

**T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİETİLEN GLİKOL (PEG) ESASLI BENZOİL TÜREVİ KSANTAT GRUBU  
İHTİVA EDEN MAKRO RAFT AJANLARI İLE KONTROLLÜ BLOK  
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**Mehmet BAĞLAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ**

**HAZİRAN -2017  
KARS**



T.C.  
KAFKAS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI



**POLİETİLEN GLİKOL (PEG) ESASLI BENZOİL TÜREVİ KSANTAT GRUBU  
İHTİVA EDEN MAKRO RAFT AJANLARI İLE KONTROLLÜ BLOK  
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**


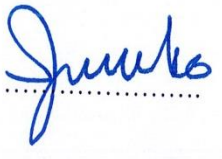
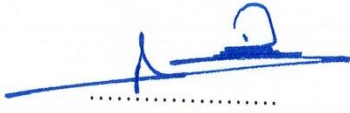
**Mehmet BAĞLAN  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN  
Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ**

**HAZİRAN -2017  
KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Mehmet BAĞLAN 'ın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ'in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "**Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi**" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

20/06/2017

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan :	Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ (Tez Danışmanı)	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO	
Üye :	Yrd. Doç. Dr. Bedrettin SAVAŞ	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun.....gün ve .....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Özlem GÜRSOY KOL

**Enstitü Müdürü**

## ETİK BEYAN

Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Mehmet BAĞLAN

24.07.2017

## ÖZET

(Yüksek Lisans Tezi)

### **POLİETİLEN GLİKOL (PEG) ESASLI BENZOİL TÜREVİ KSANTAT GRUBU İHTİVA EDEN MAKRO RAFT AJANLARI İLE KONTROLLÜ BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

**Mehmet BAĞLAN**  
**Kafkas Üniversitesi**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ

Kontrollü polimerizasyon teknikleri arasında, tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu eşsiz bir konuma sahiptir. RAFT polimerizasyonu geniş bir monomer ağırlığı, çözücü toleransı ve uyumlu reaksiyon koşulları bakımından vazgeçilmezdir. Ayrıca moleküller mimarinin tasarlanmasında hem fonksiyonellik hemde moleküller ağırlık dağılımı olarak birçok sentezde kullanılmıştır. Makro RAFT ajanlarının kullanıldığı polimerizasyon ile polimer yapının zincir boyu, molekül ağırlığı ve polidispersitesine bağlı olarak değişen termal, mekanik, optik gibi özellikleri bakımından önemlidir.

Bu çalışmada Polietilen glikol (PEG) (400-600 g/mol) polimer blokunu içeren makro RAFT ajanları kullanılarak metilmetakrilatın polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bir seri polimerizasyon zaman takibi yapılarak moleküller ağırlıktaki artışın kantitatif değerleri ölçülmüştür. Blok kopolimer oluşumunda zamana karşı lineer artış RAFT ajanlarının zincir transferinde etkili olduğu gözlenmiştir. Çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılabilen PMMA-b-PEG-b-PMMA tri blok kopolimerlerin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen yeni tip makro RAFT ajanlarının ve polimerlerin yapıları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve FT-IR spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Kontrollü Radikal Polimerizasyon, RAFT, Blok Kopolimer, Polietilen Glikol**

**2017, 104 Sayfa**

## ABSTRACT

(M. Sc. Thesis)

### **SYNTHESIS OF CONTROLLED BLOCK COPOLYMERS WITH MACRO RAFT AGENTS CONTAINING POLYETHYLENE GLYCOL (PEG) BASED BENZOYL DERIVED XANTACH GROUP**

**Mehmet BAĞLAN**

**Kafkas University**

**Graduate School of Applied and Natural Sciences**

**Department of chemistry**

**Supervisor: Yrd. Doç.Dr. Ahmet Turan TEKEŞ**

Among the controlled polymerisation techniques, the reversible addition-removal chain transfer (RAFT) polymerization has a unique position. RAFT polymerisation is indispensable for a wide range of monomer weight, solvent tolerance and compatible reaction conditions. Furthermore, in the design of molecules architecture, both functionality and weight distribution of molecules have been used in many syntheses. Chain length of polymer structure with the polymerisation used by macro RAFT agents is important in terms of their thermal, mechanical, optical properties, changing as depending on molecular weight and polydispersity.

In this study, using macro RAFT agents containing polyethylene glycol (PEG) (400-600 g / mol) polymer block was carried out polymerization of methyl methacrylate. A series of polymerizations was measured quantitative values of the molecules weight increase by following time. The linear increase against time in block copolymer formation was observed to be effective in chain transfer of RAFT agents. Analyses of PMMA-b-PEG-b-PMMA tri-block copolymers which can be used in various potential applications was performed.

Synthesized new type RAFT agents and the structures of polymers were characterized by <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and FT-IR spectroscopic methods.

**Key Words: Controlled Radical Polymerization, RAFT, Block Copolymer, Polyethylene Glycol**

**2017, 104 pages**

## ÖNSÖZ

Bu çalışma; Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fiziko Kimya Bilim Dalı Yüksek Lisans programında yapılmıştır.

Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans tezimin araştırmalarını yapabilmem için gerekli imkânları sağlayan ve çalışmalarımın bütün aşamalarında bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ'e

Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a, Yrd. Doç. Dr. Ümit YILDIKO 'ya ve uzman Erbay KALAY'a

Yüksek lisans yapmış olduğum sürede benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Kenan GÖREN 'e, Azer ÖZEN'e ve Ömer AYDOĞDU'ya

Hayatım boyunca bana her konuda güvenen ve her konuda bana destek olup bu günlere gelmemi sağlayan değerli aileme teşekkür ederim.

Haziran - 2017

Mehmet BAĞLAN

## İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
GRAFİKLER DİZİNİ .....	xi
TABLolar DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xiii
1.GİRİŞ .....	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Monomer ve polimer .....	3
2.2. Homopolimer ve Kopolimer.....	3
2.2.1. Ardarda (alternatif) kopolimer.....	4
2.2.2. Blok kopolimer .....	4
2.2.3. Rastgele kopolimer .....	5
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	5
2.4. Polimerlerin Sentezi.....	6
2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	6
2.4.1.1. Kondensasyon Polimerizasyonu .....	6
2.4.1.2. Katılma Polimerizasyonu.....	8
2.4.1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	11
2.4.1.2.1.1. Başlama Basamağı.....	13
2.4.1.2.1.2. Çoğalma Basamağı .....	14
2.4.1.2.1.3. Sonlanma Basamağı .....	14
2.4.1.2.1.4. Zincir Transferi .....	16
2.4.1.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu.....	17
2.4.1.2.3. İyonik Polimerizasyon .....	17
2.4.1.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon .....	18
2.4.1.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon .....	21



2.4.2.3.2.1. Başlama Adımı.....	22
2.4.2.3.2.2. Çoğalma Adımı .....	24
2.4.2.3.2.3. Zincir Transferi .....	25
2.4.2.3.2.4. Sonlanma Adımı .....	25
2.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Dağılımı.....	26
2.5.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $\bar{M}_n$ ).....	27
2.5.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $\bar{M}_w$ ).....	27
2.5.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $\bar{M}_v$ ).....	28
2.6. Polimerlerin Isıl Özellikleri .....	28
2.7. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP).....	29
2.7.1. Nikroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (NMP) .....	31
2.7.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) .....	34
2.7.2.1. ATRP’de Kullanılan Monomerler.....	35
2.7.2.2. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar.....	36
2.7.3. Tensinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi (RAFT) .....	37
2.7.4. RAFT Ajanı .....	40
2.7.4.1. RAFT Ajanları .....	42
2.7.4.2. RAFT Ajan Sentezi .....	45
2.7.5. RAFT Polimerizasyon Koşulları .....	48
2.7.5.1. Başlatıcı Seçimi.....	48
2.7.5.2. Sıcaklık.....	49
2.7.5.3. Basınç.....	50
2.7.5.4. Çözücü Seçimi .....	50
2.7.6. Metil metakrilat’ ın RAFT ile polimerizasyonu ve Teorik moleküler ağırlık hesaplamaları .....	51
2.7.7. RAFT polimerizasyonu ile Blok Kopolimerizasyon Sentezi.....	52
2.7.7.1. Diblok kopolimerler .....	54
2.7.7.2. Triblok kopolimerler.....	56
<b>3. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>59</b>
3.1. Kullanılan Maddeler .....	59
3.2. Kullanılan Aletler .....	59

3.2.1. Isıtıcı Magnetik karıştırıcı .....	59
3.2.2. Vakumlu Etüv .....	59
3.2.3. Mantolu Isıtıcı .....	59
3.2.4. Yağ Banyosu .....	60
3.2.5. FT-IR Spektrofotometre .....	60
3.2.6. NMR Spektrofotometre .....	60
3.2.7. Rotary Evaporator .....	60
3.3. Deneylerin Yapılışı.....	60
3.3.1. Difonksiyonel Makro Ksantant RAFT Ajanlarının Sentezi.....	60
3.3.1.1. PEG-400 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Sentezi.....	61
3.3.1.2. PEG-600 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Sentezi.....	62
3.4. Difonksiyonel Makro Ksantant RAFT Ajanlarının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu..	62
3.4.1. PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu .....	63
3.4.2. PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu .....	64
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>65</b>
4.1. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Sentezi .....	65
4.2. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Metil metakrilat ile Polimerizasyonu.....	67
4.2.1. PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu .....	67
4.2.2. PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu .....	70
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>73</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>
<b>7. EKLER.....</b>	<b>84</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>104</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.</b> Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşumu .....	3
<b>Şekil 2.</b> Stiren ve akrilonitril'in kopolimerizasyonu.....	4
<b>Şekil 3.</b> Stiren ve maleikanhidrid kopolimerleşme tepkimesi .....	4
<b>Şekil 4.</b> Stiren ve İzopren kopolimerleşme tepkimesi .....	4
<b>Şekil 5.</b> Stiren ve Metil Metakrilat kopolimerleşme tepkimesi .....	5
<b>Şekil 6.</b> Etilen glikol ile teraftalik asidin polikondensasyon reaksiyonu. ....	7
<b>Şekil 7.</b> Hekzametilen amin ile adipik asidin polikondensasyon tepkimesi. ....	7
<b>Şekil 8.</b> Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi .....	9
<b>Şekil 9.</b> Trifenilmetil radikalının oluşumu.....	11
<b>Şekil 10.</b> Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları .....	12
<b>Şekil 11.</b> Başlatıcı dibenzoil peroksidin parçalanma reaksiyonu.....	13
<b>Şekil 12.</b> Benzoil radikalının yapısı. ....	13
<b>Şekil 13.</b> Başlama basamağında başlatıcının vinil monomerdeki çift bağa saldırısıyla oluşan ilk monomerik aktif merkez. ....	13
<b>Şekil 14.</b> İlk monomerik aktif merkeze çok sayıda monomer katılarak aktif veya canlı polimer zinciri oluşturulur .....	14
<b>Şekil 15.</b> Aktif poliakrilamit zincirleri kısaca R· ile gösterilmiş olan benzoil oksid radikalleriyle birleşerek sonlanmış polimer zinciri haline geçerler.....	15
<b>Şekil 16.</b> Serbest radikal polimerizasyonunda aktif zincirler arasında sonlanma tepkimeleri .....	16
<b>Şekil 17.</b> Zincir transfer tepkimesinin genel şekli .....	16
<b>Şekil 18.</b> Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler.....	19
<b>Şekil 19.</b> Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu.....	20
<b>Şekil 20.</b> Katyonik polimerizasyon monomerleri .....	21
<b>Şekil 21.</b> Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması .....	22
<b>Şekil 22.</b> HA kuvvetli asidinin monomere proton devretmesiyle katyonik aktif merkez oluşumu.....	22
<b>Şekil 23.</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> için genel reaksiyonu .....	23

<b>Şekil 24.</b> Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri .....	23
<b>Şekil 25.</b> $H^+(BF_3OH)$ kompleksinin başlama tepkimesi .....	24
<b>Şekil 26.</b> $BF_3$ ve $H_2O$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinilmonomeriyle büyüme tepkimesi .....	24
<b>Şekil 27.</b> Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer basamağı .....	25
<b>Şekil 28.</b> Sonlanma adımında katalizörün ayrılması.....	25
<b>Şekil 29.</b> Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması [23]. .....	26
<b>Şekil 30.</b> NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri .....	32
<b>Şekil 31.</b> NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması .....	33
<b>Şekil 32.</b> NMP Mekanizması .....	33
<b>Şekil 33.</b> ATRP'nin genel mekanizması .....	35
<b>Şekil 34.</b> ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler .....	35
<b>Şekil 35.</b> ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar .....	37
<b>Şekil 36.</b> RAFT polimerizasyonun mekanizması .....	39
<b>Şekil 37.</b> RAFT Ajanının yapısı[59]. .....	40
<b>Şekil 38.</b> Tiyokarboniltiyo RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün .....	41
<b>Şekil 39.</b> RAFT Ajanında Bulunan Z ve R Gruplarına Ait Örnekler .....	41
<b>Şekil 40.</b> Ditiyo esterler ( $Z = aril$ ) bazı RAFT ajanlarının yapıları .....	42
<b>Şekil 41.</b> Ditiyo esterler ( $Z = alkil$ ya da ara alkil) bazı RAFT ajanları yapıları .....	43
<b>Şekil 42.</b> Tritiyokarbonatlar ( $Z = tiyoalkil$ ) bazı RAFT ajanlarının yapıları .....	43
<b>Şekil 43.</b> Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) ( $Z = alkoksi, ariloksi$ ) bazı RAFT ajanlarının yapıları .....	44
<b>Şekil 44.</b> Ditiyokarbomatlar ( $Z = N <$ ) bazı RAFT ajanlarının yapıları .....	44
<b>Şekil 45.</b> Alkillenmiş ajan ile karboditiyoat tuzunun reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi .....	45
<b>Şekil 46.</b> 1,1'-tiyokarbonilbisimidazot'dan dibenzil tritiyokarbonat ve benzil $^1H$ - imidazot-1-karboditiyat'ın sentezi.....	46
<b>Şekil 47.</b> Bir ditiyoasidin bir çift bağa katılarak kümül benzoat'ın sentezi.....	46
<b>Şekil 48.</b> Simetrik olmayan tritiyokarbonat'ın sentezi .....	47
<b>Şekil 49.</b> Tiyolesterin sülfürlenmesi ile tert-butil ditiyobenzoat'ın sentezi.....	47

<b>Şekil 50.</b> Ester değişimi uyarılmış-radikal tarafından siyanoizopropil ditiyobenzoat'ın sentezi .....	48
<b>Şekil 51.</b> Tiyoil değişimi ile benzil ditiyoatı'ın sentezi .....	48
<b>Şekil 52.</b> Blok kopolimer eldesinde RAFT Polimerizasyonun mekanizması.....	53
<b>Şekil 53.</b> Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli RAFT ajanları .....	55
<b>Şekil 54.</b> Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli monomerler .....	55
<b>Şekil 55-a.</b> RAFT ajanı ile birbirini takip eden monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi .....	56
<b>Şekil 55-b.</b> Birbirine Z grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanın kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi .....	56
<b>Şekil 55-c.</b> Birbirine R grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanın kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi .....	57
<b>Şekil 55-d.</b> Üzerinde ayrılan iki grubun bulunduğu RAFT ajanın kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi .....	57
<b>Şekil 56.</b> ABA ya da BAB blok kopolimerlerin oluşumunda kullanılan ve birbirine Z ya da R grupları üzerinden bağlanan difonksiyonel RAFT ajanları.....	58
<b>Şekil 57.</b> Ksantat Makro RAFT Ajanların Genel Sentez Reaksiyonu.....	61
<b>Şekil 58.</b> PMMA-b-PEG-b-PMMA Blok Kopolimerlerin Genel Oluşum Reaksiyonu .	63

## GRAFİKLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Grafik 1.</b> PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun m-zaman Grafiği .....	69
<b>Grafik 2.</b> PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Mn Teorik-zaman Grafiği .....	69
<b>Grafik 3.</b> PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Monomer Dönüşümü-zaman Grafiği .....	70
<b>Grafik 4.</b> PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun m-zaman Grafiği .....	71
<b>Grafik 5.</b> PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Mn Teorik-zaman Grafiği .....	72
<b>Grafik 6.</b> PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Monomer Dönüşümü-zaman Grafiği.....	72

## TABLolar DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 1.</b> Bazı basamaklı polimerleri ve karakteristik bağları.....	8
<b>Tablo 2.</b> Bazı katılma polimerleri.....	10
<b>Tablo 3.</b> PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevi Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin FT-IR, <sup>1</sup> H-NMR verileri .....	66
<b>Tablo 4.</b> PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyon Verileri .....	68
<b>Tablo 5.</b> PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyon Verileri .....	71

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M	: Monomer
I	: Başlatıcı
R·	: Radikal
B	: Blok
AIBN	: 2,2' -azobisisobutironitril
P <sub>n</sub>	: Polimerik radikal
PET	: Polietilen tereftalat
PE	: Polietilen
PVC	: Polivinilklorür
PAN	: Poli(akrilonitril)
RAFT	: Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
NMP	: Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
CRP	: Kontrollü radikal polimerizasyonu
CS <sub>2</sub>	: Karbon disülfür
KOH	: Potasyum hidroksit
PEG	: Polietilen glikolün
BPO	: Benzoil peroksit
$\bar{M}_w$	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
$\bar{M}_n$	: Molekül ağırlığı sayı ortalaması
$\bar{M}_v$	: Molekül ağırlığı vizkozite ortalaması
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PDI	: Polidispersite
UV	: Ultraviyole
γ	: Gama
GPC	: jel geçirgenlik kromatografisi
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MMA	: Metil metakrilat



## 1.GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu meydana gelen uzun zincirlerden oluşmuş büyük moleküller topluluğu yada makromoleküllerdir. Polimeri meydana getiren monomerlerin aynı yapıdan olmasıyla “Homopolimer” oluşurken, değişik monomerlerden meydana gelen polimerlere “Kopolimer” olarak adlandırılmıştır.

Polimerler, günlük yaşamın her kademesinde yoğun olarak kullanılan yüksek mol kütlelere sahip ürünlerdir. Önceleri gündelik eşya yapımında kullanılan polimerik ürünler, bugün uzay endüstrisinin ve fazla sayıda biyoteknolojik uygulama alanının vazgeçilemez ana materyallerinden birisi haline gelmiştir[1-4].

Polimerlerin özellikleri, polimerlerin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir. Bu değişim genellikle fonksiyonel grubun diğer polimerizasyonun başlatılmasında kullanımıyla ya da başka uyumlu bir fonksiyona sahip polimerlerle reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle son yıllarda polimerlerin kontrollü bir polimerizasyon sonucu iyi tanımlanmış, dar molekül ağırlığına sahip ve istenen fonksiyonel grupların yapıya ilave edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon yöntemleriyle yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir[5,6].

Bu tez çalışmada kontrollü polimerizasyon tekniklerinde, tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda kullanılmak üzere bir dizi makro RAFT ajanları sentezlenmiştir. RAFT polimerizasyonu, polimer yapının zincir boyu, molekül ağırlığı ve polidispersisine bağlı olarak değişen termal, mekanik, optik gibi özellikleri bakımından önemlidir[7]. RAFT ajanlarının sentezinde polietilen glikolün (PEG)’ün farklı moleküller ağırlık dizisi kullanılmıştır. Bu sayede polietilen glikoller KOH ve  $CS_2$  ile reaksiyonundan PEG-ksantat esteri elde edildikten sonra benzoil klorür türevleri ile sonlandırmıştır. RAFT ajanı yapısında R grubu tekrar polimerleşmeyi başlatmaya sahip bileşiklerdir. R grubu olarak benzoil klorür bileşiği kullanılmıştır. Elde edilen RAFT ajanları kullanılarak metilmetakrilat polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılan bir seri yeni blok

kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Dar moleküller ağırlık dağılımına sahip PMMA-b-PEG-b-PMMA tri blok kopolimerler elde edilmiştir.

Serbest radikal polimerizasyon; en çok endüstriyel uygulamalara sahip, vinil monomerlerinin büyük kısmının polimerleştirebildiği, kolay deneysel koşullarda yapılan bir polimerizasyondur. Fakat tüm bu özelliklerinin yanında reaksiyon boyunca; molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı kontrolünün mümkün olmaması, zincir mimarisinde istenilen molekül ağırlığında hazırlanmış polimerlerin elde edilmesini zorlaştırmaktadır.

Yaşayan polimerizasyon yönteminde ise, bu kontrolün mümkün olması, dar polidispersiteye sahip ve farklı zincir yapısına çeşitli blok kopolimerlerin elde edilmesi mümkündür. Kontrollü radikal polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonun uygun reaksiyonşartları altında yürümesi, fonksiyonel monomerlerle çalışılabilme kolaylığı ve çeşitli safsızlıkları tolere edebilme özellikleri ile yaşama (living) polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü, dar polidispersite ve iyi tanımlanmış polimerlerin sentez edilebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip yeni polimer çeşitlerinin sentezini mümkün kılmaktadır. Bu iki polimerizasyon yönteminin avantajlarını bir arada bulundurmasından dolayı RAFT polimerizasyonuna yönelik polimerleri sentezlemiştir[8].

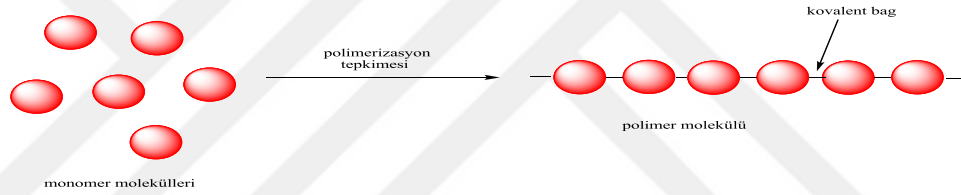
## 2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

### 2.1. Monomer ve polimer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir açıklamadır.

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşturduğu makro moleküldür. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen -poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros- kelimelerinden türetilmiştir.

Monomer molekülleri basitçe gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde belki yüzlerce, binlerce monomer içerebilir (Şekil 1).

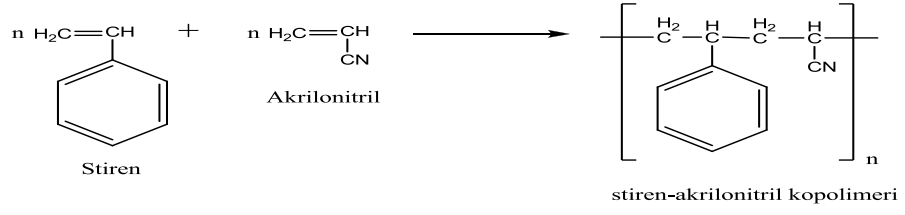


**Şekil 1.** Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşumu

### 2.2. Homopolimer ve Kopolimer

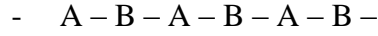
Homopolimer; tek tür monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlerdir. Örneğin, saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretilen, poli(vinil klorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer; zincirinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. En önemli polimerlerden bazıları birden fazla monomerden oluşur. Bu tür polimerlere kopolimer denir[9].

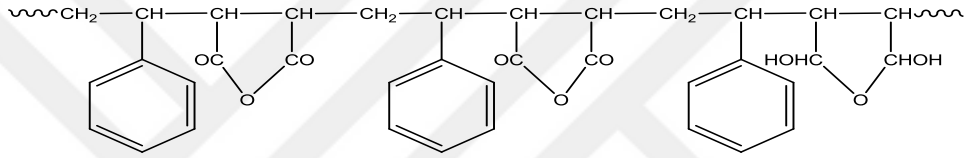


Şekil 2. Stiren ve akrilonitril'in kopolimerizasyonu.

### 2.2.1. Ardarda (alternatif) kopolimer

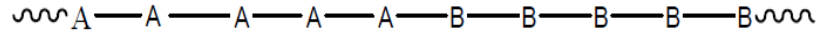


Stiren ve maleikanhidrid böyle bir kopolimer verir:

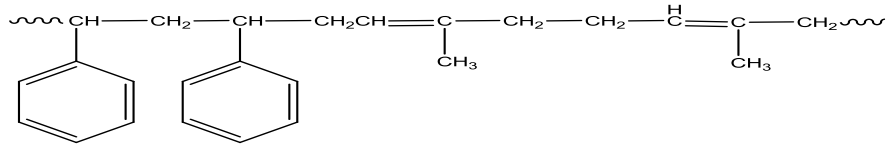


Şekil 3. Stiren ve maleikanhidrid kopolimerleşme tepkimesi

### 2.2.2. Blok kopolimer

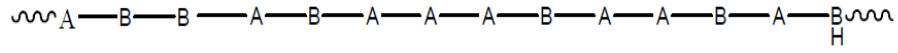


Stiren ve izopren'den bir blok kopolimer meydana gelebilir:

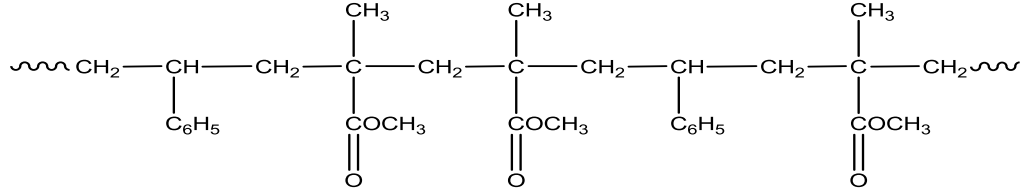


Şekil 4. Stiren ve İzopren kopolimerleşme tepkimesi

### 2.2.3. Rastgele kopolimer



Stiren ve metil metakrilat'ın serbest radikal polimerizasyonu ile bir rastgele kopolimer oluşur.



Şekil 5. Stiren ve Metil Metakrilat kopolimerleşme tepkimesi

Kopolimerlerin zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç monomer bulunduruyorsa terpolimer tanımlaması kullanılır. İki çıkış maddesinden sentezlenen ve yenilenen birimlerinde iki farklı yapısı bulunan poli(etilen teraftalat), poli(hekzametilenadipamit) gibi kondenzasyon polimerleri kopolimer değil homopolimer olarak düşünülürler. Farklı amino grup asit kalıntılarında oluşan protein zincirleri ise genelde kopolimer grubunda incelenir[10,11].

### 2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, birçok farklı özelliklere sahip olduklarından dolayı sınıflandırma farklı tarzlarda yapılabilirler. En önemlilerini aşağıdaki gibi sınıflandırılabiliriz.

- Sentez biçimi ve doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal-yapay polimerler)
- Organik ve Anorganik olmalarına göre (organik- anorganik polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer- kopolimer)
- Sentezlenme tepkimesine göre(basamaklı- zincir)
- Isısal davranışlarına göre(termoplastik- termoset polimerler)
- Zincirlerine fiziksel ve kimyasal yapısına göre (lineer, dallanmış, kristal –amorf polimerler)

## 2.4. Polimerlerin Sentezi

Polimerler, farklı kimyasal tepkimelerden faydanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları yönünden;

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

Adları verilen iki ana polimerizasyon vardır. Polimerleşmeye kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini takip ederek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, bilhassa polimerizasyonunun zamanla davranışının bilinmesi istenilen özellikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi yönünden önemlidir[9].

### 2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyonda fonksiyonel gruplar bulunduran moleküller arasında basamak şeklinde yürür. İlk iki monomer tepkimeye sokarak bir yapı meydana getirir. Dimer, bir monomerle birleşerek trimer ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi devam ettirir. Polimerizasyon ortamında bulunan tüm büyüklükteki molekül, birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş uzun bir zaman sürecinde artar.

Basamaklı polimerler; Kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, ürean oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı, laboratuvarda veya endüstride basamaklı polimer üretimine en uygun kondensasyon tepkimeleridir. Bundan dolayı basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri ifadesi olarakta kullanılmaktadır[1-4,9].

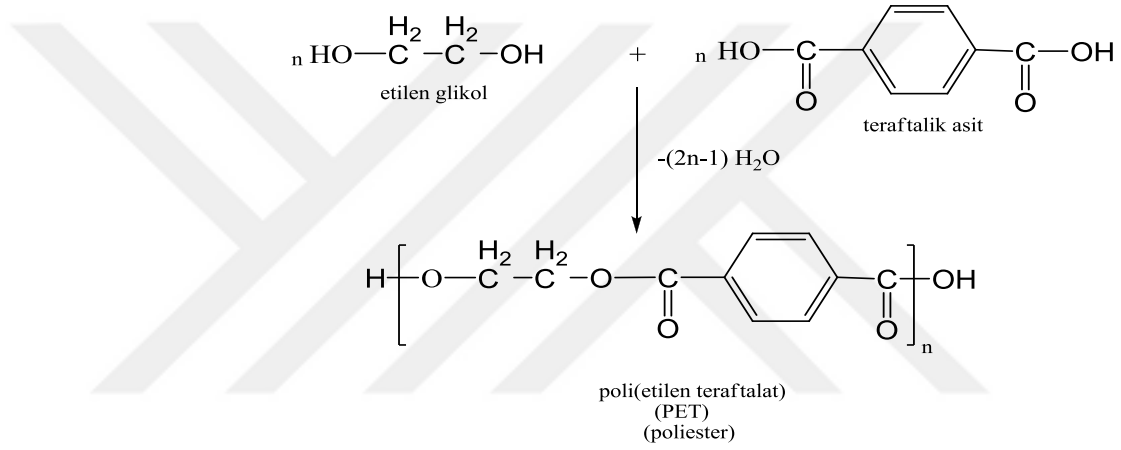
#### 2.4.1.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

Kondensasyon polimerizasyonlarının genel açıklaması, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklindedir. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan yeri açıklar. Kondensasyon

tepkimelerine katılan moleküller genel olarak  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$  türü fonksiyonel gruplardır ve kondensasyon esnasında  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  gibi küçük moleküllere ayrılır.

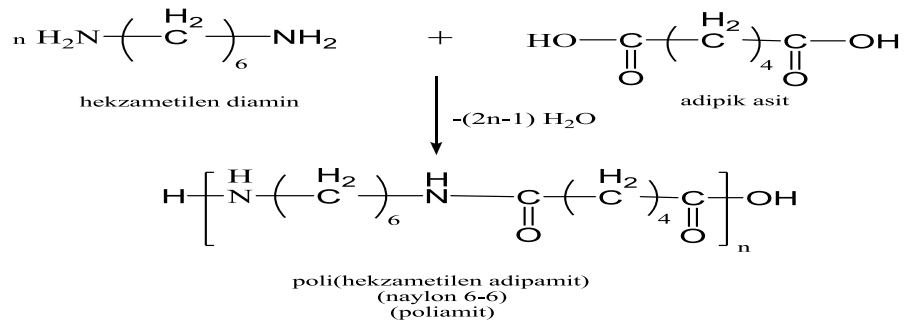
Polimer oluşumuna uygun kondensasyon polimerizasyonlarına örnekler;

- ❖ Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir. Önemli ticari olan poliesteri yapısındaki polimerden olan poli(etilen tereftalat) (PET), etilen glikol ve tereftalik asit (dimetil tereftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle elde edilir.



Şekil 6. Etilen glikol ile tereftalik asidin polikondensasyon reaksiyonu.

- ❖ Poliamitler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir.



Şekil 7. Hekzametilen amin ile adipik asidin polikondensasyon tepkimesi.

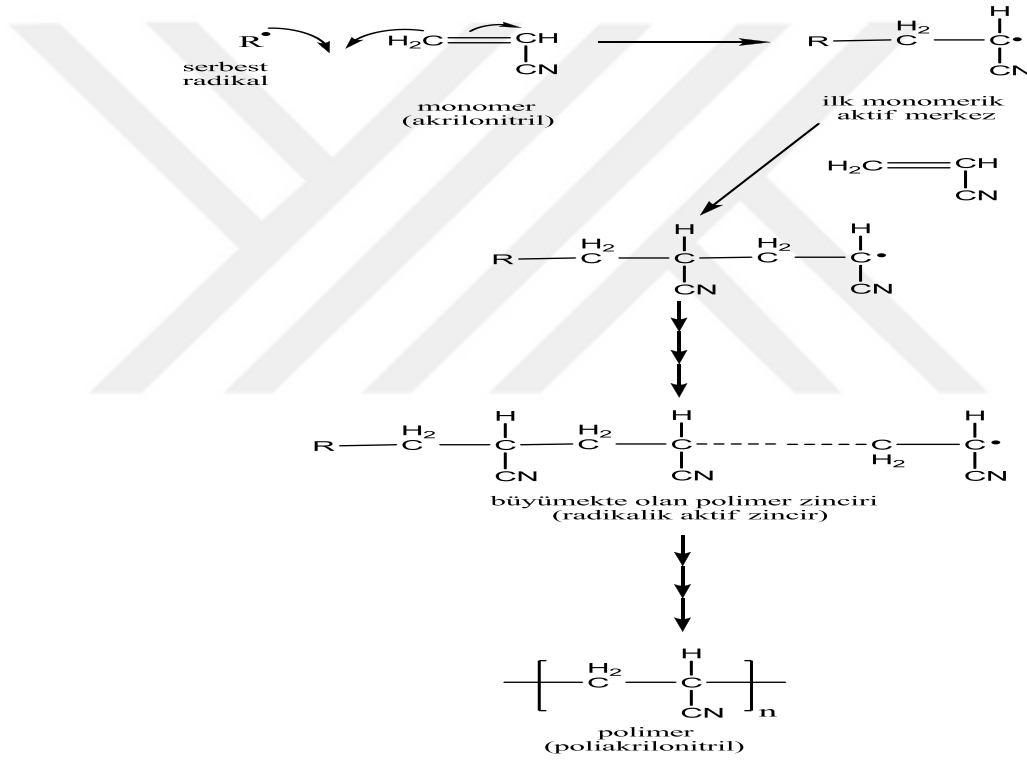




Katılma polimerizasyonu başlatma tekniklerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) faydalanmaktır.

Kimyasal maddeler kullanılarak ya da fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturabilir. Örneğin; benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller oluşturacak şekilde bozunurlar.

Isı, ışık ve yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur.



**Şekil 8.** Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

Katılma polimerizasyonu radikaller haricinde iyonik karakterdeki aktif merkez üzerinden de gerçekleştirilebilir. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin cinsine göre, ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik polimerizasyonu şeklinde iki başlıkta incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) mesul olduğu iyonik polimerizasyon cinsidir. Polimerizasyon ortamında bir vinil monomer yanında HA şeklinde ifade edilen bir protonik asit varsa, tepkimesiyle monomere bir proton aktarılır ve ilk katyonik aktif merkez meydana gelir.

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezlerde devam eder (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu aktif başlatılabilen bileşiklerden birisi n-butil lityumdur. n-butil lityumun butil kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi meydana getirir[9].

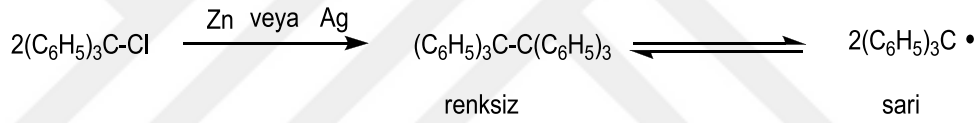
**Tablo 2.** Bazı katılma polimerleri.

monomer	polimer
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{H} \end{array}$ etilen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$ polietilen
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ Stiren	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$ polistiren
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ vinil klorür	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ poli(vinil klorür)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CN} \end{array}$ akrilonitril	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$ poliakrilonitril
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ propilen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ polipropilen
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ vinil asetat	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ poli(vinil asetat)

### 2.4.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikalin meydana gelmesiyle başlayan ve zincir tepkimesi vasfını taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu olarak da ifade edilir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel faktörler olarak kullanılıp çoğaltılabilir.

1890 yılında M. Gomberg, hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını keşfetmiştir. Bu reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır. Bu reaksiyon normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiğinde trifenilmetil radikalleri havanın oksijeni ile birleşerek peroksit oluşturur. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşur[12].



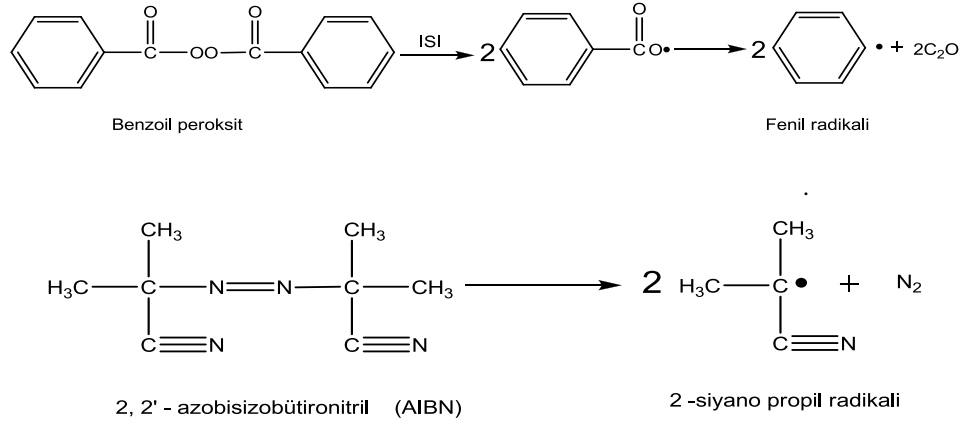
Şekil 9. Trifenilmetil radikalının oluşumu

Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler olan serbest radikaller, aktif merkezlerdir. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki  $\pi$  elektronlarından birisiyle birleşerek yeni bir monomeri zincire katar ve  $\pi$  elektronu zincir ucuna gönderilir. Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır.

Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle

parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri dibenzoilperoksit ve 2,2'-azobisizobutironitrildir.(Şekil 10)



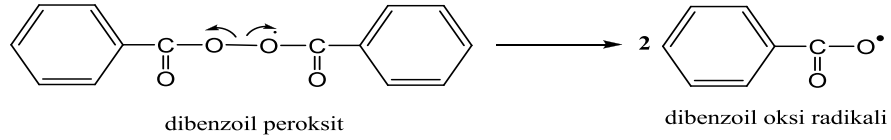
**Şekil 10.** Bazı serbest radikalikpolimerizasyon başlatıcıları

Isı etkisiyle parçalanan ve serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterince radikal üretmeleri gerekir. Bu yüzden, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını tespit eder. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken oluşacak polimerin mol kütlelerini azaltır. UV (ultraviyole),  $\gamma$  (gama) ışınları yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınlandırmada dalga boyunu tespit etmek için ilk olarak maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda en yüksek absorpsiyon oluyorsa ışınlandırma o dalga boyunda yapılır. Serbest radikaller bir redokstepkimesi sonucu elde edilebilmektedir. Bu nedenle bir yükseltgen ya da bir indirgen kullanılır[13]. Redoks başlatıcılarının en önemli niteliği oda sıcaklığı ve daha az sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları esnasında ısı ya da ışık tesiriyle kendi kendine polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engel olmak için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler ilave edilir. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları esnasında meydana gelebilecek radikalik cinsleri yok ederler. Benzokinon ve hidrokinon gibi maddeler önleyicilerdir. Başlama, çoğalma,

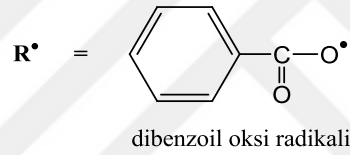
sonlanma ve transfer reaksiyonlarının basamakları serbest radikal polimerizasyonunu meydana getirir[14,15].

#### 2.4.2.1.1. Başlama Basamağı

Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerinin oluşum basamağıdır.

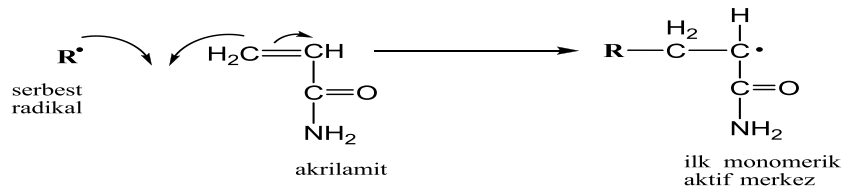


Şekil 11. Başlatıcı dibenzoyl peroksidin parçalanma reaksiyonu.



Şekil 12. Benzoil radikalinin yapısı.

akrilamit monomeri için başlama adımı,



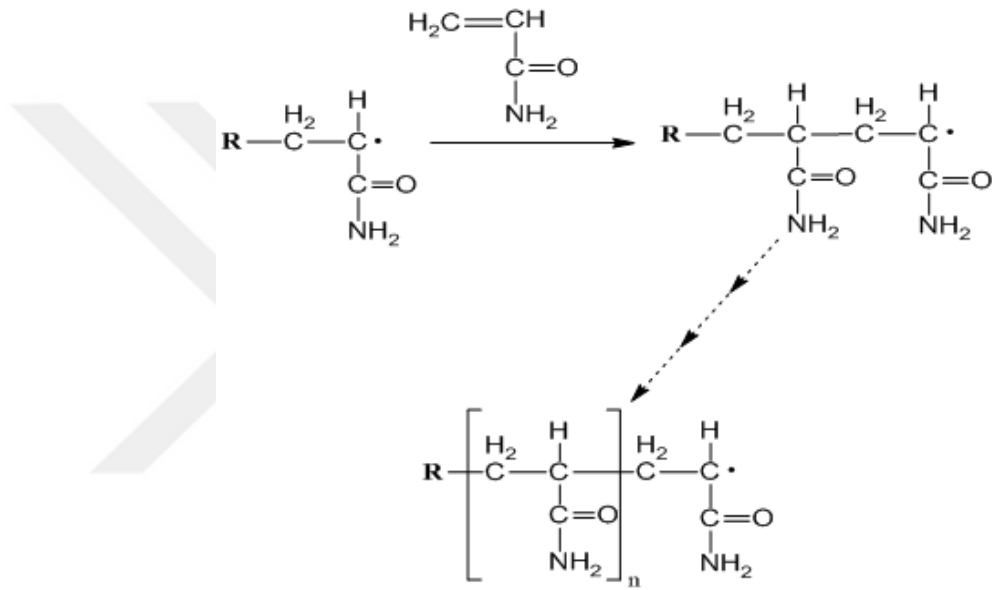
Şekil 13. Başlama basamağında başlatıcının vinil monomerdeki çift bağa saldırısıyla oluşan ilk monomerik aktif merkez.

şekilde yazılır. Benzoil oksil radikali, akrilamitin p-bağı elektronlarıyla birleşerek ve monomere katılarak ilk monomerik aktif merkez meydana gelir. Benzoil peroksitin

ileribozunmasıyla meydana gelen fenil radikalleri de yukarıdaki tepkime gibi polimerizasyonu ilerletebilirler.

#### 2.4.2.1.2. Çoğalma Basamağı

Büyüme basamağında, aktif radikalik merkezler hızla monomer moleküllerini ekleyerek zinciri büyütmiş olurlar. Örnek olarak incelenen akrilamid polimerizasyonunda, akrilamid molekülleri ile monomerik aktif merkezlere aşağıdaki gösterildiği gibi peş peşe katılırlar.(Şekil 14).



Poliakrilamid radikali

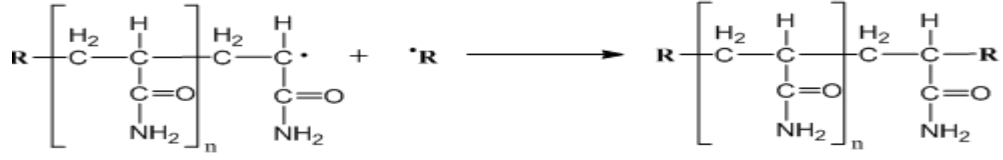
(aktif veya canlı polimer zinciri)

**Şekil 14.** İlk monomerik aktif merkeze çok sayıda monomer katılarak aktif veya canlı polimer zinciri oluşturulur

#### 2.4.2.1.3. Sonlanma Basamağı

Sonlanma basamağı, aktif polimer zincirlerinin bulunduğu herhangi bir molekülle birleşerek aktifliklerini kayb ettikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri

basamaktır. En basit sonlanma tepkimelerinden birisi, başlatıcıdan meydana gelen serbest radikallerin aktif polimer zincirleri ile bütünleşmesidir.



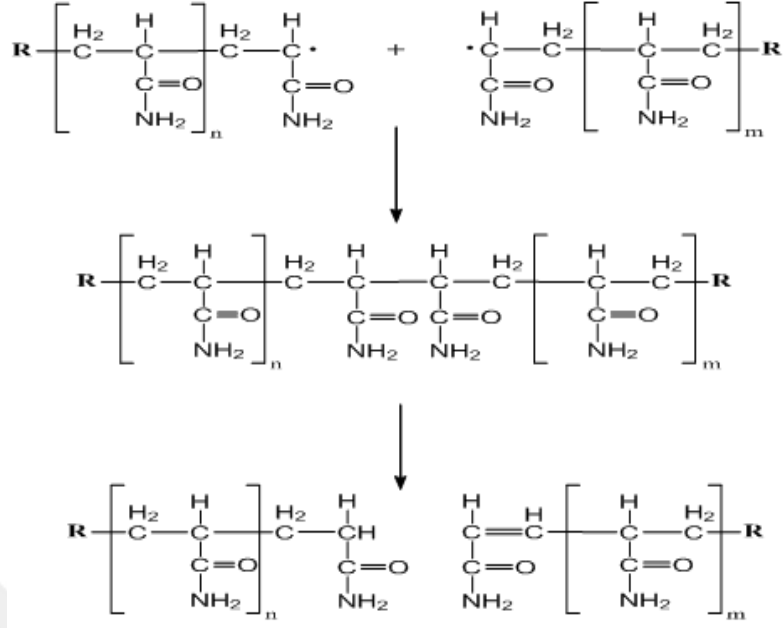
akrilamit radikali

sonlanmış poliakrilamit zinciri

(ölü polimer zinciri)

**Şekil 15.** Aktif poliakrilamit zincirleri kısaca R· ile gösterilmiş olan benzoil oksid radikalleriyle birleşerek sonlanmış polimer zinciri haline geçerler.

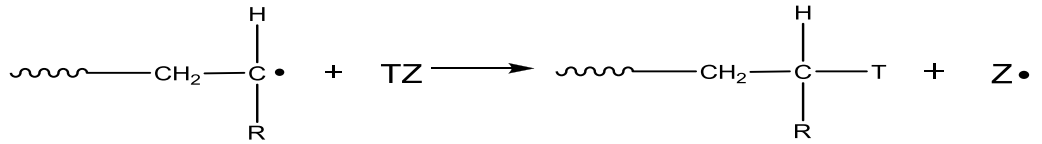
Zincir sonlanmalarına neden olan etkin tepkimeler, aktif polimer zincirlerinin birbirleri arasında ilerler. Yinelenen birim sayıları n+1 ve m+1 olan iki aktif zincir birleşerek sonlanabilir (birleşerek sonlanma) ve kendinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-başa düzeninde yapılar ortaya çıkar. İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β-hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanma da tepkimeye katılan zincirler ilk bağlarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma). Monomerin yapısı ve polimerizasyon sıcaklığı sonlanma tipini etkileyebilmektedir.



**Şekil 16.** Serbest radikal polimerizasyonunda aktif zincirler arasında sonlanma tepkimeleri

#### 2.4.2.1.4. Zincir Transferi

Polimerizasyon ortamında aktif polimer zincirleri büyüme veya sonlanma tepkimeleri haricinde birkaç tepkimelerle karşılaşılır. Flory, 1933’de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamındaki başka bir moleküle aktarılabilceğini (zincir transfer tepkimesini) öne sürdü. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamında bulunan TZ ile belirtilen bir molekül arasında genel olarak meydana gelen zincir transfer tepkimesi verilmiştir(Şekil 17).



**Şekil 17.** Zincir transfer tepkimesinin genel şekli



TZ molekülü polimerizasyon ortamındaki monomer, başlatıcı, çözücü, polimer veya dışarıdan yapıya katılmış herhangi bir maddenin molekülüdür. Zincir transfer tepkimesi neticesinde oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle birleşerek yeni bir zinciri başlatma olanağına sahiptir[15]. Bundan dolayı, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını etkilemez. Z·radikallerin monomer katılma arzusu aktif polimer zincirinden az ise, başka moleküllerle reaksiyonu polimerizasyon hızını düşürürler[16].

#### **2.4.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu**

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $VCl_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $CuCl_2$  gibi geçiş metali klorürlerinin ve  $Al(C_2H_5)_3$ ,  $LiC_4H_9$ ,  $Be(C_2H_5)_2$  gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, 1-büten gibi  $\alpha$ -olefinlerin polimerizasyonudur.

Polimer zincirindeki yan grupların zincir üzerindeki sıralanış biçimine dayalı olarak; izotaktik, ataktik ve sindiyotaktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda, yan grup polimer zinciri boyunca altta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda yan grup hep aynı tarafta, altta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir altta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu taktiğiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentez oluşturulabilir.

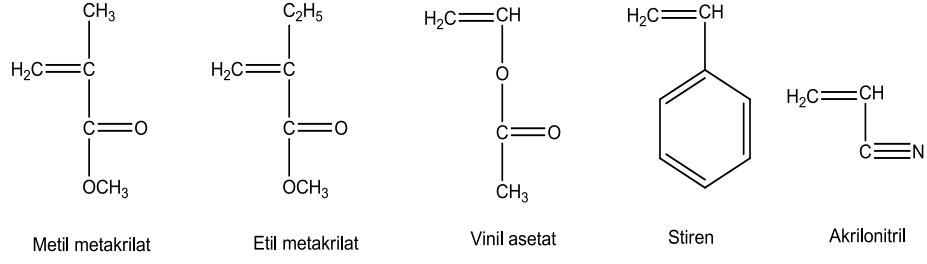
#### **2.4.2.3. İyonik Polimerizasyon**

Bu polimerizasyon tarzında aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan  $\pi$  bağının heterolitik bir şekilde kırılması ile bir iyon oluşur. Bağın bu tarzda kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması icap eder. Bu maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin tesiri serbest radikal polimerizasyonundan farklı bir şekilde yalnız monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişatını da etkilerler.

Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme şartlarını zorlaştırır. Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon bulunur. Bunlardan ilki, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, ikincisi ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkil, alkenil, alkoksi, 1,1-dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye eğilimlidir. İyonik polimerizasyonda, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde çözülür. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri meydana getirir ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden yürür. Sonlanma da genellikle büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir[16,17,18].

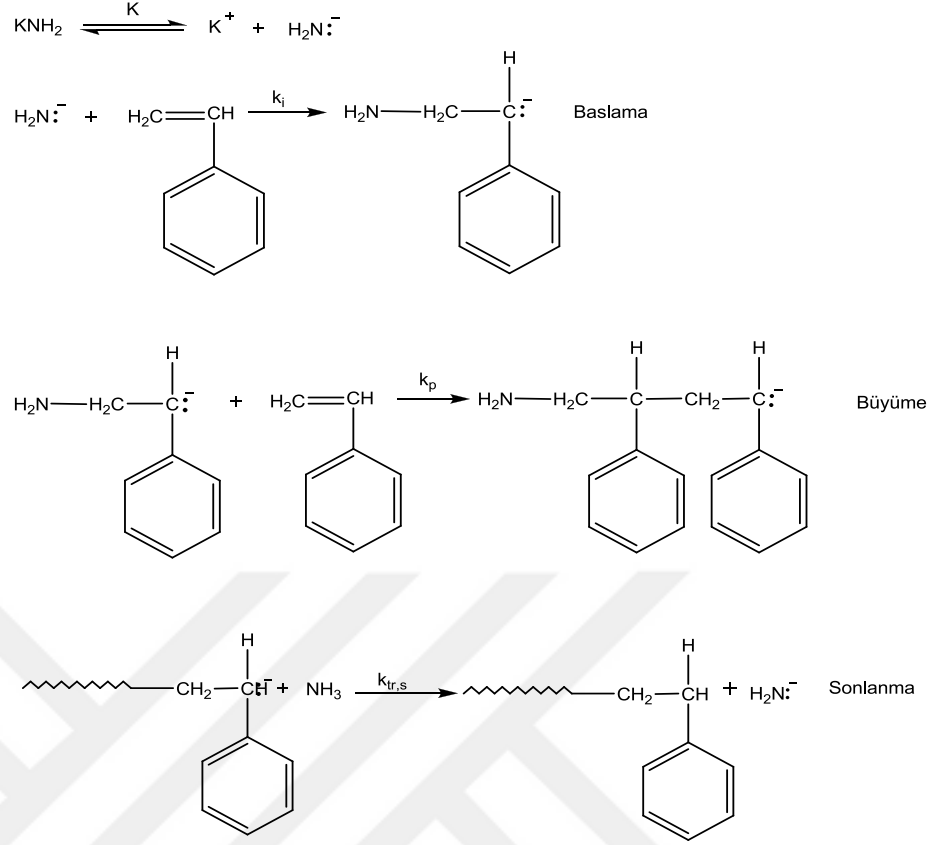
#### **2.4.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon**

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini faaliyete geçiren aktif merkezleri olan anyon polimerizasyona verilen isimdir. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler ilk olarak negatif yüklü karbanyon iyonları oluşur. Bu tür aktif merkezlerin meydana gelmesi için polimerleşme esnasında monomere bir elektron geçişinin olması lazımdır. Bu tür elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir ifadeyle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, alkilerin, aminlerin, alkoksitlerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması muhtemel olabilir[19]. Amid ve amin gibi gruplarda yer alan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla, aslında monomere aktaracak elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere basit bir şekilde elektron verilerek anyonik polimerizasyon yürütülebilir. Akrilamid, etil metakrilat, metakrilamid, akrilonitril, metil metakrilat, stiren, vinilasetat, viniliden klorür, gibi elektron çekici gruplar bulunduran monomerler anyonik açıdan polimerleşirler. Şekil 18'da birkaç anyonik polimerizasyon monomerleri verilmiştir.



**Şekil 18.** Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Başka zincir tepkimelerinde aynı şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma basamaklarında yürür. Fakat safsızlıklardan temizlenmiş anyonik polimerizasyon düzeninde sonlanma tepkimeleri etkisizdir ve bu tepkimelerin olmadığı kabul edilir. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genellikle daha az sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de manası yoktur. Anyonik polimerizasyonda tesirli bir sonlanma bulunmadığından, bazı şartlarda oluşan polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers,  $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ ). Başlama reaksiyonu yeteri kadar hızlı ise, bütün aktif merkezler tam bu arada çoğalmaya başlayacaklardır. Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan etilendiklorür, metil klorür, nitrobenzen, pentan gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda elde edilir[10,17]. Doğrusu bir zincir tepkimesi olması sebebiyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamaktır. Anyonik polimerizasyona örnek, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 19'da verildi.

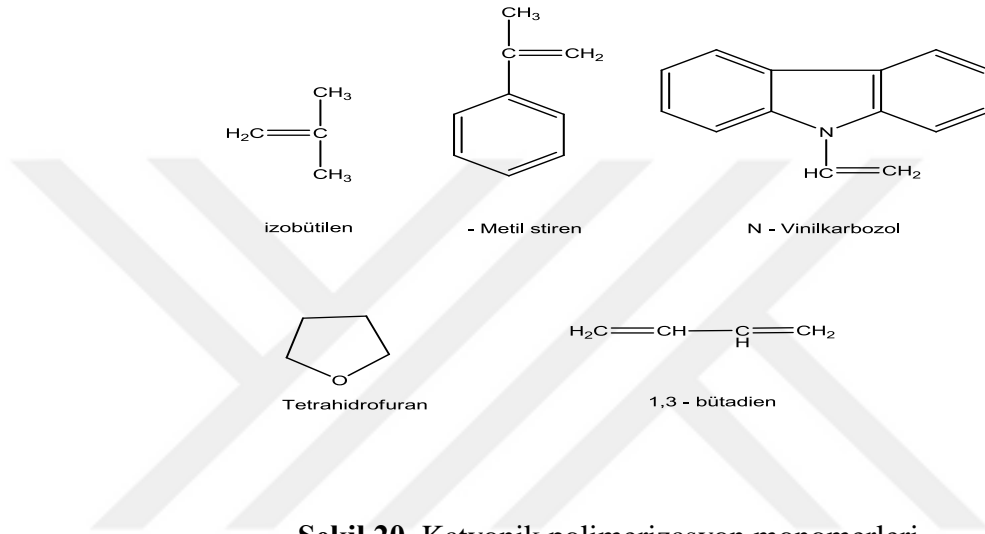


**Şekil 19.** Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

Anyonik polimerleşme çok düşük sıcaklıklarda yürütülebilir ve bu tür polimerleşmede zincir transferi göstermeyen bir çözücü kullanıldığı zaman sonsuz (yaşayan) polimerler (living polymers) sentezleyebilir ki bu polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine sebep olur. Anyonik polimerleşmede monomerin tamamı harcanabildiğinden meydana gelecek polimerin molekül ağırlığını önceden hesaplamak gerekir. Radikalik polimerizasyonda başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri anyonik polimerizasyonda da gözlemlenir.

### 2.4.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezlerde ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve bütadien, N-vinilkarbazol, izobütilen, stiren,  $\alpha$ -metil stiren gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yolla polimerleşirlerine ayrılır. Katyonik polimerizasyona uğrayan birkaç monomerler gösterilmiştir (Şekil 20).



Şekil 20. Katyonik polimerizasyon monomerleri

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için tercih edilen üç çeşit katalizör yöntemi bulunur[5].

- ✓ Lewis asitleri: AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> v.b.
- ✓ Kuvvetli (protonik) asitler: HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Cl<sub>3</sub>CCOOH v.b.
- ✓ Diğer katalizör: HI / I<sub>2</sub> çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar

v.b. Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte 'kokatalizör' denilen ve katalizörün etkisini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin yönünden sistemin katalitik özelliklerini yok edebileceğinden kaçınılır[10].

Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu da katyonik polimerizasyon gibi bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme,

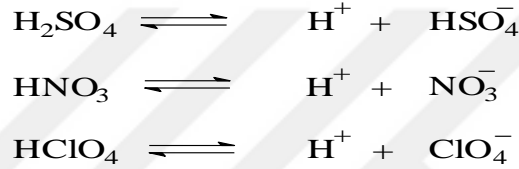
zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir[14,16,17]. Katyonik polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır [20,21,22].

#### 2.4.2.3.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle yürütebilir.

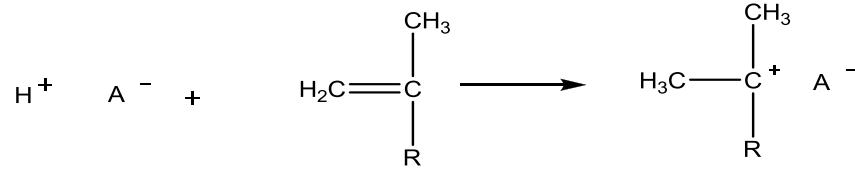
##### i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 21’de gösterilen örnek tepkimeler rahat bir şekilde iyonlaşıp rahatça proton verirler.



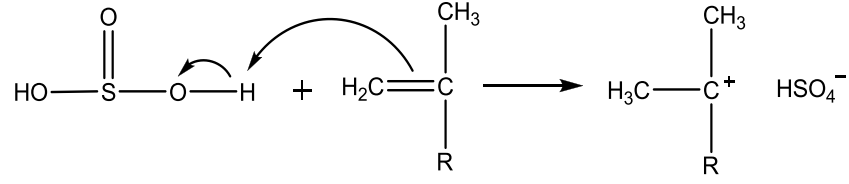
Şekil 21. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklindeki kuvvetli protonik asit, Şekil 22’deki gibi katılım ile monomere bir proton devreder. Önce katyonik aktif merkezi meydana getirir.



Şekil 22. HA kuvvetli asidinin monomere proton devretmesiyle katyonik aktif merkez oluşumu

Şekil 22’deki katılmayla monomere bir proton devreder ve ilk katyonik aktif merkezi meydana gelir. Bu genel reaksiyon  $\text{H}_2\text{SO}_4$  için şekil 23’de detaylı olarak belirtmiştir.



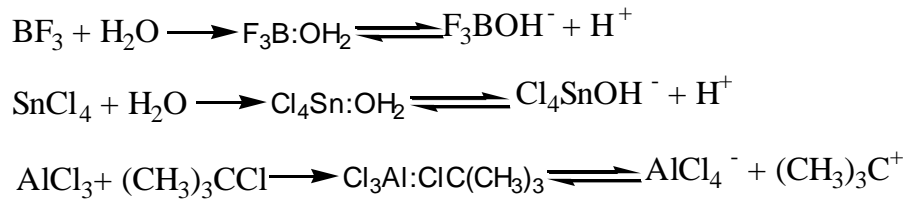
**Şekil 23.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için genel reaksiyonu

Nükleofilik özelliği yüksek asitlerin anyonları, protonlaşmış monomerle etkileşir ve polimerizasyon yürümez. Bu yüzden, nükleofilik niteliği yüksek halojen anyonları veren HCl gibi halojenür asitleri katyonik polimerizasyonu başlatmada bir etkinliği yoktur. Anyonu daha düşük nükleofilik olan fosforik, perklorik ve sülfürikasit cinsi kuvvetli asitler birkaç monomerlerin katyonik mekanizması ile polimerleşmesini temin edebilirler.

## ii) Lewis asitleri

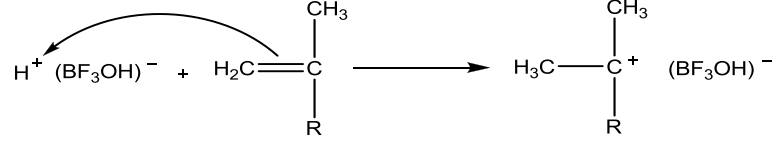
Lewis asitleri, en çok tercih edilen katyonik başlatıcılar ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>TiCl<sub>3</sub> 'dir. Lewis asitleri katyonik polimerizasyonu ile yürütülebilir.

Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genellikle yalnız başlarına noksandırlar yalnız proton verme niteliğine sahip kokatalizör adı verilen bileşiklerden daha tesirlidirler. Su, metanol bileşikleri Lewis asitlerinde kokatalizör görevi görürler ve Lewis asitleriyle Şekil 24'de belirtildiği tarzda tepkimeyi meydana getirirler. Polimerizasyon hızı kokatalizör konsantrasyonu ile ilkin yükselir, daha sonra en yüksek seviyeye vararak düşer.



**Şekil 24.** Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

BF<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun oluşturduğu katalizör / kokatalizör kompleksinin vinil monomeriyle oluşturacağı başlama tepkimesi Şekil 25'de gösterilmiştir.



Şekil 25. H<sup>+</sup>(BF<sub>3</sub>OH)<sup>-</sup> kompleksinin başlama tepkimesi

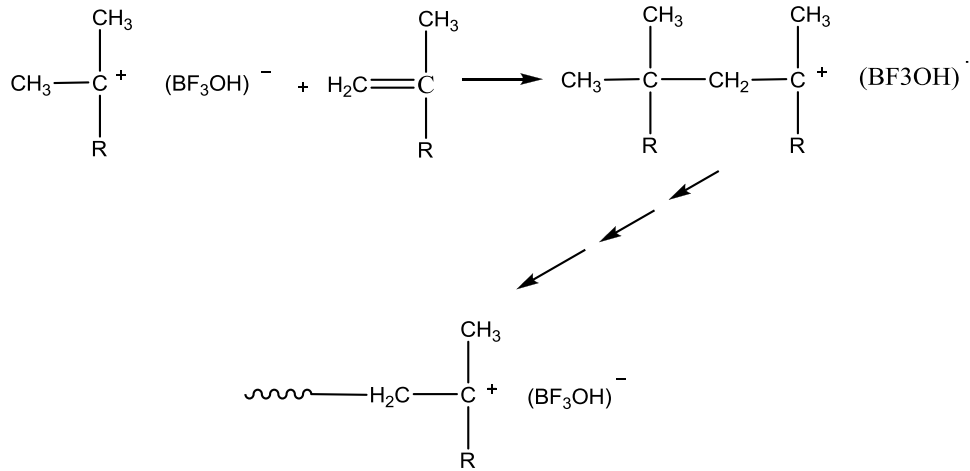
### iii) Diğer başlatıcılar

Cu<sup>+</sup>, oksanyum iyonları, I<sub>2</sub> veya iyonlaştırıcı ışınlar kationik polimerizasyon ile yürütebilirler. Örneğin, I<sub>2</sub> tepkimesi katalizör/kokatalizör kompleksi aşağıdaki gibidir.



#### 2.4.2.3.2.2. Çoğalma Adımı

Monomer moleküllerinin peş peşe kation-anyon bağı arasına yerleştiği basamaktır. BF<sub>3</sub>/ H<sub>2</sub>O (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme basamağı Şekil 26'daki gibi yürür.



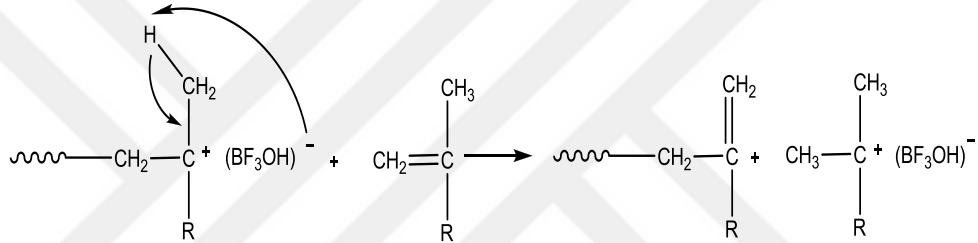
Şekil 26. BF<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi



Baştaki katılımla dimer oluşur ve benzer katılımlarla polimer zinciri olgunlaşır. Büyüme basamağı, zincir transfer tepkimeleri hızının az olduğu düşük sıcaklıklarda hızlı bir şekilde yürürler.

#### 2.4.2.3.2.3. Zincir Transferi

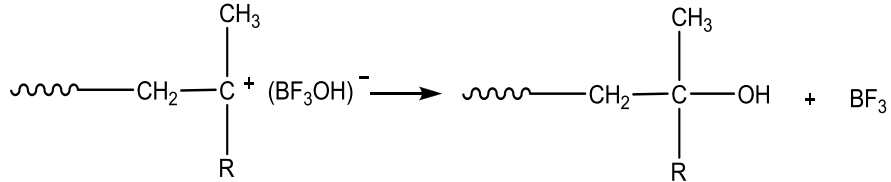
Katyonik polimerizasyonda görülen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transfer olur. Şekil 27’de gözlemlendiği şekilde katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanmış zincirin ucunda çift bağ gözlemlenir ve monomere meydana gelen yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu devam edebilir.



Şekil 27. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer basamağı

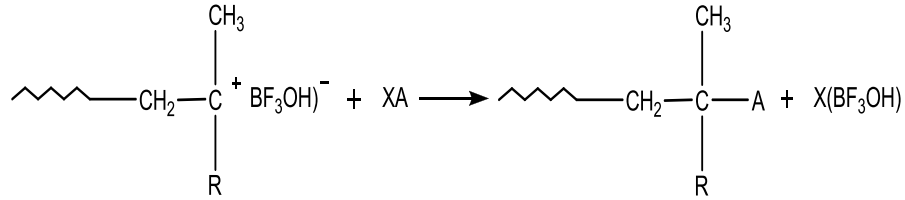
#### 2.4.2.3.2.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterli şekilde nükleofilik bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle bütünleşmesi Şekil 28’de verildi.



Şekil 28. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamında az miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de son bulabilirler (Şekil 29).



Şekil 29. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması [23].

## 2.5. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile alakalıdır. Bu yüzden polimerlerden umulan fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belli bir molekül ağırlığının olması gerekir.

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini gösteren önemli bir kısıttır. Genellikle mol ağırlıkları 5000-10000 geçmeyen polimerler olarak şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu yüzden, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol ağırlığının sayısal değeridir. Polimerler uçucu olma gibi, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük molekülü oldukları için basit bir yöntemle molekül ağırlıkları bulunamazlar.

Genelde molekül ağırlığının artması, yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ultrasantrifüz, ozmotik basınç, son grup analizi ve ışık saçılması gibi tekniklerle bulunabilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden meydana gelmiştir. Bu nedenle polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama

molekül ağırlığı tanımlanır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ ), vizkosite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ ) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır ( $\bar{M}_z$ )[18,23].

### 2.5.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $\bar{M}_n$ )

Çözeltilerde gözlemlenen buhar basıncının düşmesi, kaynama noktasının artması, donma noktasının düşmesi ya da osmotik basınç gibi kolligatif özellikler sadece çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Örneğin bir polimerde bulunan toplam moleküllerin toplam W ağırlığını, toplam moleküllerin toplam  $N_x$  sayısına bölmele bulunur.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

Burada  $N_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısıdır.

### 2.5.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $\bar{M}_w$ )

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan tekniklerle olunur.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

Burada  $C_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu,  $W_x$  ise ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık kesridir.

### 2.5.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ( $\bar{M}_v$ )

Viskozite ölçümlerinden bulunur.

$$\bar{M}_v = \left[ \sum W_x M_x^\alpha \right]^{\frac{1}{\alpha}} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{\alpha+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3)$$

3 nolu denklemde  $\alpha$  bir sabittir.  $\alpha = 1$  için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle,  $\alpha = 0,5-0,9$  arasında değerler aldığından,  $\bar{M}_v < \bar{M}_w$  olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n \quad (4)$$

şeklindedir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI),  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir[23]

### 2.6. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri büyük yapılarına karşın polimer örgüsü içerisinde belli alanlarda düzenli olarak paketlenirler (kristal alanlar). Kristal alanlar polimerlerden son ürün elde edilirken uygulanan yöntemler esnasında belli aralıklarda kendi kendine meydana gelir. Yalnız bu kademede tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde istiflenerek tam kristal bir yapının olması beklenemez. Bu yüzden, çeşitli hedefler için kullanılan endüstriyel polimerlerin birçoğu amorf ve kristal alanlarıyla birlikte örgülerinde yer alırlar (yarı-kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal alanlardan oluşan bir sisteme benzetilir. Tüm kristal yapıdaki polimer yapıları

(polimer tek kristali) uygun şartlarda laboratuarlarda sentezlenmektedirler. Tüm amorf polimerler de yer almaktadırlar.

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf ile yakından alakalıdır. Amorf polimerler yeterli şekilde az sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar (cam gibi). Bu tür polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği barındırır. Polimerin camsı geçiş sıcaklığında ısıtılması devam edilirse; polimer, kauçuğumsu davranışı da terk ederek yavaş yavaş zamk görüntüsünden yeterli bir şekilde yüksek sıcaklıklarda sıvıya geçer. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişimleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akmaya başlar.

Yarı-kristal polimerlerde amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıklar altında kırılındırlar. Bu özelliklerin camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığına geçildiğinde belli aralıklardayumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapıları yüzünden esnek termoplastik davranışa gösterirler. Erime sıcaklığına kadar (T<sub>e</sub>) termoplastik özelliklerini barındırmazlar ve erime sıcaklığında kristal yapıları aşarak viskoz bir sıvı verecek tarzda erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

## **2.7. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)**

Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü bir şekilde büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığını oluşturmaya yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından meydana gelmektedir[24].

Serbest ve kontrollü radikal polimerizasyonu arasındaki en önemli fark bir zincirinortalama yaşama süresidir. Geleneksel polimerizasyonda zincir oluşur, çoğalır ve kısabir vakitte sonlanır. Bu vakitte zincir büyüme, monomer ilavesi veya son grup

fonksiyonelliği gibi herhangi bir müdahale yoktur. Kontrollü radikal polimerizasyonunda ise zincir büyümesi uzun zaman devam eder, ve bu da polimer zincirine istenilen özellikte müdahale şansı vererek polimer zincirinin kontrollünü sağlar[25].

Yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında sonlanma ve başlama basamakları dışardan kontrollü bir şekilde yapılır. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında başlama adımında oluşan radikaller saatlerce reaksiyon karışımında bulunurlar. Serbest radikal polimerizasyonunda ise bir radikalın reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça kısadır. Kontrollü radikal polimerizasyon reaksiyonlarında başlama adımı, çoğalma adımından çok hızlı olmak zorundadır, çünkü bu durumda radikaller aynı anda oluşurlar ve böylelikle polimer zincirlerinin oluşması ve büyümesi eş zamanlı olur. Aktif ve pasif türlerin arasındaki dengeden dolayı radikallerin derişimi polimerizasyon süresince düşüktür ve bundan dolayı çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve transfer reaksiyonları azalır. Reaksiyon sonunda oluşan polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır[26]. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında bütün monomerler bitene kadar polimerizasyon devam eder ve molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağlantı içinde olması sağlanır. Molekül ağırlık dağılımı (PDI) değerlerinin 1' e yakın değer olarak dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi amaçlanır[27-29]. Reaksiyonun kontrollü bu şekilde daha iyi sağlanmıştır. Bu esnada elde edilecek polimerin molekül yükü ve polimer zincirinin zincir sonu grupları kontrol edilir.

Bunun yanında zincir sonuna eklenecek olan değişik fonksiyonellikteki gruplarla zengin bir polimer yapısı elde edilmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise istenilen yapı özelliğine sahip zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapıların ve blok kopolimerlerin sentezlenmesine imkan sağlamaktadır.

Kontrollü radikal polimerizasyonun faydaları şöyle sıralanır;

- Birinci dereceden kinetik davranış göstermesi.
- Polimerin moleküller yapısını control edilebilir.

- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimer hazırlanabilir.
- Monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı elde edilir.
- Molekül yükünün polimeredönüşümü ile doğrusal bir bağıntıda olması, bu yüzden istenilen molekül yükünün elde edilmesidir [30].

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

En çok kullanılan kontrollü radikal polimerizasyonları;

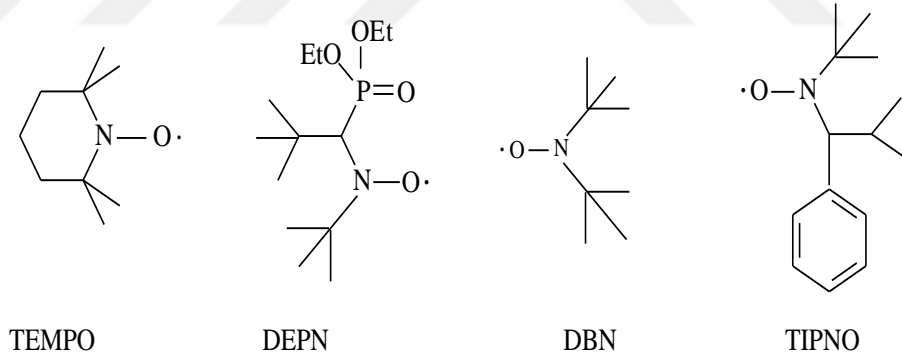
- ❖ Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)[32].
  - ❖ Nikroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (NMP)[33].
  - ❖ Tensinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)[34].
- olmak üzere üç ayrılır.

### 2.7.1. Nikroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler  $k_d$  hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışırlar. Ondan sonra nitroksitle tekrar birleşerek ( $k_c$ ) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit yavaşça azalan ve çoğalan radikal derişimiyle belirlenir. Aynı zamanda da monomerin eklenmesiyle çoğalma basamağı ( $k_p$ )

gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük bir kısmı aktif olan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı ( $k_t$ ) oluşur.

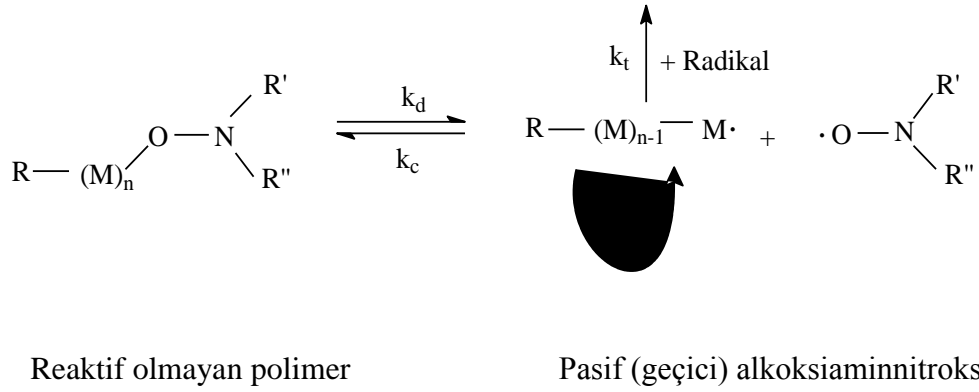
Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çok-dallı polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), N-t-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-t-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohegzan-3-oksi (TIPNO) (Şekil 30) gibi nitroksitlerdir[35].



**Şekil 30.** NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri

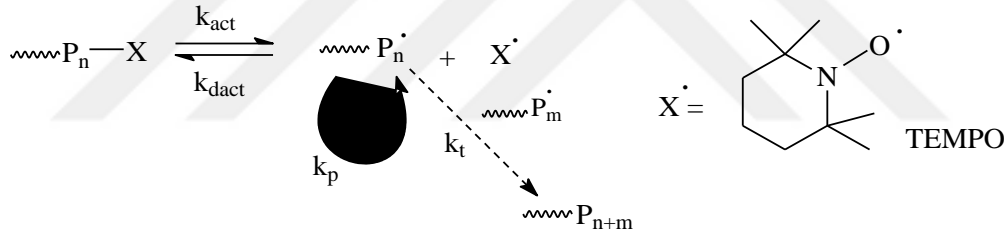
Kütle ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen koşullar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Fakat NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması Şekil 31’te gösterildiği gibidir[36].





**Şekil 31.** NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması

NMP'nin en yaygın örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda Şekil 32'teki gibidir.



**Şekil 32.**NMP Mekanizması

Bu mekanizmada  $P_n-X$  bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçici  $X \cdot$  alkil radikali ile  $P_n$  polimer radikali oluşur.  $X \cdot$  alkil radikali,  $P_n$  ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Yani ideal bir kararlı serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve  $P_n$  ile olan reaksiyonunu orantısız şekilde gerçekleştirmez[35].Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu proses'te büyüyen tür ( $P_n$ ), serbest (dirençli) radikal ( $X$ ) ile reaksiyona girer.

Reaksiyon sonucunda oluşan ( $P_n-X$ ) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan  $P_n$  formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik birleşmelerinden dolayı kararlı bileşiklerdir.

### **2.7.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)**

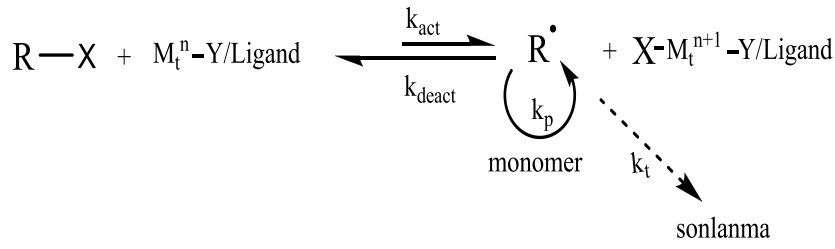
Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu(ATRP) ile ilgili çalışmalar Matyjaszewski tarafından 1995 yılında keşfedilmiştir. Daha sonra Sowamoto ve arkadaşları çalışmalara devam etmiştir.

Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda ardı ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır[37].

ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı. ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır.

ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır.

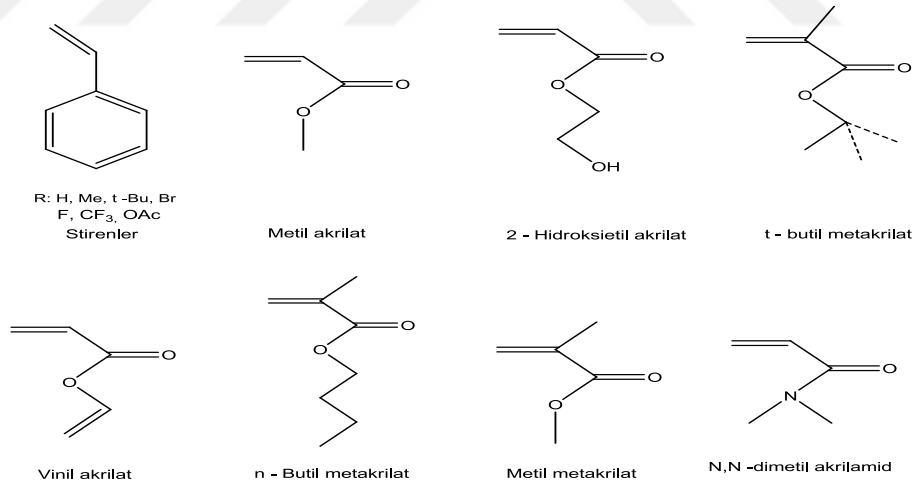
ATRP reaksiyonlarını etkileyen faktörler; çözücünün özelliği, katalizörünçözücü içerisindeki yapısı, katalizörünatom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonların yapısıdır[32-38].



**Şekil 33.** ATRP'nin genel mekanizması

### 2.7.2.1. ATRP'de Kullanılan Monomerler

ATRP yöntemi ile değişik vinil monomerler polimerleştirilebilir. Üzerinde en çok çalışılan monomerler stirenler [39, 40], akrilatlar [41,42] ve metakrilatlar [43] gibi monomerlerdir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Ayrıca bu monomerlerin dışındaki başka monomerlerin de polimerizasyonu başarılı bir şekilde yapılabilmektedir. Şekil 33'de, ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler örnek olarak verilmektedir[44].



**Şekil 34.** ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

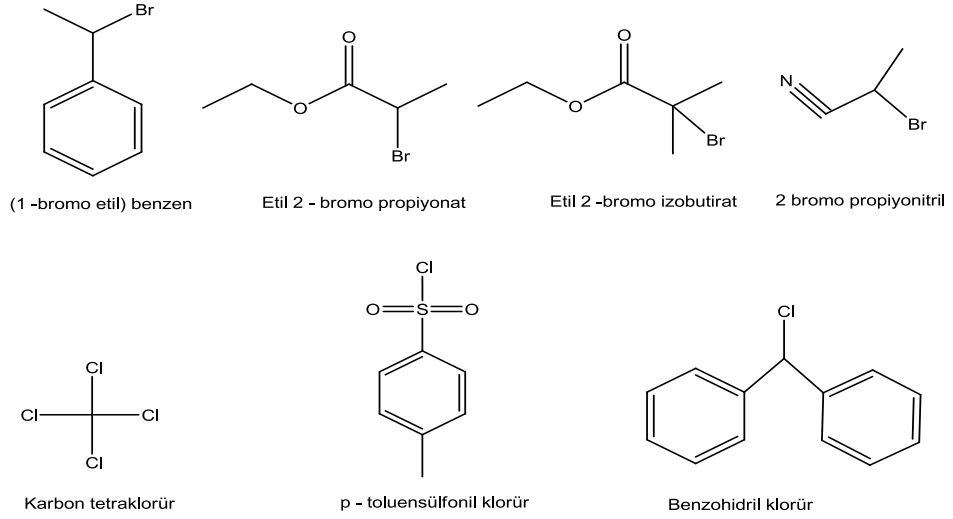
### 2.7.2.2. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

Başlatıcı büyüyen polimer zincirlerini oluşturur, yani başlatıcı derişimi sonuçtasentezlenen polimerin molekül ağırlığını belirler. Polimerizasyon derecesi teorik olarak (5) eşitliğindeki gibi hesaplanabilir[34].

$$PD = \frac{[M]_d}{[I]_b} \quad (5)$$

Burada PD polimerizasyon derecesi,  $[M]_0$  monomerin başlangıç derişimi ve  $[I]_0$  başlatıcının başlangıç derişimidir.

ATRP’de başlatıcı, tipik olarak bir alkil halojenürdür (RX). Bütün polimerzincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. Eğer başlama adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı veheterojenlik değerleri elde edilir. Bir diğer önemli faktör ise, başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir[43]. Basit olan kural, alkil halojenürdeki –R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır[38]. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar[43] için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril[45] için kullanılır. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar Şekil 21’de verilmektedir. Alkil gruplarına bağlı halojenler ise genellikle brom ya da klordur. Ayrıca iyodlu başlatıcılarla akrilatlar [46] ve stirenin [47] ATRP’si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu için homolitik ayrışmaya uğramaz ve bu nedenle ATRP’de kullanılmaz.



**Şekil 35.** ATRP için kullanılan bazı başlatıcılar

### 2.7.3. Tensinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)

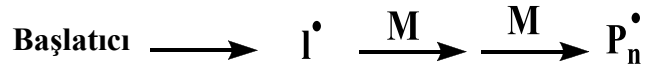
Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir. RAFT-aracılı polimerizasyon ilk olarak Rizzardo ve arkadaşları 1998'de tarafından bildirilmiştir[48]. RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spektrumuna sahiptir [49,50,51,52]. ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'ye gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın tercih edilmesine neden olmuştur [48,53,54]. ATRP sonucunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir [54]. Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersiteye) sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır [49,51,54,55,56].

RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTA'lar "S=C(Z)-SR" yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür 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 [57].

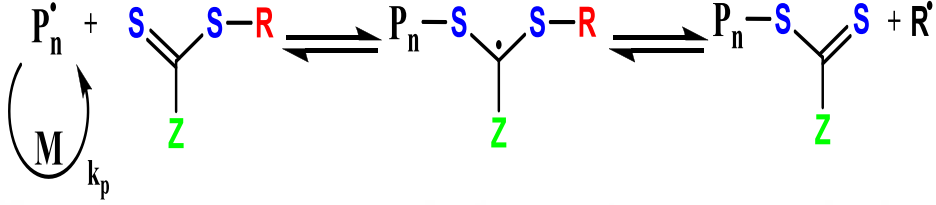
Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [52,57]. Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 24'te verilmektedir [48].

Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal ( $P_m$ ) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katımlı 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 macro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katımlı proses ile yer değiştirmektedir (4.Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır [51,58,59].

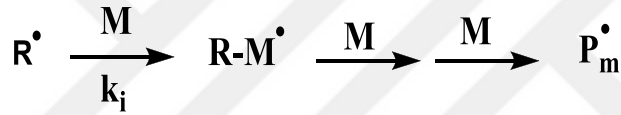
### 1. Başlama



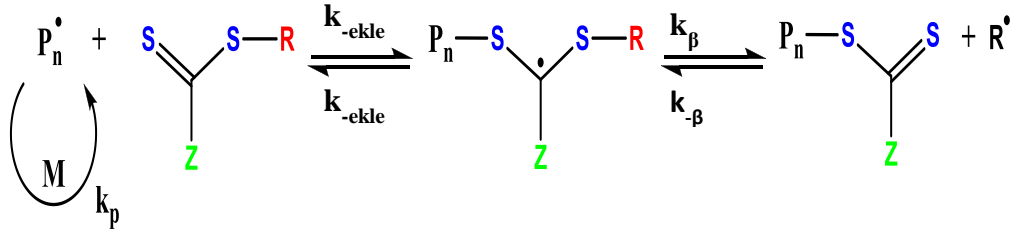
### 2. Tersinir Zincir Transfer



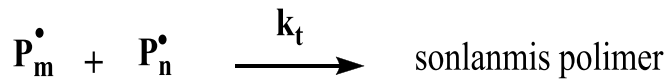
### 3. Yeniden Başlama



### 4. Dengeleme



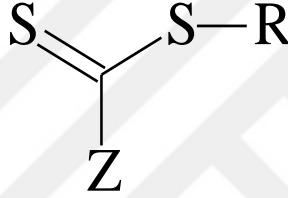
### 5. Sonlanma



Şekil 36. RAFT polimerizasyonun mekanizması

#### 2.7.4. RAFT Ajanı

RAFT polimerizasyonunda zincir transferini temin etmek için kullanılan maddelere RAFT ajanı denir. RAFT polimerizasyonun oluşmasında en önemli görevi üstlenen bileşiklerdir. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Yapısı R ve Z olarak iki fonksiyonel grup taşımaktadır. Diğer kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmaları ATRP ve NMP 'de benzer kimyasal ajanlarında yalnız R fonksiyonel grubu olabilir. RAFT polimerizasyonda kopolimer zinciri hem Z fonksiyonel grubundan hem de R fonksiyonel grubundan ilave edilebilir. RAFT polimerizasyonunda Z grubunda kullanılıyorsa RAFT mekanizmasını mükemmel yapar[60].

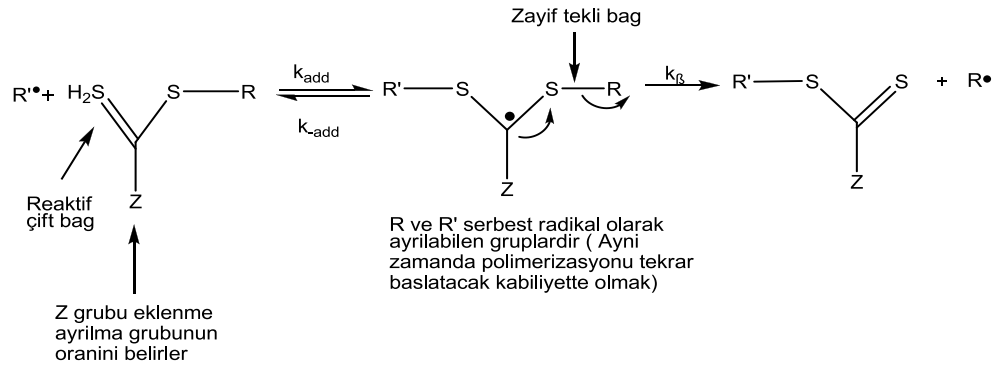


Şekil 37. RAFT Ajanının yapısı[59].

RAFT ajanlarının etkinliği kullanılacak monomer türüne ve üzerinde bulundurduğu Z ve R gruplarını karakterine bağlıdır. R grubu bileşik üzerinde zayıf bağlanmıştır ayrılarak radikal R• 'yi oluşturur. Z grubu ise tiyokarboniltiyo çift bağını aktive yada deaktive etmesine bağlı olarak seçilen özelliklerine bağlıdır. Kontrollü olarak cinslerin etkili bir şekilde polimerizasyon kapasitesini R grubunun yapısını temin eder. R grubu ile beraber Z grubunda iki etkili görevi bulunur. Baştaki serbest radikalın (homolitik) gruptan başarılı şekilde ayrılmasıdır. İkincisi homolitik ayrılma neticesinde radikalın verimli bir şekilde yeni polimerizasyonu başlatması icap eder. Makro RAFT ajanının olması durumunda basitçe monomer ilave edilir[61,62]. Başarılı bir homolitik ayrılma grubu olması icap eden R grubu vasıtasıyla S-R bağı kırılır ve arasına monomer eklenir. Bölünme ardından başka polimer zincirlerini devam ettir. R grubunun yapısı

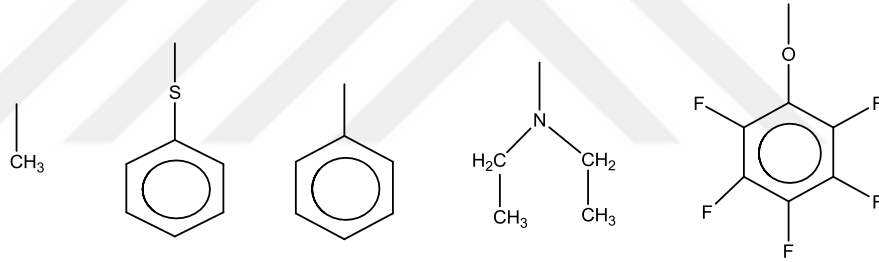


polimerizasyonda ve kontrolün tüm adımı tam bir etkiye yarar. Z grubu tiyokarbonil çift bağının aktivasyonu ve deaktivasyonunu belirler[63,64,65].

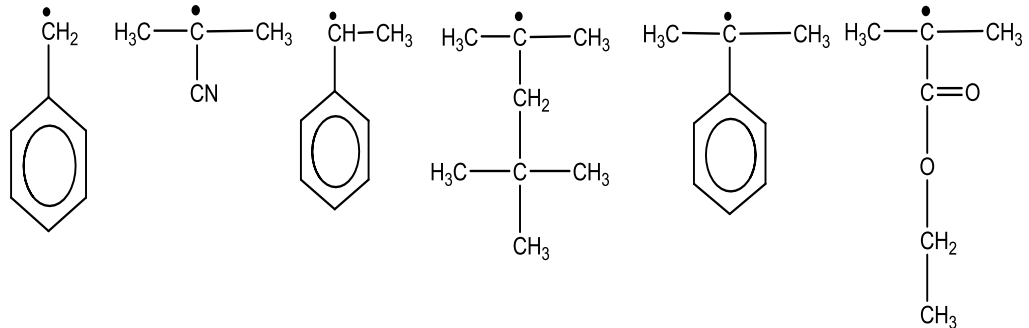


**Şekil 38.** Tiyokarboniltiyo RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün

RAFT ajanındaki Z grubuna ait örnekler aşağıdaki gibidir;

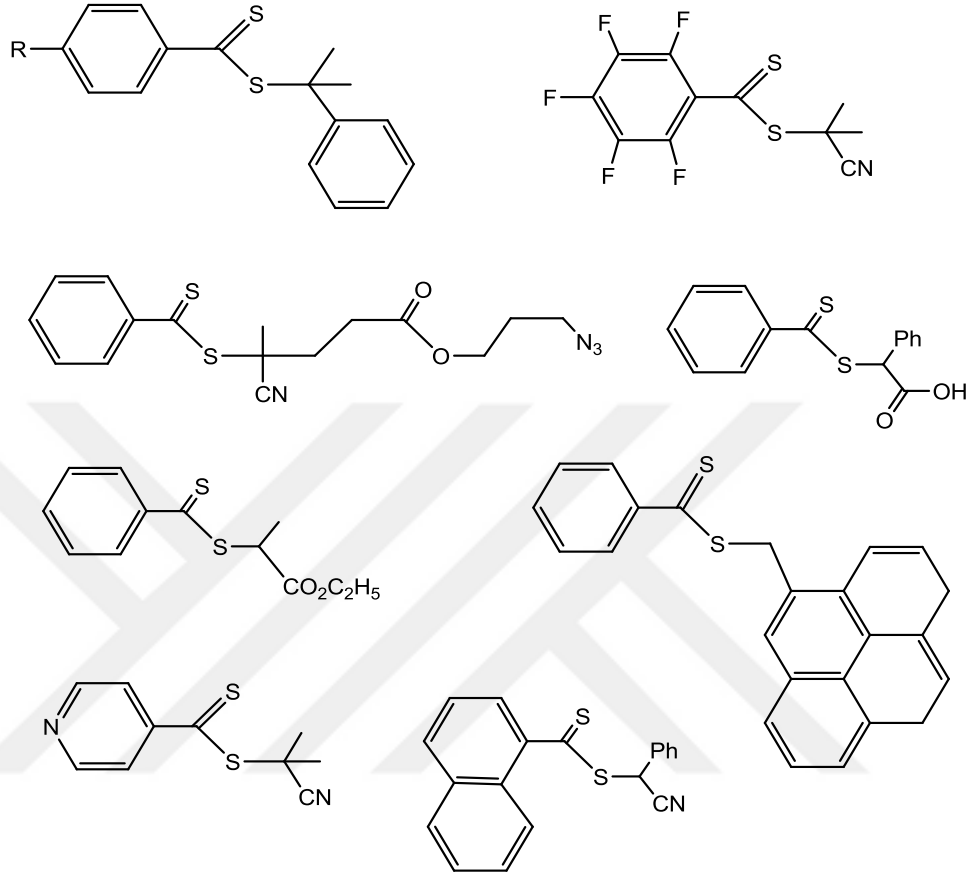


RAFT ajanındaki R grubuna ait örnekler aşağıdaki gibidir;

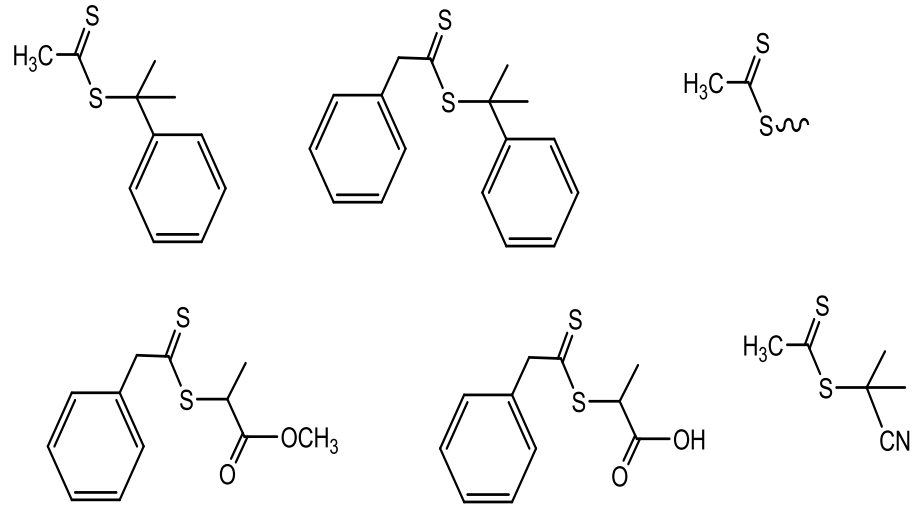


**Şekil 39.** RAFT Ajanında Bulunan Z ve R Gruplarına Ait Örnekler

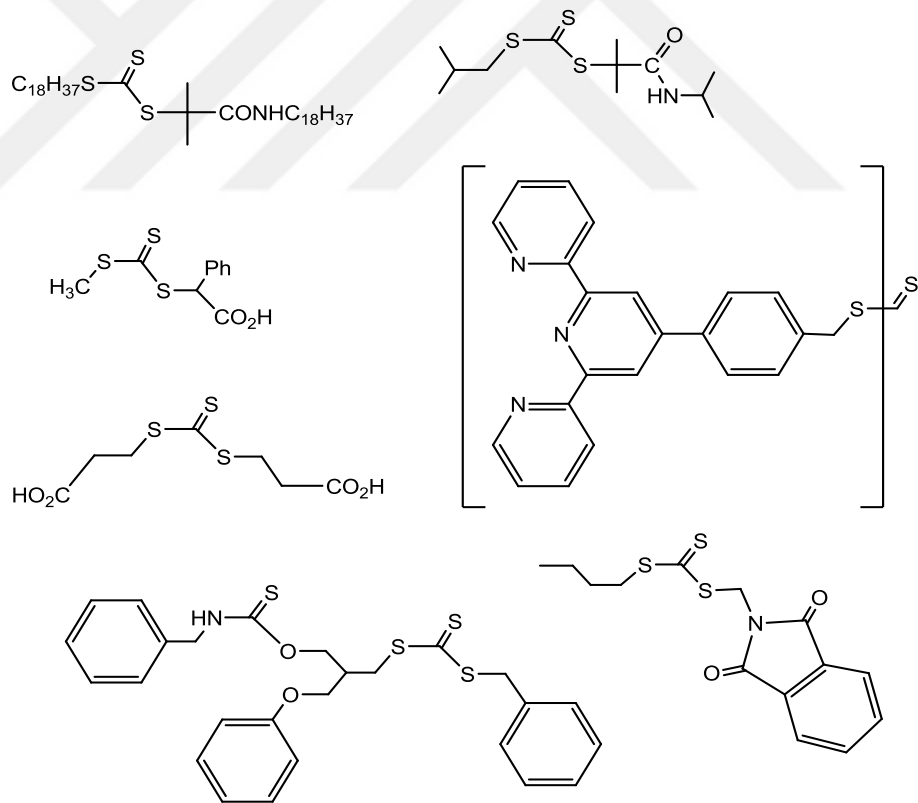
### 2.7.4.1. RAFT Ajanları



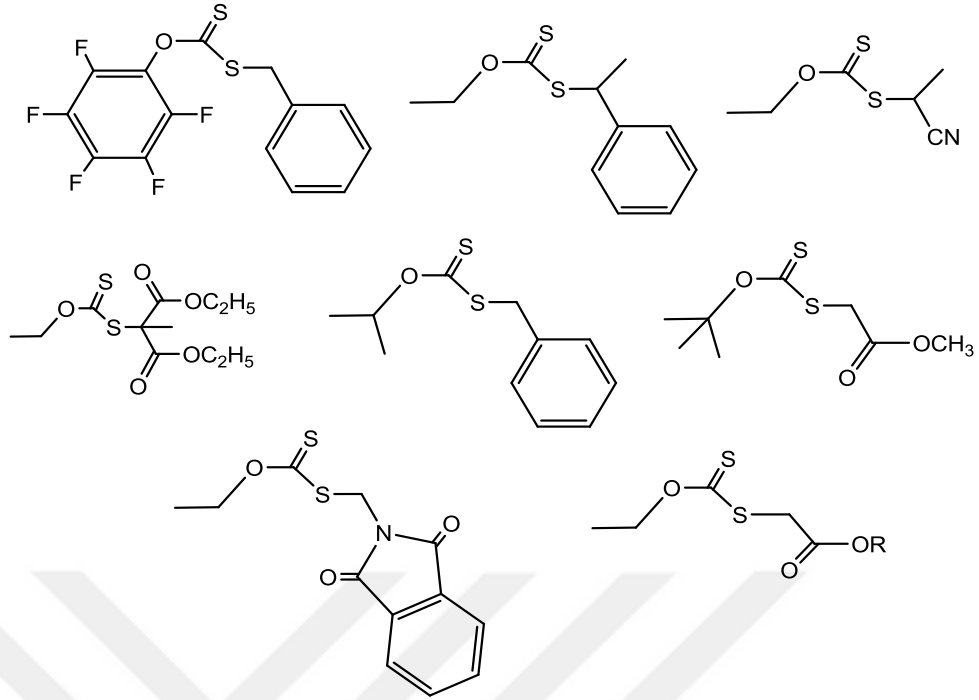
Şekil 40. Ditiyo esterler (Z = aril) bazı RAFT ajanlarının yapıları



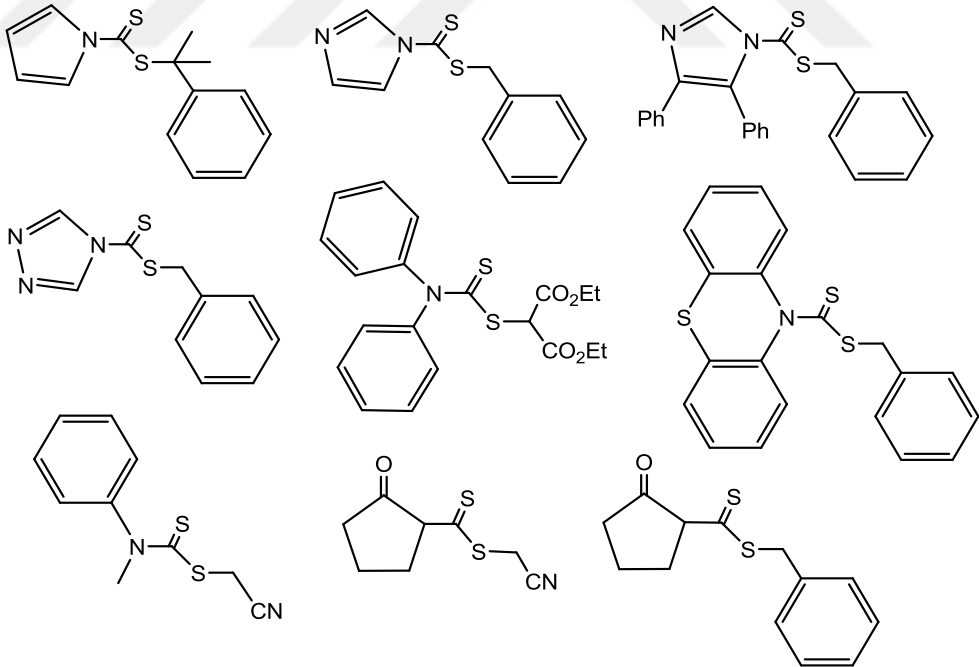
**Şekil 41.** Ditiyo esterler (Z = alkil ya da ara alkil) bazı RAFT ajanları yapıları



**Şekil 42.** Tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil) bazı RAFT ajanlarının yapıları



**Şekil 43.** Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) ( $Z =$  alkoksi, ariloksi) bazı RAFT ajanlarının yapıları

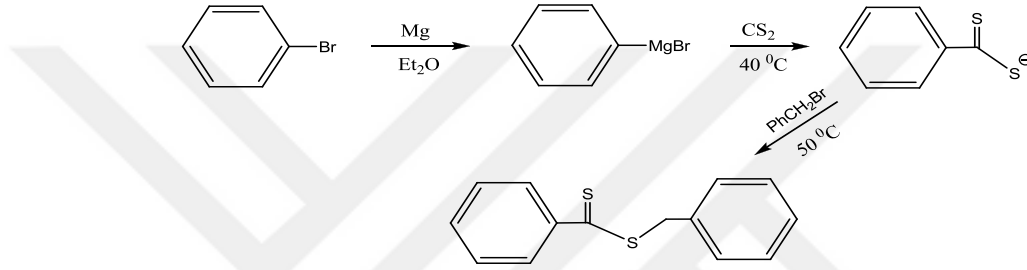


**Şekil 44.** Ditiyokarbomatlar ( $Z = N <$ ) bazı RAFT ajanlarının yapıları

### 2.7.4.2. RAFT Ajan Sentezi

RAFT ajanları yönteminin çeşitliliği, verimli derecede mevcuttur ve sentezi kolaydır[66]. Şu anda birkaç RAFT ajanları ticari olarak bulunur. En yaygın olarak yararlanılan yöntemler şunlardır;

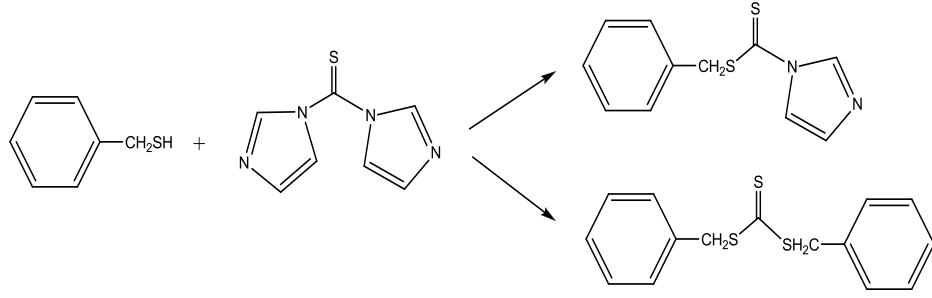
1. Bir alkilendirmiş ajan ile bir tuz karboditiyoatın reaksiyonu. Çoğu zaman one-pot reaksiyonu alkilleyici ajan ve karbondisülfür ( $CS_2$ ) ile anyonik türlerin sonraki işlemlerini içereceklerdir[67,68].



**Şekil 45.** Alkilenmiş ajan ile karboditiyoat tuzunun reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi

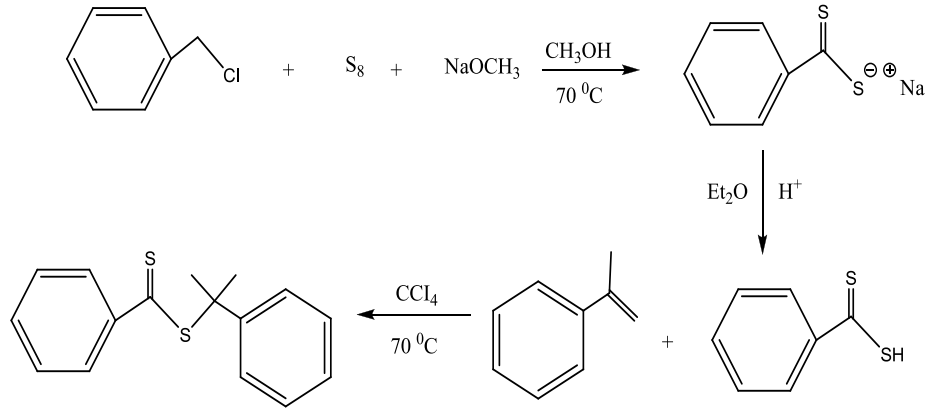
Benzer kimya simetrik olmayan tritiyokarbonatların sentezinde kullanılır. Verimleri genellikle (> % 70) birincil ve ikincil alkil halojenürlerin yer değiştirmesi yüksek ama tersiyer halojenürler (% 5-40) düşük olabilir.

Tiyokarbonilbisimid azot RAFT ajanlarının sentezinde karbondisülfür ( $CS_2$ ) alternatif olarak kullanılabilir.



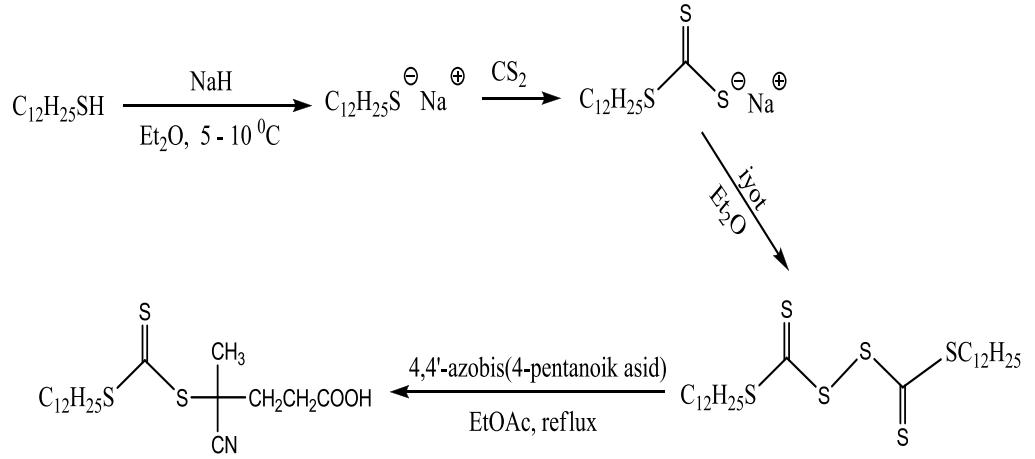
**Şekil 46.** 1,1'-tiyokarbonilbisimidazot'dan dibenzil tritiyokarbonat ve benzil <sup>1</sup>H-imidazot-1-karboditiyat'ın sentezi

2. Bir ditiyo asidin olefinik çift bağına katılması bu işlem kumil ditiyobenzoat hazırlanmasında kullanılmıştır[69]. Elektronca zengin olefinlerin (stiren, Vac, isookten, AMS) istenen Markovnikov katılmasını verir (Yer değiştirme konumundaki kükürt ). Bununla beraber, benzer reaksiyonlar ile elektronca fakir olefinler (MMA, MA, AN) maalesef Michael gibi katılma (Yer değiştirme konumunda olmayan kükürt ) verir. Bu yüzden kullanışlı RAFT ajanı vermez.



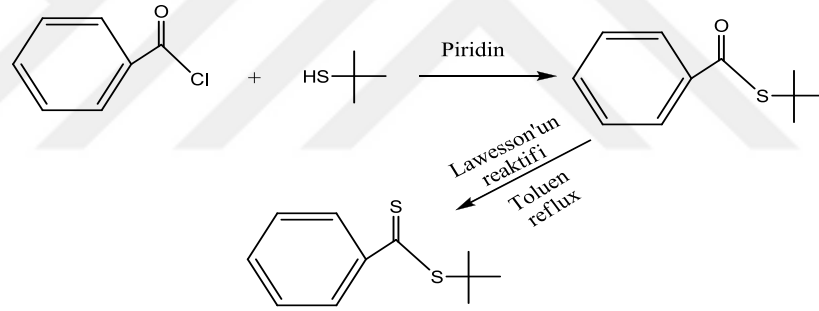
**Şekil 47.** Bir ditiyoasidin bir çift bağa katılarak kumil benzoat'ın sentezi

3. Uyarılmış-radikal bis(tiyoaçıl) disülfürün bozunması bu muhtemelen üçüncül R grupları gerektiren RAFT ajanları sentezi için en çok kullanılan yöntemdir[70,71]



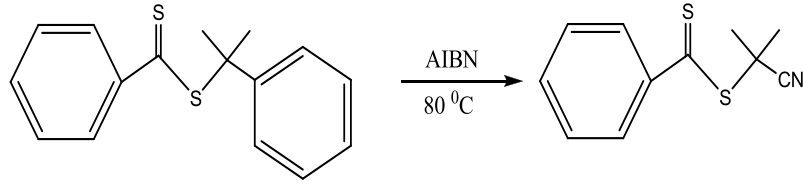
Şekil 48. Simetrik olmayan tritiyokarbonat'ın sentezi

4. Tiyoloesterin süflürlendirilmesi bir alkol ile karboksilik asidin karışımı, halojenür veya olefin ile  $P_4S_{10}$  Davey veya Lawesson'ın reaktifleri ile sentezlenen yöntemdir[68].



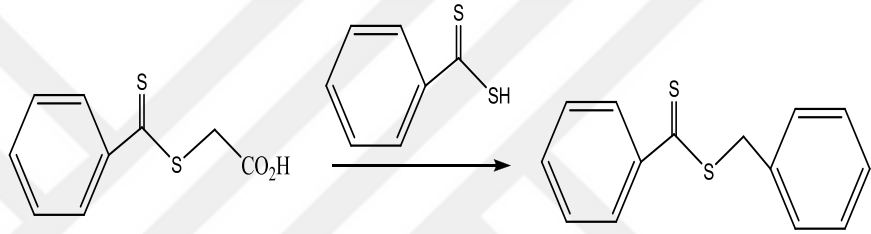
Şekil 49. Tiyolesterin süflürlenmesi ile tert-butil ditiyobenzoat'ın sentezi

6. Uyarılmış-radikal ester değişimi[72]. Bu yöntem için öncü RAFT ajanının R grubunun etkisinin olduğu ve iyi bir serbest ayrılan radikalın grubu ile ilişkili RAFT ajanının üretimi[67].



**Şekil 50.** Ester değişimi uyarılmış-radikal tarafından siyanoizopropil ditiyobenzoat'ın sentezi

6. Transesterifikasyon (tiyol değişimi; tiyol ile bir ditioesterin reaksiyonu). Bununla beraber, onlar diğer tiyoller ile basit reaksiyona uğrar. Yeni bir ditiyoesterler sağlar.



**Şekil 51.** Tiyol değişimi ile benzil ditiyoat'ın sentezi

### 2.7.5. RAFT Polimerizasyon Koşulları

Polimerizasyon koşullarının hususlar monomere has bölümlerde izah edilmiştir. Bu bölümde (organik) çözelti veya yığında polimerizasyon koşullarının hususları genel olarak dile getirilmiştir.

#### 2.7.5.1. Başlatıcı Seçimi

RAFT prosesinin en iyi kontrolü için başlatıcının konsantrasyonu ve seçimi gibi faktörlere dikkat etmek önemlidir[73]. RAFT polimerizasyonu genellikle geleneksel radikal başlatıcı ile gerçekleşir. Prensip olarak serbest radikallerin herhangi bir kaynak olarak kullanılabilir. Ama çoğunlukla termal başlatıcılar (AIBN, ACP,  $K_2S_2O_8$ ) kullanılmaktadır.



Stirenin polimerizasyonu termal olarak 100-120 °C arasında başlatılabilir. Başlatılan polimerizasyonlar da UV ışınları[74], gama kaynağı[75] veya plazma alanında rapor edilmiştir.

Sonraki polimerizasyonlar, radikaller RAFT ajanından doğrudan elde edilebilir ve bunlar başlamadan sorumlu olabilirler. Başlangıçta Pan ve arkadaşları tarafından ileri sürüldü ki UV'de molekül ağırlığı kontrolü için mekanizma ve gama ile başlatılan prosesler sadece tersinir bağlanma içerebilir ve ditikarbamat fotobaşlatıcıların kimyası açıklamak Otsu tarafından önerilene benzer olabilir. Quinn ve arkadaşları gösterdir ki polimerizasyonlarda gözlenen yaşayan davranışları standart RAFT mekanizmasına bağlanabilir.

Başlatıcının konsantrasyonu ve RAFT polimerizasyonunda üretilen radikallerin oranı sonlanmış zincirlerin (radikal-radikal sonlanma) uygun bir düzeyde ve polimerizasyonun oranını bir denge sağlayacak şekilde seçilmelidir. Koşullarda yararlı bir kaynak seçilmelidir ki hedef molekül ağırlığının yaklaşık % 10 dur. Sanıldığı gibi dar molekül ağırlık dağılımını elde etmek için polimerizasyonun çok düşük oranda kullanmak gerekir. Bazı durumlarda polimerizasyonda yüksek bir oran kullanılarak ve buna uygun olarak kısa bir reaksiyon süresi mükemmel sonuçlar (dar molekül ağırlık dağılım) sağlayabilir. Bununla beraber, RAFT işlevselliğini tutması önemli olduğundan reaksiyon sürelerini uzun kullanmaları çok önemli değildir. Monomer tamamen dönüştürüldükten sonra radikal üretimi devam eden moleküler ağırlık dağılımını değiştirmek olmayabilir, ama RAFT son grubunun kaybına ve sonlanmış zincirlerin oluşumuna yol açabilir. RAFT ajanı ile başlatıcı türevleri radikaller veya başlatıcının yan reaksiyonları mümkündür. Bununla beraber, bu her zaman kolayca ayırt edilebilir ya da öneme sahip değildir yüksek RAFT ajan / başlatıcı oranlarından dolayı iyi tasarlanmış deneylerde kullanılır[76].

#### **2.7.5.2. Sıcaklık**

Sıcaklıklar RAFT polimerizasyonu için ortamda 140 °C aralığındadır. Ditiyobenzoatlar yavaşlamada kanıtlandığı zaman, yüksek sıcaklıklarda daha azdır ve bu verileri de daha küçük molekül ağırlık dağılımı gösterir ki yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

RAFT ara parçalanma hız sabitleri uygun olup ve RAFT ajanlarının transfer sabitleri üzerinde reaksiyon sıcaklığı ile artar. Bununla birlikte, MMA polimerizasyon ile tritiyokarbonat 60-90 °C da gözlenen molekül ağırlık dağılımı veya molekül ağırlığı üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı görünür[76]. Daha yüksek sıcaklık daha yüksek verimde dönüşüme izin verir, belirli bir dönüşüm daha kısa bir süre içinde elde edilmesini sağlar.

Polar monomer (MMA, MA) RAFT polimerizasyonu önemli ölçüde mikrodalga sıcaklığıyla hızlandırılabilir şekilde bildirildi. Metilmetakrilat polimerizasyonu için hiç benzer bir hızlanma gözlenmedi. Monomerler ile yüksek bir dielektrik sabiti mikrodalga ışını ile sıcaklığın etkisiyle daha fazla olacağı beklenmektedir. Bununla beraber, MA, MMA ile etkisi sadece sıcaklığın etkisi için beklenenden daha fazladır. Mikrodalga etkisi için bir açıklama sağlanmadı.

Kumil ditiyobenzoat benzil veya 1-fenil etil benzoattan önemli ölçüde daha az kararlı görünüyor ve sıcaklık ( $> 100$  °C) hızlıca düşüyor. Kararsız ditiyobenzoik asit ve AMS oluşturmak için tersinir ayrışma bağlandı. Yüksek sıcaklık polimerizasyonun başarısı (Örneğin; Stiren) Aslında RAFT ajanları bağlandı hızlıca tüketildi ve daha kararlı polimerik RAFT ajanlarına dönüştürüldü. Aynı zamanda öne sürüldü ki yüksek sıcaklıklarda ( $\geq 120$  °C) RAFT ajanları ditiyobenzoat ile PMMA'nın zayıf kontrolünde gözlenen ditiyobenzoatın son grubunun değişkenliğine bağlandı.

### **2.7.5.3. Basınç**

Stiren ile kumil ditiyobenzoat'ın RAFT polimerizasyonu çok yüksek basınç ( 5kbar ) altında rapor edilmiştir. Çok yüksek basınçta, radikal-radikal sonlanma yavaşladı ve yüksek molekül ağırlık polimerlerin oluşumuna izin verir ve polimerizasyonunda yüksek oranlara basınç ortamında ulaşılabilir.

### **2.7.5.4. Çözücü Seçimi**

Genellikle, çözelti ya da yığın RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları klasik radikal polimerizasyonuna benzerdir. RAFT prosesi yaygın tüm organik çözücüler içeren reaksiyon ortamının geniş bir aralığı ile uyumludur. Örneğin; alkoller

ve su gibi pratik çözücüler ve az geleneksel çözücüler örneğin; iyonik sıvılar ve süper kritik karbondioksit. RAFT ajanı önemlidir ki reaksiyon ortamında çözünürlük için seçilmelidir. RAFT ajanları polar ortamda ve lewis asitlerinin varlığında hidrolitik duyarlılık gösterebilir. RAFT ajanının kabaca aktivitesi bu şekildedir. (ditiyobenzoatlar>trityokarbonatlar>alifatikditiyoesterler)[73,77-79].

### 2.7.6. Metil metakrilat' ın RAFT ile polimerizasyonu ve Teorik moleküler ağırlık hesaplamaları

Polimerizasyon başarısının bir göstergesi olarak polimerin deney soncunda molekül ağırlığı elde edilmesidir.

Teorik moleküler ağırlık hesapları ( $M_{n,teo}$ ) aşağıdaki eşitliğe göre bulunmuştur [80].

$$M_{n,teo} = [St]_0 / [RAFT \text{ ajanı}]_0 \times \text{Dönüşüm} \times M_{\text{Metilmetakrilat}} + M_{\text{RAFT ajanı}}$$

Ancak kullanılan Makro RAFT ajanlarımızın bir kısmı üzerlerinde iki uçta olmak üzere RAFT ajanı bulundurduğundan ayrıca eşitlik aşağıdaki şekilde de kullanılmıştır.

$$M_{n,teo} = [St]_0 / [RAFT \text{ ajanı}]_0 / 2 \times \text{Dönüşüm} \times M_{\text{Metilmetakrilat}} + M_{\text{RAFT ajanı}} \text{ şeklinde hesaplanır.}$$

Metilmetakrilat RAFT prosesiyle daha çok polimerleşmiş monomerlerden biridir. Metilmetakrilat saf olarak ısı etkisiyle proseslerde polimerleşebilir. Monomer ve RAFT ajanı havanın varlığında tercihen <100°C'de ısıyla gerçekleşir. RAFT ajanı kullanılarak moleküller ağırlıkları kontrol edilebilir[81,82].

Polimerlerin teorik molekül ağırlıkları aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır[81].

$$M_{n,teorik} = \frac{[ \text{monomer} ]_0 \times M_{\text{monomer}} \times \text{Dön.}}{[CTA]_0} + M_{CTA}$$

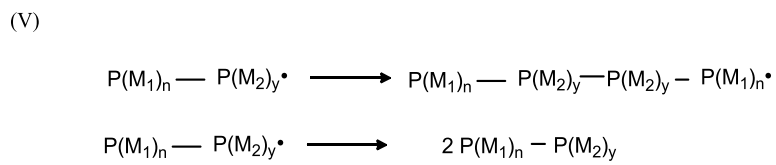
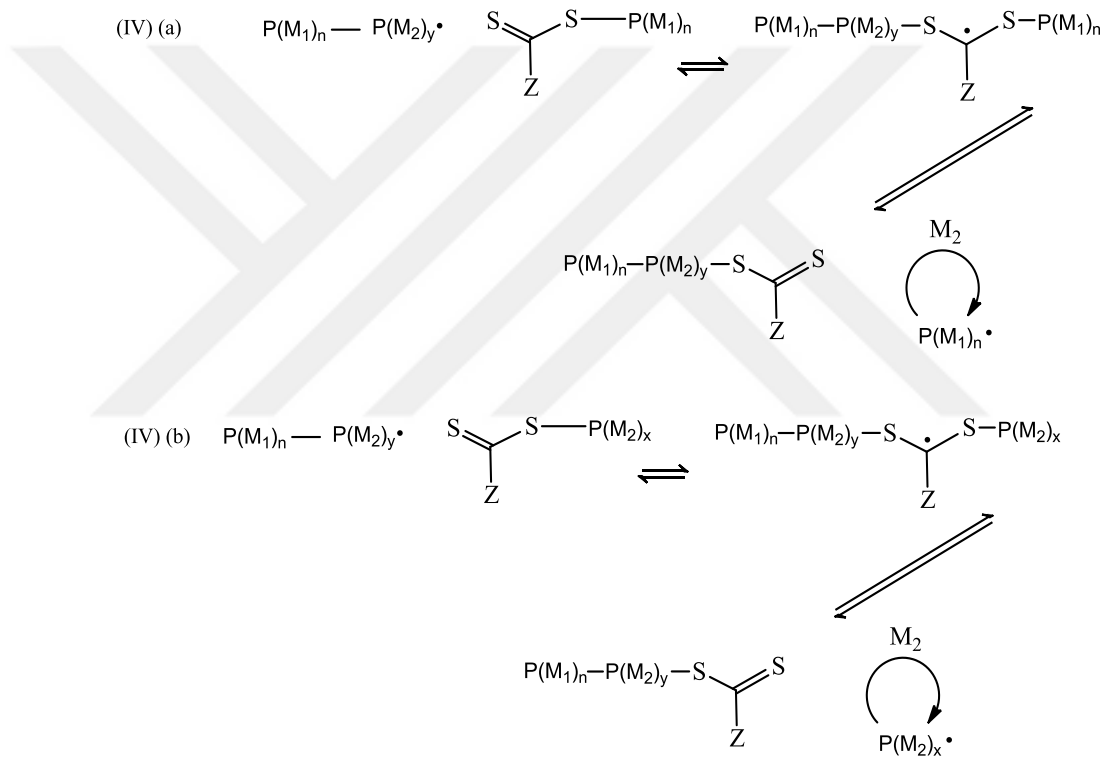
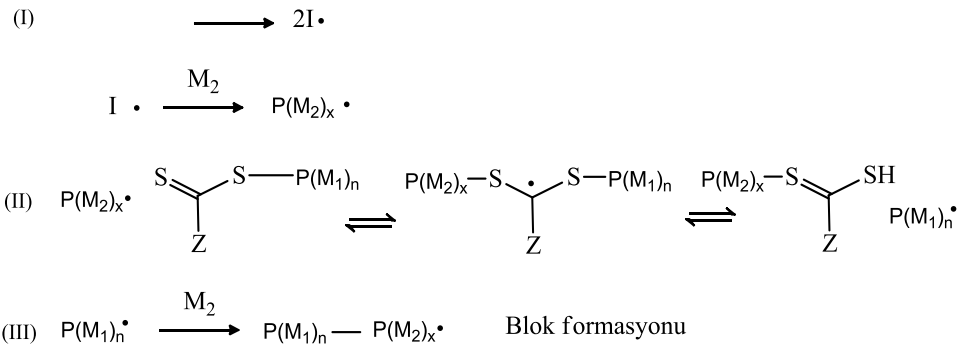
Bu eşitlikte  $M_{\text{monomer}}$  ve  $M_{\text{CTA}}$ , monomer ve CTA'nın moleküler ağırlıklarıdır.  $[\text{monomer}]_0$  ve  $[\text{CTA}]_0$ , başlangıçtaki monomer ve CTA'nın derişimleridir. Makro RAFT ajanlarının kullanıldığı kopolimer polimerizasyonlarında ise benzer eşitlik aşağıdaki şekilde değiştirilir[81].

$$M_{n,\text{teorik}} = \frac{[\text{monomer}]_0 \times M_{\text{monomer}} \times \text{Dön.}}{[\text{polimer CTA}]_0} + M_{\text{polimer CTA}}$$

Burada  $M_{\text{polimer - CTA}}$  ilk monomer bloğunun oluşturduğu Makro RAFT ajanın moleköl ağırlığıdır.  $M_{\text{monomer}}$  ise ikinci bloku oluşturacak monomerin moleköl ağırlığıdır. Dönüşüm ikinci monomerin fraksiyonel dönüşümünü göstermektedir.  $[\text{monomer}]_0$  ve  $[\text{polimer CTA}]_0$  başlangıçtaki monomer ve polimer CTA'nın derişimleridir[81].

### 2.7.7. RAFT polimerizasyonu ile Blok Kopolimerizasyon Sentezi

Polimerik malzemelerin istenilen düzeyde dayanıklılığa sahip olması için farklı monomerin kullanıldığı blok kopolimerler sentezlenir[26]. RAFT polimerizasyonunda iki tür blok kopolimer sentezi vardır. İlki blok oluşturacak monomerlerin kullanılmasıyla makro RAFT ajanı hazırlanarak ikinci monomerin kontrollü polimerizasyonu gerçekleşir. İkinci olarak RAFT ajanı ile birinci monomer yok olana kadar polimerizasyon devam ettirilir. İkinci monomer eklenerek blok kopolimer elde edilir. Fakat zincir sonu fonksiyonelliği ile makromoleküller yapıya çeşitlilik kazandırılır[83,84].



Şekil 52. Blok kopolimer eldesinde RAFT Polimerizasyonun mekanizması

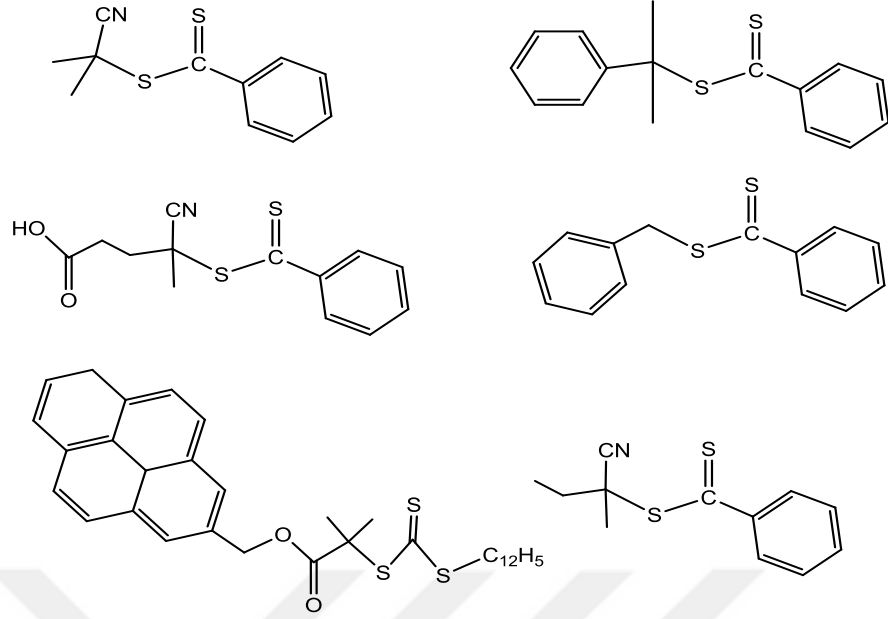
Başlatıcı ile oluşturulan radikallere ikinci monomerin katılmasıyla polimerizasyon devam eder. Bu noktada  $M_2$  radikali RAFT ajanı ile birlikte zincir transferine maruz kalır.  $M_1$  polimer zinciri ise R grubu gibi davranır. Başlangıçta  $M_1$  polimeri içeren ve  $M_2$  homopolimerini iki makro RAFT ajanı ilk basamakta oluşur (Basamak (II)). Blok kopolimer serbest haldeki  $M_1$  makro radikalleri serbest  $M_2$  monomeri ile reaksiyona girdiği zaman oluşacaktır (Basamak (III)). Dejeneratif zincir transferleri ortamda bulunan bütün monomerler tükenene kadar devam edecektir (Basamak (IV)). Polimerizasyonun sonlanması ortamdaki blok kopolimer makro radikallerinin birleşmesiyle sonlanma gerçekleşir (Basamak (IV)). Burada önemli hususlar başlangıçtaki radikal konsantrasyonu, homopolimer yan reaksiyonlarını fazlalığı safsızlıklar ve oluşan başka tür radikaller istenmeyen durumlardır [85].

Zincir büyümesinde sıcaklık, RAFT ajanı konsantrasyonu ve monomerin etkinliği yani zamana göre toplanması etkili olmaktadır. Makro RAFT ajanı üzerindeki ayrılan grubun kabiliyeti önemlidir çünkü ikinci monomerin polimerizasyona katılması onun ile olacaktır. Blok kopolimer sentezinde bazı faktörlerin iyi düşünülmesi gerekmektedir. R grubu yeni polimer zincir oluşturabilmeli, Z grubu ise RAFT grubundaki ayrılmayı ve zincir transferini kolaylaştırması gerekir[86].

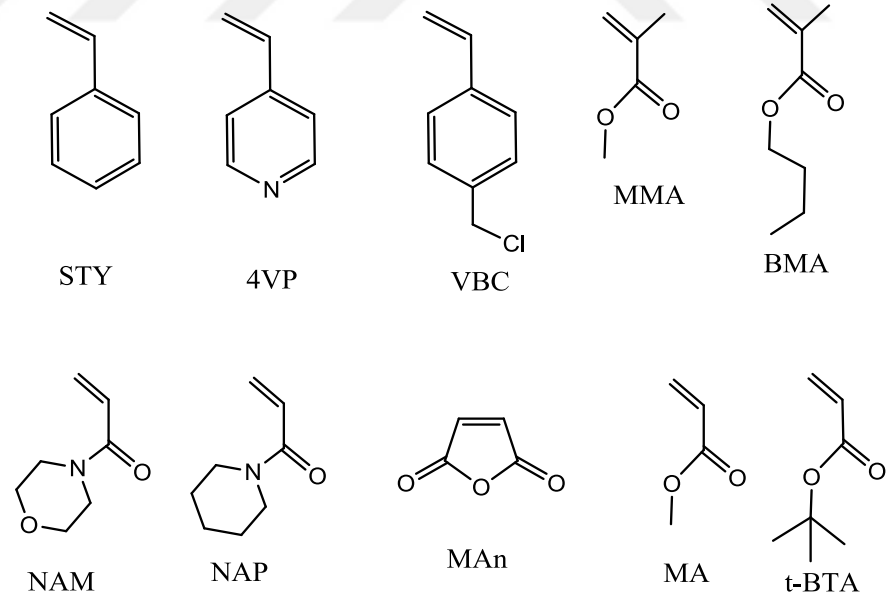
#### **2.7.7.1. Diblok kopolimerler**

Çok sayıda RAFT ajanı ile zengin çeşitte monomer grubundan başarılı bir şekilde diblok kopolimerler elde edilmektedir[25,84]. Elde edilen diblok kopolimerin birçok kullanım alanları mevcuttur. PH ve ısı duyarlı materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır[84,79]. Kir tutulmasını istenmeyen yüzeylerde kullanılmaktadır.

Farklı iki blok, blok oranına bağlı olarak son ürün yapısında çeşitli polimerik morfolojilerinin şekillenmesine izin verir. Farklı bloklar arasındaki faz dağılımı sonucu kopolimerler farklı morfolojik özellik gösterir.[87]



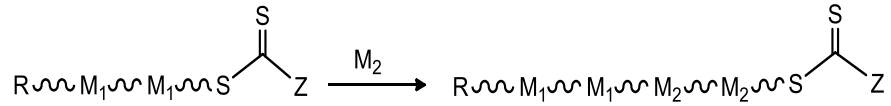
**Şekil 53.** Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli RAFT ajanları



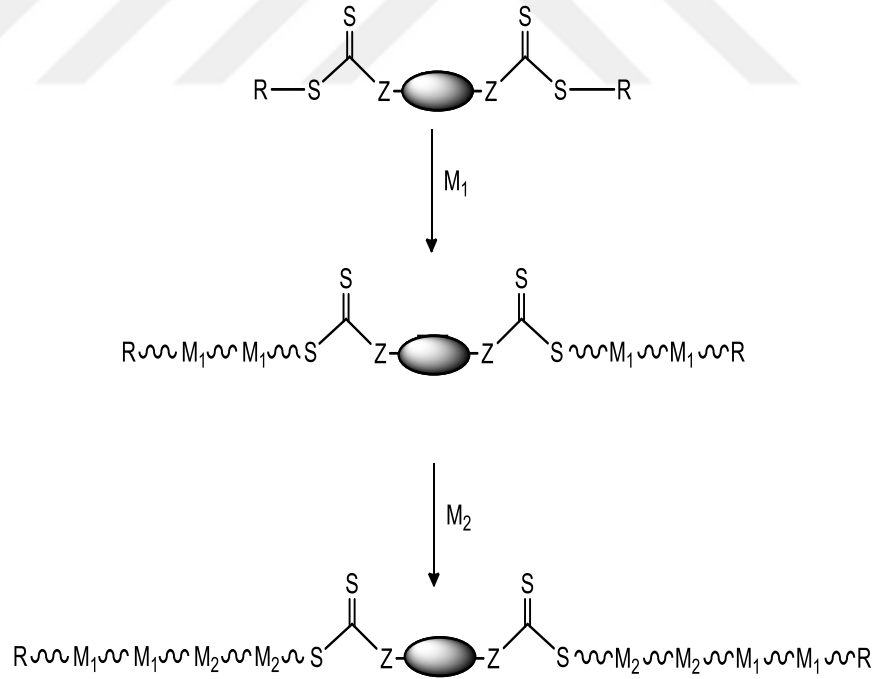
**Şekil 54.** Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli monomerler

### 2.7.7.2. Triblok kopolimerler

Tri blok kopolimerler birçok yaklaşımla sentezlenebilir[88,89]. Zincir büyümesi üç farklı şekilde gösterilmiştir. Birinci yol diblok kopolimer zincir büyümesidir. İkincisi iki RAFT ajanının birbirlerinin (Z ya da R gruplarının) aynı olarak kullanıldığı zaman elde edilir. Üçüncüsü RAFT ajanı üzerinde ayrılan iki grubun bulunması ile elde edilecek yoldur[25,90].

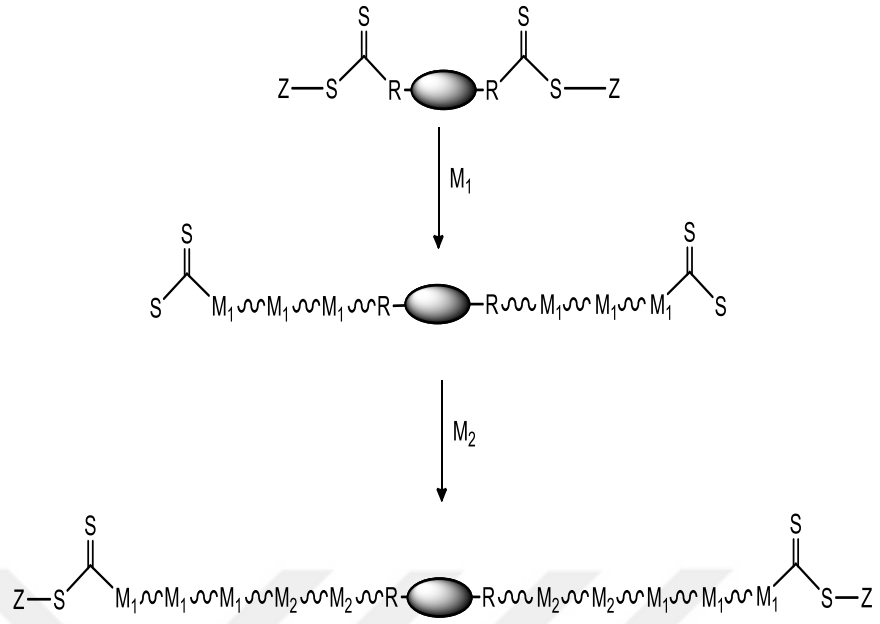


**Şekil 55-a.** RAFT ajanı ile birbirini takip eden monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi

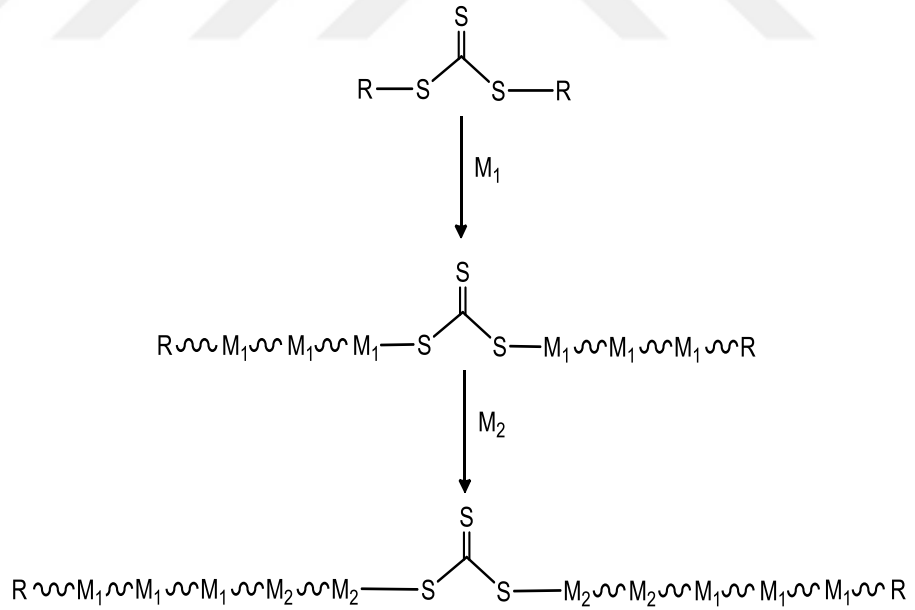


**Şekil 55-b.** Birbirine Z grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi

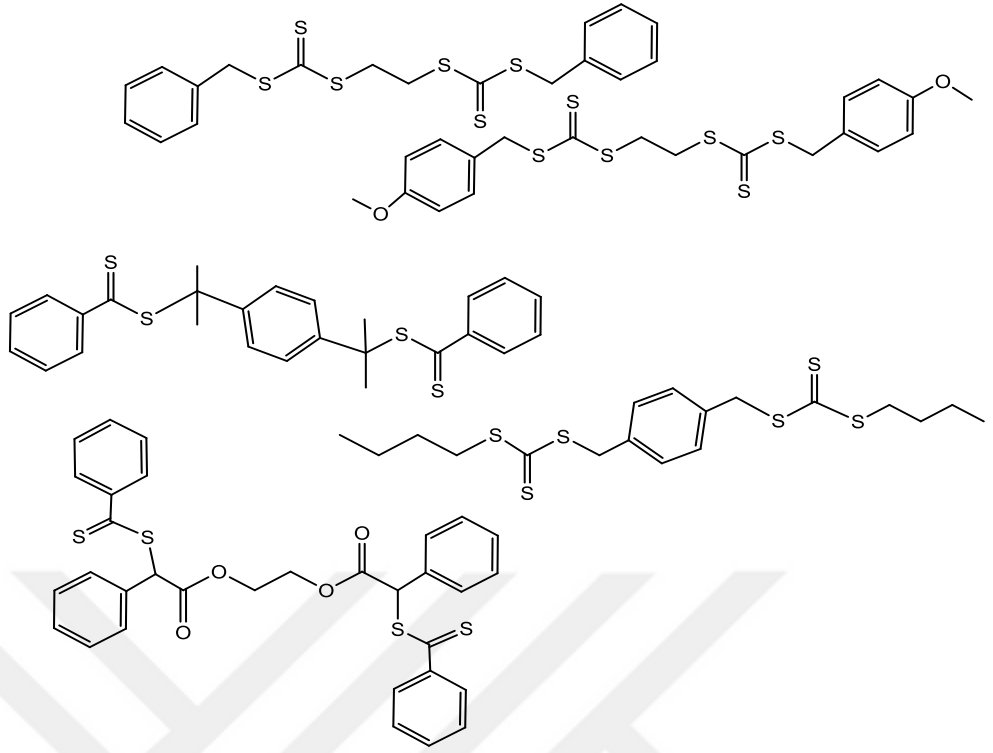




**Şekil 55-c.** Birbirine R grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



**Şekil 55-d.** Üzerinde ayrılan iki grubun bulunduğu RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



**Şekil 56.** ABA ya da BAB blok kopolimerlerin oluşumunda kullanılan ve birbirine Z ya da R grupları üzerinden bağlanan difonksiyonel RAFT ajanları

Diblok kopolimer oluşumuna benzer problemlere benzer sıkıntılar burada da görülmektedir. Triblok kopolimerlerin sentezinde mevcuttur. En iyi deney koşullarının iyi belirlenmesi gerekmektedir. Makro RAFT ajanının yeniden başlama sınırlandırması engellemek için gerekli optimal şartların düzenlenmesi gerekir. Şekildeki 1 yolda görüldüğü gibi triblok kopolimer elde etmek için üçüncü monomerin kullanıldığı ABCBA şeklinde penta blok kopolimerde elde etmek mümkün olacaktır[23,26]. Örneğin (T- BA ) tert bütül akrilat, izopren (IP) ve STY ile triblok kopolimer elde edilmiştir. Şekil ikinci yolda birbirine R ya da Z grupları üzerinde doğrudan ya da bir zincir ile bağlı iki RAFT ajanı kullanılarak triblok kopolimer elde etmek mümkündür. ABA, BAB yapıları amfilik tri blok kopolimer üretimi için şekil 56’de gösterilen simetrik RAFT ajanlarını kullanmak mümkündür. Şekilde üçüncü yoldan ise ayrılan iki grup kullanılmıştır. Bu ayrılan iki grup üzerinden triblok kopolimer elde etmek mümkün olacaktır[25,88].

### **3. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Kullanılan Maddeler**

Poli(etilen) glikol (PEG-400,600) %99 Mercek ürünü, Karbon disülfür ( CS<sub>2</sub> ) %99 Mercek ürünü, Potasyum Hidroksit ( KOH ) %85 Aldrich ürünü, Benzoil Klorür (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl) %99 Aldrich, Benzen Aldrich ürünü, Metil metakrilat Aldrich ürünü olup destillenerek kullanıldı, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), %99 Aldrich ürünü olup toluenden kristallendirilip kullanıldı, Argon gazı saflaştırma işleminden geçirilmede kullanıldı, Dietyl eter %99,5 Riedel –de Haen ürünü, Petrol eteri %99 Riedel –de Haen ürünü, Sodyum sülfat (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) %99,5 Sigma ürünü, Metanol %99 (CH<sub>3</sub>OH), Emboy ürünü olarak kullanıldı. Metil metakrilat Aldrich ürünü, NaOH inhibitörden temizlendikten sonra Na üzerinden vakum destilasyonu ile temizlendi. Orta fraksiyonda polimerleşme deneylerinde kullanıldı.

#### **3.2. Kullanılan Aletler**

##### **3.2.1. Isıtıcı Magnetik karıştırıcı**

Heidolph MR 3001 model ısıtıcılı magnetic karıştırıcı sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacı ile kullanılırken Heidolph MR 3002 model ısıtıcılı magnetic karıştırıcı polimerizasyon sırasında karıştırma ve polimerizasyon sıcaklığını sabit tutmak için kullanıldı.

##### **3.2.2. Vakumlu Etüv**

Heraeus Vacutherm VT 6025 model olup, elde edilen başlatıcılar ve polimerler sabit sıcaklık ve basınç altında kurutmak için kullanıldı

##### **3.2.3. Mantolu Isıtıcı**

Medline Scientific Limited MS-ES 305 model ısıtıcılı ve magnetic karıştırıcılı ceket ısıtıcı üzerine destilasyonu düzeneği kurularak monomerlerin destilasyonu yapıldı.

### **3.2.4. Yağ Banyosu**

Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi bulunmaktadır. Silikon yağı kullanıldı.

### **3.2.5. FT-IR Spektrofotometre**

Kafkas Üniversitesi'nde analiz yapıldı. Alpha-P Bruker model olup sentezlenen makro RAFT ajanlarının ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### **3.2.6. NMR Spektrofotometre**

Mersin Üniversitesi'nde analiz yapıldı. Mersin Üniversitesindeki cihazlar <sup>1</sup>H-NMR Bruker 400 Mhz modeli olup, <sup>13</sup>C-NMR Bruker 400 Mhz modelidir. Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

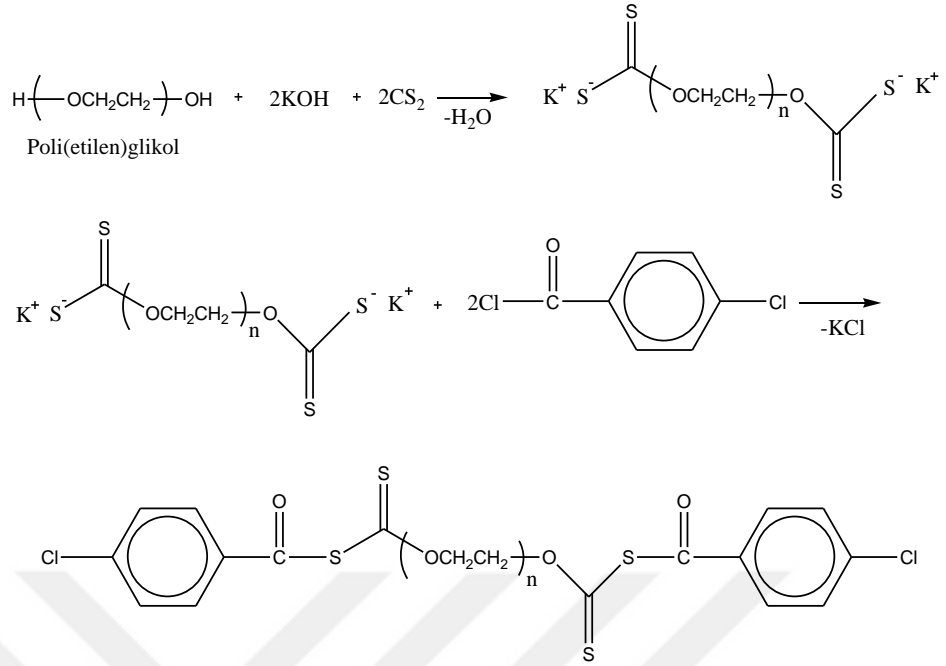
### **3.2.7. Rotary Evaporator**

BUCHI R-200 model olup, çözücü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

## **3.3. Deneyleerin Yapılışı**

### **3.3.1. Difonksiyonel Makro Ksantant RAFT Ajanlarının Sentezi**

Genel olarak RAFT ajanların sentezi ksantat tuzunun alkil halojenürleri ile tepkimesinden elde edilir. RAFT ajanları; PEG'in CS<sub>2</sub> ve KOH ile reaksiyonunda elde edilen PEG -ksantat tuzlarından aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir. PEG-400, PEG-600 kullanılarak bir dizi difonksiyonel ksantat Makro RAFT ajanları sentezlendi. Sentezlenen ksantat Makro RAFT ajanların genel reaksiyonu alttaki gibidir.



**Şekil 57.** Ksantat Makro RAFT Ajanların Genel Sentez Reaksiyonu

### 3.3.1.1. PEG-400 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Sentezi

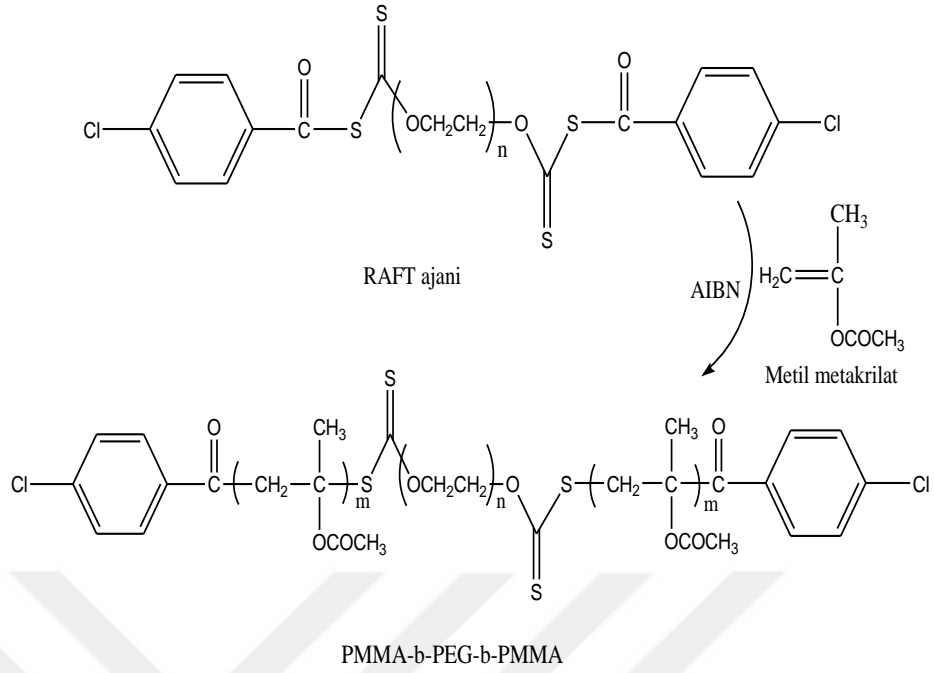
250 mL'lik cam balona 40 g (0,1 mol) Polietilen glikol (PEG- 400) ve 11.2 g (0,2 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 12 mL (0,2 mol) CS<sub>2</sub> yavaş yavaş eklendi. 16 saat karıştırıldıktan sonra 24 mL (0,2 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekledikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu şekil 57'de gösterilmiştir.

### **3.3.1.2. PEG-600 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Sentezi**

250 mL'lik cam balona 30 g (0,05 mol) Polietilen glikol (PEG- 600) ve 6 g (0,1 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 7 mL (0,1 mol ) CS<sub>2</sub> yavaş yavaş eklendi. 15 saat karıştırıldıktan sonra 13,5 mL (0,1 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekledikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 57' de gösterilmiştir[91].

### **3.4. Difonksiyonel Makro Ksantant RAFT Ajanlarının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu**

Bölüm 3.3.1 'de elde edilen makro ksantat RAFT ajanlarının destile metilmetakrilat ile polimerizasyonu sonucu farklı molekül ağırlığına sahip PMMA-b-PEG-b-PMMA blok kopolimerleri elde edildi. Tüm polimerizasyonlar için Monomer /RAFT ajanı/ AIBN oranları 1000 / 8 / 1.6 (mol / mol / mol /) olarak alındı. Genel polimerizasyon reaksiyonu Şekil 58' de gösterilmiştir.



**Şekil 58.** PMMA-b-PEG-b-PMMA Blok Kopolimerlerin Genel Oluşum Reaksiyonu

### 3.4.1. PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu

Bir behere 0,02637 g ( $1,606 \times 10^{-4}$  mol) AIBN alınıp 9 mL benzende çözüldü. Üzerine 9 mL destile edilmiş metil metakrilat eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözültiden 2 mL alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B<sub>0</sub> (CTA' sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözültisine 0,477 g ( $6,3002 \times 10^{-4}$  mol) PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 16 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözültüler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 75°C' de polimerleşmeye bırakıldı.

Her tüp 2'şer saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherde çöktürüldü. B<sub>0</sub> (CTA' sız) diye kodlanan tüp 18 saat (1,5 gün) sonunda çöktürüldü.

Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 58' de gösterilmiştir.

### **3.4.2. PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu**

Bir behere 0,0262 g ( $1,596 \times 10^{-4}$  mol) AIBN alınıp 9 mL benzende çözüldü. Üzerine 9 mL destile edilmiş metil metakrilat eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözültiden 2 mL alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B<sub>0</sub> (CTA' sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözültisine 0,598 g ( $6,3002 \times 10^{-4}$  mol) PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 16 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözültüler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 75 °C'de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 2'şer saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherde çöktürüldü. B<sub>0</sub> (CTA' sız) diye kodlanan tüp 18 saat (1,5 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu şekil 58' de gösterilmiştir.



## 4. BULGULAR

### 4.1. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Sentezi

RAFT ajanları bölüm 3.3.1’de anlatıldığı gibi PEG’in CS<sub>2</sub> ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PEG-ksantat tuzlarının aromatik açil klorürleri ile sonlandırılmasıyla meydana gelir.

Makro RAFT ajanları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır.



**Tablo 3.** PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevi Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR verileri

FT-IR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 3 ve 4, Ek Şekil 5 ve 6, Ek Şekil 7 ve 8 de görülen FT-IR spektrumları Ek Şekil 1 ve 2'deki PEG FT-IR spekturumu ile karşılaştırıldığında PEG'E ait 3500-3200 cm <sup>1</sup> 'de görülen -OH grupları, RAFT ajanlarının FT-IR spekturumlarında tamamen kaybolmaması RAFT ajanın çöktürülmesi sırasında reaksiyona girmeyen PEG'inde çökmesi ve çöken PEG'in bilinen yöntemlerle birbirinden ayırt etmemiz imkansız olurdu, RAFT ajanlarının FT-IR spektroskopisinde 1200-1000 cm <sup>-1</sup> de görülen C=S grupları, 1720-1730 cm <sup>-1</sup> 'de C=O grupları pikleri görülmektedir.
<sup>1</sup> H-NMR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 9 ve 10, Ek Şekil 11 ve 12 de Ek Şekil 13 ve 14 de görülen <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm'de -CH <sub>2</sub> protonları, 2,5 ppm'de benzene halkasına bağlı- CH <sub>3</sub> protonları 4,5-5 ppm'de görülen -CH protonları, 7-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait -CH protonları görülmektedir. 13 ppm'de görülen pikler çöktürme esnasında RAFT ajanıyla beraber çöken PEG'e aittir. Görülen piklerin yapılar, yapıyı doğruladığı görülmüştür.
<sup>13</sup> C-NMR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 15-20 de görülen <sup>13</sup> C-NMR spekturumlarında 20 ppm'de benzoil klorür gruplarına bağlı -CH <sub>3</sub> gruplarına, 45 ppm'de -CH <sub>2</sub> grupları, 80 ppm'de -OCH grupları 130 ppm'de aromatik halkadaki -CH grupları, 135 ppm'de C=O grupları 180 ppm'de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir. Görülen piklerin yapılar, yapıyı doğruladığı görülmüştür.

RAFT ajanları; PEG'in CS<sub>2</sub> ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PEG-ksantat tuzlarının aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir. Ksantat tuzu ve RAFT ajanı 1:1 (v/v) oranındaki dietil eter ve petrol eteri karışımında çöktürülmüştür. Bu çöktürme esnasında reaksiyona girmeyen PEG'de çökmektedir.

RAFT ajanı ve PEG aynı karışımda olup bilinen tekniklerle birbirinden ayırmak mümkün değildir. Makromoleküllerin karakterizasyonunda ortalama molekül ağırlığı verilmektedir. Bunlar  $\bar{M}_n$  sayıca,  $\bar{M}_w$  ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarıdır.  $\bar{M}_n$  ve  $\bar{M}_w$  değerlerinin birbirine yakın olması halinde zincir uzunlukları eşit olmaktadır. Çalışmamızda kullandığımız PEG-600 ticari adıyla bilinen poli(etilen glikol) yapısındaki polimerin etiketi üzerindeki molekül ağırlığı, 570-630 g/mol olarak verilmektedir.

## **4.2. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Metil metakrilat ile Polimerizasyonu**

RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Monodisper dağılımın PDI değerlerinin 1 olduğu göz önüne alınırsa, RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin 1.11 ile 1.46 arasında değişen PDI değerleri deneysel çalışmalarımızın oldukça başarılı olduğunu göstermektedir.

Bütün polimerizasyon verileri için çizilen m-Zaman Grafiği, Mn Teorik-Zaman Grafiği, Monomer Dönüşümü- Zaman Grafikleri SigmaPlot 12.0 programı ile çizilmiştir.

### **4.2.1. PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu**

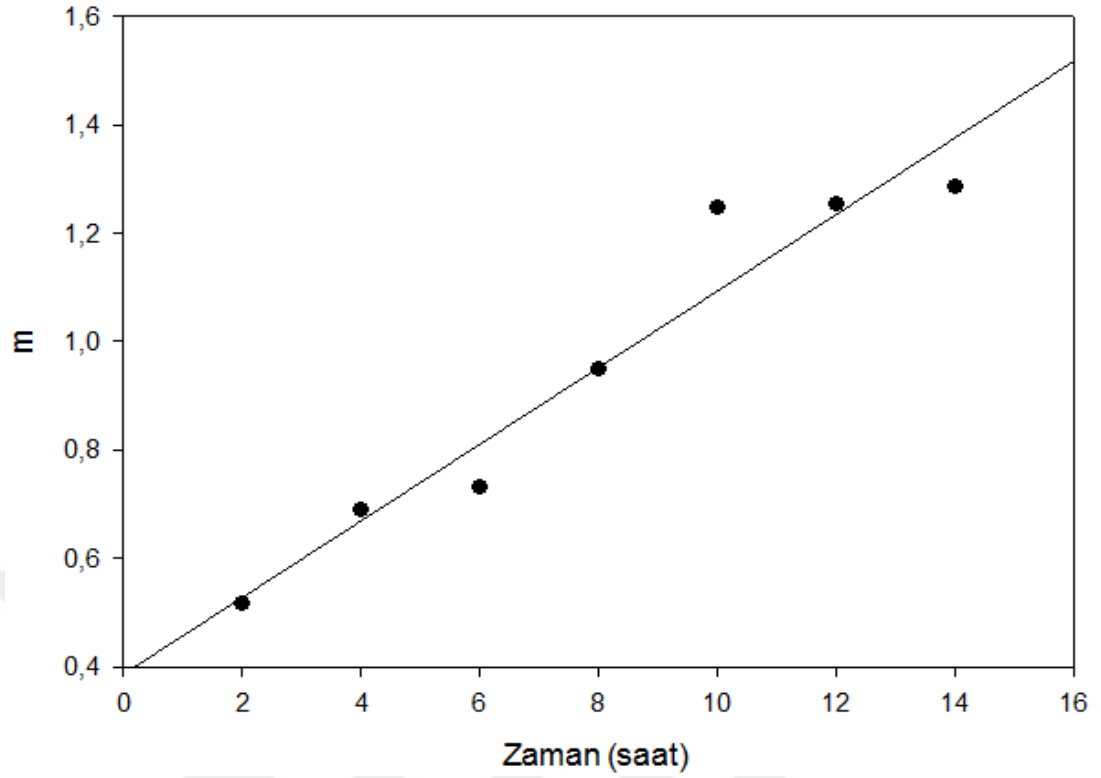
PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT ajanının metil metakrilat ile polimerizasyonunun sentezi bölüm 3.4.1' de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları tablo 4'da verilmiştir. Ek Şekil 5'de FR-IR, Ek Şekil 9'da  $^1\text{H-NMR}$  ve Ek Şekil 13'de  $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları verilmiştir.

Tablo 4'yı gözlemlediğimizde polimer miktarının ağırlığı (Grafik 1) zamanla arttığı görülmektedir. Mn Teorik- Zaman değerleri alınarak lineer bir artışın olduğu görülmektedir (Grafik 2). Monomer Dönüşümü-Zaman grafiğine (Grafik 3) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Bunların sonucunda elde

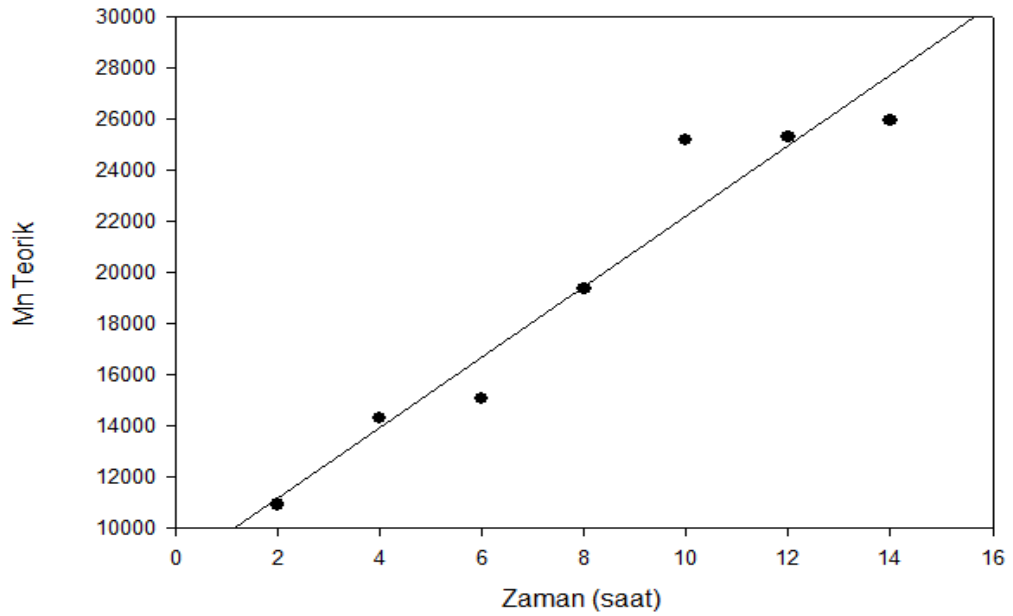
edilen PMMA-b-PEG-b-PMMA blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı görülmektedir.

**Tablo 4.** PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyon Verileri

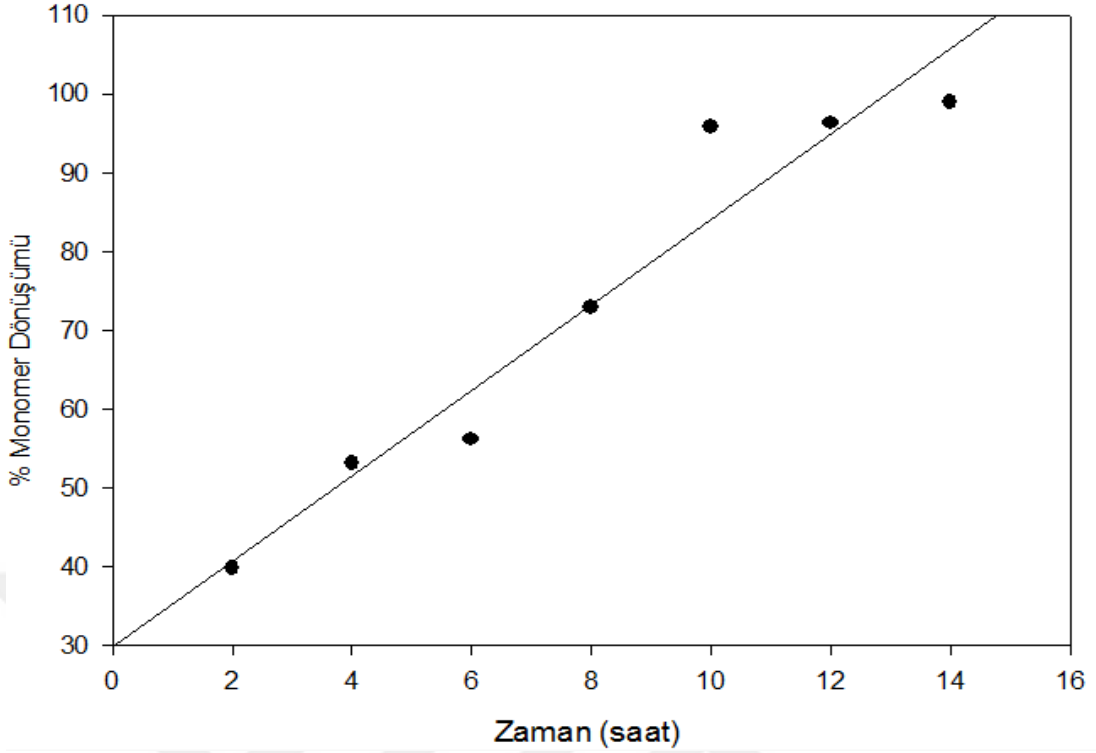
<b>Deneyin No</b>	<b>Deneyin Kodu</b>	<b>Deney süresi(h)</b>	<b>Polimer miktarı (g)</b>	<b>M<sub>n</sub> Teorik (g/mol)</b>	<b>Verim %</b>
1	MM-1	2	0.5165	10923	39.73
2	MM-2	4	0.6889	14290	52.99
3	MM-3	6	0.7293	15080	56.10
4	MM-4	8	0.9480	19352	72.92
5	MM-5	10	1.2456	25165	95.81
6	MM-6	12	1.2518	25287	96.29
7	MM-7	14	1.2867	25968	98.97



**Grafik 1.** PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun m-zaman Grafiği



**Grafik 2.** PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Mn Teorik-zaman Grafiği



**Grafik 3.** PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Monomer Dönüşümü-zaman Grafiği

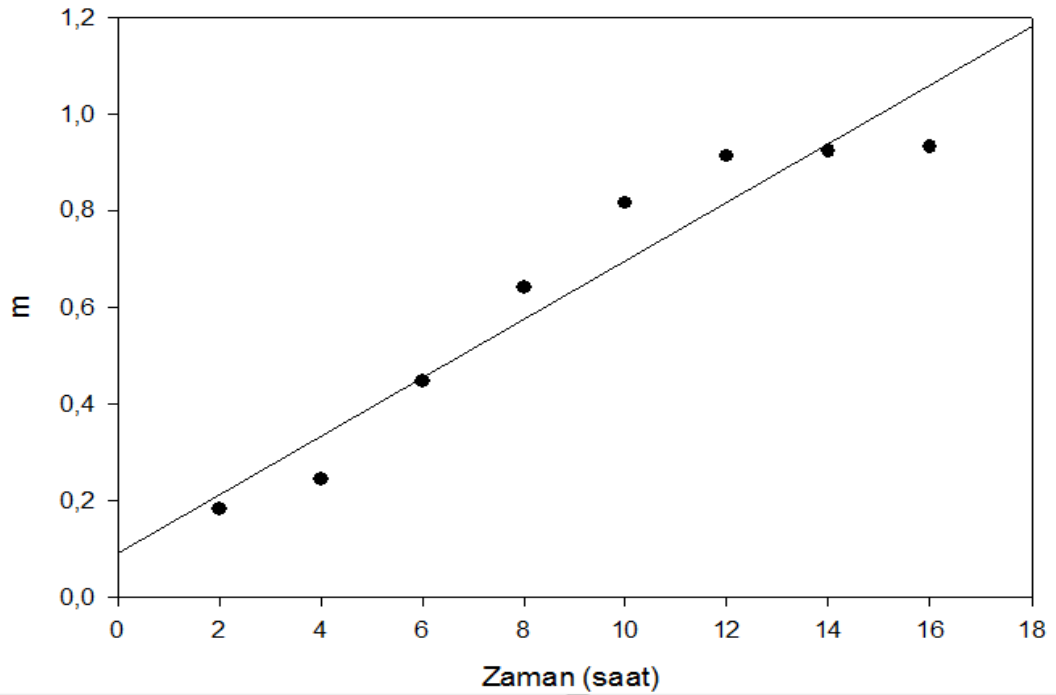
#### 4.2.2. PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonu

PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT ajanının metil metakrilat ile polimerizasyonunun sentezi bölüm 3.4.2’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. Ek Şekil 6’de FR-IR, Ek Şekil 10’da  $^1\text{H-NMR}$  ve Ek Şekil 14’ de  $^{13}\text{C-NMR}$  sonuçları verilmiştir.

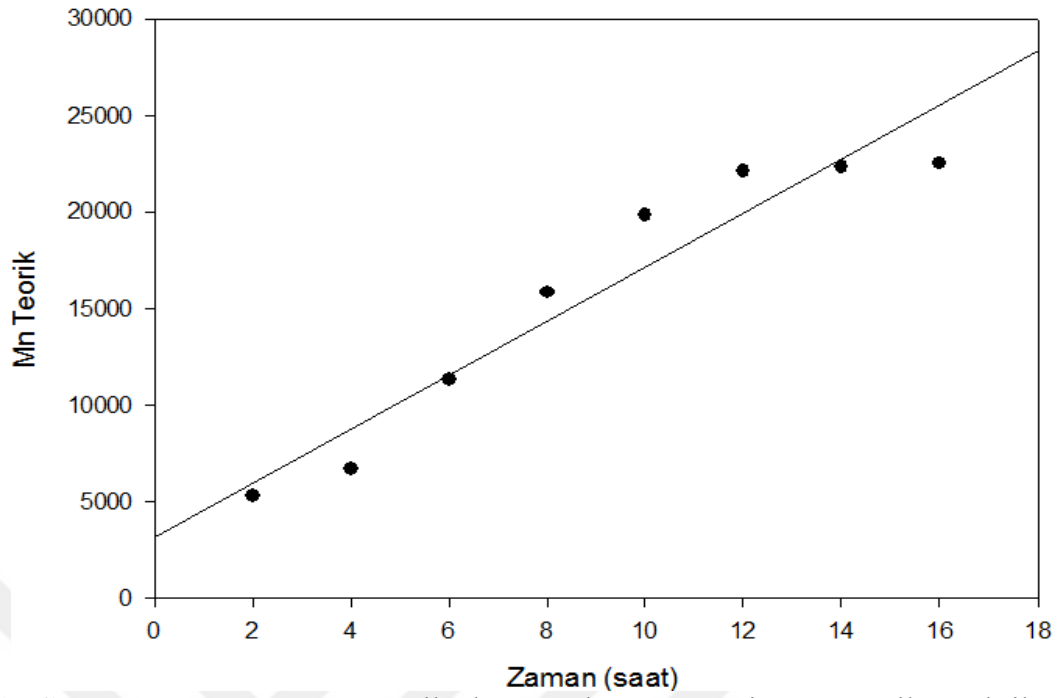
Tablo 5’yi gözlemlediğimizde polimer miktarının ağırlığı (Grafik 4) zamanla arttığı görülmektedir. Mn Teorik-Zaman değerleri alınarak lineer bir artışın olduğu görülmektedir (Grafik 5). Monomer Dönüşümü-Zaman grafiğine (Grafik 6) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı gözlemlendi. Bunların sonucunda elde edilen PMMA-b-PEG-b-PMMA blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde zaman arttıkça molekül ağırlığı kontrolün zorlaştığı görülmektedir.

**Tablo 5.** PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyon Verileri

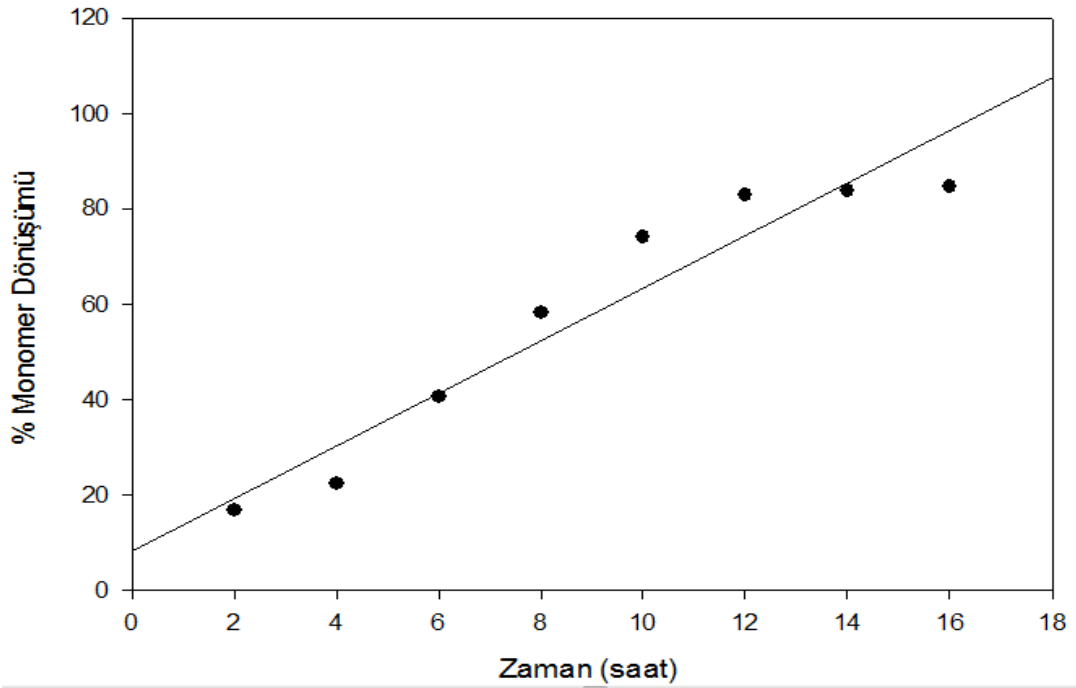
Deneyin No	Deneyin Kodu	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	M <sub>n</sub> Teorik (g/mol)	Verim %
1	MB-1	2	0.1825	5246	16.59
2	MB-2	4	0.2438	6660	22.16
3	MB-3	6	0.4450	11306	40.45
4	MB-4	8	0.6402	15814	58.20
5	MB-5	10	0.8150	19849	74.09
6	MB-6	12	0.9120	22086	82.90
7	MB-7	14	0.9215	22307	83.77
8	MB-8	16	0.9303	22511	84.57



**Grafik 4.** PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyonunun m-zaman Grafiği



**Grafik 5.** PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Mn Teorik-zaman Grafiği



**Grafik 6.** PEG-600 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat İle Polimerizasyonunun Monomer Dönüşümü-zaman Grafiği



## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

RAFT polimerizasyonun en yenisi kontrollü radikal prosesleridir. Molekül ağırlığının önceden belirlenmesi ve polidispersitenin (PDI) değerinin 1'e yakın değerler alması polimerik materyallerin üretiminde önemli bir gerektir. Bu tez kapsamında RAFT tekniği ile Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT ajanları sentezlenmiştir. Zincir sonu fonksiyonelliği açısından benzoil klorür türevleri bağlanmıştır. RAFT polimerizasyonun başarısı sentezlenen RAFT ajanının etkinliğine bağlıdır. RAFT ajanı yapısında Z ve R gruplarının etkinliği polimerizasyonun başarısını ispatlar. Yaptığımız çalışmada benzoil klorür türevleri R grubu olarak alınmıştır. R ana ve ön denge basamağında tekrar polimerizasyon başlaması gerekir ve elde ettiğimiz verimler benzoil klorür türevlerinin etkin bir şekilde tersinir ayrılarak tekrar birleştiği sonucuna varılmıştır. R grubunun etkinliği benzoil klorür türevleri arasında karşılaştırıldığında en iyi kontrol benzoil klorür ile sağlanmıştır.

Yaptığımız deneylerde farklı molekül ağırlığına ait makro RAFT ajanlarının metilmetakrilat ile farklı sürelerde yapılan polimerizasyonda genel itibarıyla reaksiyon süresinin kısa tutulduğu polimerizasyonlarda RAFT ajanlarının daha iyi kontrolü sağladığı ve benzer şekilde uzun sürede gerçekleşen polimerizasyonlarda kontrolün daha da zorlaştığı görülmektedir.

Sentezlenen Makro PEG RAFT ajanları kullanılarak kontrollü ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip PMMA-b-PEG-b-PMMA blok kopolimerleri sentezlendi. Yapı aydınlatmada birçok spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Sentezlenen RAFT ajanları ve polimerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve kararlı bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. IR karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak elde edilen polimerik malzemenin endüstri ve birçok alanda kullanılması ve literature zenginlik katması yönünden önemlidir. Literatürde PEG Makro RAFT ajanları kullanılarak blok kopolimer için RAFT polimerizasyonu ile az çalışma bulunmaktadır. Sentezlenen bu çalışmalar ile literatüre fayda sağlanması beklenmektedir. Hazırlanan blok kopolimerlerin yüksek ekonomik getirisi, yeni sağlık,

kozmetik ve nanoteknolojik materyallerin hazırlanmasında alt yapı oluşturarak bu çalışmayı hedef alarak yeni çalışmaların ortaya çıkması beklenmektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1]. Campbell, I.M., (1994). Introduction to Synthetic Polymers. Oxford University Press, Inc., New York, USA.
- [2]. Rudin, A. (1982). The Elements of Polymer Science and Engineering. Academic Press, Inc., New York, USA.
- [3]. Seymour, R.B., (1971). Introduction to Polymer Chemistry. McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo, JAPAN.
- [4]. Cowie, J.M.G., (1973). Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. International Textbook Company Limited, Glasgow, UK.
- [5]. Baysal, B., (1994). Polimer Kimyası. ODTÜ Basım İşliği, Ankara, 442s.
- [6]. Young, R.J., and Lovell, P.A., (1997). Introduction to polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [7]. Li, J., Cui, L., Kong, B.C.J. and Yang, W., (2014). RAFT controlled synthesis of grapheme/polymer hydrogel with enhanced mechanical property for pH-controlled drug release. European Polymer Journal, 50, 9-17..
- [8]. Topuzoğulları, M., Bulmuş, V., Dalgakıran, E. and Dinçer, S., (2014). pH – and temperature-responsive amphiphilic diblock copolymers of 4-vinylpyridine and oligoethyleneglycol methacrylate synthesized by RAFT polymerization. Polymer, 55, 525-534.
- [9]. Saçak, M., (2004). Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, Ankara
- [10]. Kumar, A. and Gupta, R. K., (1998). Fundamentals of Polymers. The McGraw-Hill Companies, Singapore.
- [11]. Folkes, M.J., (1985). Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier, New York.
- [12]. Tsuruta, T., (2001). Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- [13]. Misra, G.S., and Bajpai. U.D.N., (1982). Redox Polymerization” Prog. Polym. Sci., 8, 61-131.
- [14]. Carraher, C. E., (1996). Polymer Chemistry. 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s.

- [15]. Mishra, M.K., and Yagci, Y., (1998). Handbook of Radical Vinyl Polymerization. Marcel Dekker Inc. New York.
- [16]. Saçak, M., (2000). Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara.
- [17]. Allcock, H. R., and Lampe, F. W., (1981). Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall Inc. New Jersey.
- [18]. Billmeyer, F.W., (1984).Textbook of Polymer Science. 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc, New York.
- [19]. Odian, G., (1974). Principles of Polymerization.Mc. Graw-Hill Book Co, New York.
- [20]. Kul, D., S.S. Yılmaz., T. Öztürk., A. Usta and M. Mısır., (2006). Synthesis of Novel Macromonomeric Peroxy Initiators of Styrene with the Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of the Initiation System Effects. J. Appl. Polym. Sci., 102, 348-357.
- [21]. Misir, M., Ozturk, T., Emirik, M., and Yılmaz, S.S., (2010). Synthesis of Novel Tetrahydrofuran-Epichlorohydrin [Poly (THF-b-ECH)] Macromonomeric Peroxy Initiators by Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of Initiation System Effects.Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.
- [22]. Mısır, M., Öztürk, T., Volga, C., Kul, D., Yılmaz, S. And Hazer, B., (2004). Katyonik Polimerizasyon ile Poli-THF-EPH İçeren Makroperoksiñimerlerin Sentezi. XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, PK-1073, Kars.
- [23]. Öztürk, T., (2006). Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi.
- [24]. Qu, Z., Hu, F., Chen, K., Duan, Z., Gu, Z. and X, Hong., (2013).A facile route to the synthesis of spherical poly(acrylic acid) brushes via RAFT polymerization for high-capacity protein immobilization. Journal of Colloid and Interface Science, 398, 82-87.
- [25]. Gregory, A. and Stenzel, M. H., (2012). Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using

- click chemistry and nature's building blocks. *Progress in Polymer Science*, 37, 38–105,r65.
- [26]. Duong, T. H., Bressy, C. and Margaille, A., (2014). Well-defined diblock copolymers of poly(tert-butyltrimethylsilyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization *Polymer*, 55, 39-47.
- [27]. Feldermann, A., Toy, A. A., Phan, H., Stenzel, M. H., Davis, T. P. and Kowollik, C. B., (2004). Reversible addition fragmentation chain transfer copolymerization, influence of the RAFT process on the copolymer composition, *Polymer* 45, 3997–4007.
- [28]. Hermanson, K. D., Liu, S. and Kaler, E. W., (2006). Kinetic Modeling of Controlled Living Microemulsion Polymerizations That Use Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer. *Journal of Polymer Science; Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 6055-6070.
- [29]. Smulders, W. W., Jones, C. W. and Schork, F. J., (2004). Synthesis of Block Copolymers Using RAFT Miniemulsion Polymerization in a Train of CSRTs. *Macromolecules* 37, 9345-9354.
- [30]. Quirk, R.P. and Lee, B., (1992). Experimental criteria for living polymerizations. *Polym. Int*, 27: 359-360.
- [31]. Sugihara, S., Iwata, K., Miura, S., Ma'Radzi, A, H. and Maeda, Y., (2013). Synthesis of dual thermoresponsive ABA triblock copolymers by both living cationic vinyl polymerization and RAFT polymerization using a dicarboxylic RAFT agent. *Polymer* 54, 1043-1052.
- [32]. Braunecker, W. A. and Matyjaszewski K., (2007). Controlled/living radical polymerization. Features, developments, and perspectives Review Article *Progress in Polymer Science*, 32, 1, 93-146.
- [33]. Matyjaszewski, K. and Xia, J., (2001). Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev*,101, 2921–90.
- [34]. Zhao, Y., Wang, L., Xiao, A. and Yu, H., (2010). The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP. *Progress in Polymer Science*, 35, 1195–1216.

- [35]. Kul, D., (2006). Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrlilat) Kabuklu Yıldız Şekli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi.
- [36]. Matyjaszewski, K., (2003). Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. American Chemical Society, Washington D.C. (ACSSymposium Series), Vol. 854.
- [37]. Quinn J., Chaplin R. and Davis T., (2002). Facile Synthesis of Comb, Star, And Graft Polymers Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry, 40, 2956-2966.
- [38]. Wang, J.S. and Matyjaszewski, K., (1995). Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition metal complexes. J Am Chem Soc, 117, 5614-5.
- [39]. Kotani, Y., Kamigaito, M. and Sawamoto, M., (2000). Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts. Macromolecules, 33, 6746-6751.
- [40]. Davis, K. A., Paik, H. -J. and Matyjaszewski, K., (1999). Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate. Macromolecules, 32, 1767-1776.
- [41]. Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. and Matyjaszewski, K., (1998). Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem, 36, 1417-1424.
- [42]. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. and McDermott, N. E., (1997). Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes. Macromolecules, 30, 8161-8164.
- [43]. Matyjaszewski, K., Wang, J.L., Grimaud, T. and Shipp, D. A., (1998). Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems. Macromolecules, 31, 1527-1534.

- [44]. Quirk, R.P. and Lee, B., (1992). Experimental criteria for living polymerizations. *Polym. Int*, 27: 359-360.
- [45]. Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. -J. and Shipp, D. A., (1999). An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *Macromolecules*, 32, 6431-6438.
- [46]. Kotani, Y., Kamigaito, M. and Sawamoto, M.,(1999). Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene: 1 ReO<sub>2</sub>I(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/R-I Initiating Systems. *Macromolecules*, 32, 2420-2424.
- [47]. Percec, V. and Barboiu, B., (1995). "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)<sub>n</sub>Cl, *Macromolecules*, 28 7970-7972.
- [48]. Zheng, G. and Pan C., (2005). Preparation Of Star Polymers Based On Polystyrene Or Poly(Styrene-*b*-N-Isopropyl Acrylamide) And Divinylbenzene Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Polymer*, 46, 2802-2810 .
- [49]. Wang, j., and Matyjaszewski, K., (1995). *Macromolecules*, 28, 7572.
- [50]. Goto, A. and Fukuda, T., (2004). Kinetics of Living Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 29 329-385.
- [51]. Matyjaszewski, K., (2003). *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)*, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C.
- [52]. Kul, D., (2006). Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrlilat) Kabuklu Yıldız-Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- [53]. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. and Hamer, G. K., (1993). Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules*, 26, 2987-2988.
- [54]. Mitsukami Y., Donovan M., Lowe A. and McCormick C., (2001). Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic based homopolymers and

- block copolymers in aqueous solution via RAFT. *Macromolecules*, 34, 2248-2256.
- [55]. Chiefari, J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R. and Thang S., (1998). Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules*, 31, 5559.
- [56]. Garnier, S. and Laschewsky A., (2005). Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution. *Macromolecules*, 38, 7580-7592.
- [57]. Quinn F., Rizzardo E. and Davis T., (2001). Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *Chemical Communication*, 1044-1045.
- [58]. Jakubowski W., Lutz J.F., Slomkowski S. and Matyjaszewski K., (2005). Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom Radical Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem.* Ed. 43, 1498-1510.
- [59]. Biasutti J., Davis T., Lucien F. and Heuts J., (2005). Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension. *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 43, 2001-2012.
- [60]. Keddie D. J., Moad G, Rizzardo E., and Thang S. H., (2012). RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules*, 45, 5321–5342.
- [61]. Huang, X., Sevimli, S. İ. and Bulmus, V., (2013). pH-labile sheddable block copolymers by RAFT polymerization: Synthesis and potential use as siRNA conjugates. *European Polymer Journal*, 49, 2895-2905.
- [62]. Garnier., J., Warnant, J., Lacroix, D. P., Dufils. P. E., Vinas, J., and Herk A.V., (2013). Sulfonated macro-RAFT agents for the surfactant-free synthesis of cerium oxide- based hybrid latexes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 407, 273-281.
- [63]. Lowe, A. B., and McCormick, C. L., (2007). Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of



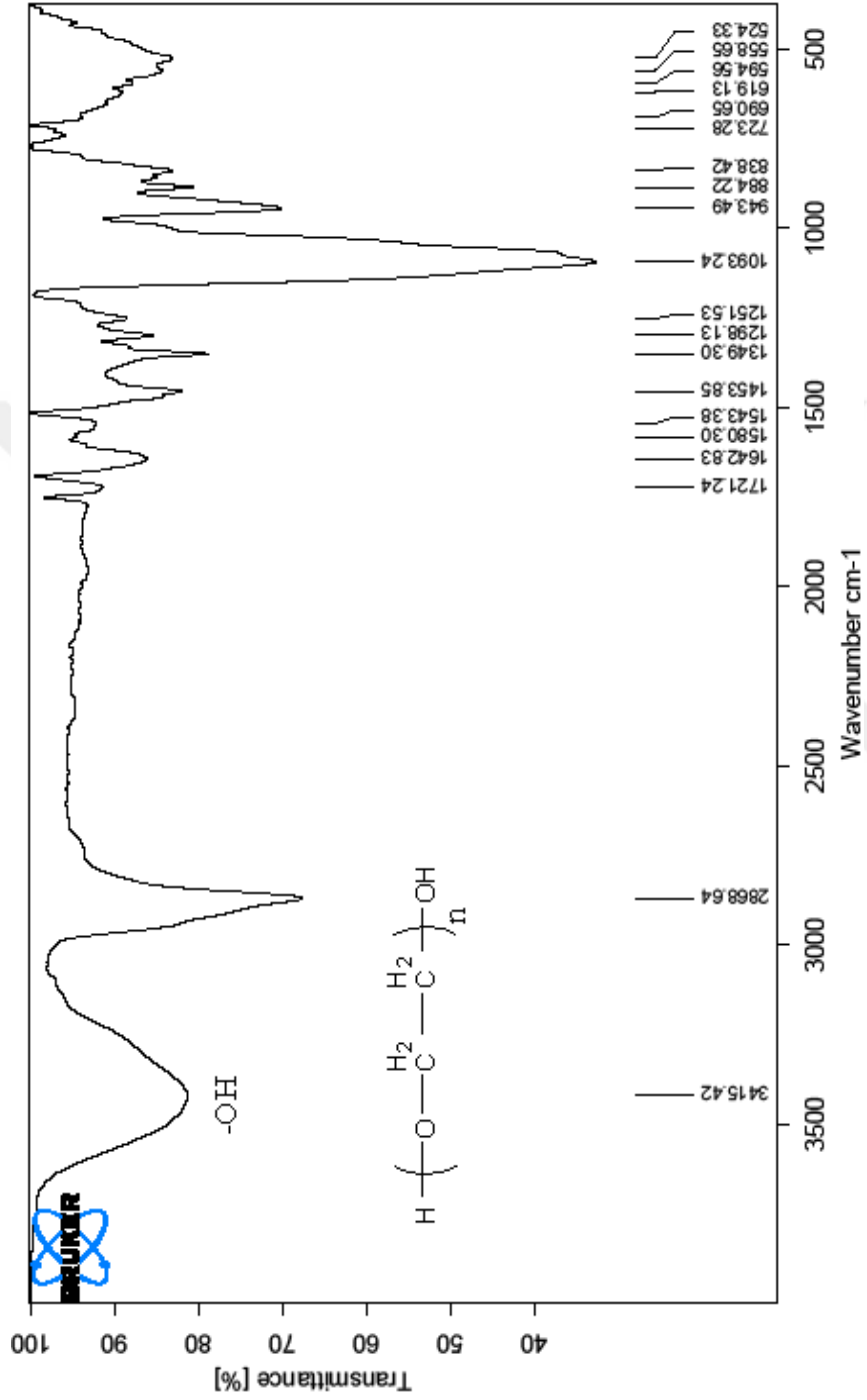
water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media, *Prog. Polym. Sci.* 32, 283–351, r85.

- [64]. Goto, A., Sato, K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., (2001). Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate. *Macromolecules*, 34, 402-408.
- [65]. Bernard, J., Favier, A., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C. and Stenzel, M.H., (2006). Synthesis of poly(vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization. *Polymer*, 47, 1073–80.
- [66]. Zhang, S., Chen, K., Liang, L., and Tan, B., (2013). Synthesis of oligomer vinyl acetate with different topologies by RAFT/MADIX method and their phase behaviour in supercritical carbon dioxide, *Polymer* 54, 5303-5309.
- [67]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moard, C. L., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A. & Thang, S. H., (2005). Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization), *Macromolecules*.
- [68]. Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C. and Charleux, B., (2003). Effect of comonomer composition obtain the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT). *Polymer*, 44: 4101-4107.
- [69]. Chong, Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E. and Thang S. H., *Macromolecules*. 36,2256-2272.
- [70]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A. and Thang, S. H., (2003). Thiocarbonylthio Compounds (S C(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z*Macromolecules*,36, 2273–2283.
- [71]. Moad, G., Chong, Y.K., Rizzardo, E., Postma, A. and Thang, S.H., (2005). Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups *Polymer*. 46,8458–8468.

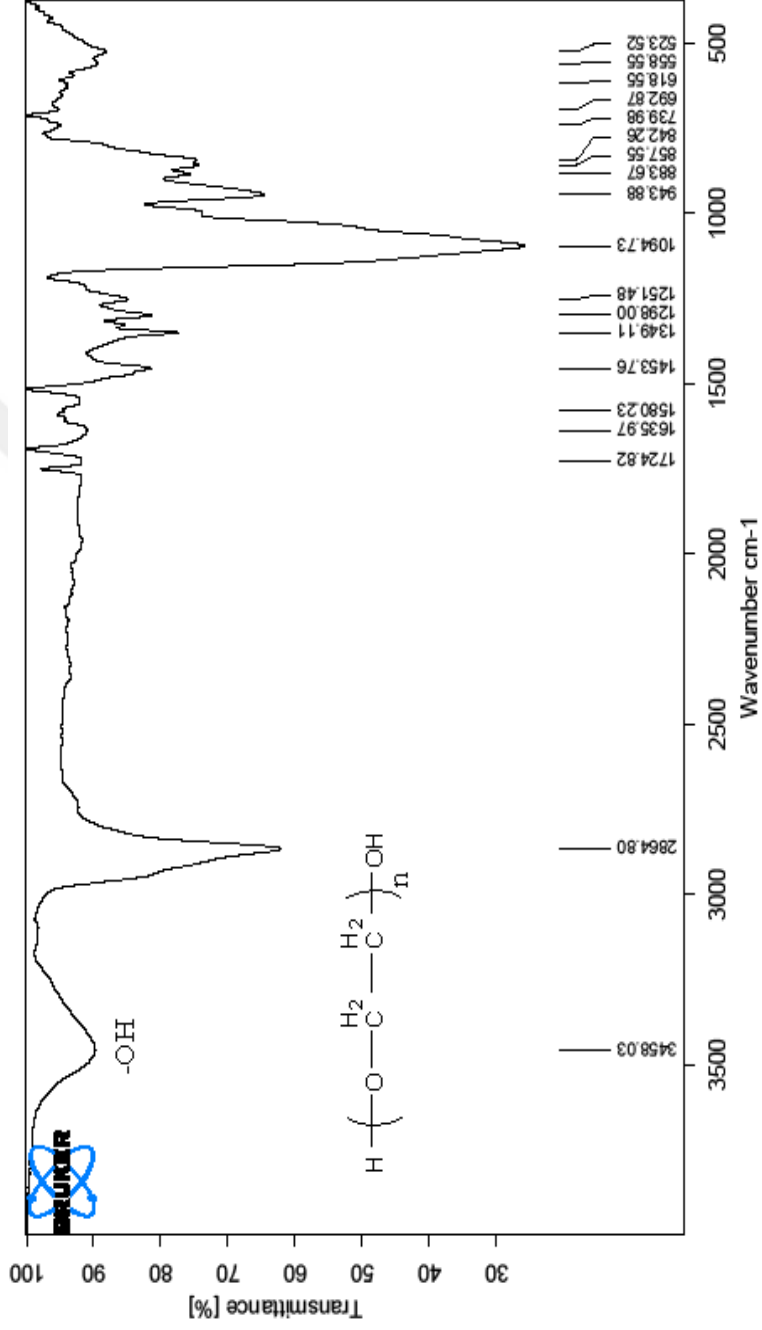
- [72]. Alberti, A., Benaglia, M., Laus, M. and Sparnacci, K.,(2002). A New Facile Synthesis of Tertiary Dithioesters. *Joc the journal of Organic Chemistry*, 67, 7911–7914.
- [73]. Moad, G., Rizzardo, E. and Thang, S.H., (2005). Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410.
- [74]. Quinn, J.F., Barner, L., Barner-Kowollik, C., Rizzardo, E. and Davis, T.P., (2002). Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with ultraviolet radiation, *Macromolecules*, 35: 7620–7627,
- [75]. Bai, R.K., You, Y.Z. and Pan, C.Y.,(2001). <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -irradiation-initiated "living" free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate. *Macromol. Rapid Commun*, 22: 315-319.
- [76]. Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W. and McCormick, C.L.,(2004). Direct controlled polymerization of a cationicmethacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process. *Macromolecules*, 37: 2728-2737.
- [77]. 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., Part A: Polym. Chem.*, 45: 2468-2483.
- [78]. Arita, T., Beuermann, S., Buback, M. and Vana, P., (2004). Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Styrene in Fluid CO<sub>2</sub>. *e-Polymer*. 3: 1020-1021.
- [79]. Albertin, L., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C. and Davis, T.P., (2006). Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water. *Polymer*, 47: 1011-1019.
- [80]. Hazer, B.,(1990). Cationic Polymerization Of Tetrahydrofuran Initiated by difunctional initiators. Synthesis of block copolymers. *European polymer journal*. 26, 1167-1170.
- [81]. Wang, W., Ling, Q. D., Lin, M.J. and Chen, Q.H., (2010). A study of a block copolymer synthesized by RAFT polymerization containing carbazole groups and a europium complex”, *Materials Science-Poland*. 28, 4.
- [82]. Odian G., (2004). Principles of Polymerization. Printed in the United States of America. ISBN 0-471-27400-3.

- [83]. Yu, Y. C., Shin, S. J., Ko, K. D., Yu, W. R. and Youk, J. H., (2013). One-pot synthesis of poly(vinyl alcohol)-based biocompatible block copolymers using a dual initiator for ROP and RAFT polymerization. *Polymer*. 54, 5595-5600.
- [84]. Xue, X., Zhu, J., Zhang, Z., Cheng, Z., Tu, Y. and Zhu, X., (2010). Synthesis and characterization of azobenzene-functionalized poly (styrene)-b-poly(vinyl acetate) via the combination of RAFT and “click” chemistry *Polymer*. 51, 3083-3090.
- [85]. Hazer, B.,(1978). Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi. Doktora Tezi. KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi. Trabzon.
- [86]. Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres, N. and McCormick, C.,(2005). Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process. *Journal of polymer science Part A: polymerChemistry*, 43, 3141-3152.
- [87]. Shi, P. J., Li, Y.G. and Pan, C.Y., (2004). Block and star block copolymers by mechanism transformation X. Synthesis of poly(ethylene oxide) methyl ether/polystyrene/poly(L-lactide) ABC miktoarm star copolymers by combination of RAFT and ROP. *European Polymer Journal*. 40, 1283–1290.
- [88]. Guan, C. M., Luo, Z. H., Qiu, J. J. and Tang, P. P., (2010). Novel fluorosilicone triblockcopolymers prepared by two-step RAFT polymerization: Synthesis, characterization, and surface properties. *European Polymer Journal*. 46, 1582–1593.
- [89]. Pyuna, J., Matyjaszewskia, K., Wub, J., Kimb, G. M., Chunb, S. B. and Matherb, P. T., (2003). ABA triblockcopolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties, *Polymer*. 44, 2739-2750.
- [90]. Kiehl, J., Delaite, C., Bistac, S., Schuller, A.S. and Farge, H., (2012). Synthesis of graft copolymers of poly(methacrylic acid)-g-poly( 3-caprolactone) by coupling ROP and RAFT polymerizations *Polymer*. 53, 694-700.
- [91]. Kartal, B., (2014). Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi. Yüksek Lisans, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kars.

## 7. EKLER



Ek Şekil 1. PEG-400 FT-IR Spektrumu[91].



Ek Şekil 2. PEG-600 FT-IR Spektrumu[91].

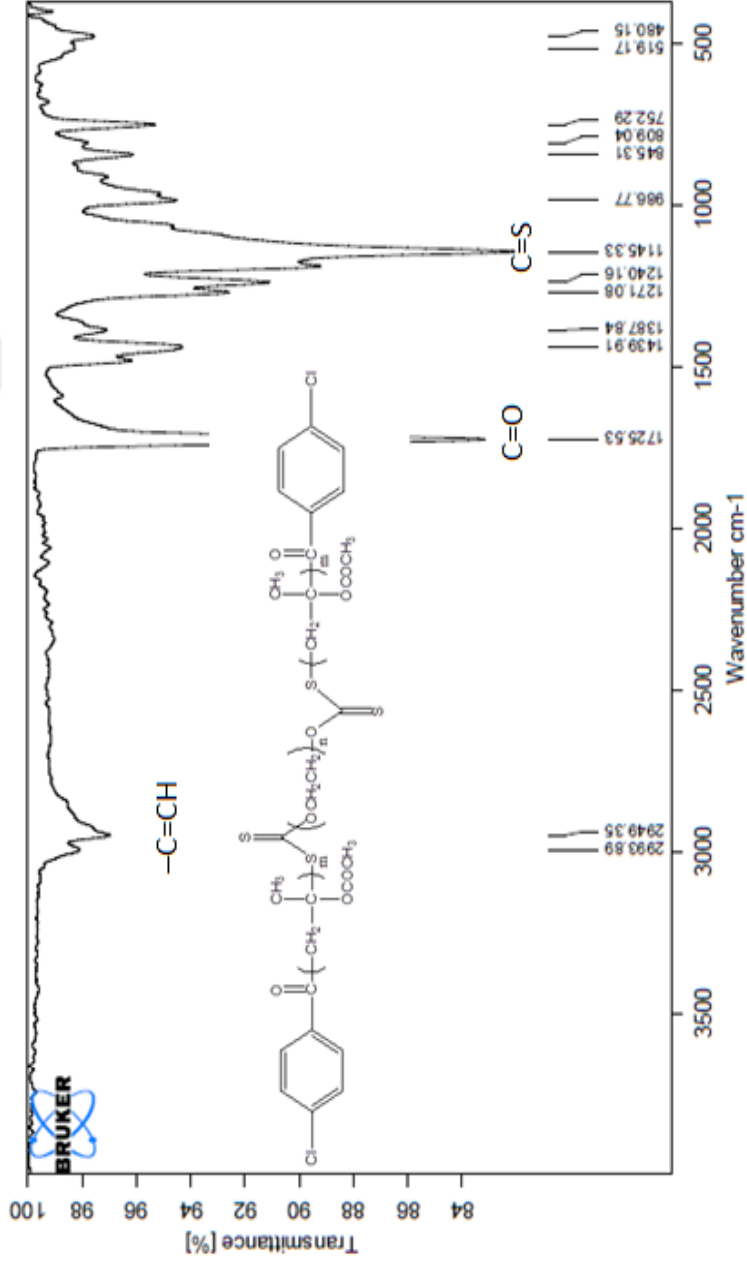








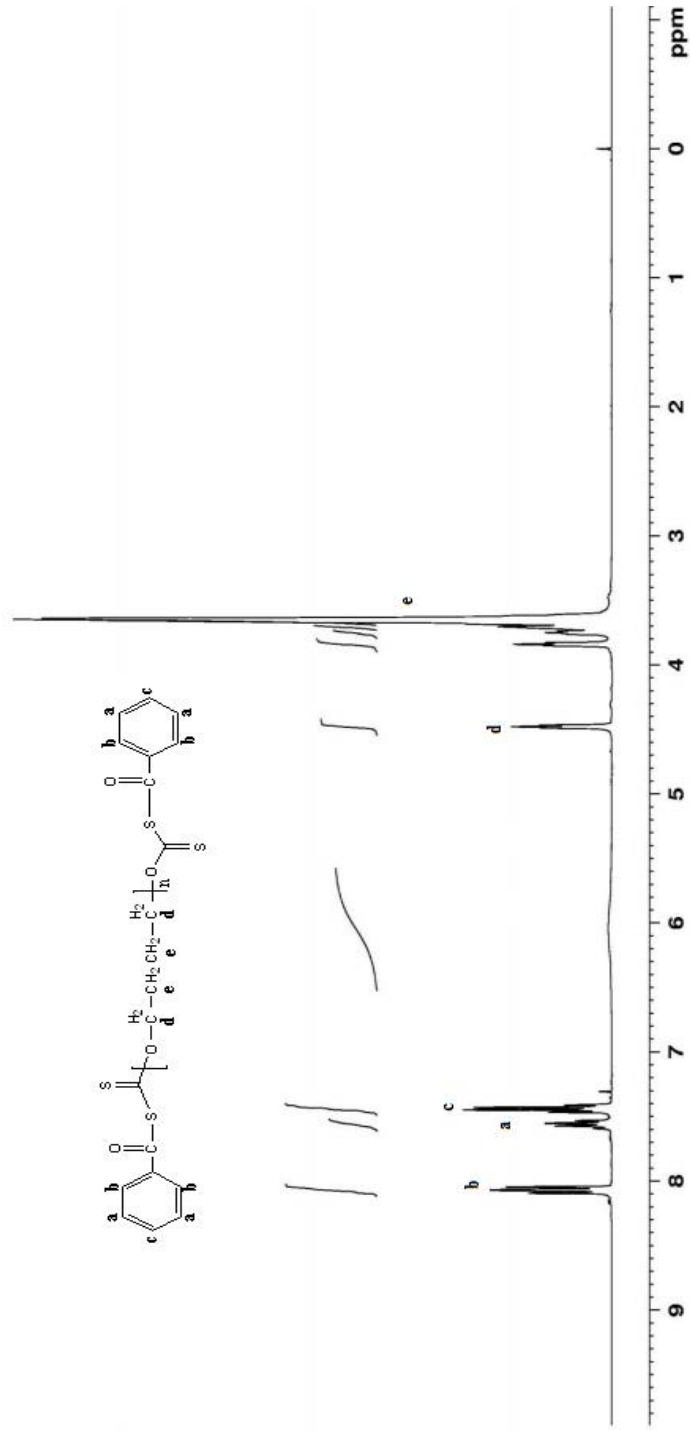




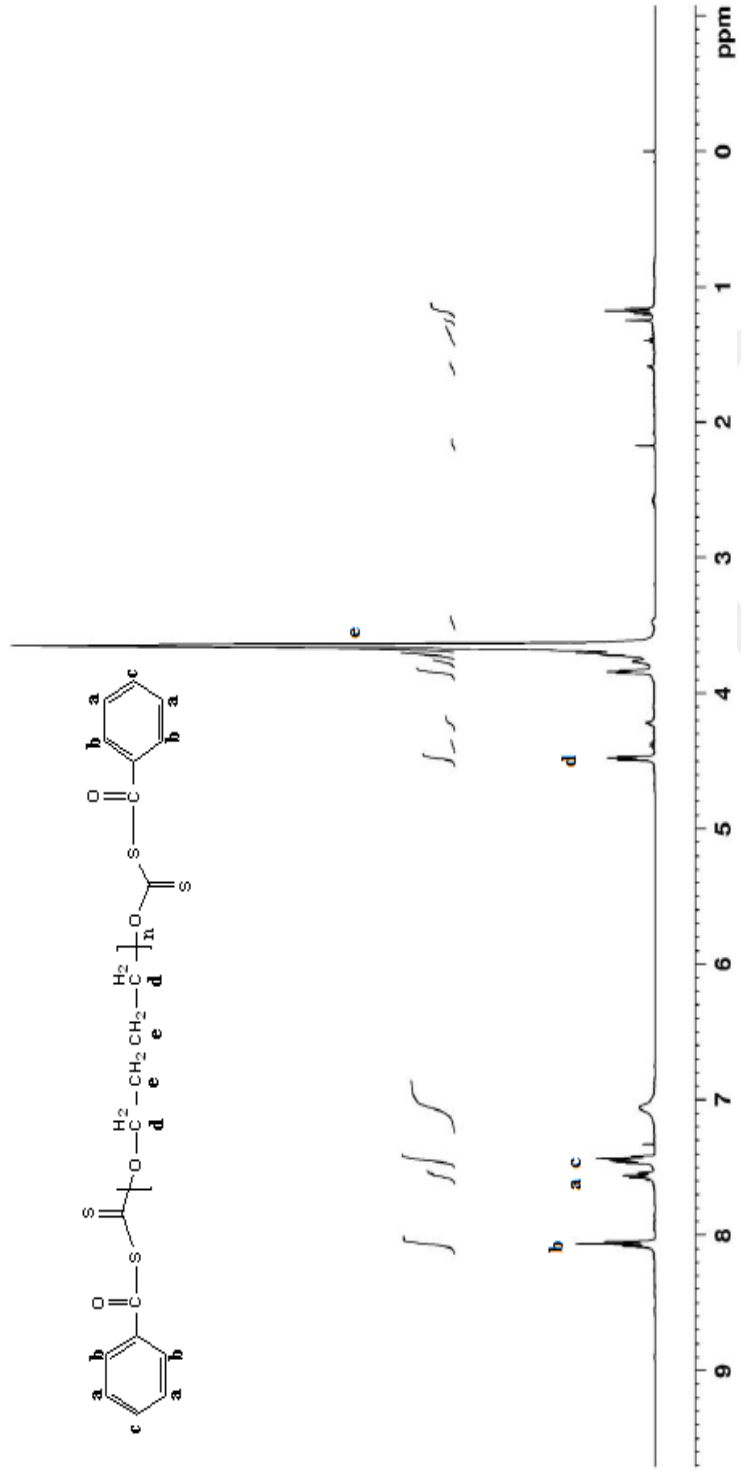
**Ek Şekil 7.** PEG-400 4-kloro benzoil Klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile

Polimerizasyonun FT-IR Spektrumu

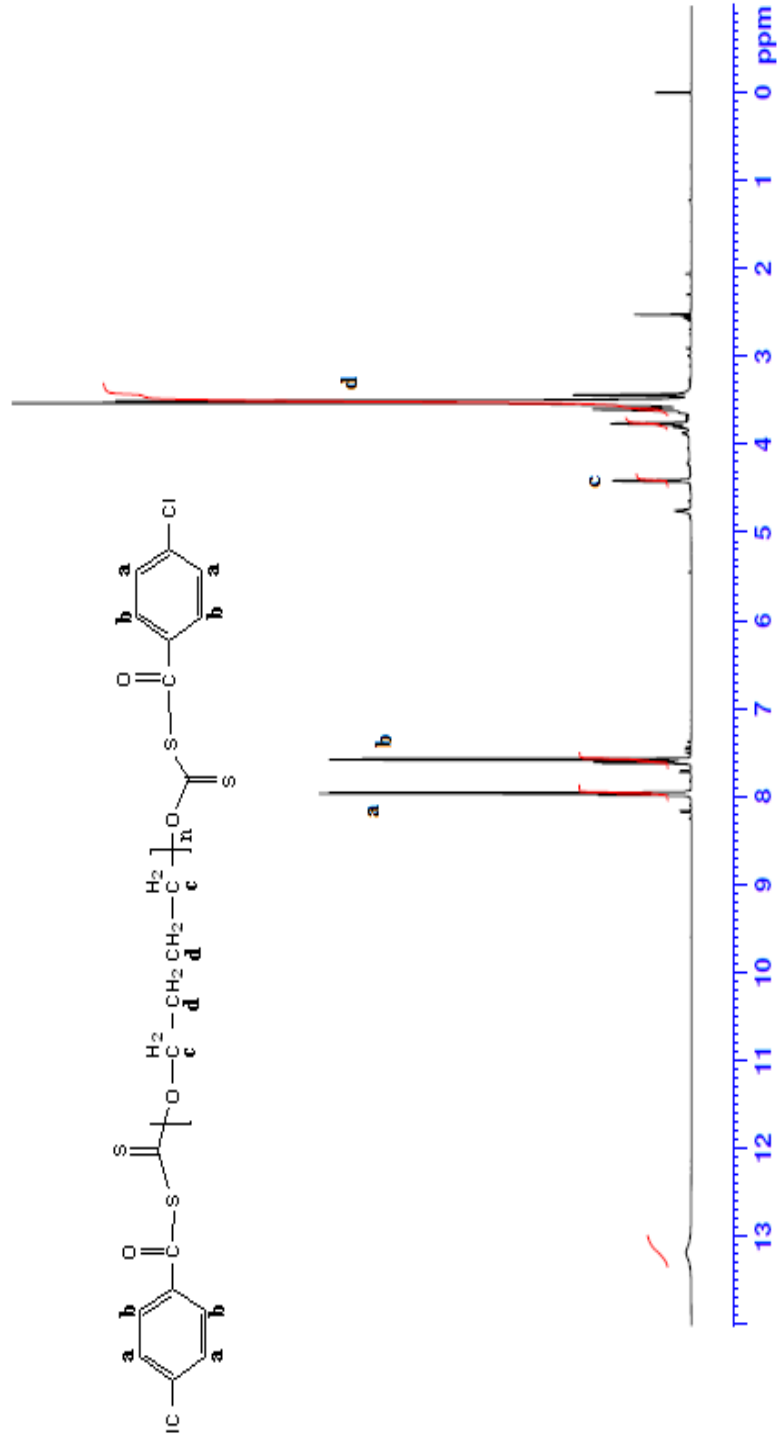




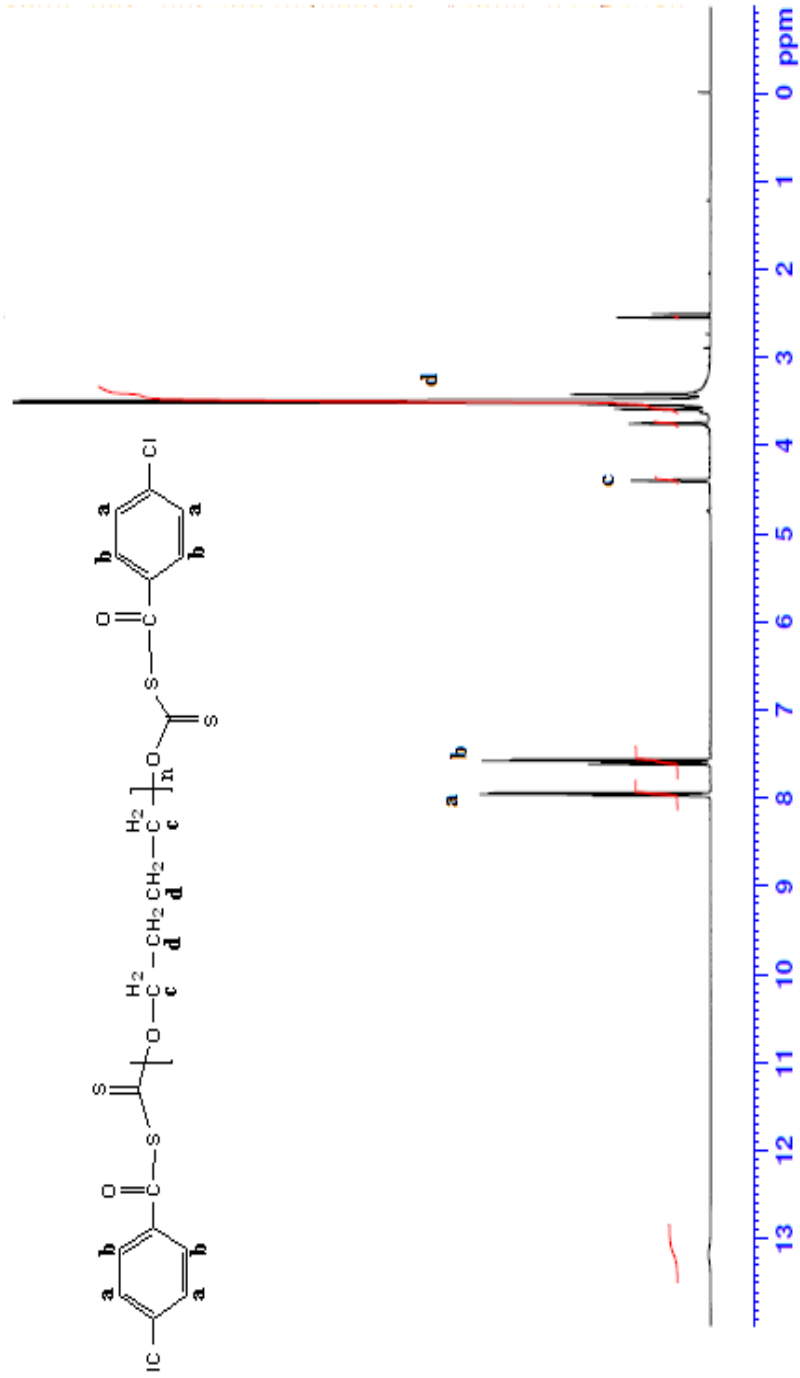
**Ek Şekil 9.** PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu[91].



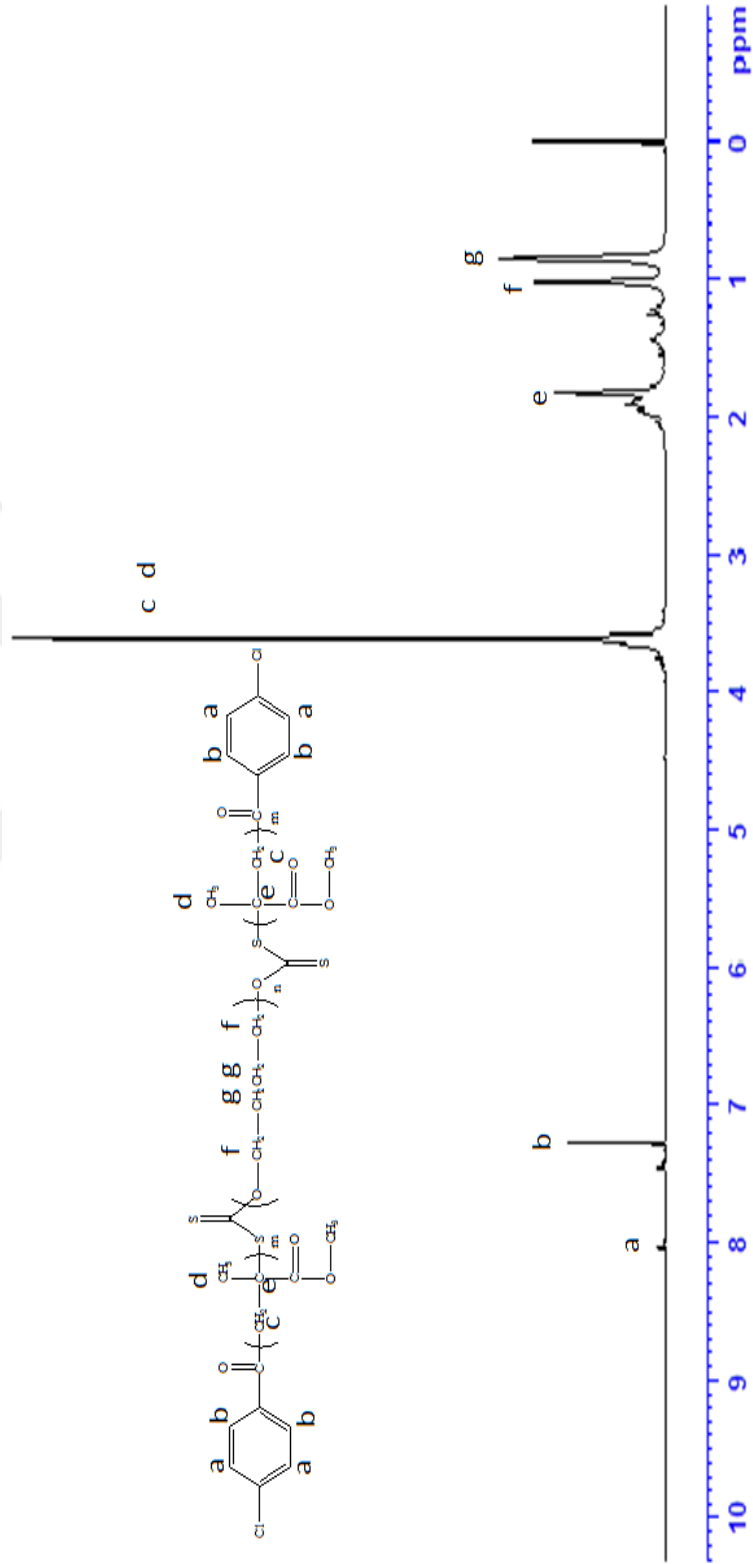
**Ek Şekil 10.** PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu[91].



**Ek Şekil 11.** PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu[91].



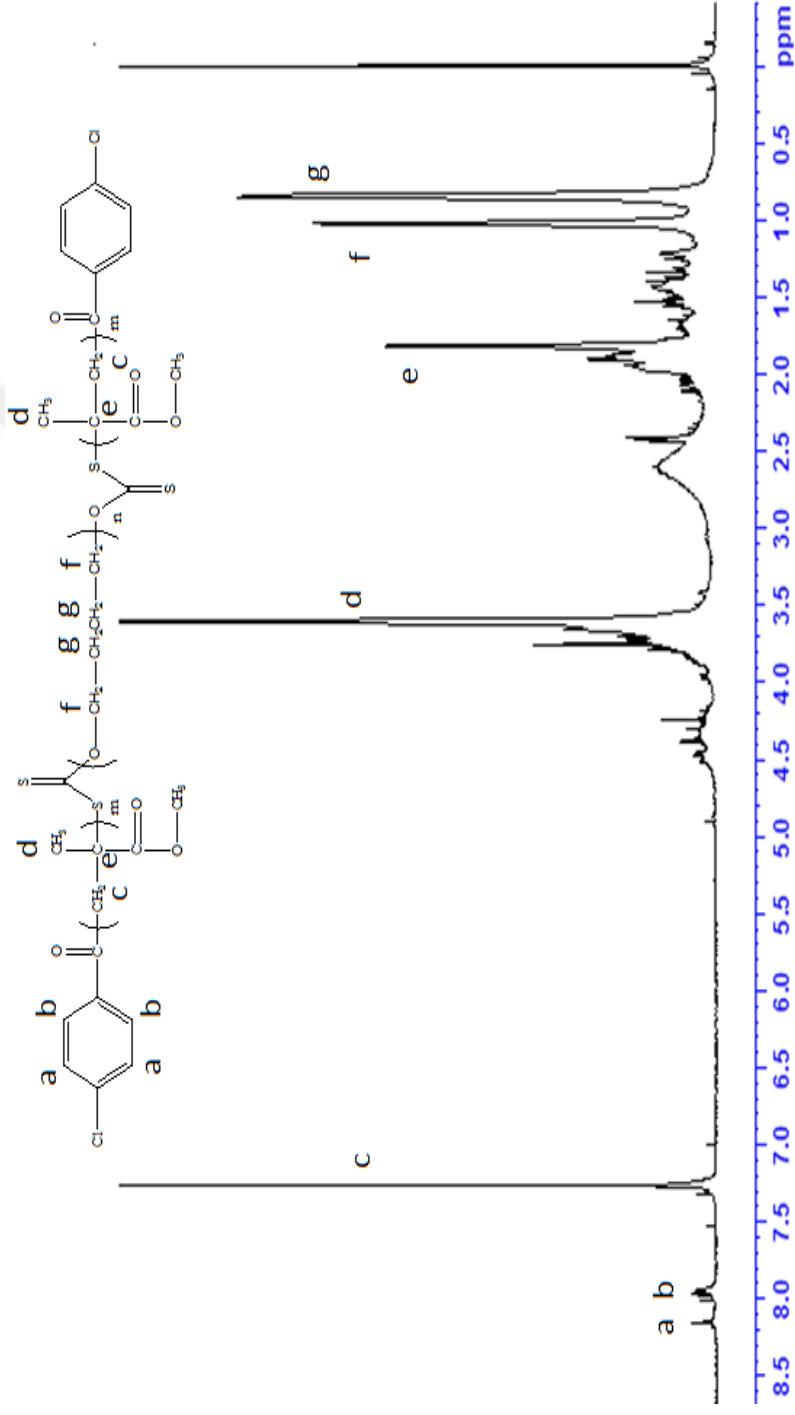
**Ek Şekil 12.** PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu[91].



**Ek Şekil 13.** PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyonunun

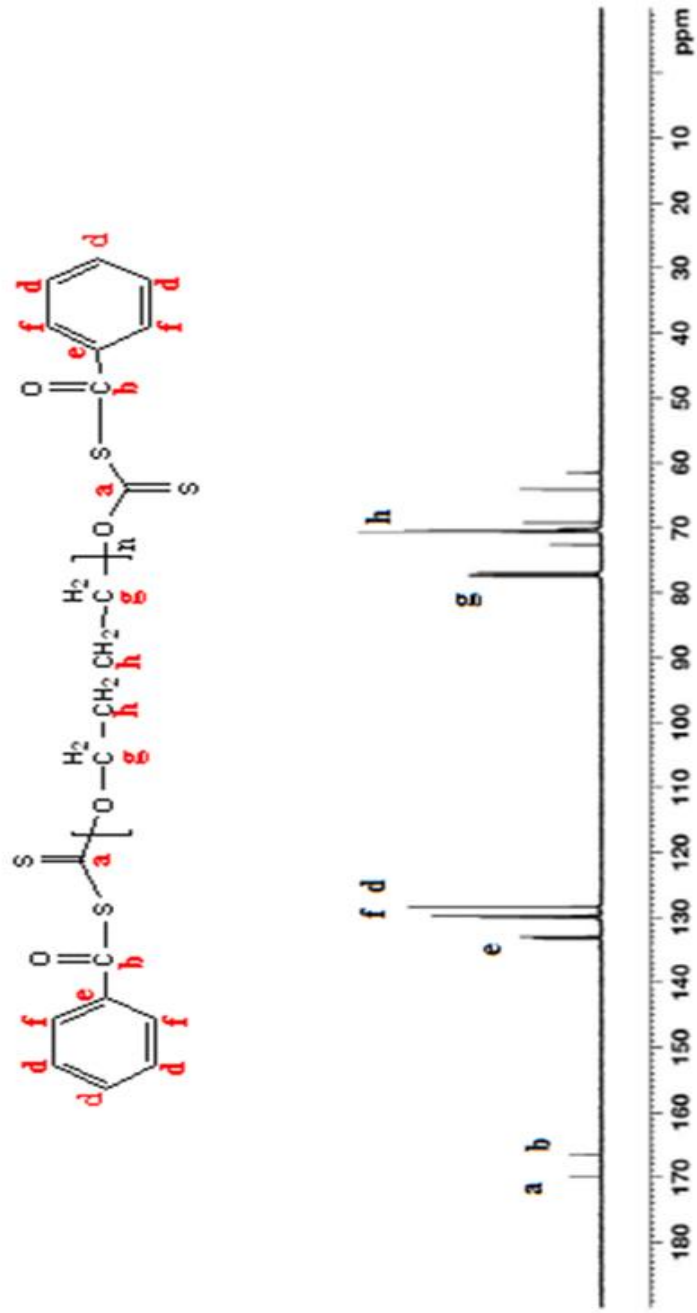
<sup>1</sup>H-NMR Spektromu



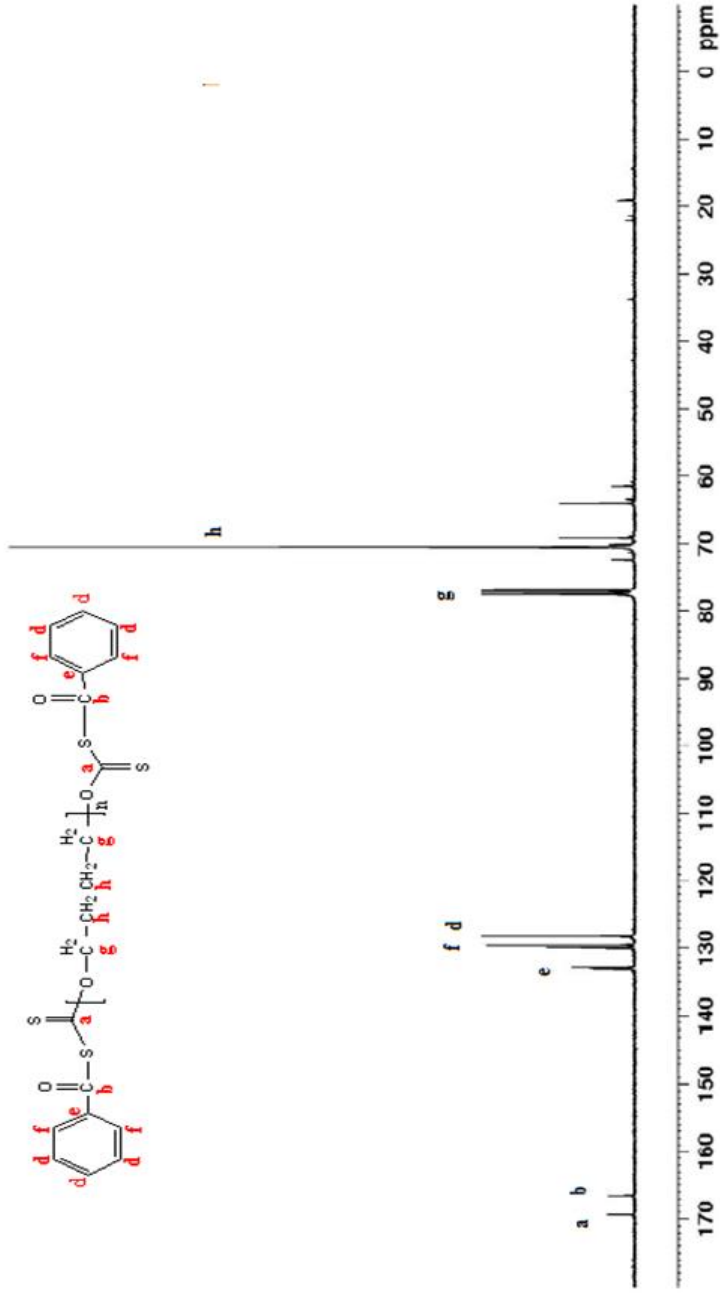


**Ek Şekil 14.** PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyonunun

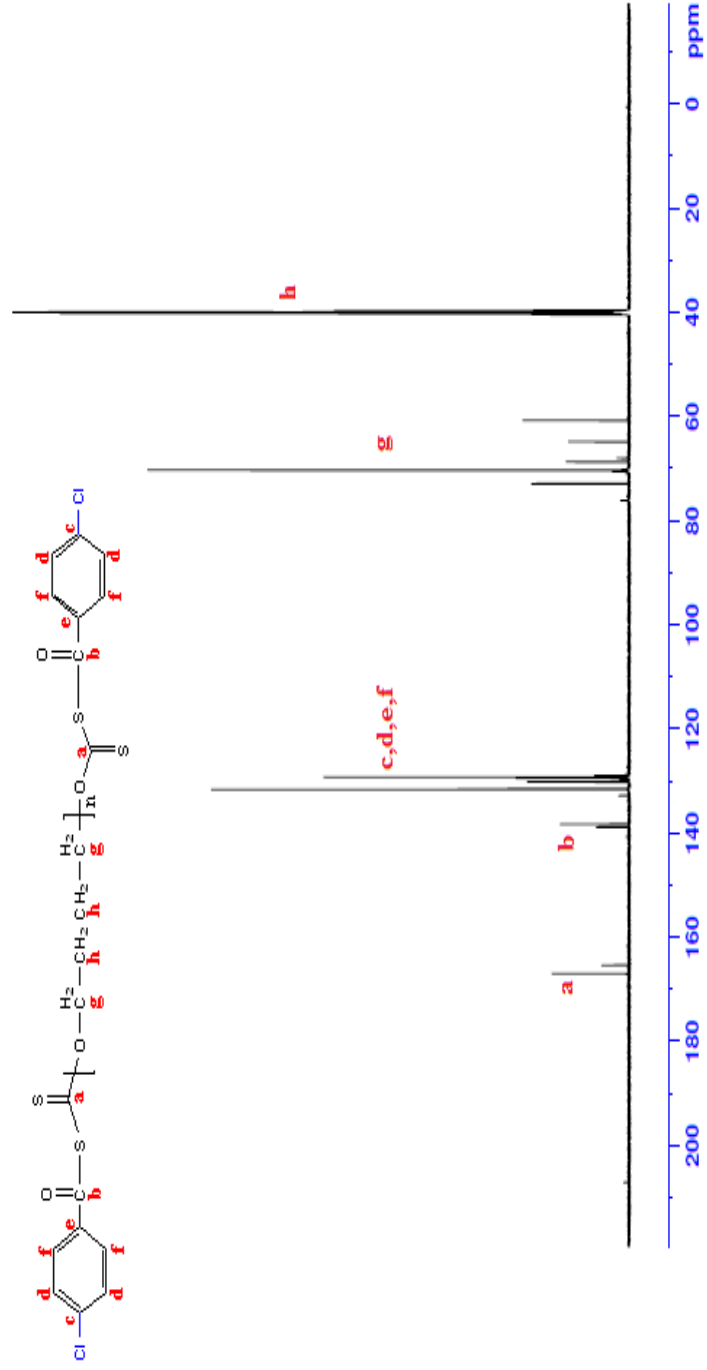
<sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



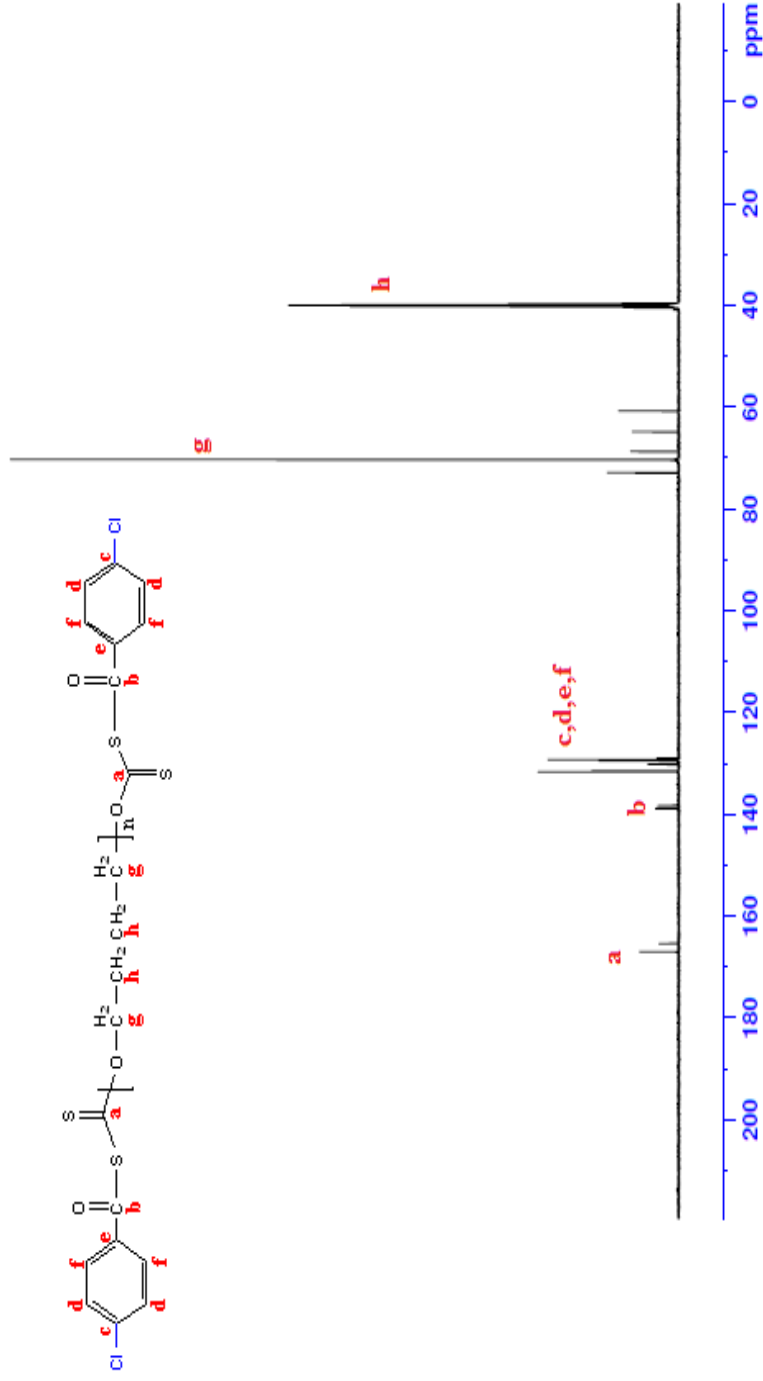
Ek Şekil 15. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu[91].



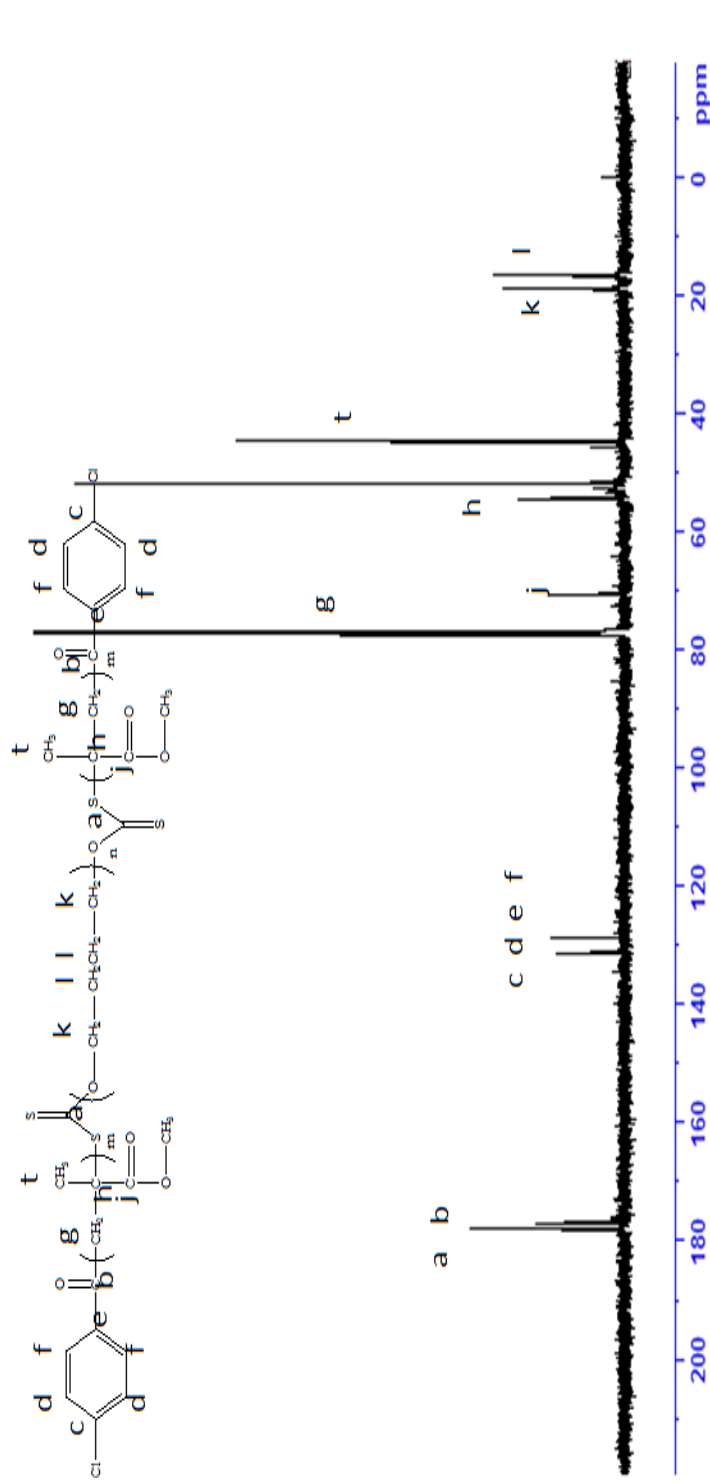
**Ek Şekil 16.** PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu[91].



**Ek Şekil 17.** PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu[91].

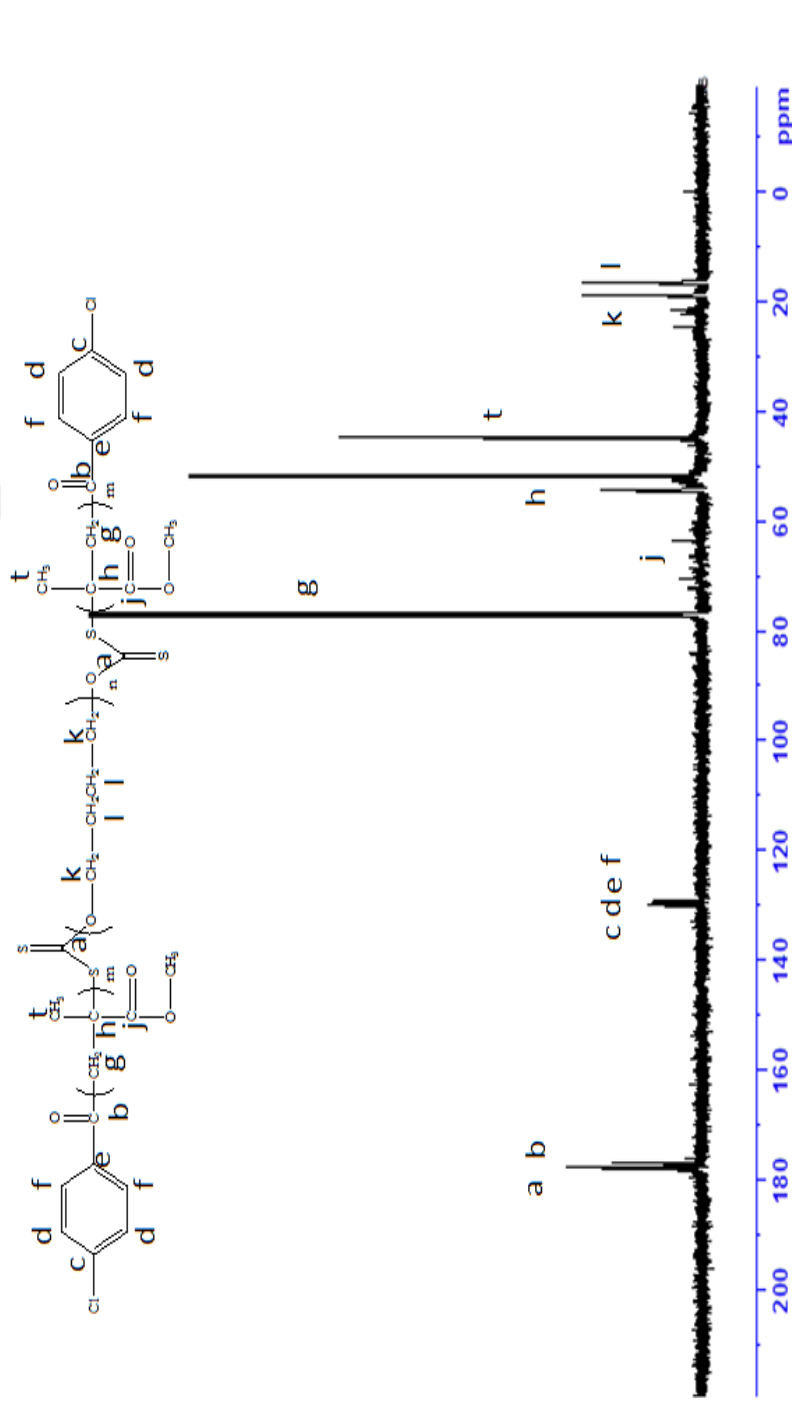


**Ek Şekil 118.** PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu[91].



**Ek Şekil 119.** PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyonunun

$^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



**Ek Şekil 20.** PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Metil metakrilat ile Polimerizasyonunun

<sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Mehmet BAĞLAN

**Doğum Yeri:** Suruç

**Doğum Tarihi:** 30.03.1982

**Medeni Hali:** Bekar

**Yabancı Dili:** İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

**Lise:** Suruç Lisesi

**Lisans:** Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü – 2013

**Yüksek Lisans:** Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Fiziko Kimya Anabilim Dalı – 2017