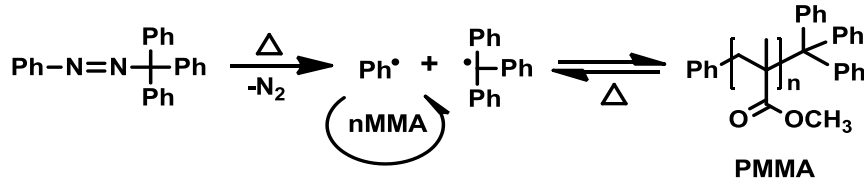


Şekil 2.10 Vinil monomerlerin yaşayan kontrollü polimerizasyonunda kullanılan asimetric A-B ve simetric B-B tipi iniferterler

Sülfidler , fenilazo bileşikleri, aminler, alkoksiaminler, halidler ve tiyoller gibi birçok bileşik A-B tipi iniferterler için , peroksitler, disülfidler ve tetrafeniletanlar B-B tipi iniferterler için kullanılırlar. Bununla beraber, B-B tipi A-B ile karşılaştırıldığında birçok dezavantaja sahiptir. B• radikallerinin reaktiviteleri monomere karşı oldukça düşüktür. Molekül ağırlığı dağılımının genişlemesine neden olurlar ve molekül ağırlığı kontrolü kaybı yaşanır. Bunun yanında A-B tipi iniferterler B-B tipi iniferterlere göre polimer sentezinde molekül ağırlığı ve mimarisi kontrolünde çok yönlüdürler (Şekil 2.10).

2.3.3.2 Termal iniferterler

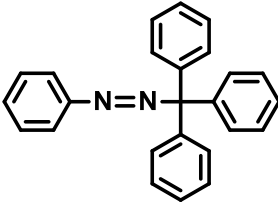
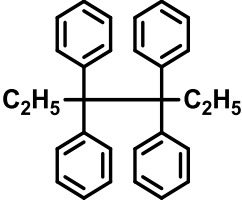
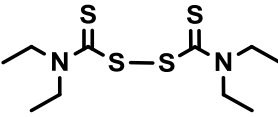
Termal iniferterler genellikle simetric olarak dağılmış karbon-karbon bağı içeren tetrafeniletan türevleri olan tetra(p-metoksi fenil) süksinodinitril, pentafeniletan, 1,1,2,2-fenil-1,2-bis(trimetilsiloksi)-etan, fenilazotriphenilmetan ve bunların yanında dialkil sülfidler ve difenil sülfidler bulunmaktadır. Örnek olarak, vinil tipi monomerlerin polimerizasyonunu fenilazotriphenilmetan termal iniferter olarak görev alabilir. Fenil radikali polimerizasyonu başlatırken ve triphenilmetil radikali zincir büyümesinde rol alır. Bu polimerizasyonda polimerlerin molekül ağırlıkları reaksiyon zamanıyla artış göstermektedir.[23]



Şekil 2.11 Metil metakrilatın fenilazotriphenilmetan termal iniferteri ile yapılan kontrollü radikal polimerizasyonu

Termal iniferterler genellikle metil metakrilatın polimerizasyonunda kullanılmaktadırlar. Termal iniferterler stirenin polimerizasyonunda kullanıldığında polimerizasyon yaşayanlık özelliğini yitirmektedir.

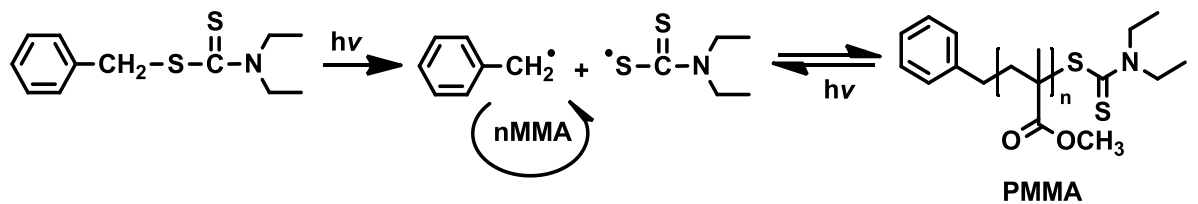
Çizelge 2.8 : Tipik termal iniferter yapıları ve polimerizasyon koşulları

İniferter	Ortam Koşulları	Monomerler
	60 °C’de, inert atmosfer altında, çözücüsüz	PMMA[24, 25], PMMA- <i>b</i> -PSt[24], PMAN[26], PMAN- <i>b</i> -PHFMA[26]
	40-80 °C’de, inert atmosfer altında, çözücüsüz	PMMA[27-31] , PMMA- <i>b</i> -PSt[32]
	85 °C’de, inert atmosfer altında, çözücüsüz	PSt

PMAN: polimetakrilonitril, PMMA: poli(metil metakrilat), PHFMA: poli(hegzaflobütül metakrilat), PSt: polistiren

2.3.3.3 Fotoiniferterler

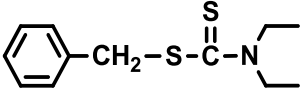
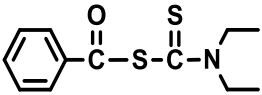
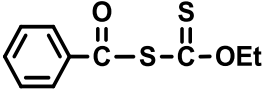
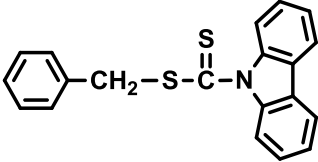
Fotopolimerizasyon termal polimerizasyona göre birçok avantaj (başlatmada zaman ve ortam kontrolü, maliyet uygunluğu ve solventsiz çalışabilme) sağlamaktadır. Vinil monomerlerinin fotokimyasal polimerizasyonu foto iniferter olan ditiyokarbomat başlatıcıları ile gerçekleştirilmektedir. Ditiyokarbomatın UV ışığıyla aydınlatılmasıyla reaktif bir karbon radikali ve reaktif olmayan ditiyokarbamil radikali elde edilmektedir. Karbon radikali, monomer molekülleriyle tepkimeye girerek, radikalik polimerizasyonu başlatır ve monomer moleküllerinin katılmasıyla çoğalma sürecini gerçekleştirir. Diğer bir yandan, ditiyokarbamil radikali tersinir olarak büyüyen polimer zincirlerinin sonlanmasını sağlamaktadır. Bu durum reaksiyonun ortam şartlarına bağlıdır, fotoirradiasyon sırasında radikal polimerizasyonun kontrollü gerçekleşmesini sağlamaktadır (Şekil 2.11).[23]



Şekil 2.11 : Metil metakrilatın benzil-*N,N*-ditiyokarbomat fotoiniferteri ile yapılan kontrollü radikal polimerizasyonu.

Stiren, metil metakrilat, n-bütül akrilat, akrilamit, akrilonitril ve metakrilonitril gibi birçok monomer fotoiniferterler (Çizelge 2.9) yardımıyla kontrollü bir şekilde polimerleştirilebilirler.

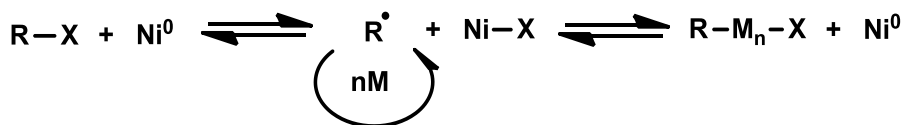
Çizelge 2.9 : Tipik fotoiniferter yapıları ve polimerizasyon koşulları.

Iniferter	Conditions	Polymers
	UV ışığı, oda sıcaklığı, çeşitli çözücüler, inert atmosferde	PBMA[33], PEGDMA[34], PFOMA[35], PMMA[36-38], PSt[36], PTAN[35], PMMA- <i>b</i> -PEA[36], PSt- <i>b</i> -PEA[36], PSt- <i>b</i> -PMMA[36]
	UV ışığı, oda sıcaklığı, çeşitli çözücüler, inert argon atmosferinde, çözücüsüz	PMMA[38]
	UV ışığı, oda sıcaklığı, çeşitli çözücüler, inert argon atmosferinde, çözücüsüz	PMMA[38]
	UV ışığı, oda sıcaklığı, çeşitli çözücüler, inert argon atmosferinde, çözücüsüz	PMMA[38]

PBMA: poli(bütül metakrilat), PEGDMA: poli(etilen glikol dimetakrilat), PFOMA: poli(1,1'-dihidroperflorooktil metakrilat), PEA: poli(etil akrilat)

2.3.3.4 Redox iniferterler

Diğer polimerizasyonlarla karşılaştırıldığında redoks başlatıcılı sistemlerin sulu ortamlarda uygulanabilirlik ve düşük sıcaklık gibi bazı avantajları bulunmaktadır. Bunun yanında, yan reaksiyonlar minimize edilebilmektedir. İniferter polimerizasyonunu oda sıcaklığında gerçekleştirebilmek için, Otsu ve Tazaki redox iniferter sistemini tasarlamışlardır. Sistemin temeli nikel (Ni(0)) ile organik halidin (R-X) reaksiyonu ile oluşmaktadır (şekil 2.12). Oluşan yeni ürün polimerizasyonun başlamasına yardımcı olmaktadır.



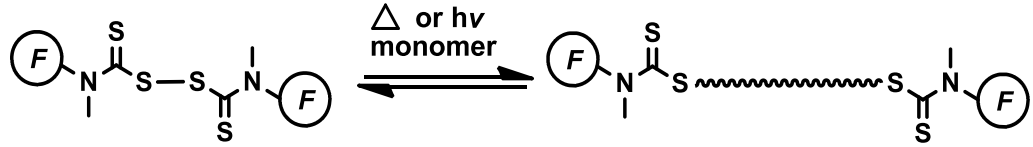
Şekil 2.12 Redoks iniferter ile yapılan kontrollü radikal polimerizasyonu.

İniferter polimerizasyonuna etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Bu faktörler iniferterin yapısı, kullanılan monomer tipi, çözücü ve sıcaklıktır. İstenilen son grup fonksiyonlitesinin elde edilebilmesi için polimerizasyonda kullanılacak iniferterin doğru seçilmesi gerekmektedir.

2.3.3.5 İniferter uygulamaları

İniferterle elde edilen telekelik polimerler

Telekelik polimerlerin sentezinde günümüze kadar birçok iniferterden yararlanıldığı bilinmektedir. Telekelik polimerlerin temel olarak üzerinde istenilen özellikte alkin grupları bulunan tiuram disülfürün foto ya da termal polimerizasyonu ile elde edilirler.



Şekil 2.13 İniferter metoduyla telekelik polimerlerin eldesi.

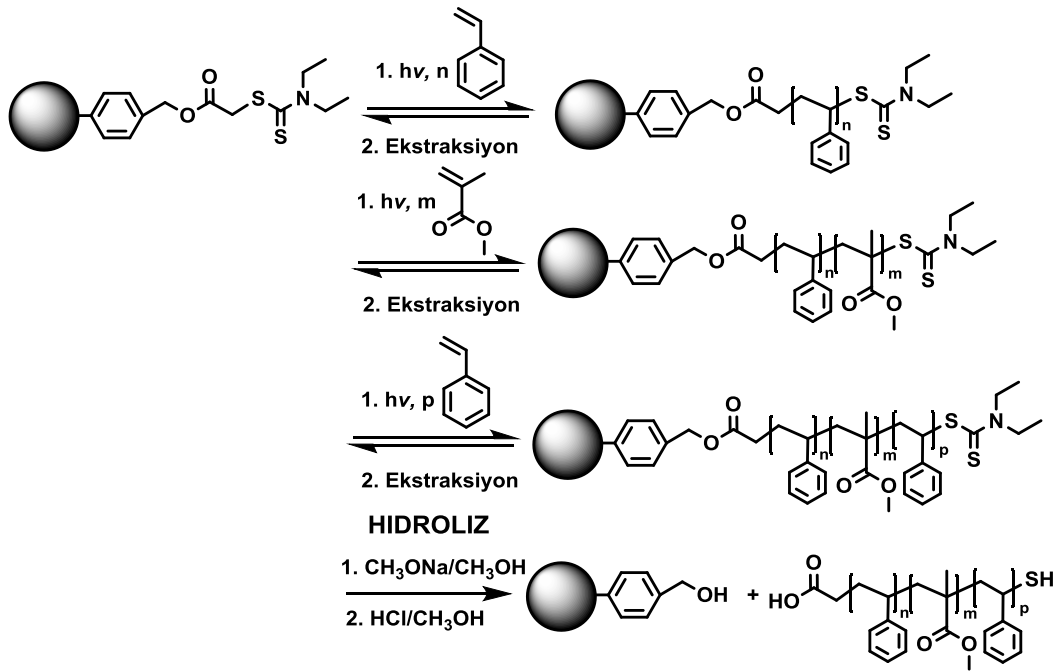
Fotokimyasal ya da termal olarak uyarılan tetraalkiltiuram disülfür iniferteri fonksiyonlu PMMA ve PSt polimerlerinin elde edilmesinde kullanılabilir. Çizelge 2.10’da telekelik polimerlerin sentezinde kullanılan fonksiyonlu iniferterler özet olarak verilmiştir.

Çizelge 2.10 : Fonksiyonel iniferterler

Fonksiyonlülte	İniferter	Polimerler
-COOH		PMMA[39]
-COOH		PSt[40]
-fosforillamit		PSt[41], PMMA[41]

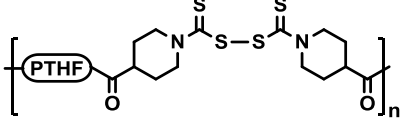
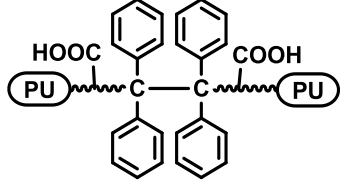
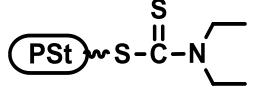
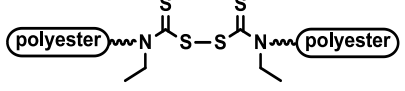
İniferterlerle elde edilen kompleks makromoleküler mimariler

Blok kopolimerler kimyasal olarak farklı olan segmentlerin birbirlerine bağlanarak elde edilen makromoleküllerdir. İki farklı moleküler yapının özelliklerini birleştirmek için yapılan hibrit malzemelerdir. Genel olarak blok kopolimerler, farklı monomer ünitelerinin sıralı katılma polimerizasyonu ile meydana gelmektedirler. İniferter polimerizasyonunda, polimerler iniferter grup sonlu olmaktadır, bu durum blok kopolimer hazırlamayı imkanı hale getirmektedir. Hidrofobik ya da hidrofilik polimer blokları içeren çeşitli kopolimerler termal ya da fotokimyasal olarak iniferterin aktifleştirilmesiyle sentezlenebilirler. Ayrıca fotoiniferter etodu yardımıyla kirlilik olmadan homopolimerlerden saf kopolimerler elde edilebilir. Örneğin, şekil 2.14'de görüldüğü gibi ditiyokarbomat bağlı polistiren fotoiniferter özelliği taşımaktadır. Stiren monomeri varlığında aydınlatma işlemi yapılarak blok kopolimer elde edilmiştir.



Şekil 2.14 İniferter tekniği kullanılarak elde edilen ABA tipi blok kopolimer

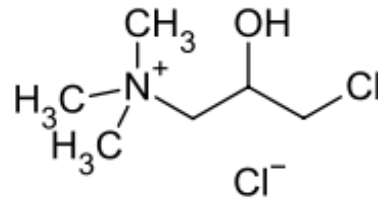
Çizelge 2.11 : İniferter polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenen blok ve aşırı kopolimerler

İniferter	Ortam Koşulları	Polimerler
	70-120 °C, DMF içinde, inert atmosfer altında	PSt- <i>co</i> -PNMI[42, 43]
	75 °C, su içinde, azot atmosferi altında	PMMA[44]
	UV ışığı, oda sıcaklığı, katı halde, azot atmosferi altında	PnBA[45], PMA[46, 47]
	UV ışığı, oda sıcaklığı, katı halde, azot atmosferi altında	PMMA[48] PMMA- <i>b</i> -PSt[48]

PNMI : poli(*N*-metilmaleimit), PnBA: poli(*n*-bütil akrilat)

2.4 Kuarterner Amonyum Tuzları

Birçok kuarter katyonik yüzey aktif maddeler koruyucu yüzey filmi oluştururlar, dolayısı ile bakteriostatik, mikrop öldürücü, küf oluşumunu engelleyici ve algisid (nemli yüzeyde büyüyen yosun gibi bitkileri öldürme etkili kimyasal madde) aktivitelidir.[49] Katyonik grubun miktarının antimikrobiyal etkinlik açısından önemi büyüktür. Eğer katyonik grup miktarı yetersizse, mikroplar çok miktarda olacaktır. Fakat çoğalma, antimikrobiyal maddenin olmadığı test çözeltisine göre daha yavaş, daha çok katyonik grubun olduğu çözeltiye göre ise daha da yavaş olacaktır. Özet olarak katyonik grup miktarının az ya da çok olması ya tüm mikropların ölümüne (sterilizasyon) ya da bozulmaya neden olur.[50]



Şekil 2.15 Kuarterner Amonyum Bileşiği (CHPTAC: 3-kloro-2-hidroksipropil trimetilamonyum klorür)

Kuarterner amonyum bileşikleri (Şekil 2.15) iyi antibakteriyel özelliği, düşük toksisitesi, cilt tahrişine neden olmaması, aşındırıcı etkisinin düşük olması, çevresel kararlılığının iyi olması ve hücre membranına nüfuzunun mükemmel olması nedenleriyle en fazla kullanılan düşük moleküler ağırlıklı antibakteriyel ajanlardır. Kuarterner amonyum gruplu katyonik polimerler ise, geliştirilmiş antibakteriyel aktivitesi, düşürülmüş atık zehirliliği, memelilerde düşük doku tahrişi, verimlilik ve seçiciliğinin yüksekliği ve ömrünün uzunluğu sebepleriyle düşük moleküler ağırlıklı kuarterner amonyum bileşiklerine göre daha avantajlıdır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Polisülfon (UDEL 1700), paraformaldehit (Merck), Kalay(IV)klorür (98%,Alfa Aesar), trimetilsilil klorür ($\geq 99.0\%$, Aldrich), sodyum azit (99%, Merck), sodyum dietilditiyokarbamat (BDH Chem.), 2-(dimetilamino) etil metakrilat (99%, Merck), metil iyodür(Aldrich), dimetilformamit ($\geq 99.8\%$, Merck), kloroform($\geq 99.8\%$, Merck), piridin ($\geq 99.0\%$, Aldrich), dimetil sülfoksit (VWR) tetrahidrofuran ($\geq 99.7\%$, VWR) ve metanol (100%, VWR) satın alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (^1H NMR)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında ^1H NMR ölçümleri CDCl_3 ve $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile ölçülmüştür. Kullanılan cihaz,Viscotek GPCmaxAutosampler sistemli, bir pompadan (GPCmax, ViscotekCorp., Houston, TX), bir ışık saçılım (Model 270 dual detector, Viscotek Corp.) ve bir kırılma indeksi (RI) dedektöründen (VE 3580, Viscotek Corp.) oluşmaktadır. Işık saçılım dedektörünün ($\lambda_0 = 670 \text{ nm}$) 7° ve 90° de olmak

üzere iki saçılma açısı vardır. RI dedektörü dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren standartları ile kalibre edilmiştir. İki adet kolon 7.8×300 mm, (LT5000L, Mixed, Medium Org and LT3000L, Mixed, Ultra-Low Org) ve bir ön kolondan 4.6×10 mm (Viscotek, TGuard) oluşmaktadır ve içinden 1 mL min^{-1} hızında 35°C 'de kloroform geçmektedir. Veriler Viscotek OmniSEC Omni-01 programı kullanılarak alınmıştır

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi için Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı ile kullanıldı. DSC deneyleri sırasında ısıtma hızı 10°C/dk olarak ayarlandı. DSC deneyleri kuru nitrojen atmosferi altında yapıldı.

FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmiştir.

3.3 Polisülfonların Klorometillenmesi

Polisülfon (20 g, 0.5 mmol), 600 ml kloroform içerisinde ultrasonik banyo yardımıyla çözülür. Tam olarak çözünme gözlemlendikten sonra karışımın içerisine (13.4 g, 450 mmol) paraformaldehit eklenir ve karıştırma işlemi devam edilir. Daha sonra bu karışıma (57 ml, 450 mmol) trimetilsilil klorür ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) dikkatli bir şekilde ekletildi. Belirli bir süre karıştıktan sonra (0.52 ml, 4.5 mmol) kalay(IV) klorür (SnCl_4) eklenerek 3-4 gün boyunca oda sıcaklığında reflux edildi. Tüm bu ekleme işlemleri ve reaksiyon ortamı azot atmosferi altında olmalıdır. Elde edilen karışım metanolde çöktürülerek, beyaz katı madde filtrelenerek vakum etüvünde kurutuldu. (PSU-CH₂-Cl)

3.4 Klorometillenmiş Polisülfonların Azitlenmesi

PSU-CH₂-Cl (1 gr , 0.026 mmol) içerisinde balık bulunan 250 mL'lik balona alınıp dimetilformamit (DMF) (20 mL) içerisinde çözüldü. Daha sonra karışıma sodyum azit (NaN_3) (100 mg, 1.54 mmol) eklendi. Işıktan etkilenmemesi için balon alüminyum folyo ile sarıldı ve 50°C deki yağ banyosunda karıştırılarak tepkimenin 24 saat devam etmesine izin verildi. Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan

metanolde çöktürüldü. Elde edilen polimer süzülüp, vakum etüvünde kurutuldu ve karakterize edildi. (PSU-N₃)

3.5 İniferter Fonksiyonlu Polisülfonların Sentezi

Öncelikle PSU-CH₂-Cl (500 mg, 0.013 mmol) sodium dietilditiyokarbamat (60 mg, 0.35 mmol) ve piridin (5 mL) balona konuldu. Karıştırma ve çözme işlemleri tamamlandıktan sonra manyetik karıştırıcıyla yağ banyosunda 24 saat boyunca karışma halinde bekletildi. Daha sonra tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla metanolde çöktürüldü. Çöken polimer süzülüp kurutuldu. (PSU-DDK)

3.6 PSU-*aşı*-PDMAEMA Sentezi

İniferter yan gruplu polisülfon (PSU-DDK) (50 mg, 0.0013 mmol) şilifli deney tüpünün içerisine konuldu daha sonra üzerine DMF (1 mL, 0.013 mmol) çözücüsü eklendi. Karıştırma işlemi yapılarak iniferter yan gruplu polisülfonun tamamen çözünmesi sağlandı. Bu işlemden sonra aynı tüpün içerisine 2-(dimetilamino) etil metakrilat monomeri (DMAEMA) (1 mL, 5.94 mmol) eklendi ve tüpten azot geçirilerek, karışım 300-400 nm aralığında UV ışığı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 24 saat aydınlatıldı. Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan hegzan içinde çöktürülerek süzüldü. (PSU-*aşı*-PDMAEMA)

3.7 Kuarternize PSU-*aşı*-PDMAEMA Sentezi

PSU-*aşı*-PDMAEMA (165 mg, 0.003 mmol) polimeri ve tetrahydrofuran (THF) (5 mL, 0.07 mmol) balon içinde eklendi. Polimerin tamamen çözünmesi sağlandı ve daha sonra metil iyodür (CH₃I) (50 µL, 0.0008 mmol) dikkatli bir şekilde çeker ocak altında balona eklendi. Manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca tepkime karışımına karıştırma işlemi uygulandı. Tepkime karışımı hacimce 10 kat fazla olan hegzan içinde çöktürülerek süzüldü. (Q-PSU-*aşı*-PDMAEMA)

3.8 Kuarternize Polisülfonların Film Haline Getirilmesi

Kuarternize polisülfon (420 mg) ve dimetil sülfoksit (DMSO) (400 µL) deney tüpü içerisinde karıştırıldı. Polimerin tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra karışım petri kabına aktarıldı. Çözücünün uzaklaşması için 2-3 gün boyunca bekletildi.

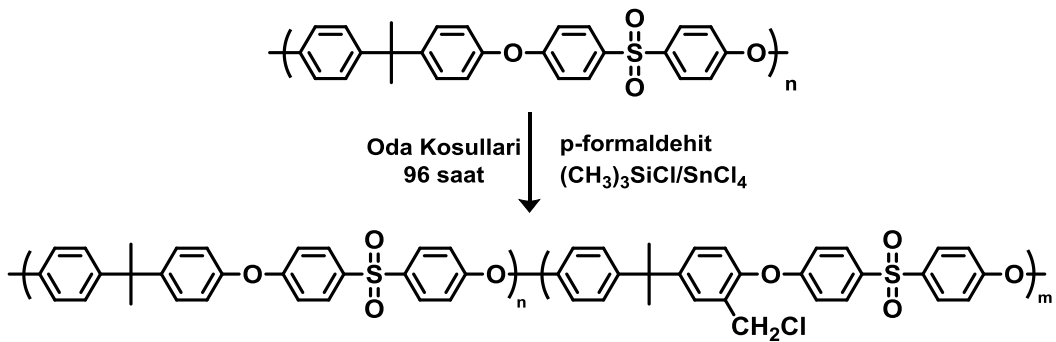
3.9 Antibakteriyel Testler

Kirby-Bauer yöntemi olarak da bilinen bu teknikte, test mikroorganizmasının minimum 12 saatlik sıvı besiyeri kültüründen (hafif bulanık) Mueller-Hinton agar plaklarına McFarland 0.5 bulanıklığında 0.1 ml miktarında ekilir ve bir baget ile iyice yayılır (steril swab'ta aynı amaç için kullanılabilir). Agarın yüzeyi oda sıcaklığında kuruduktan sonra (5-10 dk), agarın yüzeyine etkinliği test edilecek malzemeyi içeren objeler 7 mm çaplı disk formunda yerleştirilir ve 37 °C'de 24-48 saat inkübe edilir. Bu sürenin sonunda diskler etrafında ve altında inhibisyon zonları kumpas veya cetvelle ölçülür. Zon tablosu ile karşılaştırılarak duyarlı (S), indermediate (İ) ve duyarsız (R) olarak değerlendirme yapılır.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

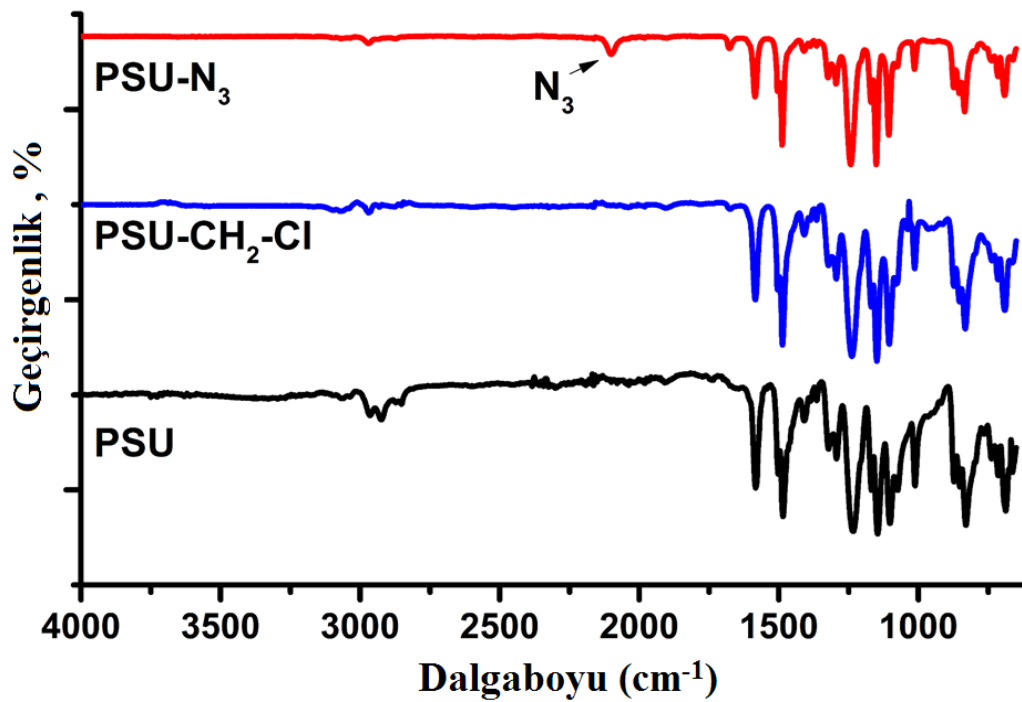
Polisülfonlar üstün termal, kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde filtrasyon membranları, kaplamalar, kompozitler, mikroelektronik araçlar, ince film teknolojileri, biyomalzemeler ve yakıt pilleri gibi bir çok uygulamada tercih edilmektedirler. Sentezleri ve uygulamalarının çok iyi olmasıyla beraber bu malzemelerin bazı çözücülerde meydana gelen stres çatlakları, zayıf iz dirençleri ve aşınma dayanımları gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Polisülfonlara fonksiyonel grupların eklenmesi sadece bu kısıtlamaların önüne geçmeyi değil aynı zamanda yüksek performanslı bu malzemelerin daha geniş uygulama alanlarında kullanımına olanak tanımaktadır.

Aromatik yapıda bulunan polimerlerin klorometilleme yöntemi ile fonksiyonlandırılması önemli bir metottür. Polimer üzerinde bulunan klorometil grubu istenilen fonksiyonallığe sahip polimer sentezinde kullanılabilir. Bu durum aromatik halkaya bağlı klorometil grubunun $-CH_2-Cl$ yüksek reaktiviteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Klorometil grubu başka bir fonksiyonel gruba dönüşebilmektedir. Başlangıç polimeri sentetik ya da doğal kaynaklardan elde edilmektedir. Sentetik olanlar arasında polistiren, aromatik polisülfonlar ve stiren-divinilbenzen kopolimeri en yaygın kullanıma sahip olanlardır. Aşılama işleminde kullanılmak üzere klorometil grubuna sahip polisülfonlar (PSU- CH_2-Cl) Şekil 4.1'de görüldüğü gibi sentezlenmiştir. Bu tepkime oda koşullarında 96 saatte gerçekleştirilmiştir.



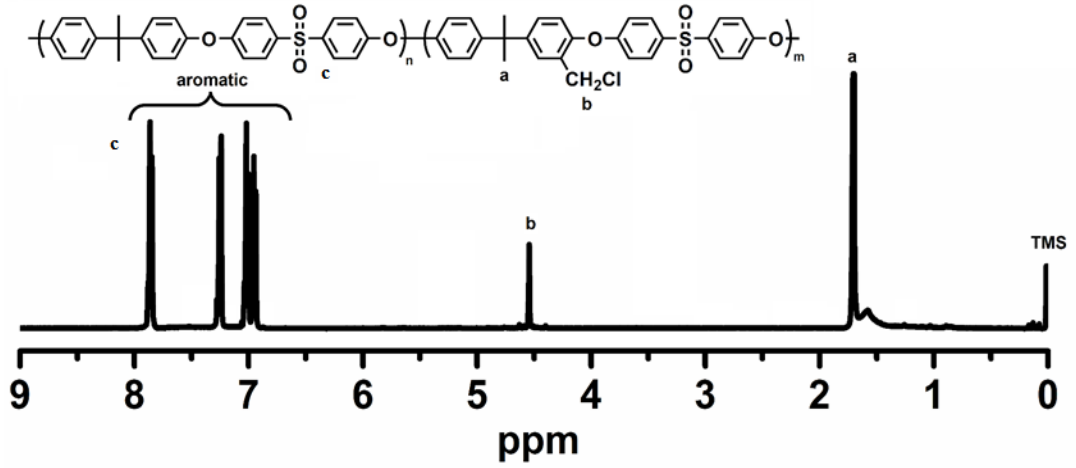
Şekil 4.1 : PSU- CH_2-Cl sentezi yapısal gösterimi

PSU-CH₂-Cl polimerinin yapısı FT-IR spektroskopisiyle doğrulanmıştır (Şekil 4.2). Klorometil gruplarının karakteristik bantlarını polisülfon polimerlerinin bantlarıyla çakışması sonucu tespit etmek zordur. Klorometil gruplarındaki klor ile sodyum azit tepkimeye sokularak FT-IR spektroskopisinde tespit edilmesi kolay azit gruplarına dönüştürülmüştür. Azit gruplarına ait 2250 cm⁻¹'deki karakteristik pikler dolaylı yoldanda olsa klorometillenme tepkimesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini kanıtlamıştır.



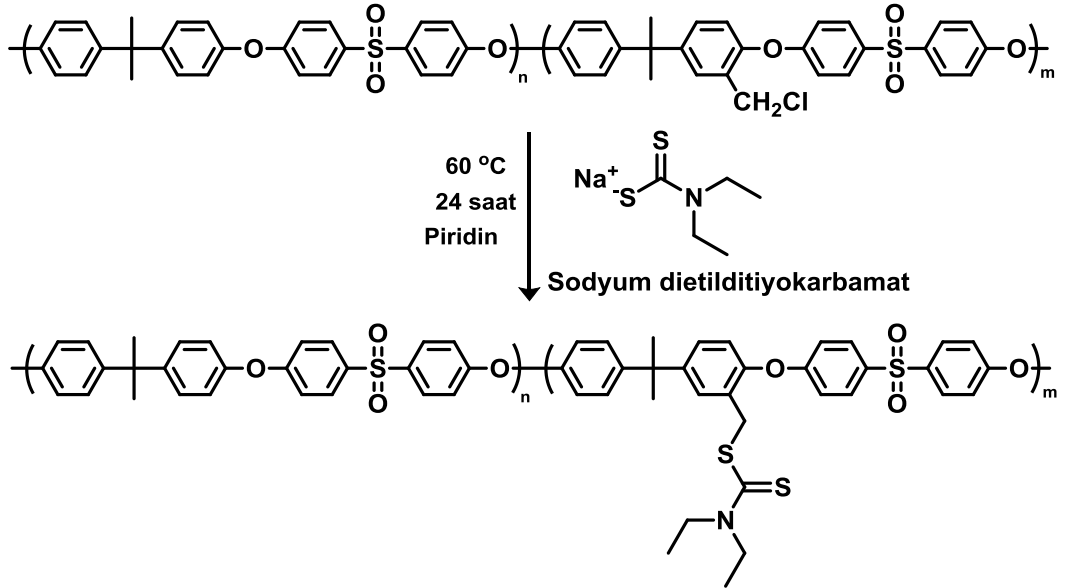
Şekil 4.2 : Saf, klorometillenmiş ve azidlenmiş PSU'nun FT-IR spektrumları

Ayrıca klorometillenmiş PSU polimerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopisiyle de aydınlatılmıştır. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, altı protonlu -CH₃ grubu (a) 1.7 ppm de, iki protonlu -CH₂Cl grubu (b) 4.6 ppm de, dörtlü asidik benzen protonunda 7.9 ppm'de gözlemlenmiştir. Ayrıca b protonu ile aromatik protonların integral alanlarının oranındanda zincir üzerindeki tekrarlanan ünitelerin %7 oranında klorometillendiği hesaplanmıştır.



Şekil 4.3 : Klorometillenmiş PSU'nun ¹H-NMR spektrumu

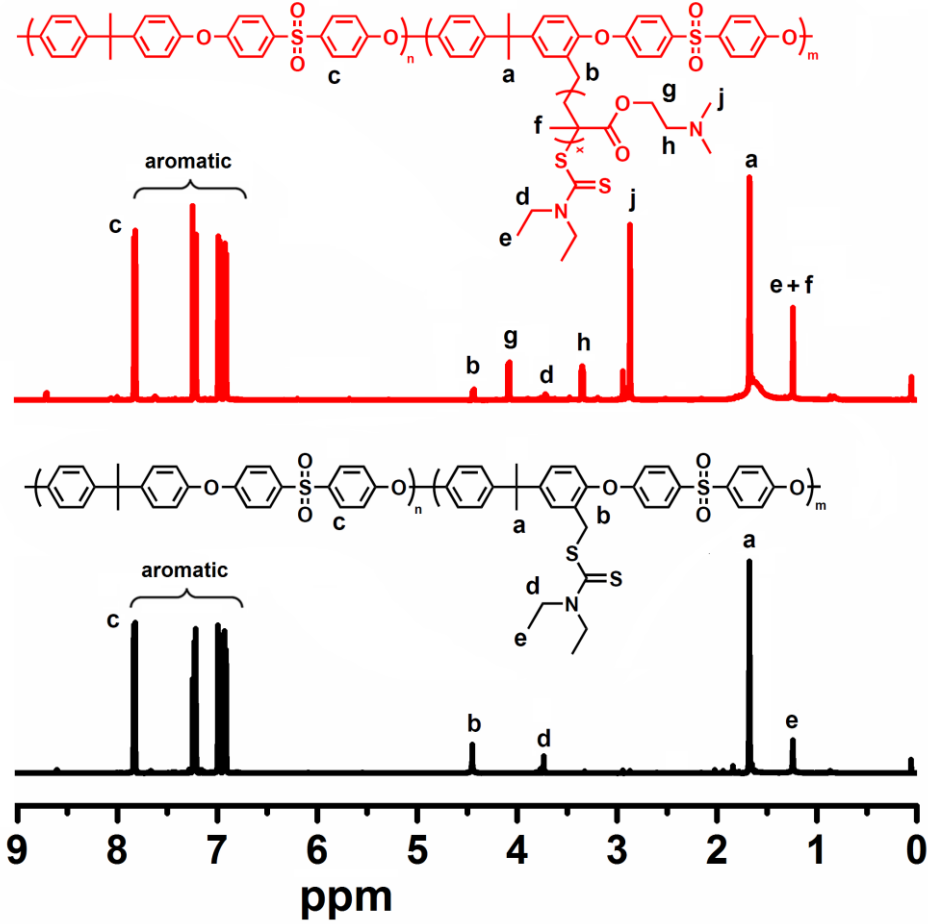
İyonik gruplar içeren polimerlerin PSU zincirlerine aşlamak için iniferter metodu kullanılmıştır. Aşı kopolimeri elde etmek üzere, klorometillenmiş PSU polimeri ile sodyum dietil ditiyokarbamat piridin içerisinde 60 °C'de 24 saat tepkimeye sokularak iniferter grubu taşıyan PSU-dietil ditiyokarbamat (PSU-DDK) elde edilmiştir.



Şekil 4.4 : İniferter fonksiyonlu polisülfonların eldesinin yapısal görüntüsü

Elde edilen PSU-DDK polimerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopisiyle incelendi. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi dietil ditiyokarbamatın altı hidrojenli -CH₃ grubu (a) 1.3 ppm'de ve dört hidrojenli -N(CH₂) grubu (d) 3.8 ppm'de görülmüştür. Ayrıca -CH₂-Cl'daki metil grubunun 4.6 ppm'de çıkan (b) piki ile aromatik protonlar (c) aynı bölgelerde görülmüştür. PSU polimerindeki (*M_n* = 38.000 g/mol) tüm klorometil

gruplarının ditiyokarbamat grubuna dönüştürüldüğü varsayılırsa tekrarlanan bir birimin molekül ağırlığı 442 g/mol olduğuna göre toplam 86 tane tekrarlanan birim mevcuttur. Polimer zincirinde bu birimlerin %7'si ditiyokarbamat grubu olduğu düşünülürse zincir başına yaklaşık 6 adet ditiyokarbamat grubu olduğu hesaplanmıştır.



Şekil 4.5 : PSU-DDK ve PSU-aşı-P DMAEMA-2 polimerlerinin ¹H-NMR spektrumları

Hedeflenen aşı kopolimeri sentezi için PSU-DDK polimerinin UV ışığı altında aydınlatılmasıyla polimer zinciri üzerinde aktif radikal ve inaktif ditiyokarbamat (DDK[·]) radikalleri oluşur. Aktif polimerik radikaller 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerini polimerleştirerek aşı kopolimer (PSU-aşı-PDMAEMA) sentezini gerçekleştirmektedir. Diğer inaktif (DDK[·]) radikaller ise büyüyen zincirlerle birleşerek hem polimerizasyon hızını düşürmektedir hemde tersinir olmayan sonlanma tepkimelerini önlemektedir. Böylelikle molekül ağırlığı ve fonksiyonel grupları önceden belirlenebilen, düşük polidispersitesiye sahip ve iyi tanımlanmış aşı kopolimer sentezi başarılı bir şekilde yürütülmüştür (Şekil 4.6). Elde edilen PSU-aşı-

PDMAEMA kopolimerin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile aydınlatıldı. Elde edilen PSU-*aşı*-PDMAEMA kopolimerin yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelendiğinde DMAEMA monomerine ait karbonil grupların (C=O) piki şiddetli bir şekilde 1712 cm⁻¹'de tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Ayrıca yine aynı monomere ait C-O-C eter ve alifatik C-H gruplarına ait piklerde 1100 ve 2950 cm⁻¹ civarında görülmektedir. Saf PSU-*aşı*-PDMAEMA polimerinde görünen -N(CH)₃ ve -CH gruplarının pikleri 2825 ve 2775 cm⁻¹ dalga boylarında gözlenirken, esnek C-C-N grubunun piki 1160 cm⁻¹ bandında görülmektedir. Kopolimerin ¹H-NMR spektrumunda PSU ana zincirine alifatik (a) ve aromatik (c) piklerinin yanında PDMAEMA bloğuna ait alifatik CH₂ ve CH₃ protonlarının karakteristik pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca ditiyokarbamat grubunun protonlarına ait pikler çok küçük olsada kopolimer ait spektrumda görülmüştür (Şekil 4.5).

İniferter polimerizasyonu ile *aşı* kopolimer sentezinde polimerizasyon süresinin aşılama derecesine etkisi GPC ve ¹H-NMR spektroskopisiyle incelendi. Aşılama işlemi farklı sürelerde gerçekleştirilerek elde edilen PSU-*aşı*-PDMAEMA polimerlerinin molekül ağırlığı değişimi GPC'de incelenmiştir. Sürenin artmasıyla monomer dönüşümü buna paralel olarakta molekül ağırlıklarda bir artış gözlemlendiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Kopolimer kompozisyonunda ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak PSU bloğuna ait (c) piki ile PDMAEMA bloğuna ait (j) pikinin integral alanlarının oranlarından hesaplanmıştır. PSU bloğunun kopolimerdeki oranı polimerizasyon süresi artışıyla PDMAEMA bloğundaki artışın aksine azalmıştır.

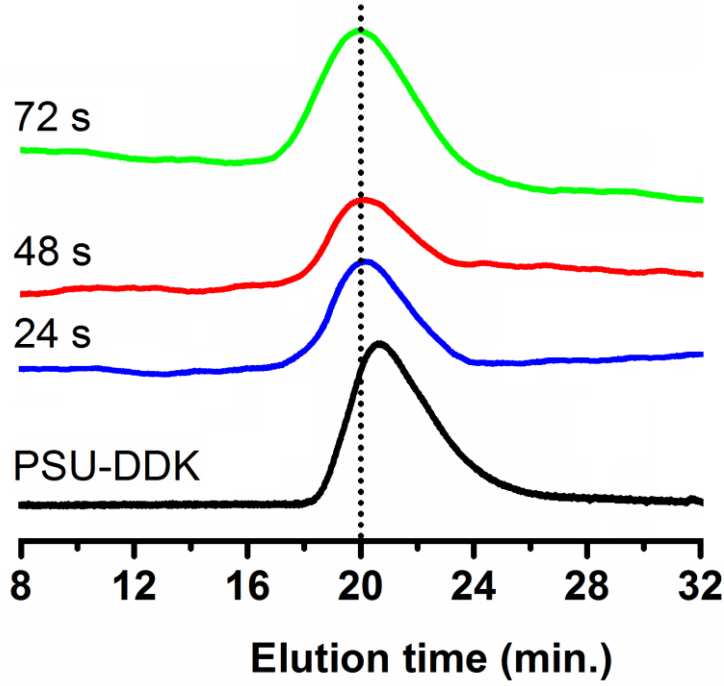
Çizelge 4.1 : PSU-DDK ve PSU-*aşı*-PDMAEMA polimerlerinin deneysel sonuçları

Polimer	[Inf]/ [M]	Zaman (saat)	M _{n, GPC} (g/mol) ^a	M _w / M _n ^a	Verim (%) ^b	PSU Komp. (%) ^c	T _g (°C) ^d
PSU-DDK	-	-	38.000	1.74	95	100	185
PSU- <i>aşı</i> - PDMAEMA-24	1/760	24	53.000	1.58	47	68	123
PSU- <i>aşı</i> - PDMAEMA-48	1/760	48	96.000	1.75	67	43	112
PSU- <i>aşı</i> - PDMAEMA-72	1/760	72	121.000	2.10	102	35	105

^aJel geçirgenlik kromatografisiyle ölçüldü, ^bgravimetrik olarak hesaplandı, ^c¹H-NMR spektroskopisiyle hesaplandı, ^ddiferansiyel taramalı kalorimetri cihazıyla ölçüldü.

Başlangıç polimeri ve elde edilen kopolimerlerin molekül ağırlığı ve dağılımları jel geçirgenlik kromatografisiyle ölçülmüştür. Jel geçirgenlik kromatogramlarında, elde

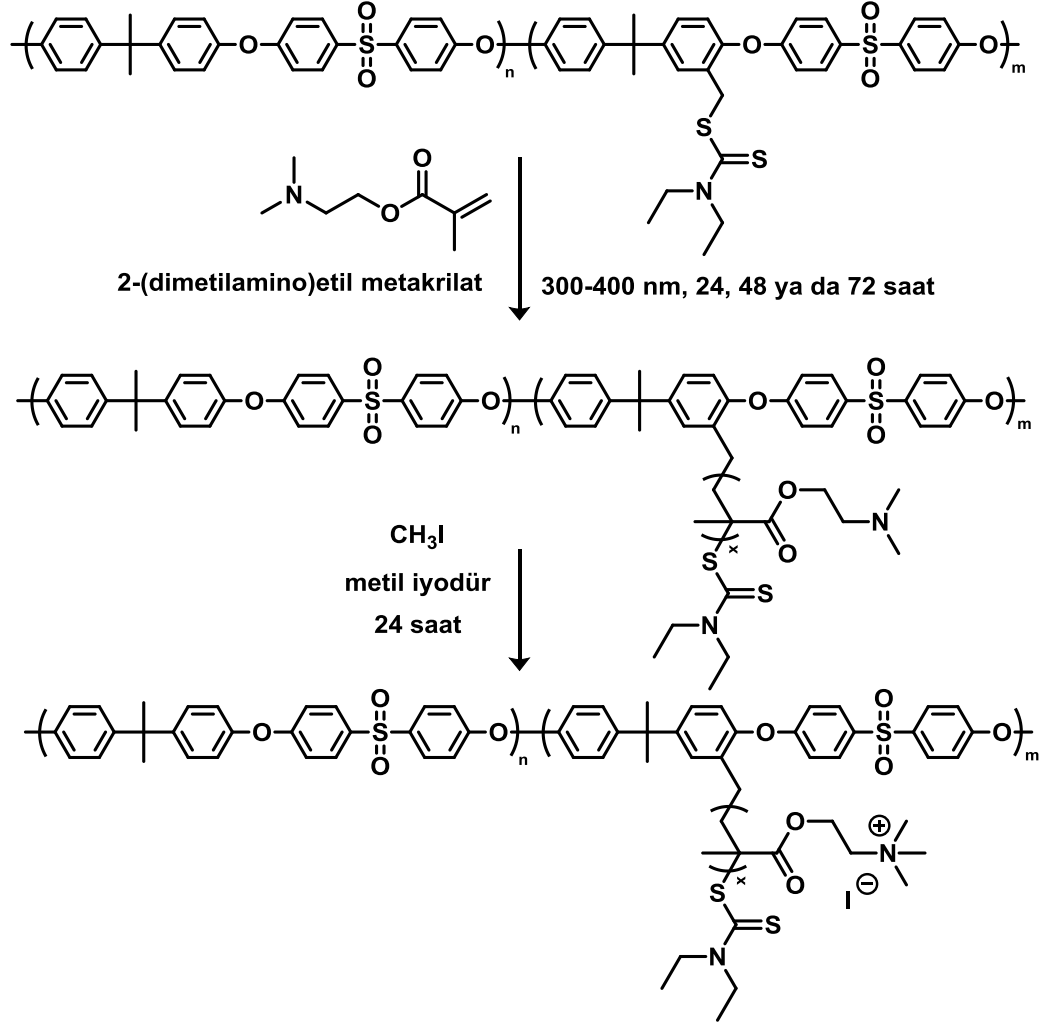
edilen aşı kopolimerlere ait piklerin daha düşük bölgede çıktığı açıkça görülmektedir. GPC sonuçlarına göre molekül ağırlıklarının aydınlatılma süresine göre artış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca kopolimerlerin pikleri tek boyunlu olmasından dolayı molekül ağırlık dağılımlarının düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6 : PSU-DDK ve PSU-aşı-PDMAEMA polimerlerinin GPC kromatogramları. Başlangıç polimeri (PSU-DDK) ve elde edilen kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde saf PSU polimerinin T_g 'si 190 °C ve saf PDMAEMA polimerinin T_g 'si 5 °C civarında olduğu literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir. PSU-aşı-PDMAEMA kopolimerlerinde 105-123 °C arasında tek bir T_g 'si değeri çıkmıştır. PDMAEMA oranı arttıkça kopolimerin T_g 'si düşmüştür (Çizelge 4.1).

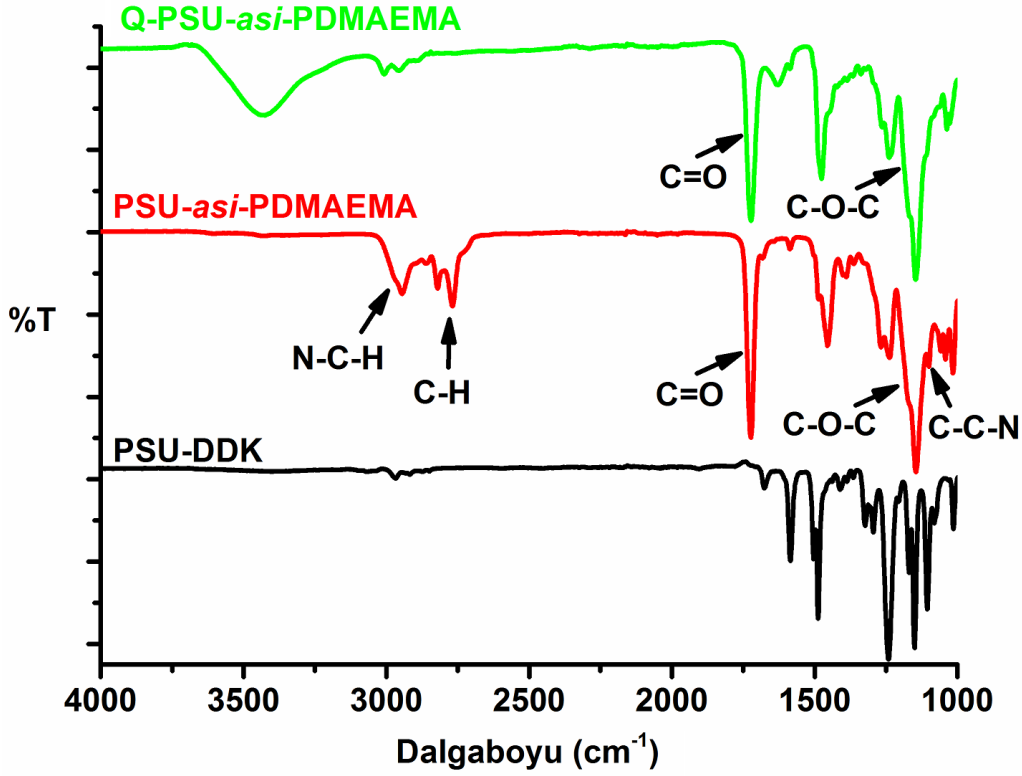
Tez çalışmasının son basamağı PSU-aşı-PDMAEMA kopolimer ile metil iyodür tepkimesi sonucu kopolimer üzerindeki tersiyer amin grupları kuarternize yapıya dönüştürülmüştür (Şekil 4.7). Bu tepkime oda sıcaklığında tetrahydrofuran çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca sürmüş ve kuaternize işlemi sonucu polimer heksana çöktürülerek saflaştırılmıştır. Kuaternize olmuş polimerin çözünürlüğü değiştiği için $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ve GPC yöntemiyle molekül ağırlık değişimi incelenememiştir. Sadece FT-IR spektroskopisi kullanılarak kuaternizasyon işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ispatlanmıştır. İşlem görmemiş saf PSU-aşı-PDMAEMA polimerinde görünen $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ve $-\text{CH}$ gruplarının pikleri

2825 ve 2775 cm^{-1} ve C-C-N grubunun piki 1160 cm^{-1} bandında görülmektedir. Kuaternizasyon işleminden sonra bu pikler kopolimerin spektrumunda tamamıyla kaybolması kuaternizasyon işleminin başarılı olduğunu ispatıdır.



Şekil 4.7 : PSU-aşı-PDMAEMA ve kuaternize PSU-aşı-PDMAEMA kopolimerlerin sentez şeması

Elde edilen PSU-aşı-PDMAEMA kopolimerin yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelendiğinde DMAEMA monomerine ait karbonil grupların (C=O) piki şiddetli bir şekilde 1712 cm^{-1} 'de tespit edilmiştir (Şekil 4.8). Ayrıca yine aynı monomere ait C-O-C eter ve alifatik C-H gruplarına ait piklerde 1100 ve 2950 cm^{-1} civarında görülmektedir. Saf PSU-aşı-PDMAEMA polimerinde görünen -N(CH₃)₃ ve -CH gruplarının pikleri 2825 ve 2775 cm^{-1} dalga boylarında gözlenirken, esnek C-C-N grubunun piki 1160 cm^{-1} bandında görülmektedir. Q-PSU-aşı-PDMAEMA polimerinde 2825 ve 2775 cm^{-1} bandlarında görülen bu karakteristik piklerin kaybolması kuaternizasyonun gerçekleştiğini ispatlamaktadır.



Şekil 4.8 : PSU-DDK, PSU-*ası*-PDMAEMA ve kuaternize PSU-*ası*-PDMAEMA polimerlerinin FT-IR spektrumları

Kuaternize *ası* kopolimerin antibakteriyel etkinlik testi *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı *in vitro* ortamında yapılmıştır. Kuaternize olmamış kopolimer ile yapılan kontrol deneyinde adı geçen bakterilere karşı etken maddeye karşı duyarlılık gözlenmemiştir. Kuaternize olmuş kopolimerde ise bu bakterilere karşı çok az miktarda farklılık tespit edilmiştir. Bu düşük aktivitesinin iki temel sebebi vardır. İlki, etken madde bakteriler için öldürücü dozun altında hazırlanmış olmasıdır. Yani bakterileri öldürecek kadar yüksek konsantrasyonda değildir. İkincisi neden ise, etken madde immobilite nedeniyle bağlı olduğu yüzeyden etkisini gösterememiştir. Kuaternize aminlerin etki mekanizması hücrenin lipid-bilayer membranını bozmak suretiyle gerçekleşmektedir. Sterik engelleme yüzünden kuaternize *ası* kopolimeri düşük seviyede antibakteriyel etkinlik sergilemiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimerlere fonksiyonel özellik kazandırılması mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi açısından birçok avantaj sağlamaktadır. Fonksiyonlandırma işlemleri blok ya da aşırı kopolimerizasyonu yöntemleri kullanılarak uygulanabilmektedir.

Bu çalışmanın amacına uygun olarak öncelikle, aşılama işleminde kullanılmak üzere klorometil grubuna sahip polisülfonlar (PSU-CH₂-Cl) sentezlenmiştir. Daha sonra kontrol deneyi olarak klorometil gruplarındaki klor ile sodyum azit tepkimeye sokularak FT-IR spektroskopisinde tespit edilmesi kolay azit gruplarına dönüştürülmüştür. Yapılan bu deney polisülfonun başarılı bir şekilde klorometillendiğini ispatlamaktadır. Ayrıca PSU-CH₂-Cl polimerinin yapısı ¹H-NMR spektroskopisiyle de aydınlatılarak, integral alanlarının oranından zincir üzerindeki tekrarlanan ünitelerin %7 oranında klorometillendiği tespit edilmiştir.

İyonik gruplar içeren polimerleri PSU zincirlerine aşılama için kontrollü polimerizasyon yöntemi olan iniferter metodu kullanılmıştır. PSU-CH₂-Cl polimeri ile sodyum dietil ditiyokarbamat tepkimeye sokularak iniferter grubu taşıyan PSU-DDK sentezlendi. Daha sonra, hedeflenen aşırı kopolimeri sentezi için PSU-DDK polimerinin UV ışığı altında aydınlatılmasıyla polimer zinciri üzerinde oluşan polimerik radikaller 2-(dimetilamino)etil metakrilat monomerini polimerleştirerek PSU-aşırı-PDMAEMA kopolimeri sentezlenmiştir.

PSU-aşırı-PDMAEMA kopolimer ile metil iyodür tepkimesi sonucu kopolimer üzerindeki tersiyer amin grupları kuarternize yapıya dönüştürülmüştür. Elde edilen Q-PSU-aşırı-PDMAEMA polimeri film haline getirilerek kuarternize amin gruplarının antibakteriyel etkileri incelenmiştir. Kuarternize olmuş kopolimerin Escherichia coli ve Staphylococcus aureus bakterilerine karşı in vitro ortamında düşük oranda antibakteriyel etkinlik gösterdiği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Xu, L.Q., Li, N.N., Chen, J.C., Fu, G.D., and Kang, E.-T.** (2015). Quaternized poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-grafted agarose copolymers for multipurpose antibacterial applications, *Rsc Advances*, 5, 61742-61751.
- [2] **Ioan, S.**, *Functionalized polysulfones : Synthesis, characterization, and applications*. 2015.
- [3] **Dizman, C., Tasdelen, M.A., and Yagci, Y.** (2013). Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones, *Polymer International*, 62, 991-1007.
- [4] **Van der Bruggen, B.** (2009). Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 630-642.
- [5] **Kroschwitz, J.I. and Mark, H.F.**, *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2003, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience.
- [6] **Sur, G.S., Sun, H.L., Lyu, S.G., and Mark, J.E.** (2001). Synthesis, structure, mechanical properties, and thermal stability of some polysulfone/organoclay nanocomposites, *Polymer*, 42, 9783-9789.
- [7] **Kaya, M.A.**, *Proton geçirgenli polimerik membranlarin sentezi ve karakterizasyonu*. 2012: Yildiz Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [8] **Chen, G.H. and Hoffman, A.S.** (1995). Graft-copolymers that exhibit temperature-induced phase-transitions over a wide-range of pH, *Nature*, 373, 49-52.
- [9] **Bhattacharya, A. and Misra, B.N.** (2004). Grafting: A versatile means to modify polymers - techniques, factors and applications, *Progress in Polymer Science*, 29, 767-814.
- [10] **Thakur, V.K.**, *Cellulose-based graft copolymers : Structure and chemistry*. 2015.
- [11] **Uhrig, D. and Mays, J.** (2011). Synthesis of well-defined multigraft copolymers, *Polymer Chemistry*, 2, 69-76.
- [12] **Davis, K.A. and Matyjaszewski, K.**, *Statistical, gradient, block and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations*. 2002, Berlin; New York: Springer.
- [13] **Grubbs, R.B.** (2011). Nitroxide-mediated radical polymerization: Limitations and versatility, *Polymer Reviews*, 51, 104-137.
- [14] **Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gimes, D., and Charleux, B.** (2013). Nitroxide-mediated polymerization, *Progress in Polymer Science*, 38, 63-235.
- [15] **Braunecker, W.A. and Matyjaszewski, K.** (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Progress in Polymer Science*, 32, 93-146.

- [16] **Hawker, C.J., Bosman, A.W., and Harth, E.** (2001). New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chemical Reviews*, 101, 3661-3688.
- [17] **Wang, J.S. and Matyjaszewski, K.** (1995). Controlled living radical polymerization - halogen atom-transfer radical polymerization promoted by a cu(i)cu(ii) redox process, *Macromolecules*, 28, 7901-7910.
- [18] **Wang, J.S. and Matyjaszewski, K.** (1995). Controlled living radical polymerization - atom-transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5614-5615.
- [19] **Matyjaszewski, K.** (2012). Atom transfer radical polymerization (atrp): Current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45, 4015-4039.
- [20] **Patten, T.E. and Matyjaszewski, K.** (1999). Copper(i)-catalyzed atom transfer radical polymerization, *Accounts of Chemical Research*, 32, 895-903.
- [21] **Davis, K.A. and Matyjaszewski, K.** (2002). Statistical, gradient, block, and graft copolymers by controlled/living radical polymerizations, *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, 159, 1-169.
- [22] **Mittal, V.**, *Polymer brushes substrates, technologies, and properties*. 2012, Boca Raton: CRC Press.
- [23] **Tasdelen, M.A. and Yagci, Y.**, *Chapter 3 controlled/living radical polymerization in the presence of iniferters*, in *Fundamentals of controlled/living radical polymerization*. 2013, The Royal Society of Chemistry. p. 78-111.
- [24] **Otsu, T. and Tazaki, T.** (1986). Living radical polymerization in homogeneous system with phenylazotriphenylmethane as a thermal iniferter, *Polymer Bulletin*, 16, 277-284.
- [25] **Otsu, T., Yoshida, M., and Tazaki, T.** (1982). A model for living radical polymerization, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, 3, 133-140.
- [26] **Acar, M.H. and Yagci, Y.** (1991). Studies on the block copolymerization of methacrylonitrile and hexafluorobutylmethacrylate using phenylazotriphenylmethane as thermal iniferter, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, A28, 177-183.
- [27] **Borsig, E., Lazar, M., and Capla, M.** (1967). Polymerization of methyl methacrylate initiated by 3.3.4.4-tetraphenyl hexane and 1.1.2.2-tetraphenyl cyclopentane, *Makromolekulare Chemie*, 105, 212-&.
- [28] **Bledzki, A. and Braun, D.** (1981). Initiation of polymerization with substituted ethanes .1. Polymerization of methyl-methacrylate with 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-diphenoxyethane, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 182, 1047-1056.
- [29] **Bledzki, A., Balard, H., and Braun, D.** (1981). Initiation of polymerization with substituted ethanes .2. Separation of oligomers of methyl-methacrylate and 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-diphenoxyethane, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 182, 1057-1062.
- [30] **Balard, H., Bledzki, A., and Braun, D.** (1981). Initiation of polymerization with substituted ethanes .3. Structure and tacticity of oligomers of

methyl-methacrylate with 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-diphenoxyethane, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 182, 1063-1071.

- [31] **Bledzki, A., Balard, H., and Braun, D.** (1981). Initiation of polymerization with substituted ethanes, .4. Kinetics of the polymerization of methyl-methacrylate with 1,1,2,2-tetraphenyl-1,2-diphenoxyethane, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 182, 3195-3206.
- [32] **Borsig, E., Lazar, M., Capla, M., and Florian, S.** (1969). Reinitiation reactions of poly(methyl-methacrylate) with labile bound fragments of initiator, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 9, 89-&.
- [33] **Watanabe, J., Kano, K., and Akashi, M.** (2009). Bioconjugate polymer by photo-iniferter approach: Hydrophilic random or block copolymer-coated surface, *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, 29, 2287-2293.
- [34] **Li, J., Zu, B., Zhang, Y., Guo, X., and Zhang, H.** (2010). One-pot synthesis of surface-functionalized molecularly imprinted polymer microspheres by iniferter-induced "living" radical precipitation polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 48, 3217-3228.
- [35] **Arnold, M.E., Nagai, K., Spontak, R.J., Freeman, B.D., Leroux, D., Betts, D.E., DeSimone, J.M., DiGiano, F.A., Stebbins, C.K., and Linton, R.W.** (2002). Microphase-separated block copolymers comprising low surface energy fluorinated blocks and hydrophilic blocks: Synthesis and characterization, *Macromolecules*, 35, 3697-3707.
- [36] **Vankerckhoven, C., Vandenbroeck, H., Smets, G., and Huybrechts, J.** (1991). Dithiocarbamate telechelic polymers - synthesis and block copolymerization, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 192, 101-114.
- [37] **Kongkaew, A. and Wootthikanokkhan, J.** (2000). Effects of reaction conditions on poly(methyl methacrylate) polymerized by living radical polymerization with iniferter, *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 938-944.
- [38] **Lalevee, J., Blanchard, N., El-Roz, M., Allonas, X., and Fouassier, J.P.** (2008). New photoiniferters: Respective role of the initiating and persistent radicals, *Macromolecules*, 41, 2347-2352.
- [39] **Kwak, J., Lacroix-Desmazes, P., Robin, J.J., Boutevin, B., and Torres, N.** (2003). Synthesis of mono functional carboxylic acid poly(methyl methacrylate) in aqueous medium using sur-iniferter. Application to the synthesis of graft copolymers polyethylene-g-poly(methyl methacrylate) and the compatibilization of ldpe/pvdf blends, *Polymer*, 44, 5119-5130.
- [40] **Lu, J.M., Xia, X.W., Guo, X., Xu, Q.F., Yan, F., and Wang, L.H.** (2008). Synthesis, characterization, and property of end-functionalized telechelic pst via atrp, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 3430-3434.
- [41] **Nair, C.P.R. and Clouet, G.** (1989). Phosphorus functional telomers of vinyl-polymers through functional thermal iniferter, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 190, 1243-1252.

- [42] **Suwier, D.R., Steeman, P.A.M., Teerenstra, M.N., Schellekens, M.A.J., Vanhaecht, B., Monteiro, M.J., and Koning, C.E.** (2002). Flexibilized styrene-n-substituted maleimide copolymers with enhanced entanglement density, *Macromolecules*, 35, 6210-6216.
- [43] **Suwier, D.R., Teerenstra, M.N., Vanhaecht, B., and Koning, C.E.** (2000). Flexibilized styrene-n-substituted maleimide copolymers. II. Multiblock copolymers prepared from pthf-based iniferters, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 38, 3558-3568.
- [44] **Tharanikkarasu, K. and Kim, B.K.** (1999). Modification of aqueous polyurethane dispersions via tetraphenylethane iniferters, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2993-3000.
- [45] **Yan, B., He, J., Du, X., Zhang, K., Wang, S., Pan, C., and Wang, Y.** (2009). Control of liquid crystal droplet configuration in polymer dispersed liquid crystal with macro-iniferter polystyrene, *Liquid Crystals*, 36, 933-938.
- [46] **Yan, B., He, J., Bao, R., Bai, X., Wang, S., Zeng, Y., and Wang, Y.** (2008). Modification of electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films by iniferter polymerization, *European Polymer Journal*, 44, 952-958.
- [47] **Durmaz, Y.Y., Karagoz, B., Bicak, N., and Yagci, Y.** (2008). Synthesis of block copolymers by combination of atrp and photoiniferter processes, *Polymer International*, 57, 1182-1187.
- [48] **Cakmak, I.** (1998). Synthesis of multiblock copolymers via macroiniferter, *European Polymer Journal*, 34, 1561-1563.
- [49] **Uzun, N.**, *Ayçiçeği atığından antimikrobiyal selüloz eldesi*. 2013: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- [50] **Unlu, C.H., Kutlu, M., and Atici, O.G.** (2015). Mannich reaction of polysaccharides: Xylan functionalization in aqueous basic medium, *Carbohydrate Polymers*, 127, 19-27.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Serhat Oran

Doğum Yeri ve Tarihi: Mersin – 25/07/1991

Adres: Adnan Menderes Mah. Rahmi Üstel Cad. Hisar Sokak Umutcan Apt. 9/3
Merkez/YALOVA

E-Posta: serhatoran@msn.com

Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

“PETMATİK” projesi ile Yalova Üniversitesi Girişimcilik ve İşletmecilik Merkezi(YÜGİM), “Gençlik Fikir Fikir” iş fikri yarışması birincilik ödülü(2015).

Tübitak 2238 Üniversiteler Arası Girişimcilik ve Yenilikçilik Yarışması Proje Sergisi Katılım Belgesi (2014)

Yayın ve Patent Listesi:

“Yeni Nesil Malzeme Olarak Karbon Elyaf Üretimi ve Modifikasyonu”, **S. Oran**, M. A. Tasdelen, Putech and Composites, Kasım-Aralık, 18-26, (2015)

“Polimerik Malzemelerin Özelliklerinin Nanodolgularla İyileştirilmesi”, **S. Oran**, C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, Putech and Composites, Nisan-Mayıs, 32-46, (2015)

“Atık Lastiklerden Elde Edilen Kompozitlerin Ses Bariyeri Olarak Kullanılması”, **S. Oran**, C. Kurtulus, M. A. Tasdelen, Turkchem Magazine, Ocak-Şubat Sayısı, 12-18 (2015)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Polymers From Renewable Resources Sempozyumu Boğaziçi Üniversitesi, “**Synthesis and Characterization of Side Chain Primary Amine Functionalized Polysulfones**” konulu poster sunumumuz sergilenmiştir.

5. Fiziksel Kimya Kongresinde 16-19 Mayıs (2015) tarihleri arasında "**Polisülfon Esaslı Aşı Kopolimerlerin Foto-“Click” Kimyasıyla Sentezi**" adlı poster sunumumuz sergilenmiştir.

