

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

KSANTAT GRUBU İHTİVA EDEN RAFT AJANLARININ SENTEZİ VE
KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYONUNDA KULLANIMI

Ümit YILDIKO
DOKTORA TEZİ

Danışman
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

Haziran - 2014
KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi Ümit YILDIKO'nun Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK Danışmanlığında Doktora Tezi olarak hazırladığı “**Ksantat Grubu İhtiva Eden RAFT Ajanlarının Sentezi ve Kontrollü Radikal Polimerizasyonunda Kullanımı**” adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Üstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy*birliği*..... ile kabul edilmiştir.

26/06/2014

Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK



Üye : Prof. Dr. Baki HAZER



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ



Üye : Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehtap EJDER KORUCU



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 2014 gün ve / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışması, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında yapılmıştır. Tersinir birleşmeli ayrılmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu en çok kullanılan ve en etkili kontrollü radikal polimerizasyonudur. RAFT ajanları kullanılarak geniş skalada monomer ve reaksiyon koşullarına uyumlu bir şekilde istenilen moleküler ağırlık ve dar moleküler ağırlığa sahip polimerler elde etmek mümkündür. Ayrıca RAFT ajanlarının Z ve R grup fonksiyonellikleri kullanılarak makromoleküle eşsiz özellikler katmak mümkündür. RAFT polimerizasyonun etkili olması için istenilen özellikte RAFT ajanı sentezlemekle mümkündür. Çalışmamızın temel basamakları RAFT ajanlarını sentezlemektir. Sentezlenen RAFT ajanlarının önemli bir özelliği başlatıcı grubu yapısında barındırmasıdır. Sentezlenen Makro RAFT ajanının yapısında N,N azo grubunu ihtiva etmektedir. Polietilen glikol PEG, PTHF kullanılarak çeşitli makro RAFT ajanları sentezlemekteki amacımız doğrultusunda stiren monomeri kullanılarak dar moleküler ağırlık dağılımına sahip blok kopolimerler elde edildi. Diğer bir yöntem ise halka açılma polimerizasyonunu (ROP) kullanarak diblok Makro RAFT ajanı sentezlemektir. Bu amaçla ϵ -kaprolakton monomeri PEG ile reaksiyonu sonucunda PEG-PCL blok kopolimeri kullanılarak PEG-PCL diblok Makro RAFT ajanları sentezlenmiştir.

Çalışmalarım süresince her zaman yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen danışmanım, değerli hocam, Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Analizler ve desteklerinden dolayı Cemil AYDOĞAN'a, ayrıca yakın ilgisini ve yardımlarını gördüğüm Bedrettin SAVAŞ, Barış KARTAL, Ahmet Çağrı ATA, Ertuğrul ÇİFTÇİ ve Soner ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Haziran 2014

Ümit YILDIKO

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ii
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
GRAFİKLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
EK ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiii
1. GİRİŞ	1
1.1. RAFT Polimerizasyonun Ajan Çeşitleri Ve Genel Yapısı	4
1.2. RAFT Polimerizasyonu	7
1.2.1. Radikalik Polimerizasyonlarda Başlatıcılar	7
1.2.1.1. Azo Başlatıcılar	8
1.2.1.2. Makro Azo Başlatıcı Sistemler	9
1.2.1.3. Başlatıcı etkinliği	11
1.3. RAFT Mekanizması	13
1.3.1. RAFT polimerizasyonun başlama adımı	13
1.3.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	13
1.3.3. Tekrar Başlama	14
1.3.4. Zincir Dengelenmesi	15
1.3.5. Sonlanma	15
1.4. RAFT Ajanı Sentezi	15
1.5. RAFT Prosesi İle Kompleks Mimarilerinin Dizaynı, Kapsamı, Avantajları ve Sınırlamaları	22
1.5.1. Blok Kopolimerler	23
1.5.2. Makro-RAFT Ajanı ile Zincir Uzatma ile Oluşan Blok Kopolimerler	24
1.5.3. Makro RAFT Ajanı ile Blok Kopolimer Oluşum Mekanizması	24
1.5.4. Pratik Hususlar	30

1.6. Triblok kopolimerler	31
1.7. Makro moleküler dizayn (MADIX)	35
1.7.1. MADIX Polimerizasyonun Tarihi	35
1.7.2. MADIX Polimerizasyon Mekanizması	40
1.7.3. MADIX Polimerizasyon Kinetiği	44
1.7.4. MADIX Ajanlarının Seçimi	47
1.7.5. Ksantatların R etkisi	48
1.7.6. Ksantatların Z etkisi	49
1.8. Polimerizasyon Karakterizasyon Teknikleri	49
1.8.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	49
1.8.2. Stirenin RAFT ile Polimerizasyonu ve Teorik Molekül Ağırlığı	50
1.9. Halka Açılma Polimerizasyonu	51
1.9.1. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması	52
1.9.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)	53
1.9.3. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması	54
1.9.4. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu	54
1.9.5. Aktiflenmiş Monomer Mekanizması	56
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	58
2.1. Kullanılan Maddeler	58
2.2. Kullanılan Aletler	58
2.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı	58
2.2.2. Vakumlu Etüv	58
2.2.3. Mantolu Isıtıcı	58
2.2.4. Yağ Banyosu	59
2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	59
2.2.6. Rotary Evaporator	59
2.2.7. NMR Spektrofotometre	59
2.2.8. DSC Analizi	59
2.3. Deneysel Çalışmalar	60
2.3.1. (A1,2,3,4) PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI - RAFT Ajanı Sentezi	61
2.3.1.1. (A1) PEG 600 Pinner Sentezi	63
2.3.1.2. (P1)PEG 600 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon	64

2.3.2. (A2) PEG 1000 MAI - RAFT Ajanı Sentezi	64
2.3.2.1. (A2) PEG 1000 Pinner Sentezi	65
2.3.2.2. (P2) PEG 1000 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon	66
2.3.3. (A3) PEG 1500 MAI - RAFT Ajanı Sentezi	66
2.3.3.1. (A3)PEG 1500 Pinner Sentezi	67
2.3.3.2. (P3) PEG 1500 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon	67
2.3.4. (A4) PEG 3000, MAI - RAFT Ajanı	68
2.3.4.1. (A4) PEG 3000 Pinner Sentezi	69
2.3.4.2. (P4) PEG 3000 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon	69
2.3.5. (A5) PoliTetraHidrofurana Makro Ksantat/RAFT Ajanı Sentezi	70
2.3.5.1. (P5) PTHF Makro RAFT/MADIX Ksantat Ajanı ile	71
Stirenin Polimerizasyonu	
2.3.6. (A6) DietanolAminDitiyokarbomat RAFT Ajanı Sentezi	72
2.3.6.1. (P6) DitiyoKarbomat RAFT Ajanı Stiren Polimerizasyonu	73
2.3.7. (A7, A8 ve A9) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	75
2.3.8. (P7, P8 ve P9) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	77
ile Stirenin Polimerizasyonu	
2.3.9. (A7) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	77
2.3.9.1. (P7) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	78
ile Stirenin Polimerizasyonu	
2.3.10. (A8) PEG 1000 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	79
2.3.10.1. (P8) PEG 1000 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	79
ile Stirenin Polimerizasyonu	
2.3.11. (A9) PEG 1500 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi	80
2.3.11.1. (P9) PEG 1500 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi ile	81
Stirenin Polimerizasyonu	
3. BULGULAR	82
3.1.Sentezlenen Makro RAFT Ajanları	82
3.2. Sentezlenen MAI- RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu	85

3.3. Kinetik Hesaplamalar	88
3.4. Heterojenlik indeksi	89
3.5. Teorik moleküler ağırlık hesaplamaları	89
3.6. PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyon Mekanizması	94
3.6.1. Başlama basamağı	94
3.6.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	94
3.6.3. Tekrar Başlama	95
3.6.4. Zincir Dengelenmesi	96
3.6.5. Sonlanma	96
3.7. (A1-P1) PEG 600 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu	97
3.8. (A2- P2) PEG 1000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu	102
3.9. (A3- P3) PEG 1500 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu	106
3.10. (A4- P4) PEG 3000 + MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu	111
3.11. (A5- P5) Politetrahidrofuran (PTHF) Makro Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve Stiren Polimerizasyonu	115
3.11.1. (A5- P5) Politetrahidrofuran (PTHF) Reaksiyon Mekanizması	116
3.11.1.1. Başlama basamağı	116
3.11.1.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	116
3.11.1.3. Tekrar Başlama	117
3.11.1.4. Zincir Dengelenmesi	118
3.11.1.5. Sonlanma	118
3.12. (A6- P6) DietanolaminDitiyokarbomat RAFT Ajanı Sentezi ve Stiren Polimerizasyonu	123
3.12.1. (A6- P6) DietanolaminDitiyokarbomat RAFT Ajanı Sentezi ve Stiren Polimerizasyonu Mekanizması	128
3.12.1.1. Başlama basamağı	128
3.12.1.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	129
3.12.1.3. Tekrar Başlama	129
3.12.1.4. Zincir Dengelenmesi	130
3.12.1.5. Sonlanma	130

3.13. (A7– P7) PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi	131
3.14. (A7, A8, A9– P7, P8,P9) Reaksiyon Mekanizması	135
3.14.1. Başlama basamağı	135
3.14.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	136
3.14.3. Tekrar Başlama	137
3.14.4. Zincir Dengelenmesi	137
3.14.5. Sonlanma	138
3.15. (A8– P8) PEG 1000 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi	138
3.16. (A9– P9) PEG 1500 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi	142
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	146
5. KAYNAKLAR	148
6. EK ŞEKİLLER	158
ÖZGEÇMİŞ	247

ÖZET

Bu çalışmamızda Tersinir Katımlı -Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda kullanılmak üzere dört farklı tip RAFT ajanı sentezlenmiştir. Birinci grup, azo başlatıcı ve polietilen glikol (600, 1000, 1500 ve 3000 g/mol) ihtiva eden MAI-RAFT ajanlarıdır. İkinci grup politetrahidrofuran (1000 g/mol) yapısını içeren makro RAFT ajanı, üçüncü tip ditiyokarbomat RAFT ajanı ve dördüncü grup ise polietilen glikol (PEG 600, 1000 ve 1500 g/mol) üzerine ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen triblok makro RAFT ajanlarıdır. RAFT ajanları kullanılarak stirenin kontrollü radikal polimerizasyonu ile blok kopolimerler elde edilmiştir. MAI-RAFT ajanları polimerizasyon başlatmada etkili olduğu ve başlatıcı etkinliğinin 1'e yakın olduğu görülmüştür. $\ln [M]_0/[M]$ ve monomer derişiminin polimerizasyon zamanına karşı grafiği birinci dereceden kinetik davranış sergilemektedir. Blok kopolimer oluşumu kontrollü karaktere sahiptir. Stirenin RAFT polimerizasyonun kontrollü sağladığı dar moleküler ağırlıktaki polimer oluşumu, moleküler ağırlığın polimerizasyon zamanına göre artışı doğrulamaktadır. Teorik değerlerle karşılaştırıldığında uygunluk göstermektedir. Stirenin RAFT polimerizasyonu ile dar moleküler ağırlık dağılımına sahip ve önceden belirlenmiş ortalama moleküler ağırlığa sahip blok kopolimerler elde edilmiştir.

Sentezlenen RAFT ajanları ve polimer/kopolimerler NMR ve FT-IR spectroscopy, GPC ve DSC ile karakterize edildi.

2014, 246 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Kontrollü Radikal Polimerizasyon, RAFT, Blok Kopolimer, Poli(etilen Glikol), ϵ -kaprolakton,

ABSTRACT

Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) was performed in this work. Four different types of RAFT agents were synthesized to be used in polymerization. The first group is MAI-RAFT agents including azo initiator and polyethylene glycol (600, 1000, 1500, ABD 3000 g /mole). The second group is macro RAFT agent including polytetrahydrofuran (PTHF) structure. The third type is dithiocarbamates RAFT agent and the fourth group is triblock RAFT agents acquired by the ring opening polymerization of caprolactone on polyethylene glycol (PEG 600, 1000 and 1500 g / mole). Block copolymers are acquired by using RAFT agents on controlled radical polymerization of the styrene. It is observed that MAI RAFT agents are effective at initiating polymerization and the initiative efficiency value is close to 1. The linear kinetic plot $\ln [M]_0/[M]$ versus polymerization time indicated that was first order with reference to monomer concentration. The block copolymerization possessed controlled living character. The controlled character of the RAFT polymerization of styrene was confirmed by the formation of narrow polydispersity of the polymers, linear increases in the molecular weight with polymerization time and molecular weight of the products that agreed well theoretical values. Block copolymers having relatively narrow molecular weight distributions and predetermined number average molecular weights were obtained by the RAFT polymerization of the styrene.

Synthesized macro-RAFT agents and the block copolymers were characterized by NMR and FT-IR spectroscopy, GPC and DSC.

2014, 246 pages

Key Words: Controlled Radical Polymerization, RAFT, Block Copolymer, Poly(ethylene Glycol), ϵ -caprolactone

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Radikalik polimerizasyonda büyüme basamağının genel gösterimi.	3
Şekil 2. Şekil 2. RAFT zincir transfer ajanlarının genel yapıları	4
Şekil 3. RAFT Ajanları üzerindeki R ve Z gruplarının özellikleri	5
Şekil 4. Çeşitli polimerizasyonlar için RAFT ajanları seçimi için göstergeler	6
Şekil 5. Şekil 5. 2,2'- Azobisisobütironitril (AIBN) nin bozunma reaksiyonu	8
Şekil 6. Azo başlatıcı gruplarına örnekler.	9
Şekil 7. Makro Azo Başlatıcılar	10
Şekil 8. Başlatıcı etkinliği radikal türleri ile fenilbenzoat ve bifenil oluşumu.	11
Şekil 9. Başlatıcı etkinliğinin tespit edilmesinde radikal difenilpikrilhidrazil (DPPH) radikal türlerinin reaksiyonu.	12
Şekil 10. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması	14
Şekil 11. Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli RAFT ajanları	16
Şekil 12. Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli monomerler	17
Şekil 13. Ditiyoesterler (Z = aril) bazı RAFT ajanlarının yapıları	17
Şekil 14. Tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil) bazı RAFT ajanlarının yapıları.	18
Şekil 15. Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) bazı RAFT ajanlarının yapıları	18
Şekil 16. Ditiyokarbomatlar (Z = N <) bazı RAFT ajanlarının yapıları	19
Şekil 17. Benzilditiyobenzoat ajanı sentezi	19
Şekil 18. Benzilditiyobenzoat ajanı sentezi	20
Şekil 19. Kümilditiyobenzoat RAFT ajanı sentezi	20
Şekil 20. Simetrik olmayan tritiyo karbonat RAFT ajanının sentezi	21
Şekil 21. Tersiyer bütilditiobenzoat RAFT ajanının sentezi	21
Şekil 22. Bütilditiobenzoat RAFT ajanının sentezi	22
Şekil 23. Blok kopolimer tipleri	23
Şekil 24. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun başlama basamağı	24
Şekil 25. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun büyüme basamağı	25
Şekil 26. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun zincir transfer basamağı	26

Şekil 27.	Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun sonlanma basamağı	26
Şekil 28.	RAFT polimerizasyonu ile tarak tipi kopolimer	27
Şekil 29.	RAFT polimerizasyonu ile yıldız tipi kopolimer	28
Şekil 30.	Zincir uzatma RAFT polimerizasyonu ile blok kopolimer	29
Şekil 31.	İki polimer zincirinin birbirine klik kimyası gibi yöntemlerle bağlama ile blok kopolimer sentezi	29
Şekil 32.	RAFT ajanı ile birbirini takip eden monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi	32
Şekil 33.	Birbirine Z grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi	32
Şekil 34.	Birbirine R grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi	33
Şekil 35.	Üzerinde ayrılan iki grubun bulunduğu RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi	33
Şekil 36.	ABA ya da BAB blok kopolimerlerin oluşumunda kullanılan ve birbirine Z ya da R grupları üzerinden bağlanan difonksiyonel RAFT ajanları	34
Şekil 37.	Barton-McCombie reaksiyonunda anormal bir sonuç	36
Şekil 38.	İki radikal arsında ksantat grubunun tersinir değişimi	37
Şekil 39.	Bir olefine ksantat grubunun radikalik katılması	37
Şekil 40.	Bir olefine katılma ve detaylı dönüşümü gösteren örnek	39
Şekil 41.	MADIX polimerizasyonun genel mekanizması	41
Şekil 42.	Ksantat MADIX Ajanları X ₁ -X ₁₃	45
Şekil 43.	Ksantat MADIX Ajanları X ₁₄ -X ₂₅	46
Şekil 44.	Ksantat MADIX Ajanları X ₂₆ -X ₄₀	48
Şekil 45.	Ksantatların konanik biçimleri	49
Şekil 46.	Jel geçirgenlik kromatografisi sistemi	50
Şekil 47.	ROP polimerizasyonun genel mekanizması	53
Şekil 48.	ROP polimerizasyonun genel mekanizması	54
Şekil 49.	Kasyonik halka açılma mekanizması	56
Şekil 50.	Halka açılma polimerizasyonu	57

Şekil 51.	Halka açılma polimerizasyonu örneği	57
Şekil 52.	Hidroksil uçlu RAFT ajanı sentezi	61
Şekil 53.	PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI- RAFT ajanı sentezi	61
Şekil 54.	PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI- RAFT ajanı ile stiren polimerizasyonu	62
Şekil 55.	Pinner sentezi ve RAFT ajanı sentezi düzeneği	63
Şekil 56.	PTHF Makro simetri ditiyoester tuzu	70
Şekil 57.	Politetrahidrofuran Makro Ksantat/RAFT Ajanı Sentezi	71
Şekil 58.	Politetrahidrofuran Makro Ksantat/RAFT Ajanı ile stiren polimerizasyonu	72
Şekil 59.	Ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezi	73
Şekil 60.	Ditiyokarbomat RAFT ajanı ile stiren polimerizasyonu	74
Şekil 61.	Halka açılma Polimerizasyonu ile Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer	75
Şekil 62.	Halka açılma Polimerizasyonu ile Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer Ksantat Tuzu	76
Şekil 63.	Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer Ksantat Makro RAFT Ajanı	76
Şekil 64.	PS-PCI-PEG-PCI-PS blok kopolimer sentezi	77
Şekil 65.	DSC analizi genel sıcaklık geçişleri	92
Şekil 66.	PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin DSC analiz karşılaştırılması	92
Şekil 67.	A1-A2-A3-A4 MAI- RAFT Ajanı genel görünümü	93
Şekil 68.	PEG- MAI- RAFT Ajanı bozunması	94
Şekil 69.	PEG- MAI- RAFT Ajanı radikalın stiren eklemesi	94
Şekil 70.	PEG- MAI- RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi	95
Şekil 71.	Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması	95
Şekil 72.	Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi	96
Şekil 73.	Sonlanma basamağı	97
Şekil 74.	PTHF Makro RAFT Ajanı genel görünümü	115
Şekil 75.	Azobisisobütironitril başlatıcısının bozunması	116
Şekil 76.	Siyanopropil radikalın stiren eklemesi	116
Şekil 77.	PTHF Makro RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi	117

Şekil 78.	Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması	118
Şekil 79.	Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi	118
Şekil 80.	Sonlanma basamağı	119
Şekil 81.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı genel görünümü	123
Şekil 82.	Azobisizobütironitril başlatıcısının bozunması	128
Şekil 83.	Siyanopropil radikalın stiren eklemesi	128
Şekil 84.	Ditiyokarbomat RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi	129
Şekil 85.	Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması	130
Şekil 86.	Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi	130
Şekil 87.	PS Sonlanma basamağı	131
Şekil 88.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı genel görünümü	131
Şekil 89.	Azobisizobütironitril başlatıcısının bozunması	135
Şekil 90.	Siyanopropil radikalın stiren eklemesi	136
Şekil 91.	PCL-PEG-PCL Makro RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi	136
Şekil 92.	Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması	137
Şekil 93.	Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi	137
Şekil 94.	PS-PCL-PEG-PCL-PS Sonlanma basamağı	138

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa	
Grafik 1.	Polimerizasyonda farklı C_{tr} sabitlerinde a)Ortalama Polimerizasyon Derecesinin b) $PDI = M_w/M_n$ 'nin monomer dönüşümüne karşı teorik gelişimi	43
Grafik 2.	PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan Makro RAFT Ajanlarının birleştirilmiş 1H -NMR spektrumları	82
Grafik 3.	PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan Makro RAFT Ajanlarının birleştirilmiş ^{13}C -NMR spektrumları	85
Grafik 4.	Sentezlenen Blok Kopolimerlerin (P1, P2, P3, P4) birleştirilmiş 1H -NMR spektrumları	86
Grafik 5.	PEG 600 - MAI-RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI-Zaman grafiği	98

Grafik 6.	PEG-600 MAI- RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	100
Grafik 7.	PEG-600 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	100
Grafik 8.	PEG 600 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	101
Grafik 9.	PEG 600 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği	102
Grafik 10.	PEG 600 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	103
Grafik 11.	PEG-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	105
Grafik 12.	PEG-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	106
Grafik 13.	PEG 1500 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği	107
Grafik 14.	PEG 1500 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	108
Grafik 15.	PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	110
Grafik 16.	PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	110
Grafik 17.	PEG 3000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu M_n – PDI- Zaman grafiği	111
Grafik 18.	PEG 3000 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	112
Grafik 19.	PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	114
Grafik 20.	PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	114
Grafik 21.	Politetrahidrofurana (PTHF) makro ksantat RAFT ajanı sentezi ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği	119

Grafik 22.	PTHF Makro RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	120
Grafik 23.	PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	122
Grafik 24.	PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	122
Grafik 25.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezi ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği	124
Grafik 26.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	125
Grafik 27.	Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	127
Grafik 28.	Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	127
Grafik 29.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve stirenin polimerizasyonun M_n –PDI- Zaman grafiği	132
Grafik 30.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	133
Grafik 31.	PEG-600 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln[M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	134
Grafik 32.	PEG-600 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	135
Grafik 33.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve stirenin polimerizasyonun M_n –PDI- Zaman grafiği	139
Grafik 34.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	140
Grafik 35.	PEG-1000 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln[M]_o / [M]$ – Zaman grafiği	140
Grafik 36.	PEG-600 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	141
Grafik 37.	PEG 1500 PCL Ksantat makro RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği	143

Grafik 38.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği	143
Grafik 39.	PEG 1500 PCL Ksantat makro RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ grafiği	144
Grafik 40.	PEG-1500 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	145

TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa	
Tablo 1.	Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.	8
Tablo 2.	PEG Esaslı Benzoil Klorür Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu İçin Kullanılan Madde Miktarları	60
Tablo 3.	Sentezlenen Makro RAFT Ajanları	83
Tablo 4.	Sentezlenen Blok Kopolimerler	87
Tablo 5.	PEG Esaslı Benzoil Klorür Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonuna ait hız sabitleri	89
Tablo 6.	Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin Elementel Analiz Sonuç Verileri	91
Tablo 7.	PEG-600 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	101
Tablo 8.	PEG-1000 RAFT Ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	105
Tablo 9.	PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	109
Tablo 10.	PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	113
Tablo 11.	PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	120
Tablo 12.	Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	125

Tablo 13.	PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	134
Tablo 14.	PEG 1000 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	138
Tablo 15.	PEG 1500 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + Stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.	142

EK ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Ek Şekil 1.	PEG 600 IR Spektrumu 158
Ek Şekil 2.	PEG 600 - MAI- RAFT Ajanı (A1) IR Spektrumu 159
Ek Şekil 3.	P1-2, PEG 600 - MAI- RAFT Ajanı (A1) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 160
Ek Şekil 4.	P1-7, PEG 600 -MAI-RAFT Ajanı (A1) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 161
Ek Şekil 5.	PEG 1000 IR Spektrumu 162
Ek Şekil 6.	PEG 1000 - MAI- RAFT Ajanı (A2) IR Spektrumu 163
Ek Şekil 7.	P2-2, PEG 1000 -MAI-RAFT Ajanı (A2) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 164
Ek Şekil 8.	P2-7, PEG 1000 - MAI- RAFT Ajanı (A2) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 165
Ek Şekil 9.	PEG 1500 IR Spektrumu 166
Ek Şekil 10.	PEG 1500 - MAI- RAFT Ajanı (A3) IR Spektrumu 167
Ek Şekil 11.	P3-1, PEG 1500 - MAI- RAFT Ajanı (A3) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 168
Ek Şekil 12.	P3-8, PEG 1500 - MAI- RAFT Ajanı (A3) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 169
Ek Şekil 13.	PEG 3000 IR Spektrumu 170
Ek Şekil 14.	PEG 3000 - MAI- RAFT Ajanı (A1) IR Spektrumu 171
Ek Şekil 15.	P4-1, PEG 3000 - MAI- RAFT Ajanı (A4) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu 172

Ek Şekil 16.	P4-6, PEG 3000 - MAI- RAFT Ajanı (A4) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu	173
Ek Şekil 17.	Dietanolamin IR Spektrumu	174
Ek Şekil 18.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) IR Spektrumu	175
Ek Şekil 19.	P6-1, Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu	176
Ek Şekil 20.	P6-7, Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu	177
Ek Şekil 21.	PTHF 1000 IR Spektrumu	178
Ek Şekil 22.	Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) IR Spektrumu	179
Ek Şekil 23.	P5- 2 Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu	180
Ek Şekil 24.	P5- 9 Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu	181
Ek Şekil 25.	PEG 600 - MAI- RAFT Ajanı (A1) ¹ H-NMR Spektrumu	182
Ek Şekil 26.	PEG 600 - MAI-RAFT Ajanı (A1) ¹³ C-NMR Spektrumu	183
Ek Şekil 27.	PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	184
Ek Şekil 28.	PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) ¹ H-NMR Spektrumu	185
Ek Şekil 29.	PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) ¹³ C-NMR Spektrumu	186
Ek Şekil 30.	PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	187
Ek Şekil 31.	PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3) ¹ H-NMR Spektrumu	188
Ek Şekil 32.	PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3) ¹³ C-NMR Spektrumu	189
Ek Şekil 33.	PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	190
Ek Şekil 34.	PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) ¹ H-NMR Spektrumu	191
Ek Şekil 35.	PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) ¹³ C-NMR Spektrumu	192
Ek Şekil 36.	PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	193

Ek Şekil 37.	Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) 1H-NMR Spektrumu	194
Ek Şekil 38.	Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı (A5) ¹³ C-NMR Spektrumu	195
Ek Şekil 39.	PTHF 1000 P5 kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	196
Ek Şekil 40.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) 1H-NMR Spektrumu	197
Ek Şekil 41.	Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ¹³ C-NMR Spektrumu	198
Ek Şekil 42.	P6 kodlu PS polimer ¹ H-NMR Spektrumu	199
Ek Şekil 43.	PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) 1H-NMR Spektrumu	200
Ek Şekil 44.	PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) 1H-NMR Spektrumu	201
Ek Şekil 45.	P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	202
Ek Şekil 46.	P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	203
Ek Şekil 47.	PEG 1000 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A8) ¹³ C-NMR Spektrumu	204
Ek Şekil 48.	PEG 1000 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A8) 1H-NMR Spektrumu	205
Ek Şekil 49.	P9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹ H-NMR Spektrumu	206
Ek Şekil 50.	PEG 1500 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A9) ¹³ C-NMR Spektrumu	207
Ek Şekil 51.	PEG 1500 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A9) 1H-NMR Spektrumu	208
Ek Şekil 52.	P1-1PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	209
Ek Şekil 53.	P1-2PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	209

Ek Şekil 54.	P1-7 PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	210
Ek Şekil 55.	P1-9 PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	210
Ek Şekil 56.	P1-10 PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	211
Ek Şekil 57.	P2-2 PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	211
Ek Şekil 58.	P2- 5 PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	212
Ek Şekil 59.	P2-7 PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	212
Ek Şekil 60.	P2- 9 PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	213
Ek Şekil 61.	P3-1 PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	213
Ek Şekil 62.	P3-2 PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	214
Ek Şekil 63.	P3-4 PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	214
Ek Şekil 64.	P3-7 PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	215
Ek Şekil 65.	P3- 10 PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	215
Ek Şekil 66.	P4-1PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	216
Ek Şekil 67.	P4-2, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	216
Ek Şekil 68.	P4-3, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	217
Ek Şekil 69.	P4-5 PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	217

Ek Şekil 70.	P4-8 PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	218
Ek Şekil 71.	P4-9 PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	218
Ek Şekil 72.	P4-10 PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	219
Ek Şekil 73.	P5-3, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	219
Ek Şekil 74.	P5-4, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	220
Ek Şekil 75.	P5-5, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	220
Ek Şekil 76.	P5-6, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	221
Ek Şekil 77.	P5-7, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	221
Ek Şekil 78.	P5-8, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	222
Ek Şekil 79.	P5-9 PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	222
Ek Şekil 80.	P6-1 Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı	223
Ek Şekil 81.	P6-2Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı	223
Ek Şekil 82.	P6-4 Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı	224
Ek Şekil 83.	P6-5 Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı	224
Ek Şekil 84.	P6-7 Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı	225
Ek Şekil 85.	P7-1 PEG -600- PCL P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	225
Ek Şekil 86.	P7-2 PEG -600- PCL P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	226
Ek Şekil 87.	P7-3 PEG -600- PCL P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	226

Ek Şekil 88.	P7-4 PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	227
Ek Şekil 89.	P7-7 PEG -600- PCL P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	227
Ek Şekil 90.	P8-3 PEG -1000- PCLP3 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	228
Ek Şekil 91.	P8-6 PEG -1000- PCLP6 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	228
Ek Şekil 92.	P8-7 PEG -1000- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	229
Ek Şekil 93.	P8-8 PEG -1000- PCLP8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	229
Ek Şekil 94.	P8-9 PEG -1000- PCLP9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	230
Ek Şekil 95.	P9-1 PEG -1500- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	230
Ek Şekil 96.	P9-2 PEG -1500- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	231
Ek Şekil 97.	P9-3 PEG -1500- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	231
Ek Şekil 98.	P9-4 PEG -1500- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	232
Ek Şekil 99.	P9-5 PEG -1500- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı	232
Ek Şekil 100.	PEG 600 (P1) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi	233
Ek Şekil 101.	PEG 1000 (P2) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi	234
Ek Şekil 102.	PEG 1500 (P3) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi	235
Ek Şekil 103.	PEG 3000 (P4) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi	236
Ek Şekil 104.	PTHF 1000 (P5) kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer DSC Analizi	237
Ek Şekil 105.	Dietanolamin (P6) kodlu PS polimer DSC Analizi	238

Ek Şekil 106.	PEG -600- PCL (P7) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi	239
Ek Şekil 107.	PEG -1000- PCL (P8) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi	240
Ek Şekil 108.	PEG -1500- PCL (P9) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi	241
Ek Şekil 109.	PEG 600 - MAI- RAFT Ajanı (A1) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	242
Ek Şekil 110.	PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	243
Ek Şekil 111.	PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3)Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	244
Ek Şekil 112.	PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	245
Ek Şekil 113.	PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	246

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PTHF	Politetrahidrofuran
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
AIBN	2,2'-azobisizobutironitril
I	Başlatıcı
M	Monomer
KOH	Potasyum hidroksit
CS₂	Karbon disülfür
NMP	Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
RAFT	Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi
R•	Radikal
P_n•	Polimerik radikal
ACVA	4,4'-Azobis(4-siyanovalerik asit)
ROP	Halka Açılma Polimerizasyonu
PEG	Polietilen glikol
b	Blok
\bar{M}_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\bar{M}_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
\bar{M}_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
PDI	Polidispersite
PS	Polistiren
IR	İnfrared spektroskopisi
MAI	Makro Azo Başlatıcı

1. GİRİŞ

Polimer bilimi sürekli gelişen ve önemi artan büyük bir alandır. Polimerizasyondaki temel gelişmeler; sentetik polimerizasyon metotları, yeni fiziksel özellikler, polimer karakterizasyonundaki yenilikler, kompleks ve multi fonksiyonel yapıların sentezi, nanoteknoloji, materyal bilimi gibi diğer disiplinlerdeki polimer uygulama yenilikleri şeklindedir. Aynı zamanda toplumun temiz hava, çevre, su ve yiyecek kaynaklarına ihtiyacı gibi küresel sorunları hızla büyümektedir. Polimerik bazlı petrol ürünlerinin tekrar kullanımı ve çevreye zararsız, güvenilir, ucuz bir hale getirilmesi gerekmektedir. Bütün bu hususlarda yeni polimerik materyaller, polimerlerin yeni fonksiyonları ve polimer içeren kompozitler hayati rol almaktadır. Polimerik materyaller günlük kullanımda önemli bir sınıfı oluşturmaktadır. Bu materyallerin ayarlanabilir özelliklerinin geliştirilmesi ileri düzey teknolojik platformlarda kullanılmasına katkı sağlayacaktır.

Polimer malzemelerin istenilen özellikte elde edilmesi sentez kimyasının önemli bir alanıdır. Polimer malzeme monomerlerin aktif merkezler üzerinden katılma ya da kondenzasyon tepkimeleri ile oluşur. Oluşum esnasında katılımin kontrolün sağlanması materyalin makroskobik özelliklerinin istenildiği gibi düzenlenmesinde anahtar rol oynamaktadır. Polimer sentezinde, kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerini kullanımı materyal özelliklerinin iyi düzeye getirilmesini sağlamaktadır. Radikalik polimerizasyon tekniği, endüstride en çok kullanılan polimerizasyon yöntemidir. Yöntem, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin elde edilmesinde ve çok sayıda vinil monomerlerin polimerleştirilmesinde elverişli bir metottur.

Geleneksel radikal polimerizasyonu ile gerçekleştirilen sentezde polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü sağlanamamaktadır. Kontrolün bir dereceye kadar sağlanmasında uygun yöntem olan iyonik polimerizasyon tekniklerinin kısıtlı monomer ve reaksiyon koşullarından dolayı kullanım alanı sınırlıdır. Radikalik polimerizasyonda monomer katılımı hızlı bir şekilde başlar ve büyük zincir yapısına sahip polimerler oluşur ve heterojenlik indeksi farklı olan moleküller oluşur. Kontrollü radikal metotlarında ise polimer zincirlerinin büyümesi doğrusal bir şekilde artar. Kontrollü radikal polimerizasyon tekniğinin polimerizasyon tekniklerine göre avantajları; moleküler

mimarinin tasarımında imkân sağlar, moleküler ağırlık kontrol edilebilir, zincir sonu fonksiyonelliğe sahip polimerler elde edilebilir, deney koşullarına uygunluğu yüksektir.

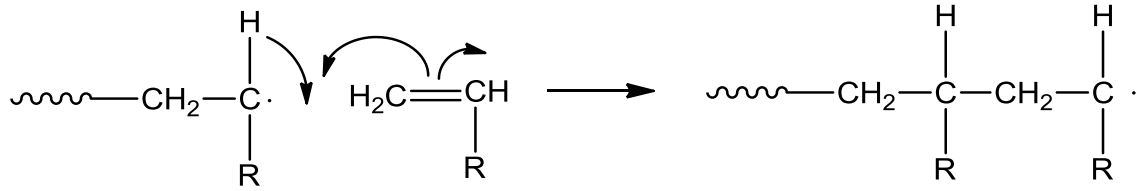
Kontrollü reaksiyon metotları ile blok kopolimerlerin sentezi ve farklı tip makro moleküller elde edilmektedir. Son yıllarda kimya biliminde hazırlanan makro molekül ve polimerik materyallerin kabiliyetleri, moleküler özellikler üzerindeki kontrol, zincir uzunluk dağılımı, stereogülarite, kopolimer kompizasyonu, blok kopolimer sıralanışı, uzunlukları ve fonksiyonel grup eklenmesi gibi önemli gelişmeler olmuştur[1]. Radikal proseslerdeki en son çalışmalar yeni polimerler ve yeni materyaller için öncülük ederek birçok ticari öneme sahip sonuçlar vermiştir. Bu sonuç mekanizma-yapı-özellik ilişkisinin kurulmasına izin vermiştir.

Zincir polimerizasyon mekanizmaları ile üretilen endüstriyel ürünlerin % 50'si serbest radikal polimerizasyonun kullanıldığı proseslerdir. Radikalik polimerizasyonlar iyonik polimerizasyonlarla karşılaştırıldığında geniş monomer çeşitlerine uygulanabilirliğinden dolayı tercih edilmektedir. Ayrıca bu proseste reaktif malzemelerin saflığı reaksiyon işleyişi bakımından o kadar önemli değildir. Radikal prosesler emülsiyon, miniemülsiyon, süspansiyon çözelti ve yığın polimerizasyonlarında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır[2,3,4]. Ek olarak büyüyen radikal türlerin asit, hidroksil, amino, epoksit gibi birçok fonksiyonel grup içeren yapılara toleranslıdır [5,6]. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan monomerler üzerindeki veya RAFT ajanı üzerinde bulunan fonksiyonel grupların reaksiyon esnasında bozunmamaları için koruyucu kimyaya ihtiyaç duyulmamaktadır. Geleneksel serbest radikal tersinir sonlanmalarda zincir kırılmaları gerçekleşir. Bu durum makro moleküler mühendislikte arzu edilen ürünler için sınırlamalar getirmektedir. Süre gelen araştırmalar, iyi kalitede polimerlerin oluşumundan dolayı kontrollü/yaşayan polimerizasyon metotlarını önermektedir [7,8].

Kontrollü radikal polimerizasyonları yaşayan polimerizasyon teknikleri (CRP/LRP) olarak adlandırılır. Bilinen CRP/LRP mekanizmaları, polimer molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan, önceden tasarlanan molekül ağırlığı elde etmeye yarayan ve moleküler ağırlık dağılımı dar olan polimerler elde etmek için kullanılan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur[9,10,11,12,13]. En çok kullanılan yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyonları, nitroksi aracılıklı yaşayan radikal polimerizasyon NMP[14], atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) [15,16] ve

tersinir katımlalı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) şeklindedir[13,17]. Kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmalarının diğer proseslerle birlikte kullanımı ile daha farklı ve özgün sonuçlara ulaşılır[19,20,21,22].

Radikalik polimerizasyon katılma polimerizasyon tiplerinden çok kullanılan, özellikleri iyi araştırılmış önemli bir sentez metodudur. Polimerizasyon radikalik aktif uç üzerinden başlar. Monomerlerin hızlı bir şekilde katılımıyla zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler. Büyüme adımında aktif zincir ucundaki tek elektron radikali oluşturmaktadır. Monomer yapısında bulunan π -elektronlarında birisiyle etkileşir. Etkileşme sonucu diğer π -elektronu zincir sonuna aktarılır. Bu aktarım ve bağlanma çok hızlı gerçekleşir ve polimer zincirin uzaması sağlanır.



Şekil 1. Radikalik polimerizasyonda büyüme basamağının genel gösterimi.

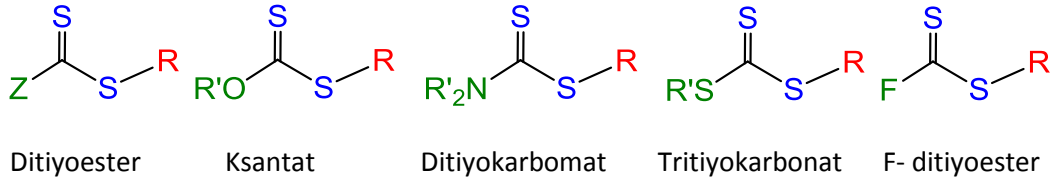
Radikalik polimerizasyon tekniği başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerler.

Sonlanma basamağının olmadığı yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında polimer zincirinin büyüme hızı (hemen hemen) sabittir ve reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır[12]. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında bütün monomerler tükenene kadar polimerizasyon reaksiyonu devam eder ve molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içinde olması sağlanır[13,23]. Molekül ağırlık dağılımı (PDI) değerlerinin 1'e yakın değer olarak dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi amaçlanır[10,24]. Ayrıca zincir sonunda fonksiyonel gruplara sahip polimerler elde edilmesi, polimer moleküler mimari yapısının kontrol edilmesi için uygun çok yönlü metotlardır[10]. RAFT polimerizasyonu kullanılarak sıcaklık ve pH duyarlı polimerik materyallerin farklı mimaride sentezi yapılmaktadır[2].

1.1. RAFT Polimerizasyonun Ajan Çeşitleri ve Genel Yapısı

RAFT polimerizasyonu tekniği normal koşullar altında fonksiyonel monomerlerin geniş bir aralığına uygulanabilirliği için çok yönlü bir metottur[23]. Diğer yandan hazırlanacak makro RAFT ajanı ve başlatıcılar ile başlatılacak reaksiyon dışarıdan herhangi bir etki olmadan eklenecek monomerin kontrolü polimerleşmesi sağlanır. Difonksiyonel RAFT ajanı yardımıyla diblok kopolimer elde edilir[17]. RAFT polimerizasyonu R grup yaklaşımı ve Z grup yaklaşımı olmak üzere iki çeşit fonksiyonel hale getirilmiş grupları üzerinden polimer reaksiyonu gerçekleştirilmektedir[13].

RAFT ajanları ditiyoester, ksantat, ditiyokarbomat[25], tritiyokarbonat[26] ve F-ditiyoester şeklindeki tiyokarboniltiyo bileşikleri olmalıdır. Bunun ötesinde farklı ajan türlerinin arasındaki farklılık Z ve R gruplarının doğasında kaynaklanır[13]. Bu iki grup belirli fonksiyonlar sunar[27]. Şekil 2' de RAFT zincir transfer ajanlarının (CTA) genel yapısı görülmektedir[13,28].



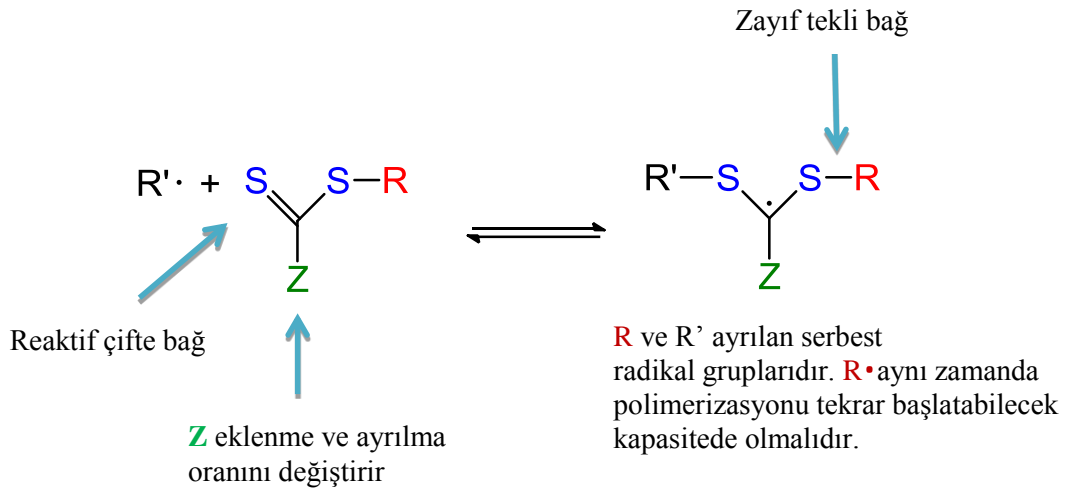
Şekil 2. RAFT zincir transfer ajanlarının genel yapıları

Kontrollü polimerizasyon teknikleri arasında eşsiz bir konuma sahip RAFT'ın polimer iskeleti üzerinde oluşturulması ile elde edilecek makro RAFT ajanları ile kontrollü polimerizasyon elde etmek mümkündür[12,13,23].

Dar molekül ağırlıklı polimer ve blok kopolimerlerin elde edilmesinde kullanılan RAFT polimerizasyonu yüksek verimi, uygunluğu kanıtlanmış bir metottur[23,27]. Ayrıca reaksiyon hızı, çözücü koşullarına uygunluğu[29], heterojen ortamlarda (emülsiyon, mini emülsiyon, süspansiyon), film oluşturmada başarılı bir metottur[13,24,28,30]. Bu polimerizasyon tekniği ile, star, blok, mikro jel, hiper dallı yapılar, dendrimerler, supra moleküller ve diğer kompleks yapılar ile yüzey fonksiyonelliği sağlamak için uygun bir yöntemdir[28,30,31,32]. Bu polimerizasyon prosesi ile yüksek verim ve saflıkta ürün sağlanmaktadır[12].

Ek olarak RAFT ile polimerleştirilebilen geniş aralıktaki monomer sayısı bu metodu diğer yaşayan/kontrollü serbest radikal metotlarından üstün kılar[33]. RAFT polimerizasyon mekanizması ilk olarak Rizzardo ve arkadaşları tarafından önerilmiştir[12]. Ditiyoesterlerin olduğu RAFT ajanların tersinir transfer ajanları olarak kullanıldığı, polimerizasyonun living/kontrollü davranışlarıyla sonuçlanan, baskın ve living zincirler oranındaki denge nedeniyle gerçekleşen mekanizma ile kontrol tam sağlanmaktadır[13,35].

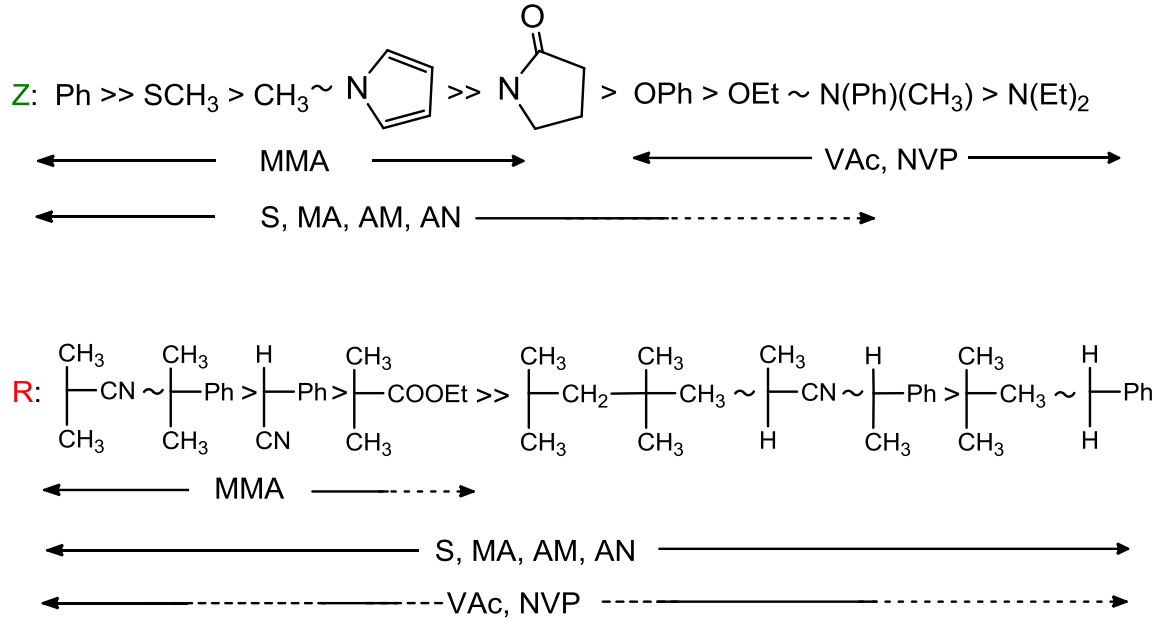
RAFT polimerizasyonunda tersinir zincir transfer dengesinin mükemmel olması uygun RAFT zincir transfer ajanına bağlıdır[28,36]. R ve Z gruplarının fonksiyonellikleri dikkate alınarak birçok çeşit RAFT ajanı sentezlenmektedir. Bir RAFT ajanı genel olarak Z-C(=S)-S-R yapısından oluşmaktadır[23]. Şekil 3'de gösterilen Z ve R gruplarının seçimi etkili bir polimerizasyon elde etmek için önemlidir. Verilen bir monomer için etkili bir kontrolü sağlamak için RAFT ajanın Z grubu, C=S çift bağını serbest radikal eklenmesine etkin rol oynamaktadır[13,24]. Elektron çekici gruplar tiyokarbonil grubunu iyi bir elektrofilik yapar, C=S çift bağına serbest radikal eklenmesini kolaylaştırır ve polimerizasyon ilk basamaklarında efektif kontrolü sağlar[23,37].



Şekil 3. RAFT Ajanları üzerindeki R ve Z gruplarının özellikleri

Etkili bir polimerizasyon için

- RAFT ajanları 1 ve 3 reaktif C=S çift bağına sahip olmalıdır. (büyük k_{add})
- Ara radikaller 2 ve 4 kolayca ayrılmalı (büyük k_{β} , zayıf S-R bağı) ve yan reaksiyon vermemelidir.
- Ara ürün 2 ürünler lehine ayrılmalıdır. ($k_{\beta} \geq k_{add}$)
- Ayrılan $R\cdot$ radikalleri etkili yeni bir polimerizasyon başlatmalıdır. Şekil 4'de bazı monomerler için etki RAFT ajanı seçiminde yol gösterir.



Şekil 4. Çeşitli polimerizasyonlar için RAFT ajanları seçimi için göstergeler

Şekil 4'e göre Z için soldan sağa eklenme oranları azalır ve ayrılma oranları artar. R için soldan sağa ayrılma oranı azalır. Kesikli çizgiler kısmen kontrol oranlarını gösterir (örneğin moleküler ağırlığı kontrol eder ancak polidispersite zayıftır).

İki ayrı RAFT ajanı farklı monomerler için etkili bir kontrol sağlayabilir, aynı zamanda bir tek RAFT ajanı da farklı monomerler için moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılımını ayarlayabilir.

1.2. RAFT Polimerizasyonu

Polimerizasyon teknikleri arasında popülaritesi hızla yükselen "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer" (RAFT)[13] ve "Macromolecular Design through Interchange of Xanthate" (MADIX) ajanları olarak adlandırılan mono fonksiyonel ve polimerin PDI fonksiyonelliği sağlayan türlerden oluşan $S=C(O-Z)-S-R$ yapısıyla şekillenmiştir[12,13,23,33]. Yapı üzerinde ayrılan farklı gruplar ve farklı aktifleştirici parçalar ile hazırlanacak blok kopolimerler elde etmektedir[12].

Polimerik materyaller biyolojik, medikal gibi alanlarda kullanılmaya başladığından itibaren değerleri gün geçtikçe artmaktadır[27,28]. Bu değer polimer zincirlerinin uzunluk ve fonksiyonellik kontrolünde olmaktadır[38]. Kontrollü serbest radikal polimerizasyonu tekniklerinde en önemli problem monomer seçiminde olmaktadır[23,28]. RAFT tekniğinin birçok monomere uygulanabilirliği RAFT'ı eşsiz kılar. RAFT polimer biliminde hızlı gelişen bir alan olarak, araştırılması çokça yapılmaktadır[27].

Radikal polimerizasyon, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin ticari üretimi için en çok kullanılan proseslerden biridir[28]. Geleneksel polimerizasyon metotlarına göre polimerizasyon reaksiyonun kontrolünde etkindir. Yeni materyaller polimer endüstrisinin temelini ve büyük bir kısmını oluşturmaktadır[12].

RAFT polimerizasyonun önemi yıllara göre yayımlanan yayın sayısından, yani bu alanda yapılmış binlerce araştırmadan anlaşılır[23,39].

1.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Başlatıcılar

Başlatıcıların karakteristik özellikleri farklı dış etkenlerle (ısı artışı ya da UV ışını göndermek gibi) sisteme verilen enerji sonucu parçalanmalarıdır[40,41]. Başlatıcı molekülünde eşleşmiş halde bulunan elektronlar, molekülün iki parçaya ayrışmasından sonra her bir parçada ortaklanmamış tek elektron olarak dururlar. Sistemde tek elektronla duran bu tür moleküllere "serbest radikal" denir. Eşleşmemiş elektronlar okteti bozduğu ve atomun elektronik yapısını kararsızlaştırdığı için, bu elektronlar etraflarındaki koparabilecekleri elektronlarla reaksiyona girip yeniden eşlenmeyi tercih ederler. Bu sebeple serbest radikaller, vinil monomerlerindeki karbon-karbon çift bağında bulunan π -

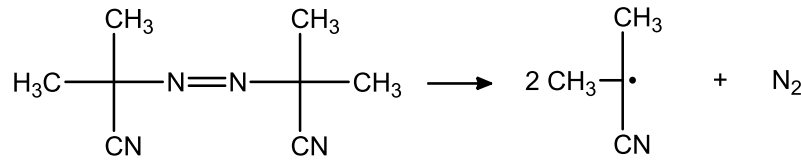
elektronlarına, birbirlerinden koparılmaları kolay olduğu için, saldırabilirler. Karbon-karbon çift bağından koparılan elektronla birleşen serbest radikal bu karbon molekülüne bağlanır ve vinil monomerindeki karbon-karbon bağından arta kalan diğer tek elektron yeni bir serbest radikal oluşturur. Makromonomer başlatıcılar blok kopolimer sentezinde sıklıkla kullanılan mleküllerdir.[34].

Tablo 1. Radikalik polimerizasyonun başlatılmasında kullanılan kimyasal maddeler ve fiziksel etkenler.

<p><u>Kimyasallar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Azo başlatıcılar • Redoks başlatıcılar • Organik peroksit veya hidroperoksitler • Organometalik bileşikler
<p><u>Fiziksel etkenler</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Isı • Işık ve UV-ışınları • Yüksek enerjili ışınlar • Elektrokimyasal yöntemler

1.2.1.1. Azo Başlatıcılar

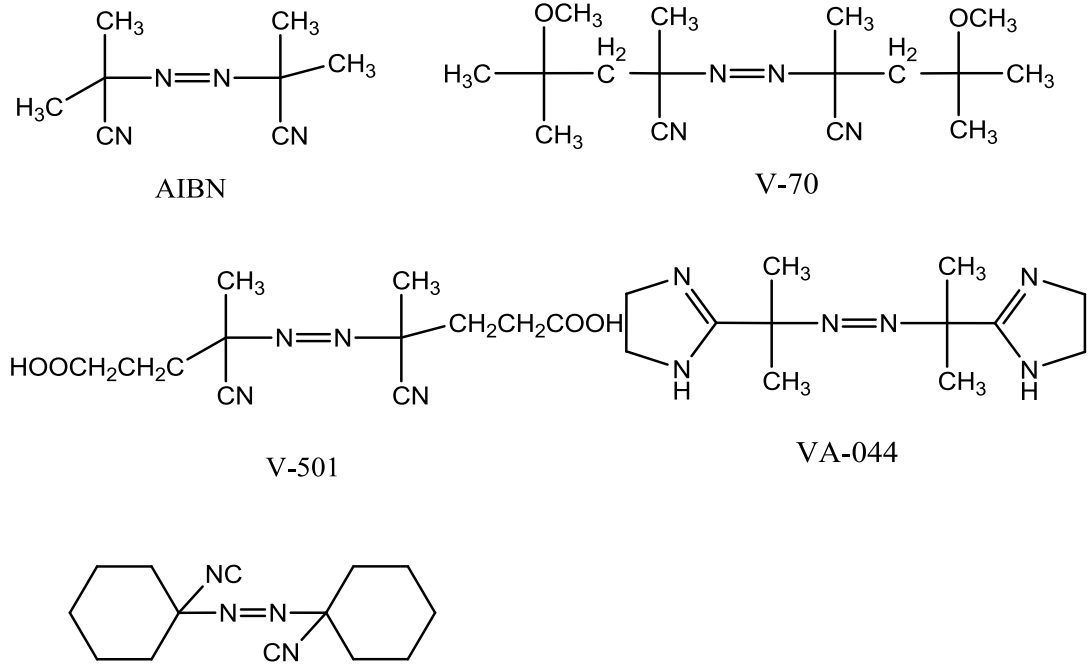
Azo başlatıcılar içerisinde 2,2'- Azobisizobütironitril (AIBN) en çok kullanılan organik bileşiktir. Bu bileşik ;



Şekil 5. 2,2'- Azobisizobütironitril (AIBN) nin bozunma reaksiyonu

Tepkimesiyle azot molekülü ve siyanopropil radikaline parçalanır. Azo bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları peroksi bileşiklerine nazaran düşüktür. RAFT polimerizasyonlarında yaygın bir şekilde kullanılırlar. Ayrıca bozunmada oluşan azot

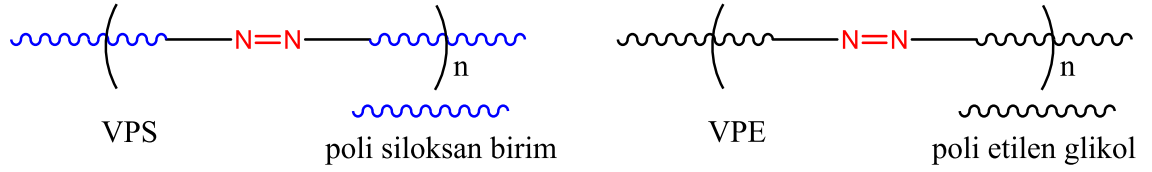
miktarının stokiyometrik hesaplanması oluşan radikalın miktarını belirlenmesine imkân verir. Azo başlatıcı grupları için birçok çalışma yapılmıştır[42]. Bu yapılara arasında suda çözünebilir, organik çözeltilerde çözünebilir ve polimerik yapıyı üzerinde barındıran makro azo başlatıcılar mevcuttur[10].



Şekil 6. Azo başlatıcı gruplarına örnekler

1.2.1.2. Makro Azo Başlatıcı Sistemler

" Macro azo iniators" (MAI) olarak adlandırılan makro azo başlatıcılar eşsiz azo bis bileşikleridir[43]. Bu bileşiklerin iki amacı vardır. Vinil monomerleri için kullanılarak hem başlatıcı hem de üzerlerindeki polimer birimi ile blok kopolimerler sentezlenmesine olanak sağlarlar. Makro azo başlatıcılar üzerinde polimer segmenti ve azo grubu ile dizilmiştir[11]. Bu sebeple blok grubunun etkisiyle yeni dizayn polimerler üretilir[42, 44]. Makro azo başlatıcıların çözünürlüklerinden dolayı birçok polimerizasyon türlerinde rol alırlar. Çözelti polimerizasyonu, emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Poli dimetilsiloksan polimer birimini içeren VPS ve poli etilenglikol polimer birimini ihtiva eden VPE serileri ticari olarak bulunmaktadır.



Şekil 7. Makro Azo Başlatıcılar

VPS serisi poli dimetilsiloksan (silikon) ünitesi ve vinil monomer ile kolayca polimerize yeteneği olan ve elde edilen blok polimer, ısı direnci, su iticilik, yağlama yeteneği, kalıbı serbest bırakma, biyo uyumluluk ve diğer polimerler ile karıştırma sonucu reçine malzemelerde gaz geçişi gibi özellikleri yansıtabilir. Şu anda, farklı molar ağırlığına sahip poli siloksan birimin ürünlerin mevcut iki tipi vardır.

VPE seriye ait poli etilen glikol bulunmaktadır (PEG) ünitesi ve vinil monomer ile kolayca polimerize olan blok polimer örneğin hidrofilisite, dağılılabirlik, antistatik özelliği ve diğer polimerler ile karıştırma reçine malzemelerde donuklaşma-önleyici özelliği gibi özellikleri yansıtabilir. Şu anda, farklı mol ağırlığında poli etilen glikol birimini içeren birçok makro azo başlatıcı mevcuttur[45].

Makro azobaşlatıcılar ile blok kopolimerlerin sentezi, yapısında polimerik birim ve azo gruplarının ısıl bozunması ile başlatılan radikal tepkimenin monomer eklemesiyle gerçekleşmektedir[43]. Çeşitli blok ve graft kopolimerlerin radikal polimerizasyonu azo başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir [11]. Endüstriyel kullanımda, blok kopolimer hazırlamak için azo başlatıcı kullanımıyla gerçekleştirilecek polimerizasyon metodu oldukça önemlidir. Azo başlatıcılarının kullanım avantajları şunlardır; [12, 44]

Azo başlatıcıların geniş bir çalışma sıcaklık aralığı mevcuttur. Vinil monomeri ile düşük maliyetli radikal polimerizasyonuna izin verirler. Azo başlatıcılar kullanım aralığına göre mevcut tipleri ticari olarak mümkündür. Bu şekilde, basit bir teknikle endüstriyel kullanım için uygun bir kopolimer tasarımı mümkündür.

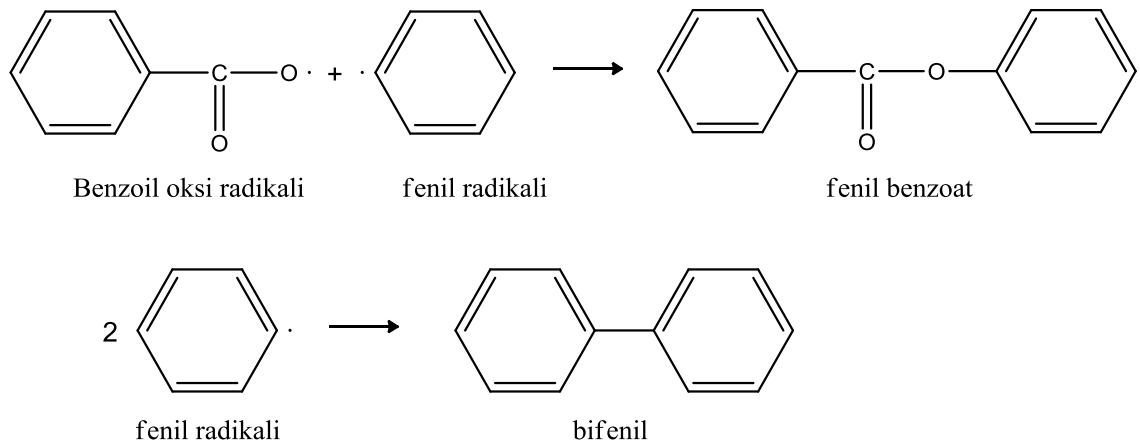
Gerek azo bağı konsantrasyonunun kopolimerizasyon basamağında, gerekse blok kopolimerlerin segment uzunluğunda önemli bir faktör olması nedeniyle blok

kopolimerlerin moleksel tasarımımda istenen miktarda (-N=N-) bağları içeren makro azo başlatıcı sentezi yapı mimarisinin gelişimine olanak sağlar[44,45].

1.2.1.3. Başlatıcı Etkinliği

Radikalik polimerizasyonlarının başarısı başlatıcının etkinliğine dayanmaktadır. Isıl bozunma, ışık ya da diğer başlatıcıların kullanılmasıyla oluşan radikal türler polimerizasyonu başlatır. Başlatıcı sayısı aynı zamanda oluşacak zincir sayısını vermektedir. Polimerizasyon derecesi yani zincir başına düşecek monomer sayısının tespit edilmesine kullanılır. Ancak polimerizasyon sürecinde teorik ve deneysel veriler genelde uyuşmamaktadır. Bunun sebebi incelendiğinde başlama adımımda oluşan her radikalın aktif polimer zincir oluşturmasına bağlantılı olduğu tespit edilir.

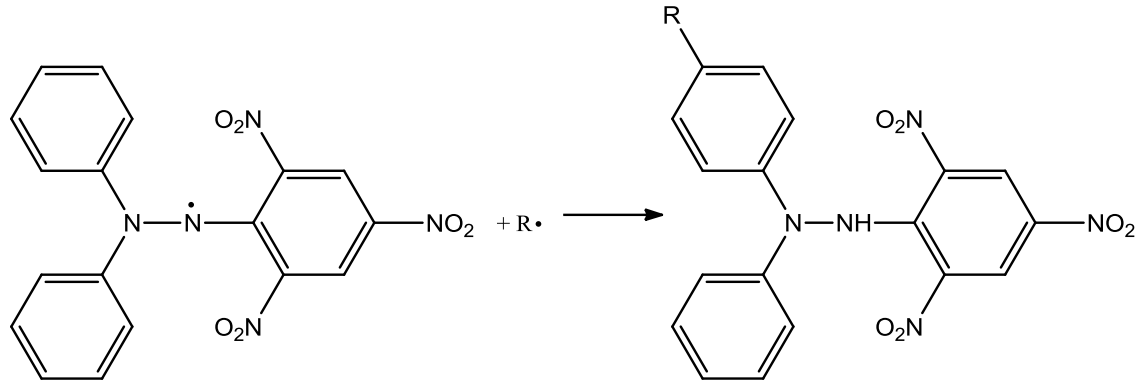
Polimerizasyon teknikleri arasında çözelti polimerizasyonu incelendiğinde aynı ortamda bulunan monomer, serbest radikal ve çözücü molekülleri bulunmaktadır. Serbest radikal türleri etrafındaki çözücü ve monomerlerden dolayı bir kafes etkisine uğrar bu durumda tekrar kendi türüyle birleşme ihtimali vardır. Reaksiyonun gerçekleştiği çözücü ortamının viskozitesi başlatıcı etkinliğini değiştirmektedir. Ortamın viskozitesinin artmasıyla kafes etkisinin şiddeti artar. Başlatıcı verimini etkileyen diğer bir unsur ise monomer türü ile değişir. Radikallerin birleşmesi daha etkindir. Peroksit başlatıcılarının oluşturduğu radikallere örneğin benzoil radikali ve fenil radikalinin birleşmesi sonucu fenil benzoat ve bifenil oluşumuna neden olabilir. (şekil 8) Buna benzer reaksiyonlar başlatıcı etkinliğini azaltmaktadır[43].



şekil 8. Başlatıcı etkinliği radikal türleri ile fenil benzoat ve bifenil oluşumu

Başlatıcı etkinliğini değiştirebilecek diğer bir durum ise serbest radikallerin aktif radikal uçlu zincirlerle ve çözücü molekülleriyle tepkimeye girmesidir. Başlatıcı etkinliği (f) ile ifade edilir. Başlatıcının miktarının sadece bir kesri reaksiyonu tam başlatır. Başlatıcı etkinliği başlatıcının çeşidine, çözücü, monomer gibi durumlarda değişkenlik gösterir. $f=0,1-1,0$ arasında değişir. Örneğin AIBN için f değeri $0,6-1,0$ arasındadır. Bu değer metilmetakrilat, vinil asetat, stiren, vinil klorür akrilonitril olması durumunda f değeri $1,0$ kadar çıkar.

Başlatıcı etkinliğinin tespiti çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Bu yöntemlerden birisi uç grup analizidir. Polimer zincirindeki uç grup miktarları tespit edilir ve başlangıçta alınan başlatıcı miktarıyla kıyaslama yapılarak tespit edilir. Diğer bir yöntem ise elde edilen polimer miktarı ile başlatıcı bozunması miktarının karşılaştırmasını içerir. Reaksiyon başlatıcının bozunmasına bağlıdır. AIBN türü başlatıcıların kontrolü daha kolay olmaktadır. Üçüncü yöntem ise ortamda radikal türlerinin sayımı ile yapılabilir. Bu amaçla radikal difenil pikrilhidrazil (DPPH) bileşiği sıkça kullanılmaktadır. Radikal türleri ile gerçekleşen reaksiyon spektrofotometrik yöntemlerle takip edilir ve f miktarı tespit edilir[43].



Şekil 9. Başlatıcı etkinliğinin tespit edilmesinde radikal difenil pikrilhidrazil (DPPH) radikal türlerinin reaksiyonu

Dördüncü yöntem ve en kullanışlı olanı ise polimerizasyon tekniğinde sonlanmış polimerin etkisine bağlı olarak başlatıcı veriminin belirlenmesidir. Bu teknik başlatıcı ayrışma sabiti (k_d) ve başlatıcı verimliliğini deneysel koşullar altında kinetik bilgileriyle belirlenir. Teorik moleküler ağırlık hesaplanırken başlatıcı miktarından yararlanır.

Ayrıca başlatıcının etkisi reaksiyon hızını etkilemektedir. Polimerik radikal üretimine etki etmektedir. Dolayısıyla polimerizasyon hızının önemli bir değişkenidir.

1.3. RAFT Mekanizması

1.3.1. RAFT Polimerizasyonun Başlama Adımı:

RAFT tekniğinin özel bir başlatıcı sistemi bulunmamasıyla birlikte diğer radikal polimerizasyon reaksiyonlarına benzer şekilde başlatıcılar kullanılarak yapılır[39]. Peroksit türü başlatıcılar RAFT mekanizmasında da kullanılabilir[13]. Ayrıca foto başlatıcılar kullanılarak başlatılan birçok RAFT polimerizasyonu çalışmalar mevcuttur[12,44]. En sık kullanılan başlatıcılar ise azo başlatıcılardır. Bu başlatıcılara örnek olarak azobisisobütironitril (AIBN) ve 4,4'-Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) sayılabilir. Polimerizasyon sırasında kullanılan zincir transfer ajanlarının konsantrasyonu ile teorik moleküler ağırlığın hesaplanmasında kullanılır[25,46]. RAFT reaksiyonunda kullanılan ve derişimi düşük alınan başlatıcı konsantrasyonu da normal radikal polimerizasyona göre daha düşüktür[12,27].

1.3.2. Büyüme - Fragmentasyon Yolu ile Zincir Transferi:

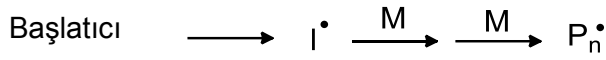
RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar[47,48]. Şekil 10'da -Z ve -R olarak gösterilen bu iki fonksiyonel grup farklı işleve sahiptir. -Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır[9,39]. -R grubunun ise çok önemli bir işlevi vardır: İyi bir homolitik (radikal) ayrılma grubu olması gereken -R grubu sayesinde, S-R bağı arasına yeni monomerler eklenebilir ve yeni polimer zincirlerinin başlatılması sağlanır[13,39]. Tersinir zincir transferi mekanizması ancak bu iki grubun optimum aktifliği sayesinde ilerleyebilir[12].

Polimerizasyonun ilk basamağında tiyokarboniltiyo $[RSC(Z)=S'(1)]$ büyüyen radikalın ilave edilmesi ve takip eden işlemler ara ürün radikal $R\cdot$ ve bir polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği $[P_nS(Z)C=S](3)$ oluşur[13,17,34].

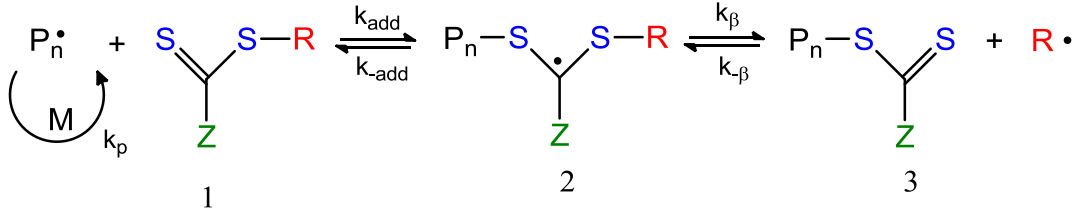
1.3.3.Tekrar Başlama:

Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (-R•), ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar[39]. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmantasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal (R•) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile ($P_m\cdot$) oluşur[12,13,44].

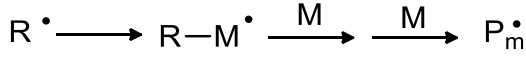
Başlama



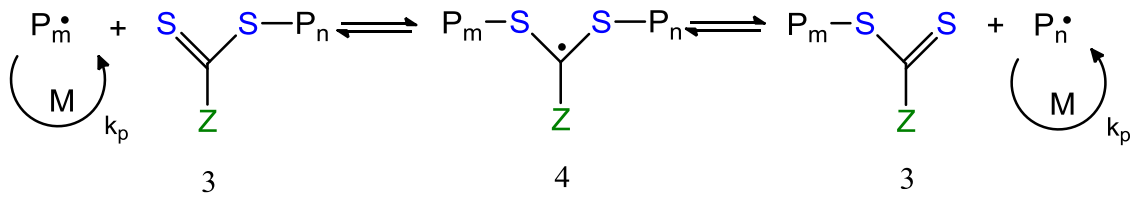
Tersinir zincir transferi



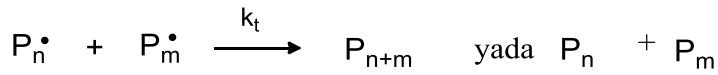
Tekrar başlama



Zincir dengelenmesi



Sonlanma



Şekil 10. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması

1.3.4.Zincir Dengelenmesi:

Büyümekte olan aktif radikal gruplarının $P_m\cdot$ ve $P_n\cdot$ etkin olmayan ya da durağan tiokarbonil bileşikler tarafından yakalanması, RAFT polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur[39,44]. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen radikaller ($P_n\cdot$ ve $P_m\cdot$) ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyoleşikler (3) tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar[45].

1.3.5. Sonlanma:

RAFT polimerizasyonunda sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır[13]. Dolayısıyla reaksiyon sonunda aktif olmayan zincirler elde etmek için, yani reaksiyonu sonlandırmak için, reaksiyon dışından kontrol her zaman gerekmektedir[44].

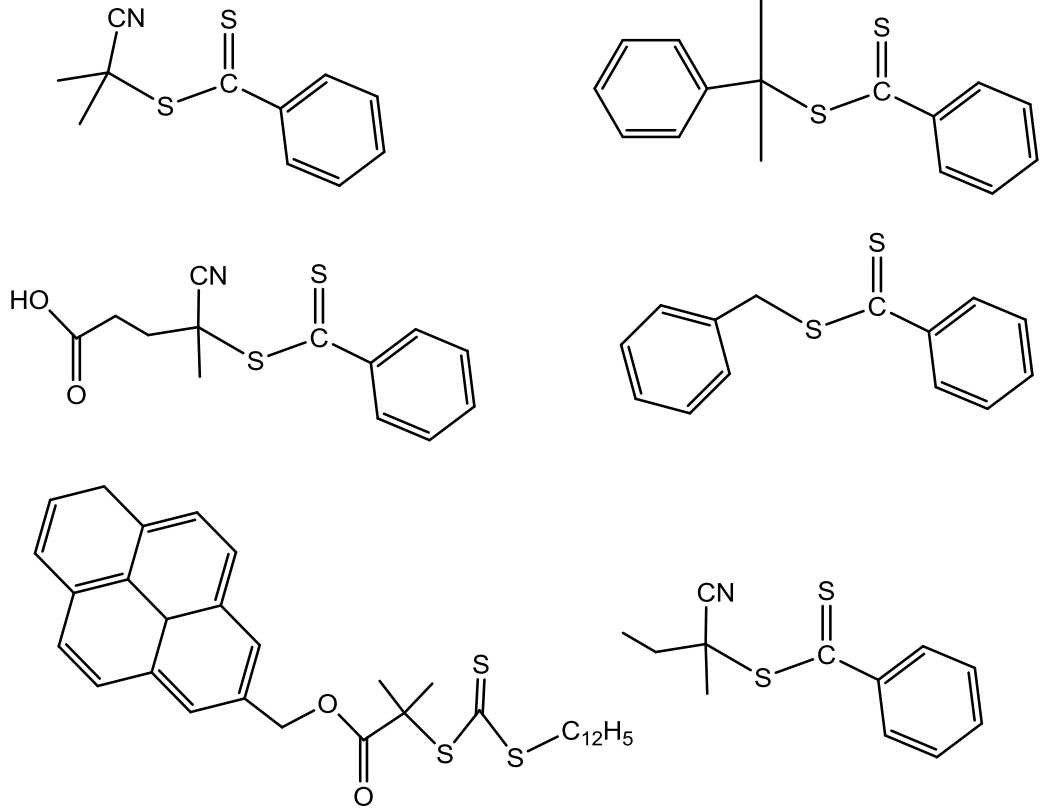
Kontrollü reaksiyonları, RAFT dengesi ile ilişkilidir. Geleneksel radikal polimerizasyonunda (başlama, çoğalma, transfer ve sonlanma) gerçekleşen ideal bir RAFT prosesinde RAFT ajanı ideal transfer ajanı olmalıdır[26,39,44].

Reaksiyona giren türlerin farklı moleküler ağırlıklarına atfedilen etkileri dışında, RAFT ajanının varlığı ile doğrudan doğruya polimerizasyon kinetiğinin etkilenmesi gerekir[45]. Radikal-radikal sonlanması doğrudan RAFT prosesi ile bastırılmış değildir[13]. RAFT polimerizasyonunda monomer dönüşüm oranı gravimetrik metotlarla ayrıca moleküler ağırlık dağılımı ise GPC gibi tekniklerle tespit edilir ayrıca moleküler yapı ^1H NMR ve ^{13}C -NMR teknikleriyle aydınlatılır[23,27].

1.4. RAFT Ajanı Sentezi

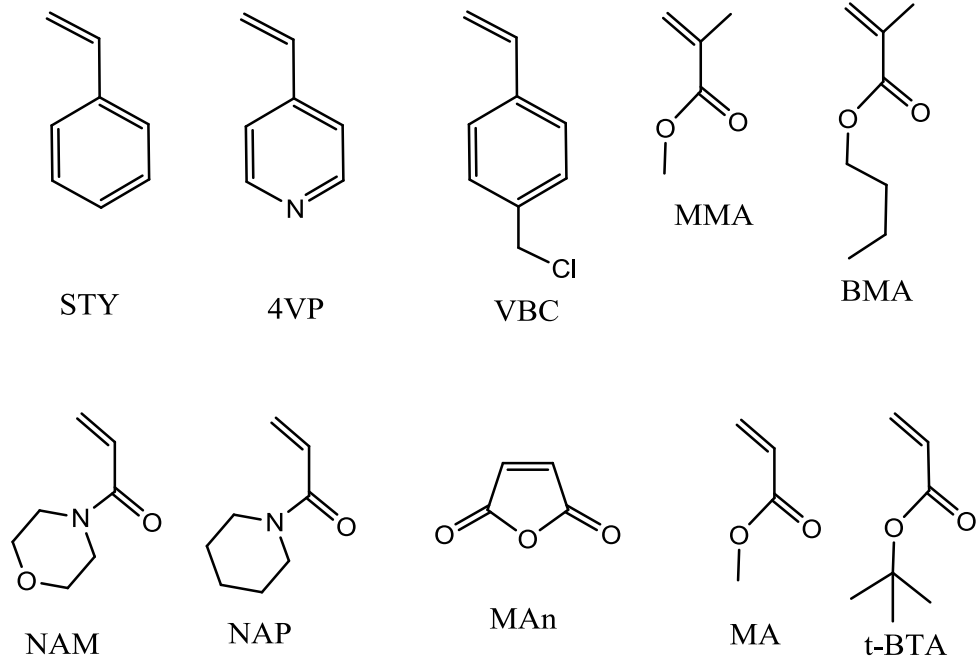
Son zamanlarda değişik RAFT ajanları ticari olarak üretilmektedir[13]. Bununla beraber, RAFT ajanları metotların çeşitleri ile iyi verimde sentezlemek mümkündür[12]. Şekil 11'de gösterildiği gibi çok sayıda RAFT ajanı ile zengin çeşitte monomer grubundan başarılı bir şekilde diblok kopolimerler elde edilmektedir[39,49]. Elde edilen diblok kopolimerin birçok kullanım alanları mevcuttur. pH ve ısı duyarlı materyallerin

hazırlanmasında kullanılmaktadır[46]. Kir tutulması istenilmeyen yüzeylerde kullanılmaktadır.

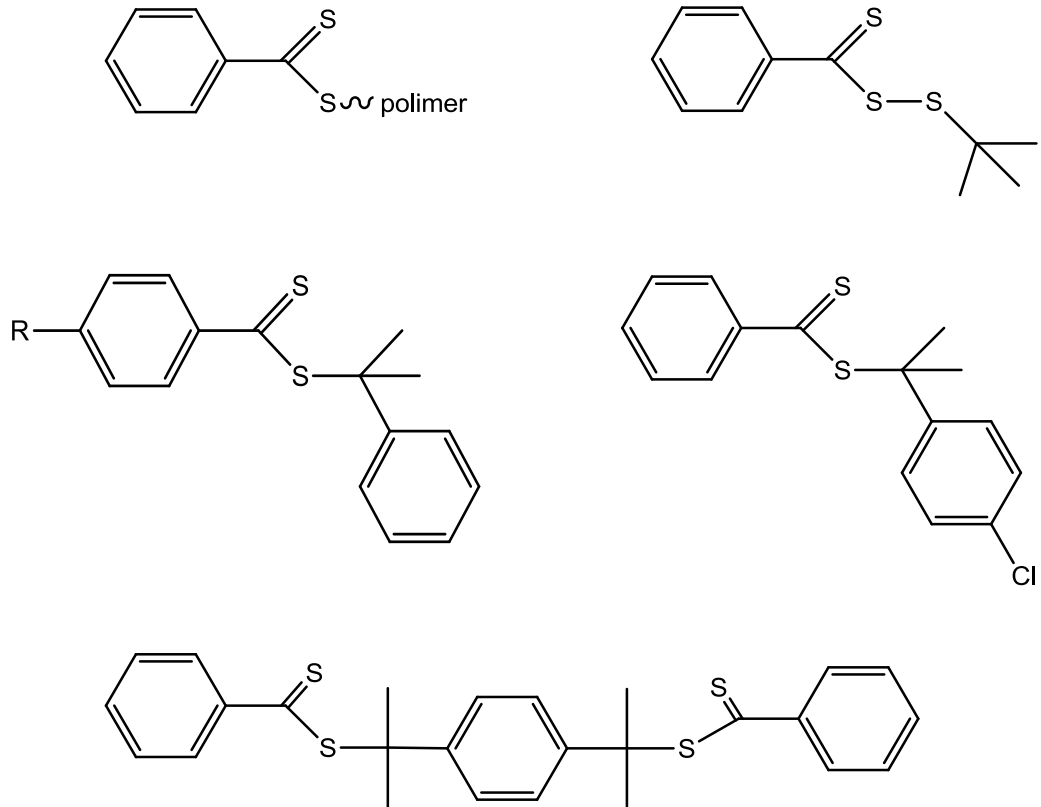


Şekil 11. Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli RAFT ajanları

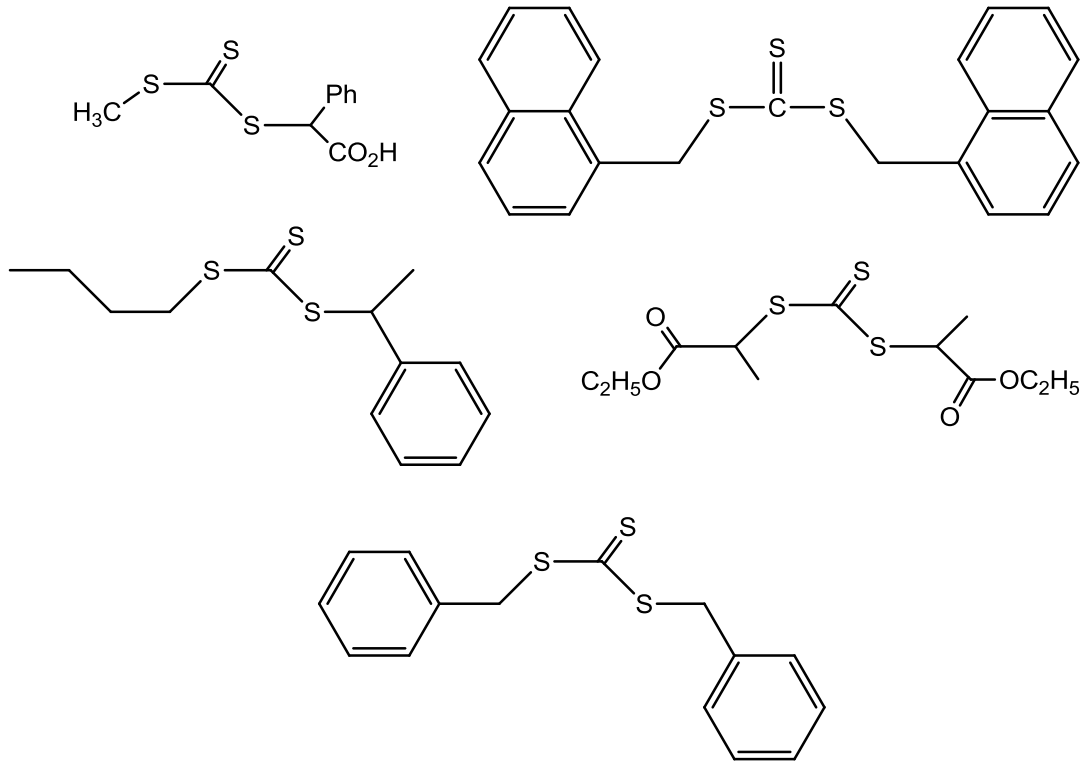
Farklı iki blok, blok oranına bağlı olarak son ürün yapısında çeşitli polimerik morfolojilerinin şekillenmesine izin verir. Farklı bloklar arasındaki faz dağılımı sonucu kopolimerler farklı morfolojik özellik gösterir.



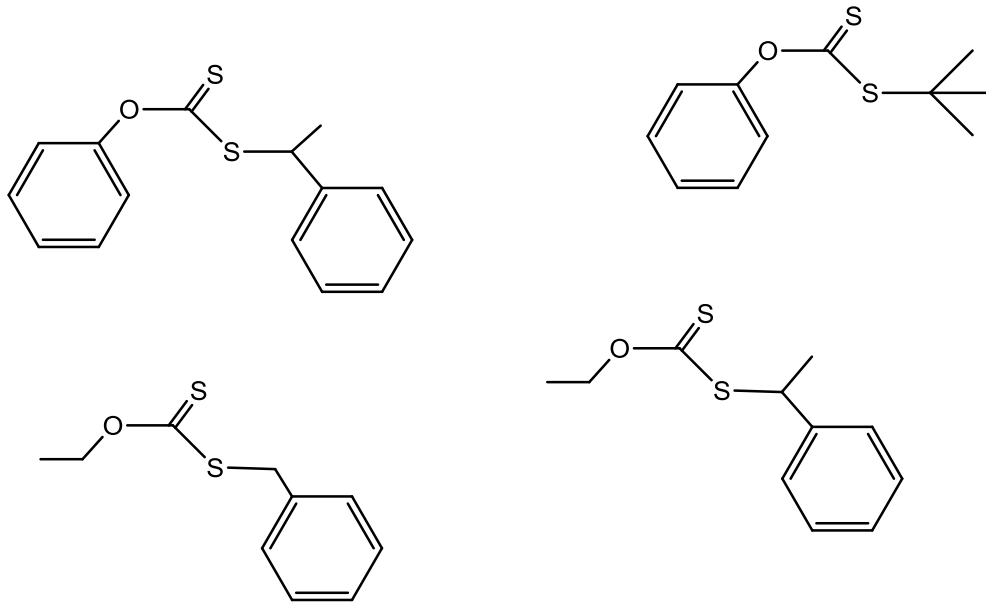
Şekil 12. Blok kopolimer sentezinde kullanılan çeşitli monomerler



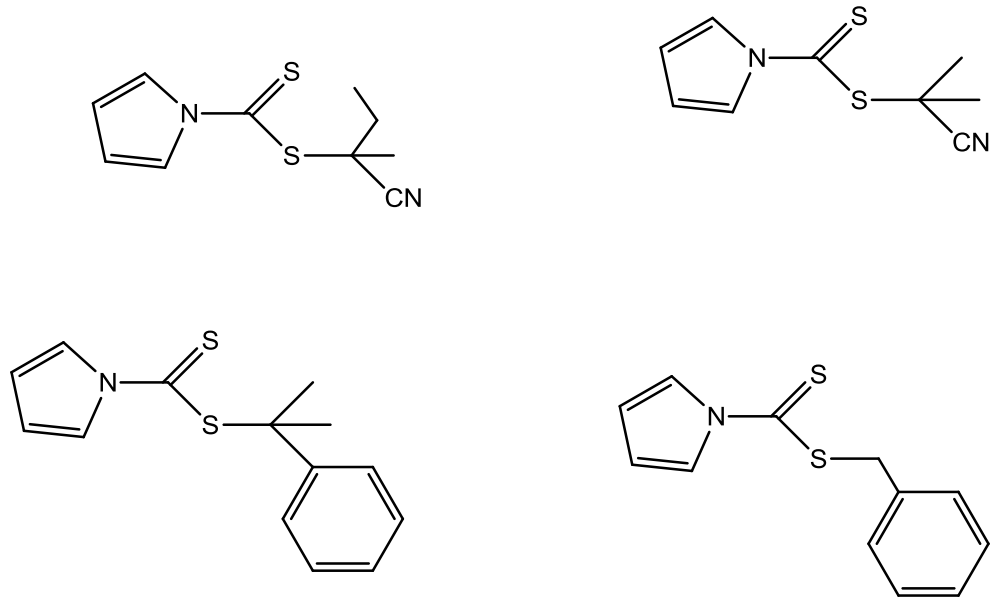
Şekil 13. Ditiyoesterler (Z = aril) bazı RAFT ajanlarının yapıları



Şekil 14. Tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil) bazı RAFT ajanlarının yapıları



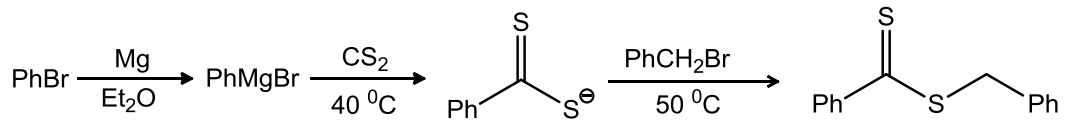
Şekil 15. Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) bazı RAFT ajanlarının yapıları



Şekil 16. Ditiyokarbomatlar (Z = N <) bazı RAFT ajanlarının yapıları

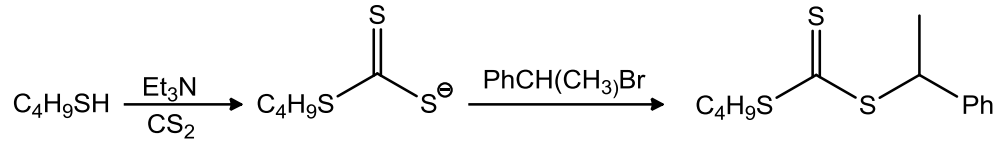
Bir çok spesifik RAFT ajanlarının sentezleri mümkündür[12,49]. Bu metotlar genel olarak aşağıdaki bazı örnek sentez reaksiyonlarıyla gösterilmiştir.

Alkillenmiş ajan ile karbonditiyo tuzunun reaksiyonu görülür. Sık sık one-pot reaksiyonunda karbon disülfür (CS₂) ve bir alkillenmiş ajan ile organik türlerin bir dizi reaksiyonunu içerir. Örneğin; bu proses benzilditiyobenzoat kullanılarak hazırlanmıştır.



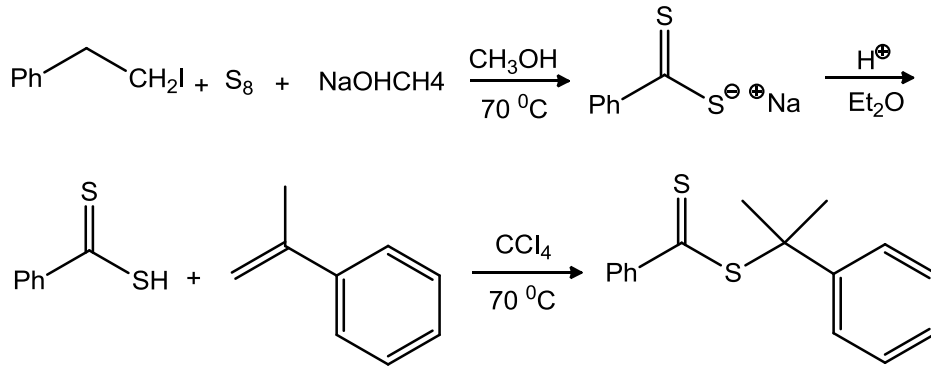
Şekil 17. Benzil ditiyobenzoat ajanı sentezi

Benzer kimyada simetrik olmayan tritiyokarbonatların sentezinde kullanılmıştır.



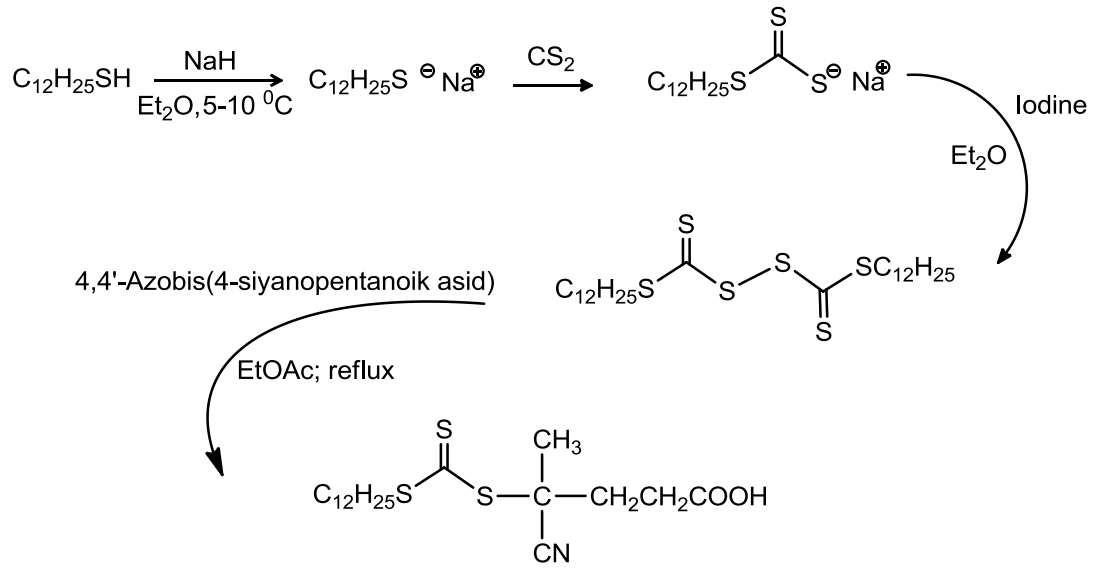
Şekil 18. Benzil ditiyobenzoat ajanı sentezi

Ditiyoasitolefionik çift bağa eklenmesidir[23]. Bu yöntem kümül ditiyobenzoatın hazırlanmasında kullanılır[51].



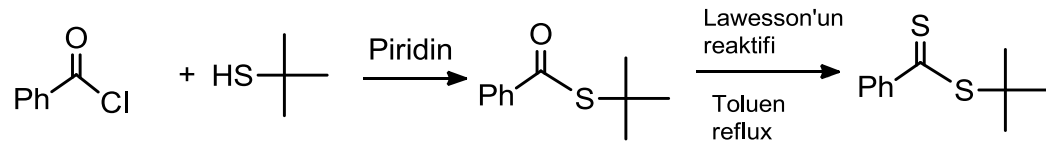
Şekil 19. Kümüle ditiyo benzoat RAFT ajanı sentezi

Bis(tiyoaçil) disülfid'in uyarılmış radikallerin ayrılmasıdır[17]. Bu tersiyer R gruplarını gerektiren RAFT ajanının muhtemelen en çok sentezi için kullanılan yöntemdir[51].



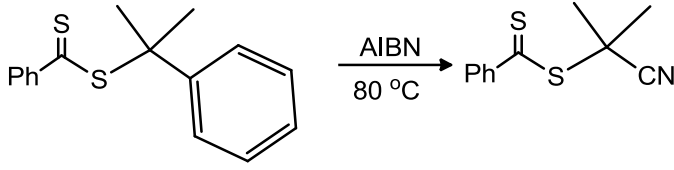
Şekil 20. Simetrik olmayan tritiyo karbonat RAFT ajanın sentezi

Tiyoloesterin sülfürlenmesi ya da alkol halojenür ya da olefin ile karboksilik asitin karışımıyla sentez yapılabilir.



Şekil 21. Tersiyer bütilditiobenzoat RAFT ajanın sentezi

Uyarılmış radikal ester değişimi, bu metod için öncü RAFT ajanının R grubunun etkisi iyi bir serbest radikal ayrılan grup olması gerekir[23]. Örneğin; radikal AIBN'den üretilen siyanoizopropil kumilditiyo benzoatın kumil grubuyla yer değiştirebilir[51].



Şekil 22. Bütilditiobenzoat RAFT ajanının sentezi

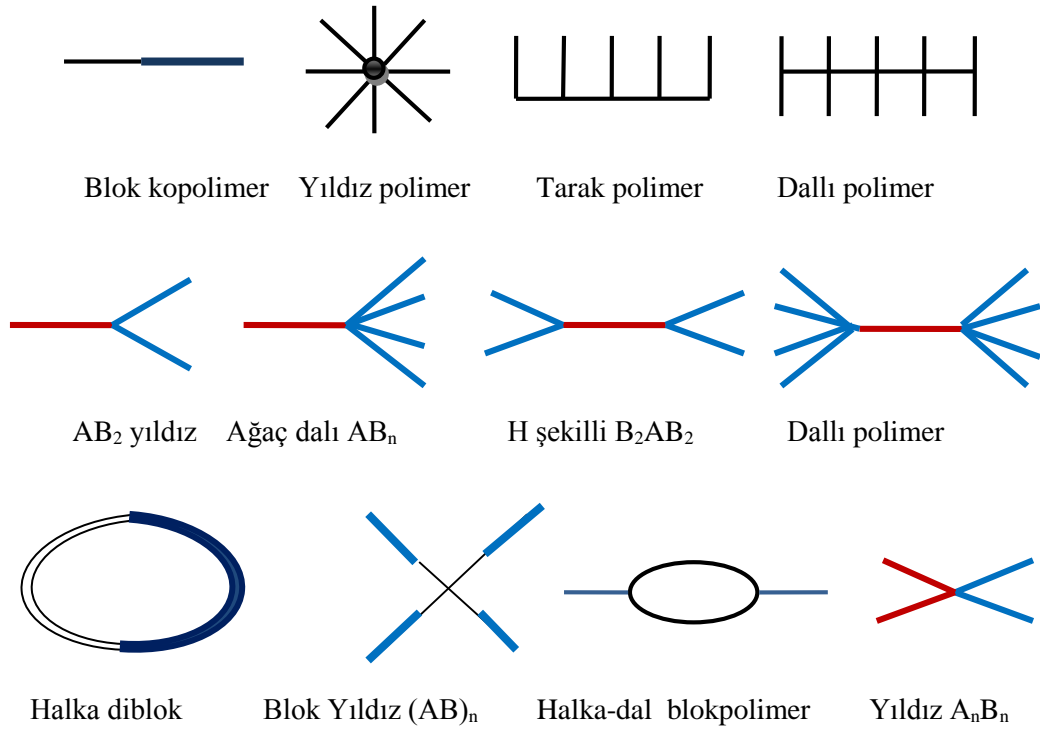
Transesterifikasyon (tiyol ile bir ditiyoesterin reaksiyonunda tiyol değişimi). Tiyoglikolik asit – esaslı ditiyoesterler zayıf RAFT ajanlardır. Örneğin; Benzil merkaptan ile reaksiyonu iyi verimde benzilditiyo benzoatın oluşumunu sağlar[51].

1.5. RAFT Prosesi ile Kompleks Mimarilerinin Dizaynı, Kapsamı, Avantajları ve Sınırlamaları

Materyal bilimi polimer bilimi ile bağlantı olarak yeni özelliklere sahip malzemeler üretmek amacıyla farklı polimer yapıların sentezine gereksinim duyar[38]. Bu yeni özellikler, kompleks yapıların barındırdıkları grupların varlığı ile önemli ölçüde artar. Bu yapılar blok oluşturma ve fonksiyonellik gibi yüksek mimarili hale geçişle, kimyasal ve fiziksel özellikleri, çözelti davranışları, uygulanabilirlik gibi kabiliyetini artırmaktadır. Blok kopolimer yapıları her iki bloğun üstün özelliklerini kullanarak daha sağlam ve uygulama alanı yüksek hale gelirler[46]. Blok kopolimer sentezinde bir çok proses kullanılmaktadır[23,52]. Birçoğu anyonik polimerizasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir[15]. RAFT polimerizasyonu daha kompleks polimer mimarilerin gelişimine katkıda bulunmak için çok yönlü ve güçlü bir prostedir. RAFT tekniği ile kompleks polimer yapılarının başarılı sentezinde, önemli anahtar tiyokarboniltiyo grubu ve her polimer zincirinde fonksiyonel grubunu barındıran RAFT ajanıdır[53]. Sentez aşamasında bu ajanın kullanılmasıyla moleküler mimari önceden tespit edilir ve dallanmanın olacağı yerler belirlenerek istenilen makro molekül sentezlenir. Çok fonksiyonlu bileşikler için tercih edilen RAFT polimerizasyon tipleri vardır.

1.5.1. Blok Kopolimerler

Blok kopolimerlerin ana zincirlerinde farklı monomerlerden oluşan homopolimerik bloklar yer alır. Blok kopolimerlerin hazırlanmasında çeşitli polimerizasyon teknikleri mevcuttur[50,54]. Bu sentez metotlarından biri de kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden önemli bir yere sahip olan RAFT tekniğidir. Blok kopolimerlerin RAFT polimerizasyonu ile sentezi sonucu elde edilen malzeme önemli potansiyel uygulamalarında ilgi çekmektedir[55]. RAFT tekniği ile blok kopolimer sentezinde çoğunlukla iki bloklu kopolimerlerin üzerinde yoğun çalışmalar var, ancak triblokları da elde edilmektedir[26]. Blok kopolimerlerin elde edilmesinde polimerik yapı birimini üzerinde barındıran bir makro RAFT ajanının zincir uzaması ile elde edilir[16]. Buna ek olarak, tarak tipi graft kopolimer eldesi için başka yollar mevcuttur[18]. Diğer polimerizasyon teknikleri ile üretilen polimerler ile RAFT yapımı polimer bloklarının kombinasyonu ile mümkündür. Bu teknikler son zamanlarda yeni bir kimya alanını doğurmuştur. Ortaya atılan bu yeni teknikler, örneğin klik kimyası gibi iki homopolimerlerin belirli noktalarda bağlanması ile blok kopolimerleri ve diğer yapıları üretmek için kullanılmaktadır.



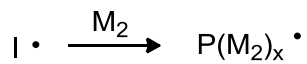
Şekil 23. Blok kopolimer tipleri

1.5.2. Makro-RAFT Ajanı ile Zincir Uzatma ile Oluşan Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentez basamaklarından ilki hazırlanan RAFT ajanının üzerinde polimerik birim oluşturulur. Elde edilen polimerik uçlara RAFT ajanı bağlanır. RAFT polimerizasyonu esnasında bütün polimer zincirleri makro RAFT ajanı olarak adlandırılan tiyokarboniltiyo son grubuna toplanır[16]. Zincir uzatma ile blok kopolimer sentezi gerçekleşir. Üzerinde polimer segmenti barındıran, makro RAFT ajanın varlığında bir monomerin polimerizasyonu, AB iki bloklu kopolimerlerin oluşumu ile sonuçlanan en basit bir işlemdir. Bu sentez basamağında kullanılan makro RAFT ajanı, ikinci monomerin homopolimerizasyonunda düşük moleküler ağırlıklı RAFT ajanı gibi bir rol alır.

1.5.3. Makro RAFT Ajanı ile Blok Kopolimer Oluşum Mekanizması

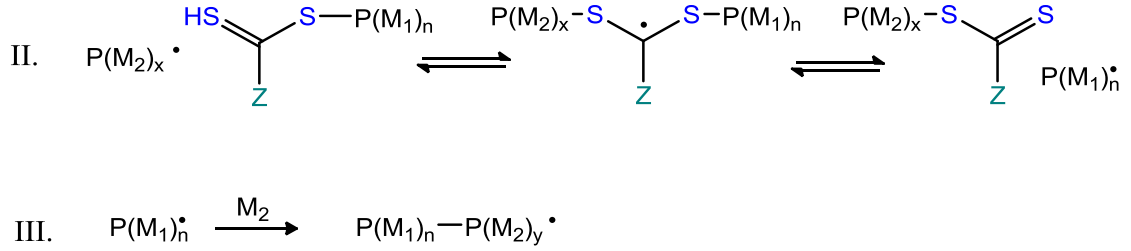
Blok kopolimer oluşumunu ve istenen sonucu göstermek amacı ile zincir uzatma reaksiyonun basitleştirilmiş bir görünümü Şekil 24-27' de verilmiştir. Bu reaksiyon mekanizmasında tepkime sırasında meydana gelen reaksiyonların miktarı (ve olası sonlandırma reaksiyonları) göz önüne alınmaz. Şekil 24-27' de polimerizasyonun çok detaylı hali görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, ön koşul, bir makro-RAFT ajanın kullanılmasıdır[56,57]. Radikaller tarafından başlatılan aktif merkezli radikalik uç ile ikinci bloğu oluşturacak monomer M_2 'nin radikal polimerizasyonu gerçekleşir. (Şekil 24).



Şekil 24. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun başlama basamağı

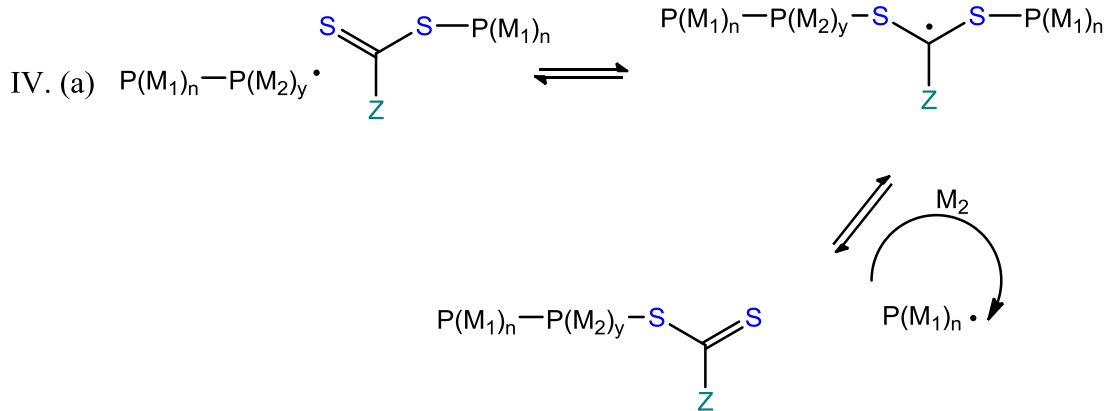
M_1 monomerinin RAFT polimerizasyonu esnasında elde edilen makro-RAFT ajanı ile makro radikal $M_2 \cdot$ zincir transferine uğrayacaktır. İkinci blok oluşumuna ait eklenme ve ayrılma ile ilgili hususlar düşük moleküler ağırlıklı RAFT ajanı kullanılarak gerçekleşen homopolimerizasyonu sırasına benzerdir. Bu aşamada ayrılan gruplar M_1 monomerinden

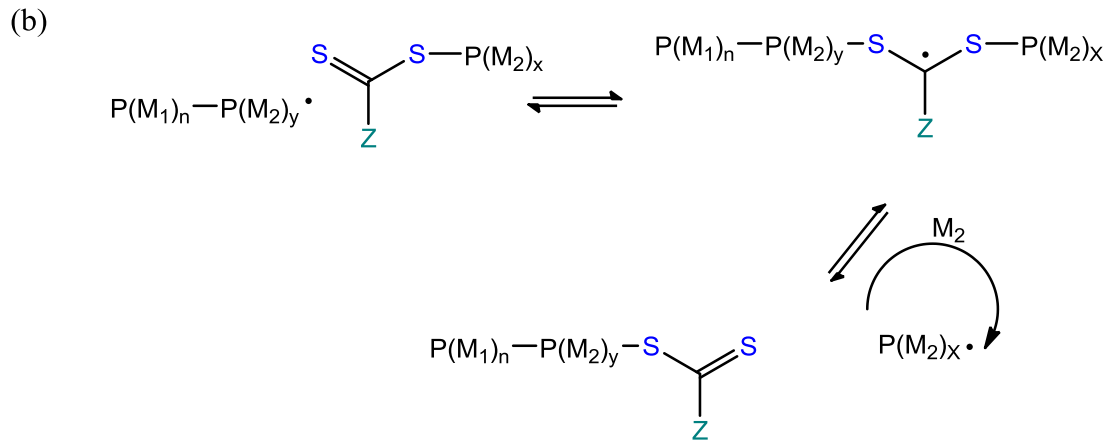
oluşan makro radikaldir bu radikale artık sadece M_2 monomeri eklenerek tekrar eden birim oluşturulur. Polimerizasyonun erken safhalarında, iki farklı makro RAFT ajanlar oluşumları beklenebilir (Şekil 25 yolu II).



Şekil 25. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun büyüme basamağı

Sadece bir sonraki aşamada, M_1 makro radikali monomer M_2 (Şekil 25, yol III) ile reaksiyona girerek bir blok kopolimeri, oluşturulmaktadır. Sonra Şekil 26, yol IV görüntülenen blok gibi makro radikal, makro-RAFT ajanların iki farklı tipleri ile zincir transferi tabi olabilir. Tüm başlangıç makro-RAFT ajan Şekil 25, yolun II yolu ile reaksiyona gerekirdi. Ancak, reaksiyon IV (a) daha az olası hale gelecektir.

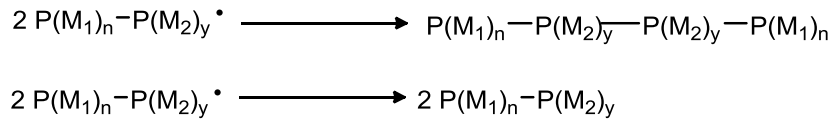




Şekil 26. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun zincir transfer basamağı

P (M₂) bir başlatıcı yoluyla ortamda oluşan radikal konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Homopolimerizasyona benzer, sonlanma reaksiyonları oluşur (Şekil 27, yol V). Sonlanma çeşidine bağlı olarak, triblok kopolimerleri teorik oluşması beklenebilir[9,51].

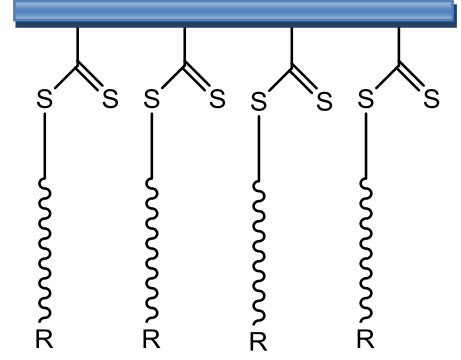
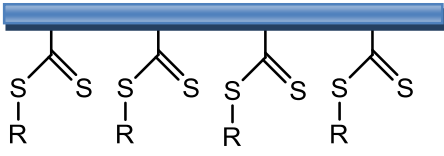
V.



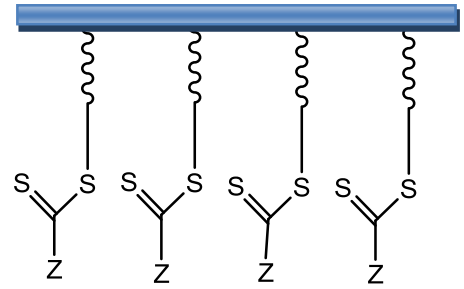
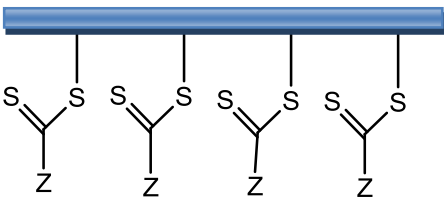
Şekil 27. Blok kopolimer sentezinde RAFT polimerizasyonun sonlanma basamağı

Tarak Tipi Polimerler

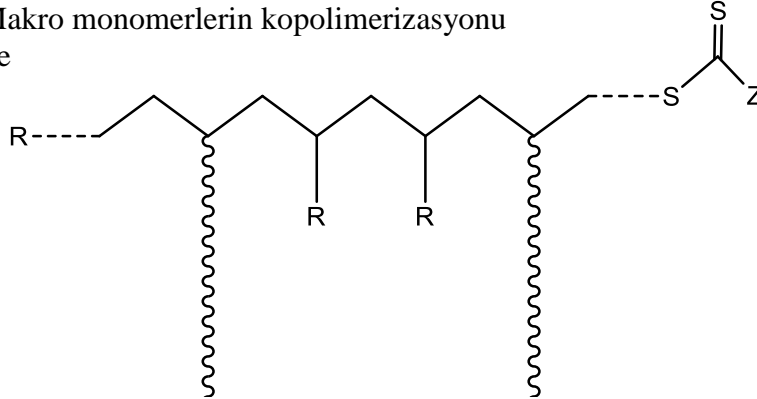
Z- Grup yaklaşımı ile



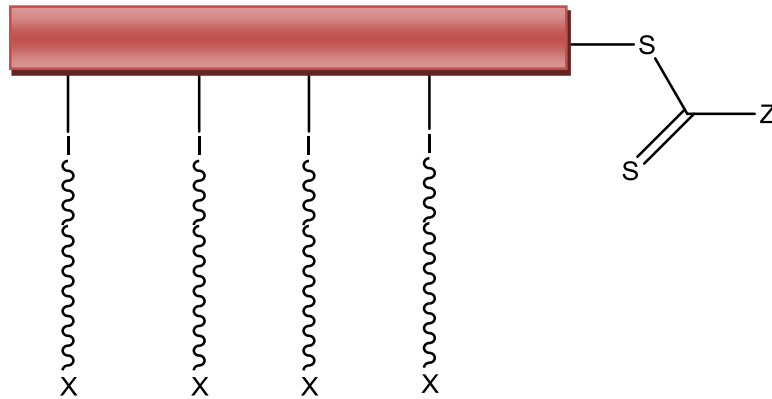
R- Grup yaklaşımı ile



Makro monomerlerin kopolimerizasyonu ile



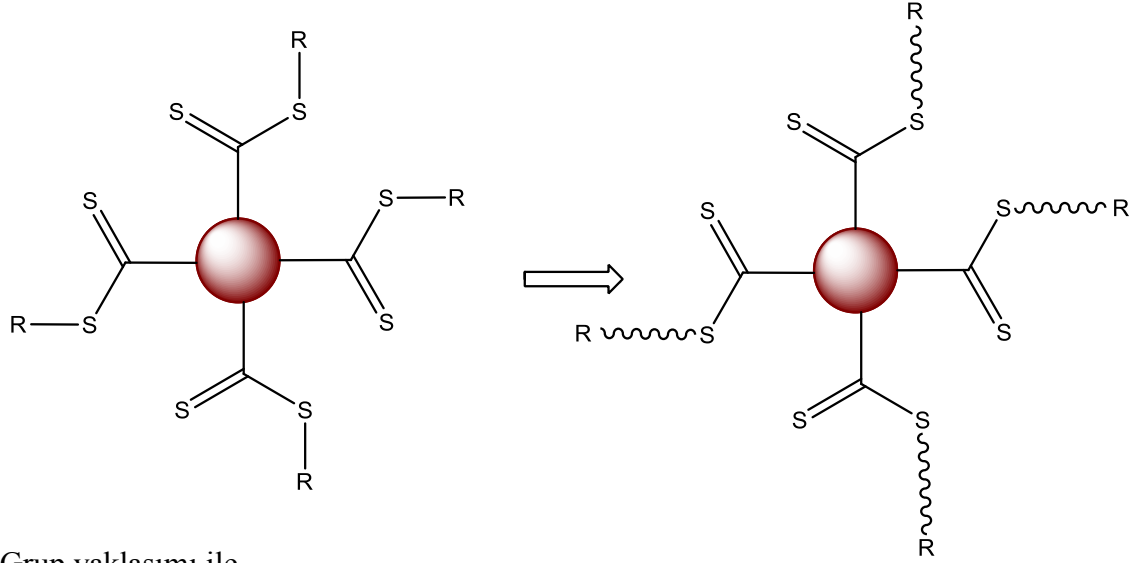
Diğer teknikler (ATRP, ROP) kullanılarak elde edilen iskelet üzerinden başlatma ile



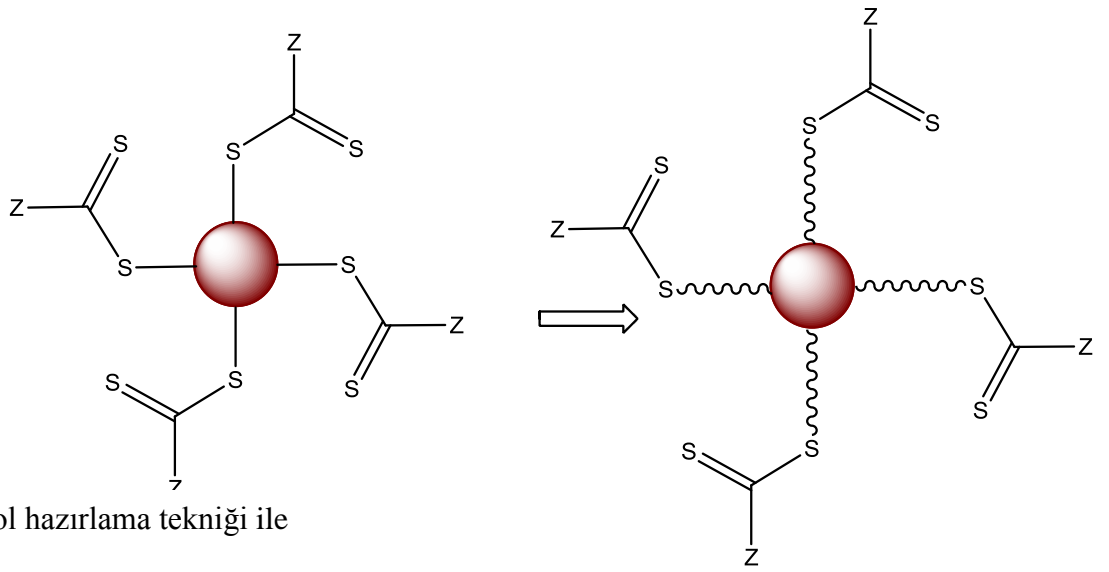
Şekil 28. RAFT polimerizasyonu ile tarak tipi kopolimer

Yıldız Tipi Polimerler

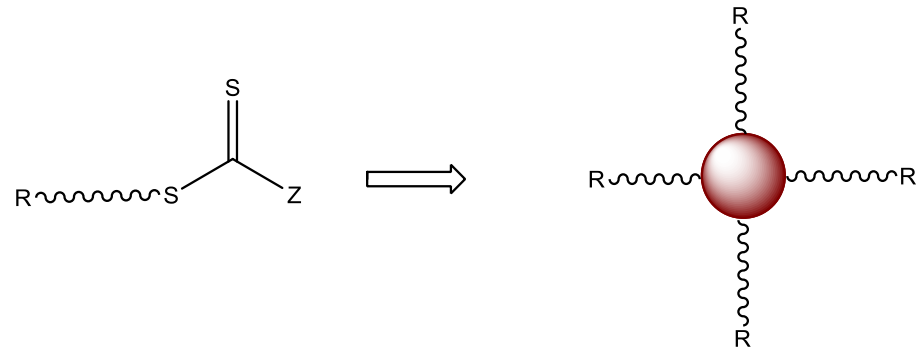
Z- Grup yaklaşımı ile



R- Grup yaklaşımı ile



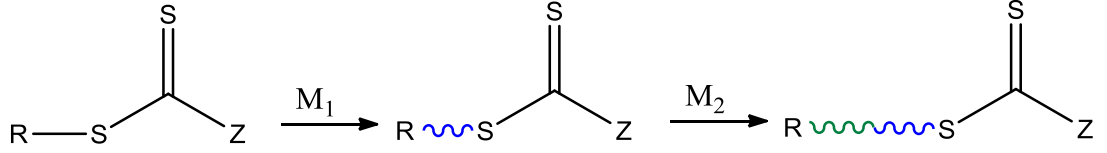
Önce kol hazırlama tekniği ile



Şekil 29. RAFT polimerizasyonu ile yıldız tipi kopolimer

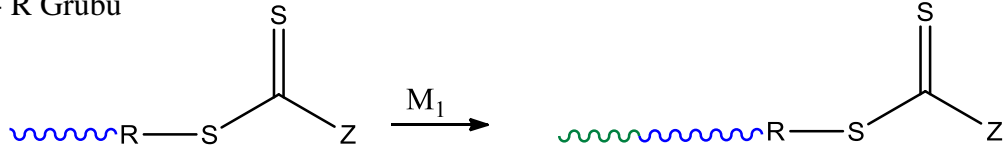
Blok Kopolimerler

Zincir uzatma ile

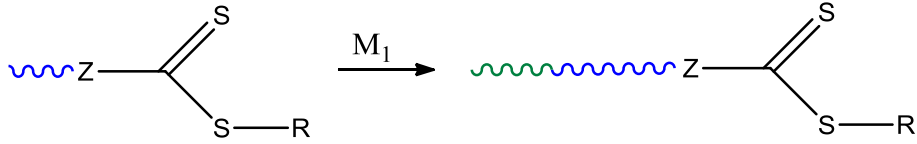


Zincir sonu fonksiyonelliği kullanarak monomer ekleme ile

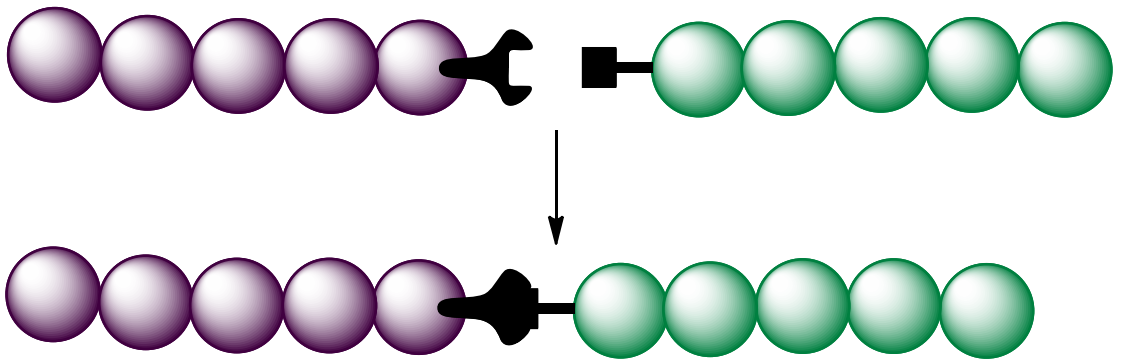
- R Grubu



- Z Grubu



Şekil 30. Zincir uzatma RAFT polimerizasyonu ile blok kopolimer



Şekil 31. İki polimer zincirinin birbirine klik kimyası gibi yöntemlerle bağlama ile blok kopolimer sentezi

Teorik mekanizmaya göre, molekül ağırlığının gelişimi dikkate alarak zincir transfer sabit değerleri modellenmiştir[58]. Zincir transfer hız sabitine bağlı olarak (makro RAFT ajanına eklenme ve ara radikalın parçalanma hızı) ve monomer yayılma hızına bağlı olarak, molekül ağırlık dağılımı tahmin edilebilir[88]. Aynı zamanda, monomer konsantrasyonu, belirli yapılara sahip ürünler sağlamada önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir

1.5.4. Pratik Hususlar

Prensip olarak, blok kopolimerin sentezi ile ilgili durumlar değerlendirildiğinde homopolimer sentezine benzerdir[59]. Z grubu ile ayrılan R grubu ilişkin ön şartlar eşdeğerdir. Z grubunun tasarımı monomerlerin kontrollü bir polimerizasyonunu kolaylaştırmalıdır[60,61]. Bu yüzden Z-grubu tasarımı ile ilgili olarak her iki monomer için ortak bir RAFT ajanının belirlenmesi gerekir. Tek fark, bir ayrılan grup, blok kopolimerin birinci blok oluşturacak bir polimerik zincir, olmasıdır. İkinci blok oluşturan monomer ile burada bir makro radikal bölünmesini ve polimerizasyonun yeniden başlatmak için polimerik ayrılan grubun yeteneği (R grubu) blok kopolimerlerinin başarılı oluşumu için çok önemlidir. Düşük molekül ağırlıklı bileşikler benzer şekilde, her çıkış grubu, istenen oranda parçalanma tabi olabilir. Metakrilatlar gibi ikinci monomer, nispeten kararlı bir radikal oluşturur ise, daha yüksek bir çıkış grubu veya eşdeğer bir kararlılık ile makro RAFT ajan sentezleme için uygundur. Metakril kökleri, stiren ya da akrilil radikalleri daha büyük bir ayrılma kapasitesine sahiptir. Şekil 25 zincir dengede baktığımızda yol II, $P(M1)_n \cdot$ tarafına doğru parçalanma daha güçlüdür, yalnızca $P(M1)_n \cdot$ daha iyi bir ayrılma yeteneğine sahip olduğunda mümkündür. Başlangıç maddesi $P(M2)_n \cdot$ doğru parçalanma daha belirgin ise, esas olarak homopolimer oluşur. Yaygın olarak önerilen, stiren veya akrilat monomerleri ile zincir uzatmasının ardından, ilk olarak bir metakrilat-tipi makro RAFT ajanını hazırlamaktır[62].

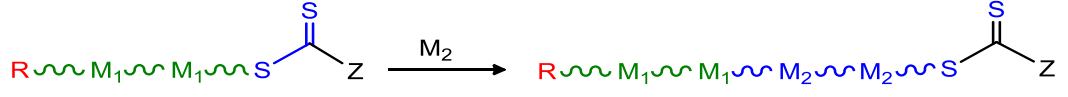
Bu öneriler deney sonuçları ile teyit edilmiştir. Aksine hazırlayıcı strateji geniş moleküler ağırlık dağılımına ve reaksiyona girmemiş makro-RAFT ajanı atıklarına neden olurken, metakrilat makro-RAFT ajanı kolayca akrilatlar, stiren veya akrilamid ile zincir

uzatılabilir. Blokların sırası belirlenir. Makro radikal grubun ayrılma yeteneğinin tahmini karmaşık değil, diğer makro radikal kararlılıkları, sadece gerçek deneylerle belirlenir. Birçok blok kopolimerleri her iki şekilde sentezi literatürde mevcuttur. Butil akrilat (BA) başarılı bir polistiren (PS) makro RAFT ajanı varlığında polimerize edilmiştir ama aynı zamanda karşı yol - stiren kullanılarak poli (bütil akrilat) zinciri uzatmak yapısı iyi tanımlanmış blok kopolimerleri ile sonuçlanmıştır. Daha yaygın olarak, bir blok kopolimer, sadece belirli bir diziyeye göre hazırlanabilir. Aynı monomer tipi her iki blok için kullanılabilir, örneğin akrilatlar, yan zincir blok kopolimerlerin eldesinde makro radikal stabilitesini etkileyebilir. Belirli durumlarda blok hazırlanmasına ilişkin daha sıra dışı yol kullanmak mümkün görünmektedir[63]. Ancak, molekül ağırlığı dağılımının genişletilmesi ve geride kalan bazı makro RAFT ajanın etkisi görülmektedir. Blok kopolimerin molekül ağırlığı dağılımı yalnızca başlangıç ilk blok denilen makro RAFT ajanı için iyi olabilir[64,65]. Blok kopolimerlerin sentezinde en önemli husus tanımlanmış bir makro RAFT ajanların hazırlanmasıdır. İlk blok için RAFT ajan seçimi yanı sıra, monomer ve başlatıcı uygun konsantrasyonları ile ilgili hususlarsa ön koşuldur. Makro-RAFT ajanı sentez esnasında yüksek başlatıcı konsantrasyonu son ürünlerinde önemli miktarda hataya neden olabilir. Bu ölü polimer zincirleri uzamaz ancak elde edilen homopolimerde kirlilik oluşumuna neden olurlar. Elde edilen ürünlerde küçük bir miktar olması kaçınılmazdır, ancak dikkatli optimizasyon ile minimize edilebilir. Bazı ilk makro RAFT ajanları sentezinde sonlanan polimerin, sonraki zincir uzatılması gerçekleşmez. Reaksiyon şartları dikkatli optimizasyonu ile bazı sistemler, her zaman, diğer polimerlerden daha iyi tanımlanan makro RAFT ajanların (daha az sonlandırılmış polimerler anlamına gelir) oluşmasına neden olur. Engellenen monomerler gibi çok yavaş çoğalan monomerler, doğal olarak, tiyokarbonitiyo uç grupları olmaksızın polimer daha yüksek bir fraksiyona neden olur. Zincir büyümesi olmayan polimerler ve homopolimer son blok kopolimerini kirletecektir[66].

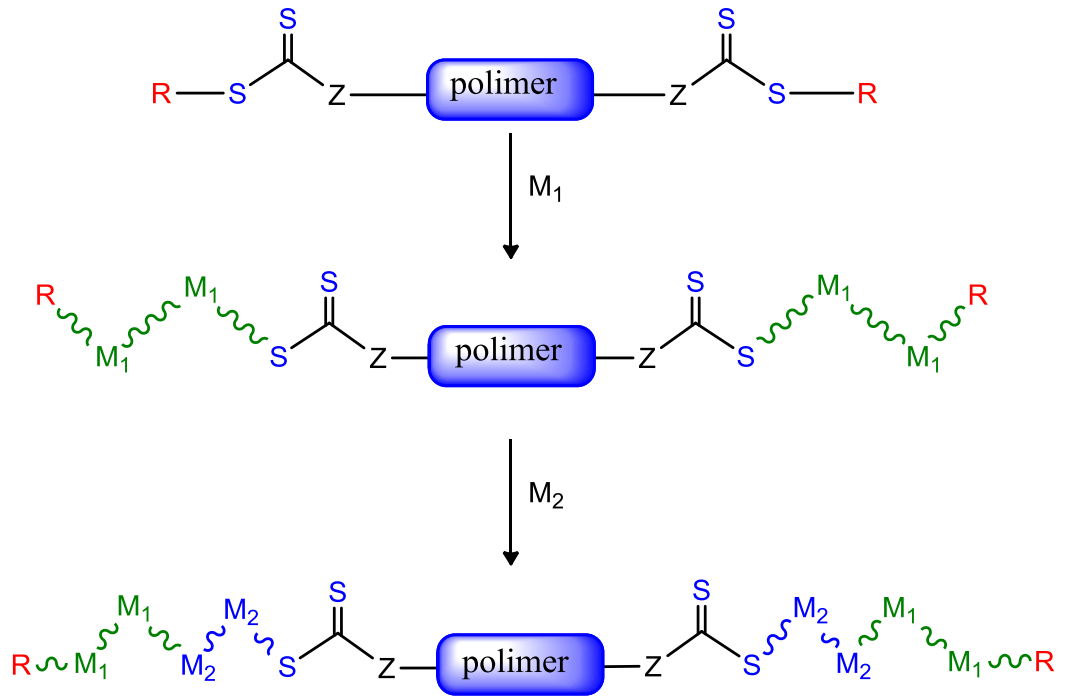
1.6. Triblok Kopolimerler

Triblok kopolimerler birçok yaklaşımla sentezlenebilir[15,23]. Zincir büyümesi üç farklı şekilde gösterilmiştir. Birinci yol diblok kopolimer zincir büyümesidir. İkincisi iki RAFT ajanın birbirlerinin (Z ya da R gruplarının) aynı olarak kullanıldığı zaman elde

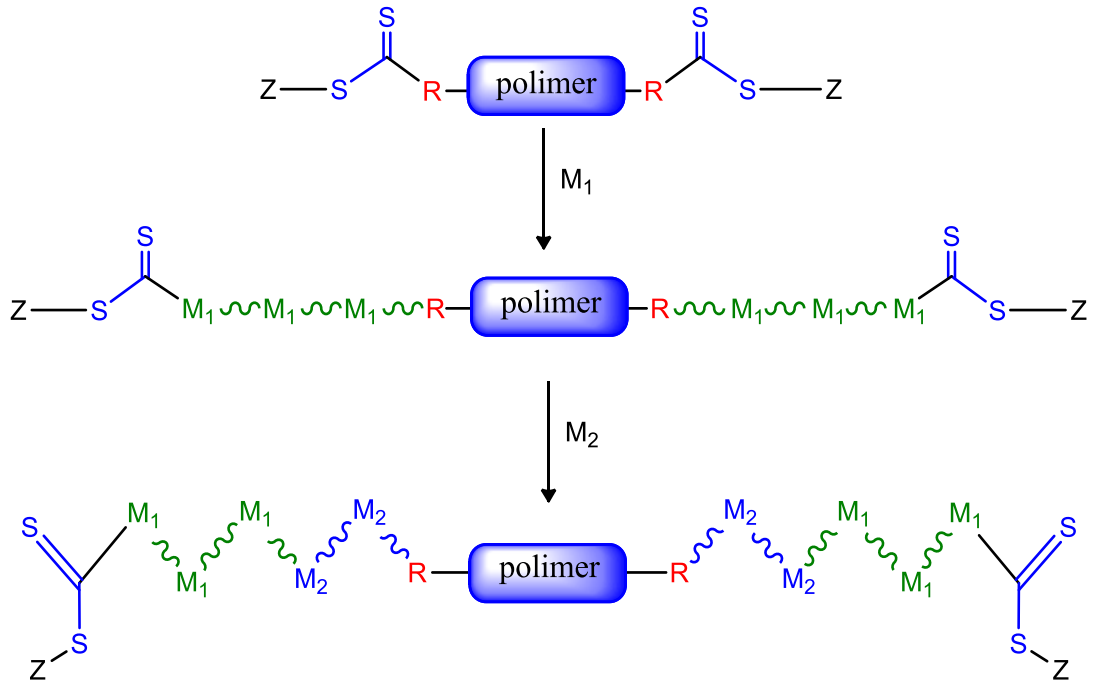
edilir[67]. Üçüncüsü RAFT ajanı üzerinde ayrılan iki grubun bulunması ile elde edilecek yoldur[39].



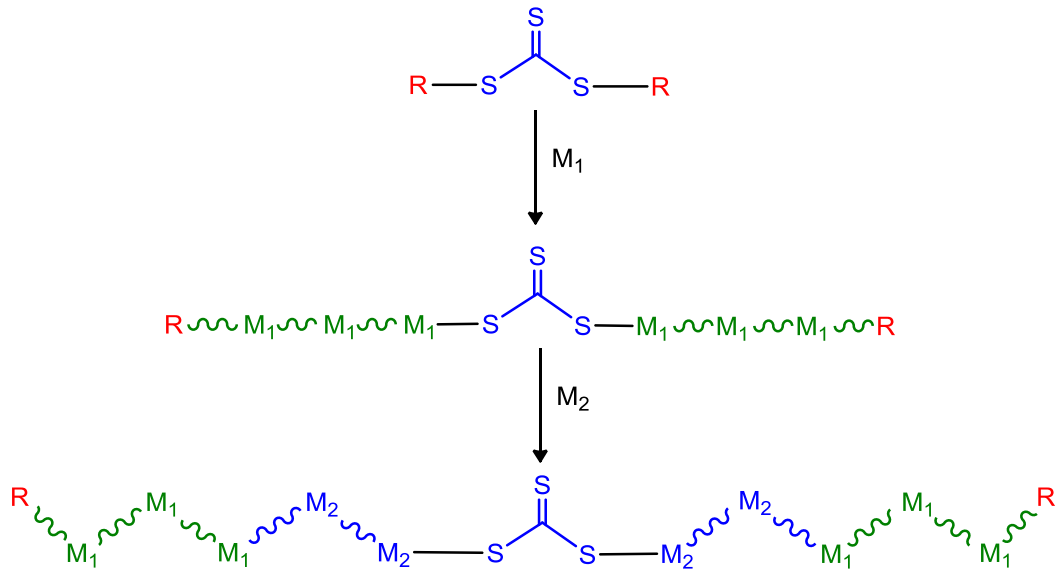
Şekil 32. RAFT ajanı ile birbirini takip eden monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



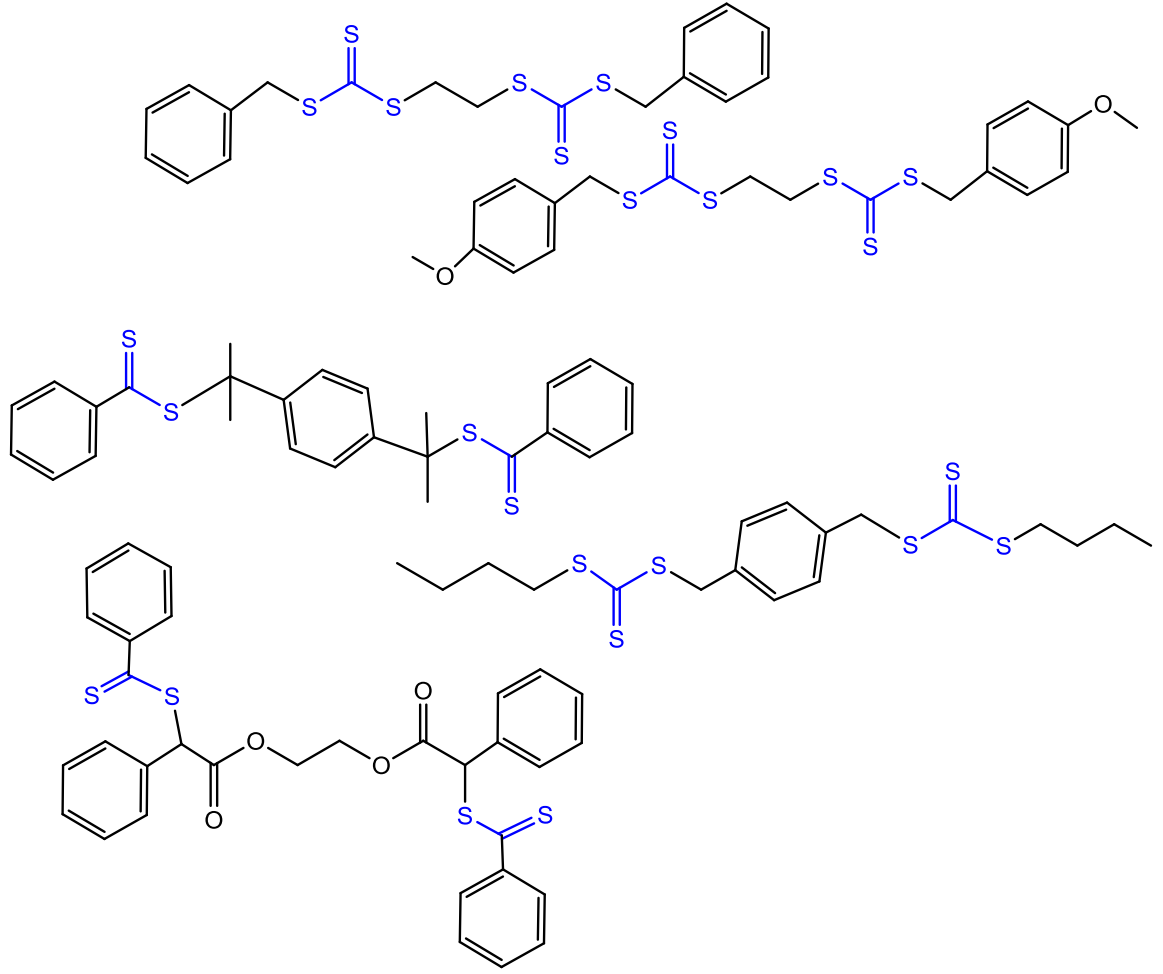
Şekil 33. Birbirine Z grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanının kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



Şekil 34. Birbirine R grupları üzerinden bağlanan iki RAFT ajanın kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



Şekil 35. Üzerinde ayrılan iki grubun bulunduğu RAFT ajanın kullanıldığı ve monomer eklenmesiyle blok kopolimer sentezi



Şekil 36. 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. Aynı husus Triblok kopolimerlerin sentezinde mevcuttur. Deney koşullarının tam belirlenmesi gerekmektedir. Makro RAFT ajanın yeniden başlama sınırlandırmasını engellemek için gerekli optimal şartların düzenlenmesi gerekir. Triblok kopolimer elde etmek için üçüncü monomerin kullanıldığı ABCBA şeklinde penta blok kopolimerde elde etmek mümkün olacaktır[23,39]. Örneğin (T- BA) tertbütillakrilat, izopren (IP) ve ST ile triblok kopolimer elde edilmiştir. R ya da Z grupları üzerinde doğrudan ya da bir zincir ile bağlı iki RAFT ajanı kullanılarak triblok kopolimer elde etmek mümkündür. ABA, BAB blok kopolimer üretimi için şekilde gösterilen simetrik RAFT ajanlarını kullanmak mümkündür.

1.7. Makro Moleküler Dizayn (MADIX)

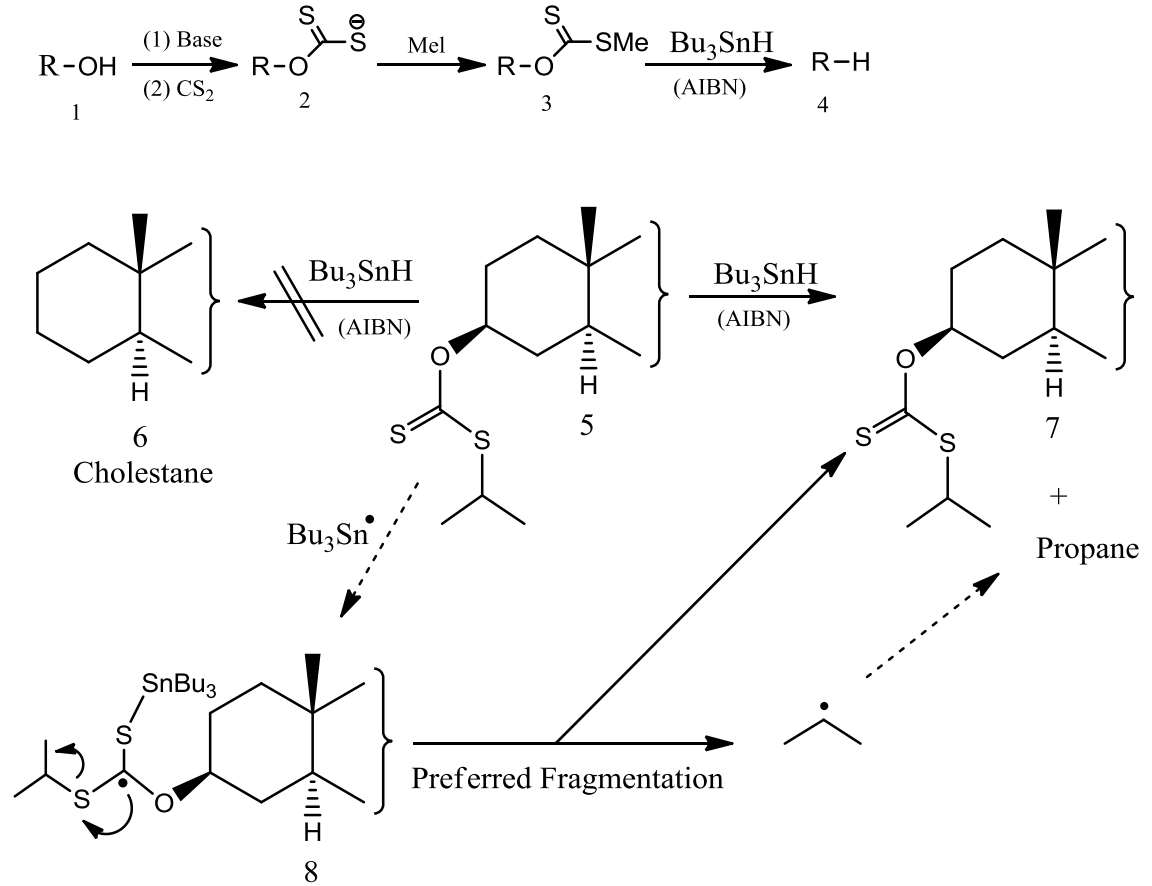
Ksantat iç değişimi ile makro moleküler dizayn (MADIX), bir çok araştırmalara konu olmaktadır. Bu alanda önemli bir gelişme ditiyoester, ditiyokarbomat, tritiyokarbonat ve ksantatların içeren Z-C(=S)-S-R genel yapısına sahip tiyokarboniltiyo bileşiklerin kullanıldığı RAFT ve MADIX prosesleridir. Mekanistik olarak bakıldığında RAFT ve MADIX arasındaki fark sadece zincir transfer ajanının (CTA) yapısındadır. Bu yapı RAFT da Z-C (=S) –S-R iken MADIX te Z = OZ' şeklindedir. Bu nedenle birçok çevreler ksantatları içeren polimerizasyonları da RAFT grubu altında gösterir. CSİRO ve Rhodia RAFT /MADIX polimerizasyonların gelişiminde öncülük yapmışlardır [68]. Bu gelişmeler yeni tip RAFT/MADIX ajanlarının sentezi, kinetik ve mekanistik gelişmeler, suda çözünen materyallerin geliştirilmesi sentezi gibi birçok alana uygulanabilirliği şeklindedir. Ksantatların kullanıldığı RAFT / MADIX polimerizasyonları toplam RAFT/MADIX polimerizasyonları ile karşılaştırıldığında daha az olmaktadır. Sebep olarak MADIX polimerizasyonlarının R ve Z gruplarının çeşitliliği, optimal kontrolleri, monomer uygulanabilirliği, reaksiyon koşulları gibi durumlara bağlıdır [69,70,71].

Günümüzde MADIX polimerizasyonu ile ilgili birçok çalışmalar yapılmaktadır. RAFT /MADIX polimerizasyonu sonucu oluşan zincir sonundaki ksantat grubunun giderilmesi endüstriyel olarak önemli bir konudur [72].

1.7.1. MADIX Polimerizasyonun Tarihi

RAFT/MADIX polimerizasyonu iki farklı bölgede 1980 yıllarda keşfedilmiştir [23]. CSIRO grubuna göre radikal polimerizasyon katılma –ayrılma zincir transfer ajanlarının kullanılmasıyla başlamıştır. (AFCTA). Bu ajanlar moleküler ağırlık kontrolü ve termal fonksiyonelliğe uygun polimerlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. İlk AFCTA ajanı alilik bileşikler vinil eter ve tiyonoester içeriyordu. CSİRO katılma ayrılma mekanizması ise metakriliklerin polimerizasyonunda, kopolimerleşmeyen metakrilik makro monomerlerin kullanımı ile RAFT için ilk basamak olarak alınmıştır. Böylece polimerizasyon akışı üzerinde terminal olefinik grupların kalması sağlandı. Makro monomerlerin düşük transfer sabiti ($C_{tr} = 0,2-0,3$) olmasına rağmen metilmetakrilat

(MMA) polimerizasyonunda bütün metakrilik diblok kopolimerler düşük plidispersite indeksi PDI ile emülsiyon polimerizasyonunda sentezlendi [23,73].

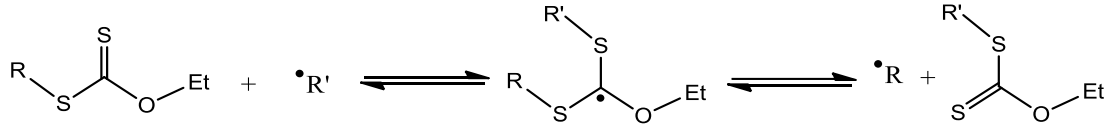


Şekil 37. Barton-McCombie reaksiyonunda anormal bir sonuç

Diğer yandan RAFT/MADIX metodu Fransa’da Zart ve ekibi tarafından ksantatların dejeneratif transferlerinde kullanılırken tespit edilmiştir. Bu ekleme reaksiyonu Barton Mc Combie deoksidasyonu çok kullanışlı mekanizmasına ışık tutulmaya çalışırken dizayn edildi. Bu mekanizma ile bir alkolün alkan indirgenmesine izin verir. Ksantat yardımı ile ya da ksantat türevlerinin Şekil 37 alkol S-metil ksantat (3) şeklinde ara ürüne ksantat tuzunun metilasyonu ile dönüşür.

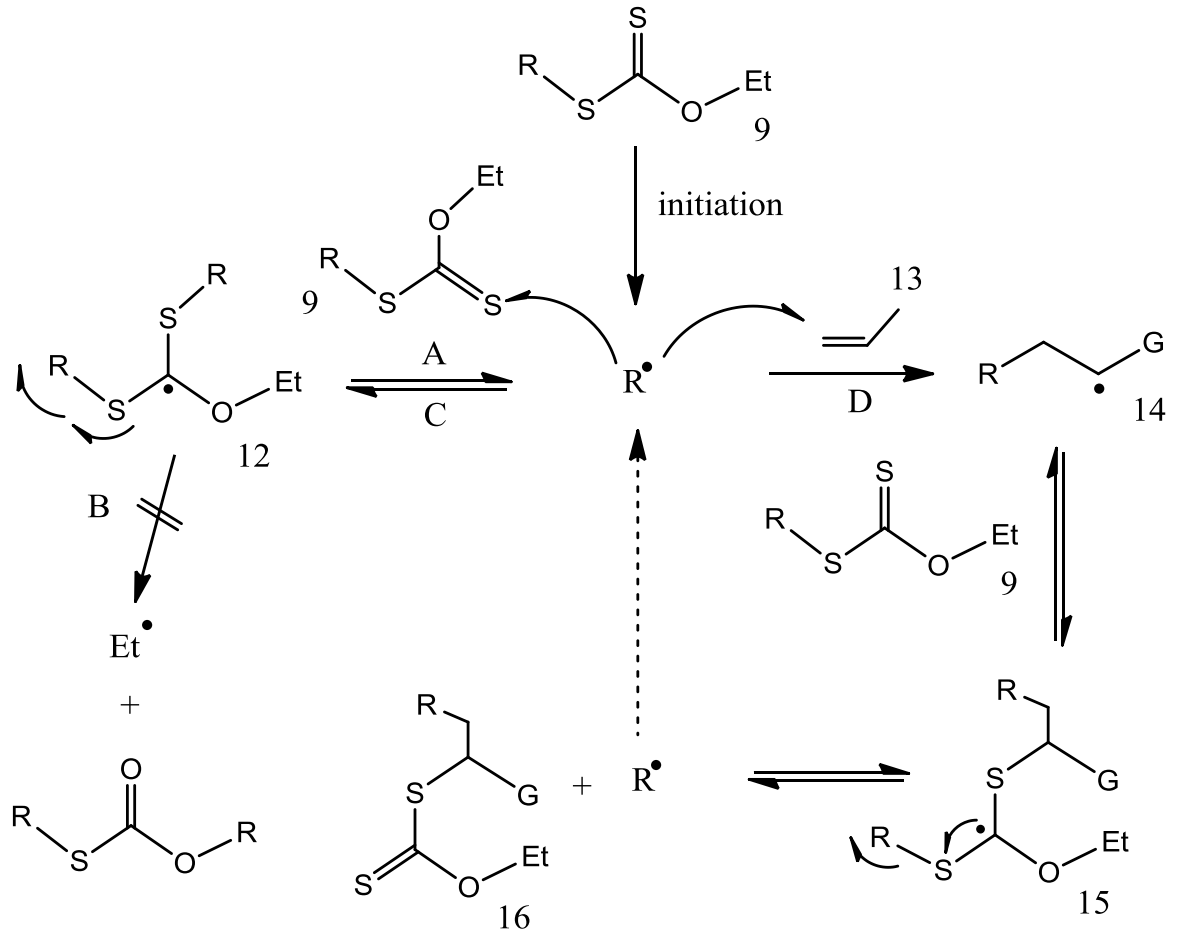
Sülfür atomunda bir metil grubunun yerleştirilmesi kolaylık şeklinde yapıldı. O-(çoleston 3 il) –S- izopropil ksantat, tribütül stanin ve başlatıcı olarak AIBN az miktarda alınarak reaksiyon gerçekleştirildi ve beklenmeyen çoleston elde edildi. Reaksiyon propan ve

tribütüliyum elde edildi. Bunun anlamı Şekil 37 ara ürün 8 C-O veya C-O bağların kırılması ile üretilen radikallerin kararlı olmasıdır.



Şekil 38. İki radikal arasında ksantat grubunun tersinir değişimi

Etil gibi ksantat oksijeni üzerine birincil grubun yerleştirilmesi Şekil 39'da 9 nolu bileşikte ki gibi C-O bağının parçalanmasıyla yüksek enerjili etil radikallerine dönüşümü çok zordur. Karbon merkezli R· radikalleri oluşacak ve tritiyokarbonil grubuna eklenerek R'· radikallerini oluşturacak. Eğer radikal R' daha kararlı ise tekrar ayrılan gerçekleşerek R radikali elde edilecektir.

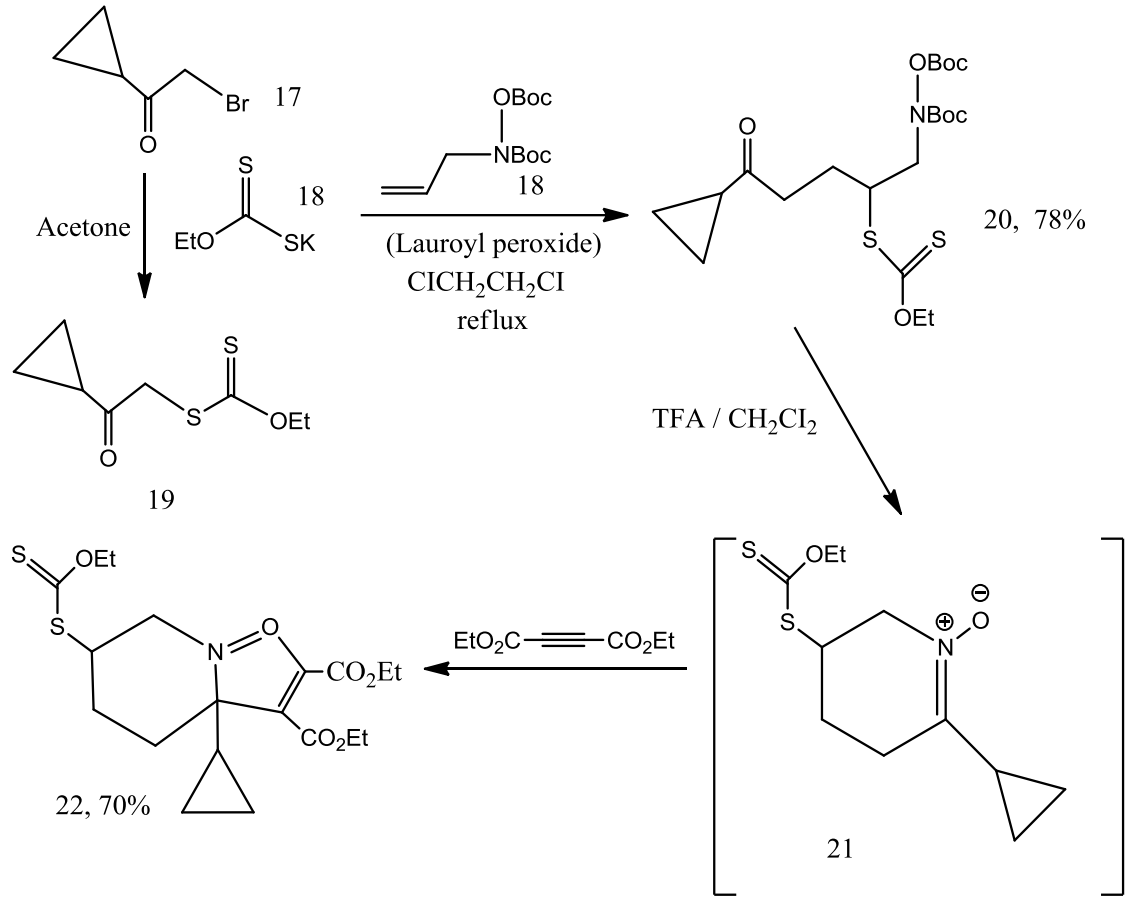


Şekil 39. Bir olefine ksantat grubunun radikalik katılması

Böylece tersinir katılama ve ayrılma Şekil 39'da 9-10-11 bileşikler üzerinden devam edecektir. Bu RAFT prosesleri bir olefine radikal R· nin eklenmesiyle R'· oluşur. Bu bir dizi tepkimeden oluşur Şekil 39'da görülmektedir [74].

RAFT prosesleri Şekil 39'da gösterilen (R'=14) bir olefine R· Radikallerinin eklenmesiyle R'· Radikallerinin arttığı reaksiyon şemasına katılabilir. Böylece birinci başlama basamağında radikal R· başlangıç ksantatdan türetilir ve hızlı bir şekilde 12 ara ürünü veren öncüsü tarafından yakalanır (yol A). Bu reaksiyon çok hızlı bir şekilde bozular. Çünkü C-O bağının parçalanmasıyla oluşan etil radikali oluşumu önerilmez (yol B) diğer muhtemel parçalanma (yol C) başlangıç malzemelerine dönüşür. Olefinik tuzak ile R· Radikalinin yakalama yavaş olmasına rağmen diğer önemli rekabetçi prosesler tarafından engellenemez. Radikal 14 olefin eklenmesiyle artar ve ara ürün 15 vermek üzere hızlı bir şekilde ksantat 9 tarafından dönüştürülür, simetrik olmayan taraf iki şekilde parçalanır. Ya radikal 14 verir ya da ürün 16 yı ve R· oluşur zincir büyümeye devam eder. Bu denge Şekil 39'daki gibi daha kararlı radikal yönüne kayar. Eğer R· Radikal 14 ten daha kararlı ise proses ileri yönde yürür ve olefin için temiz bir eklenme görülmektedir [74].

Siklopropil içeren ksantat 19 a beklenen miktarda ekleme yüksek verimle beklenen 20 ürünün oluşmasını sağlar, son 20 yılda yapılan çalışmaların yüzlercesi arasında bir örnektir [74].



Şekil 40. Bir olefine katılma ve detaylı dönüşümü gösteren örnek

Şekil 40'da olefine eklenme örneği bu radikal prosesinin avantajlarının çoğunun şekillenmesidir:

- Bromo-keton 17 den 19 un temel olarak kantitatif oluşumu ile gösterilmiş başlangıç ksantatın oluşumu önemsizdir. Potasyum O-etil ksantat 18 etanolik potasyum hidroksite karbon disülfite eklenmesiyle basit olarak hazırlanmıştır. Bu madencilik endüstrisinde yüzdürme aracı olarak kullanılan çok ucuz genel kimyasal üründür.
- Deneysel prosedür oldukça basittir ve reaksiyon, tipik olarak 1-4 M çok yüksek derişim altında devam eder. Sıvı reaktifler olması durumunda, hiçbir çözücüye ihtiyaç duyulmamaktadır. Ksantat ve olefinin yaklaşık eş molar miktarları kullanılabilir, az bir başlatıcı yeterlidir ve reaksiyon karışımı basitleştirilmiş saflaştırma metotlarıyla temizlenebilir.

- 1,2-dikloro etan çözü gücünden dolayı çok kullanılmış olmasına rağmen diğer çözücülerde kullanılabilir.
- Deneysel koşulları ılımlı ve doğaldır. İyonik ve organometalik reaksiyonlarda doğal yapısından ayrılabilen ve koruma gerektiren polar grupların çoğuna toleranslıdır.

1.7.2. MADIX Polimerizasyon Mekanizması

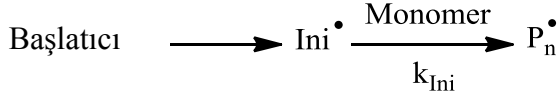
MADIX polimerizasyonu geleneksel radikal sistemlerindeki bir ksantatın birkaç molar oranında birinin basit tanıtılmasından ibarettir [75]. RAFT da olduğu gibi MADIX in önemli özelliği yukarıda da tarif edildiği gibi Şekil 41'de gösterilen ksantat dejeneratif transferini temel alan tersinir katılma ve ayrışma reaksiyonları dizisidir. Alken monomerdir ve böylece rölaf olarak ksantat miktarından çok fazla kullanılır. MADIX polimerizasyonunun tipik deneysel koşulları transfer ajanının varlığında geleneksel radikal polimerizasyonuna benzerdir [76]. Büyüyen $P_n \cdot$ türü ilk olarak geleneksel radikal kaynağından (azo veya perokso bileşikleri) oluşturulur ve monomer eklenmesiyle büyür. (Şekil 41'de yol 1). Bu oligomerik radikaller $P_n \cdot$ ksantatın C=S çift bağı üzerine eklenir (k_{add}) oluşan geçici radikali β - ayrışması (k_{β}) ile yeni tiyokarboniltiyol türlerini ve ayrılan $R \cdot$ vermek üzere reaksiyon verir [77] Şekil 41'de yol 2). $R \cdot$ radikali geleneksel radikal polimerizasyonunda olduğu gibi aktif türler ile tekrar yeni bir polimerizasyon (k_{re-ini}) başlatma yeteneğine sahip olan grup olarak seçilmiş gruptur [45] (Şekil 41'de yol 3).

Şekil 41' de sözü edilen ön denge MADIX ajanının üzerinde gerçekleşir. Ön denge hızlıdır teorik mol kütlesi deneysel yakını olacaktır. İdeal olarak herhangi bir C/LRP tekniğinde polimerizasyon başlangıcında tam dönüşüm ve kontrolün sağlanması gerekmektedir. Molar kütle monomer dönüşümü ile doğrusal olarak artması gerekir teorik molekül ağırlık aşağıdaki eşitlikle tahmin edilir [78].

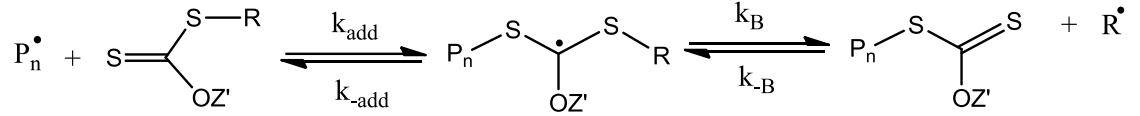
$$\bar{M}_{n, \text{theo}} = \frac{[M]_0}{[X]_0} \times M_{MU} \times \text{Conv.} + M_x$$

Burada $M_{n, \text{theo}}$ teorik ortalama moleküler ağırlık, $[M]_0$ ve $[X]_0$ başlangıç monomer ve ksantatın derişimidir. Sırasıyla M_{MU} ve M_x monomer biriminin ve ksantatın mol kütlesidir [74]. Conv. monomerin kısmi dönüşümüdür. Yukarıdaki eşitlik bütün zincir büyümelerini CTA'nın R grubundan kaynaklandığını varsayar [79].

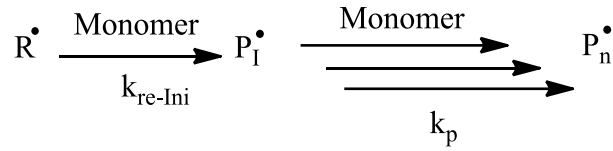
1. Başlama



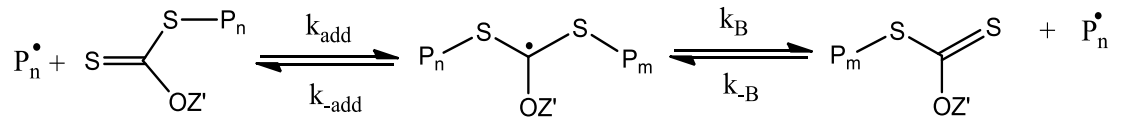
2. Ödenge: Ksantata Tersinir Zincir Transferi $C_{\text{tr}}(\text{X})$



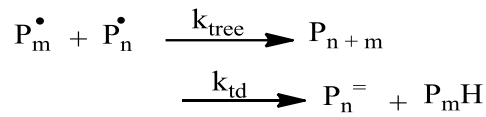
3. Tekrar Başlama



4. Ana denge Zincirden Zincire Transfer $C_{\text{tr}}(\text{P}_n\text{X})$



5. Sonlanma



Şekil 41. MADIX polimerizasyonun genel mekanizması

RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılan diğer CTA'lar olduğu gibi, toplanan türlerin radikal atağı ksantatın $\text{RS}(\text{C}=\text{S})\text{OZ}'$ $\text{C}=\text{S}$ bağı üzerinde olur aktifleştirici $\text{Z}=\text{OZ}'$ aktifleştirici grubun getirmiş olduğu aktifleşmeye bağlı olarak devam eder [80]. Oysa R^\bullet , belirgin bir kararlılık ve engellemeye sahip olduğunda β -ayırılma tercih edilir. Şekil 41'de gösterildiği gibi zincir transfer sabiti $C_{\text{tr}}(\text{X})$ hesaplanması eklenme ve ayırılma basamakları için aşağıdaki eşitlikle hesaplanır[97].

$$\bar{C}_{tr}(X) = \left(\frac{k_{add}}{k_p} \right) \left[\frac{k_\beta}{(k_{-add} + k_\beta)} \right]$$

Başlangıç RAFT/MADIX ajanının, ‘başlama periyodu’ olarak da adlandırılan tüketilmesi periyodu uygun bir in-situ H NMR ile sonuçlandırılabilir [74] Ksantat tüketildikten sonra, makro CTA girer, ana denge (4) olarak da adlandırılır. Baskın zincirler ve çoğalan türler arasında ω -ksantat gruplarının zincir den zincire transfer ajanıdır. Ana denge kinetiği bir zincir transfer sabiti $C_{tr}(P_nX)$, öndenge $C_{tr}(X)$ değerinden farklı olabilir. Ara radikalde iki polimer parçası hemen hemen aynı nitelendirildiğinde $k_{-add}=k_\beta$ kabul edilir. Dolayısıyla $C_{tr}(P_nX)$ denkleminde ifade edilebilir.

$$C_{tr}(P_nX) = \frac{k_{add}}{2k_p}$$

İdeal olarak hızlı bir değişim tüm zincirlerin büyümesi ve dar moleküler ağırlık dağılımı için eşit olasılık sağlar. Polimerizasyon tamamlanmasından sonra zincirlerin büyük çoğunluğu teorik olarak ditiyo gruplar ile sonlanır ve R grubu diğer ucu ise ilk ksantat yapısından kaynaklanan grubudur. Uygun koşullar altında (parçalanma ve tekrar birleşme ile) (Şekil 41'de yol 5) tersinir zincir kırılmaları ile oluşturulan ölü zincirlerin oranı en aza indirilebilir. Radikal oranının artırılması polimerizasyonun genel oranını artırır ama aynı zamanda zincir kırılmaları nihai polimerlerin molar küle dağılımı genişletmesine neden olur.

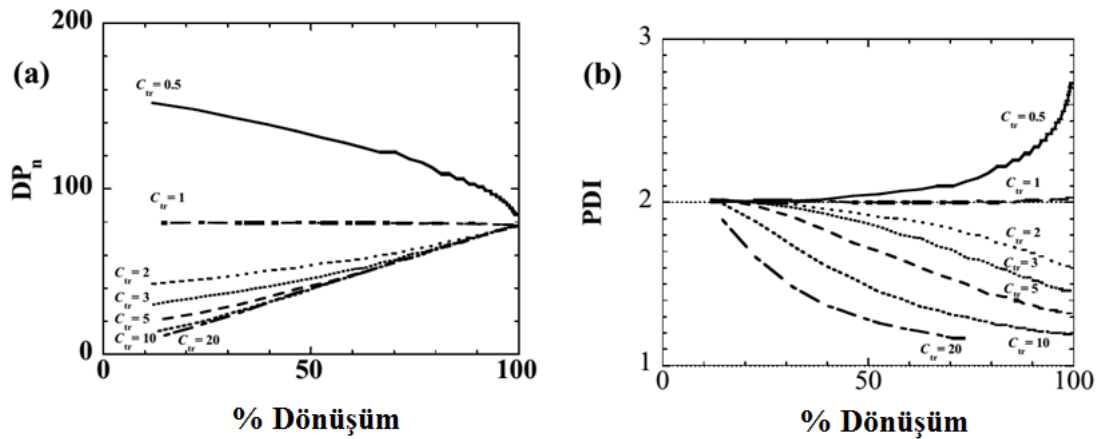
Eğer ara ürün radikaller ön ve ana dengede oluşan ditiyoesterlerden türetilmiş durumunda elektron spin rezonans ile gözlenebilir. Ksantat aracılıklı polimerizasyonda kontrol ve ölçümleri literatürde henüz bildirilmemiştir. MADIX türevi polimer yapıları 1H NMR, UV ya da IR gibi değişik karakterizasyon teknikleri ile doğrulanmıştır[17]. Bu tekniklerin yanı sıra elektro spre yonizasyon kütle spektrometresi (ESI- MS) ve matriks destekli lazer desorpsiyon iyonizasyonu uçuş zamanı kütle spektrometresi kullanılmaktadır. Ksantat ile sonlandırılmış polimerler zincir uzatma deneyleri izole edilebilir ya da blok kopolimer sentezi için aktive edilebilir.

Özet olarak MADIX polimerizasyonu optimal bir kontrole ulaşmak için takip eden iki şartın yerine getirilmesi gerekir yani: (1) çoğalan türler ve bütün CTA’lar (ilk ksantat ve

makro CTA) arasında ditiyokarnat son grupların hızlı değişmesi yani $C_{tr}(X)$ ve $C_{tr}(PNX)$ her ikisinde yüksek olması gerekir. (2) ksantata göre başlatıcı derişiminin çok düşük olması (tipik olarak < %10 mol) ölü zincirlerin varlığını azaltır [81]. Bununla birlikte, bu derişim, polimerizasyon tamamlanmasını sağlamak için yeterince yüksek olmalıdır. Açıkçası, MADIX polimerizasyonun etkinliği monomer / ksantat kombinasyonunun bir fonksiyonu olarak değişir. MADIX proses alkil (met) akrilatlar grubu transfer polimerizasyonu, modeli ile iyi tanımlanabilir. Bu model ile kenetlenme sonucu tersinir sonlanmalar ihmal edilebilir ve $C_{tr}(X) = C_{tr}(PNX)$ olduğunu varsayar ve M_n kontrolünü ve PDI dağılımını monomer dönüşümünün bir fonksiyonu olarak tahminini sağlar[82]. Ortalama polimerizasyon derecesi DP_n aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$DP_n = \frac{[M]_0 \times Dön.}{[X]_0(1 - (1 - Dön.)^{C_{tr}(X)})}$$

Benzer polimerizasyonlarda son PDI değeri $1+1/C_{tr}(PX)$ değerine eşittir. M_n ve PDI'nin her iki varyasyonu böylece farklı C_{tr} değerleri için çizilebilir. Grafik 1-a gösterir ki en büyük C_{tr} değeri monomer dönüşüm profili karşı daha yakın DP_n teorik düz çizgidir. Molar kütleinin doğrusal artışı C_{tr} değerinin 10'dan büyük olmasında yakalanmıştır. Bunun anlamı CTA monomerden daha hızlı reaksiyona girmişti. Grafik 1-b'de gösterilen farklı C_{tr} değerlerine karşı PDI değişimi güçlü bir şekilde etkisini gösterir. C_{tr} değerinin 10'dan büyük olmasıyla PDI değerleri 1,2 civarında elde edilir [13].



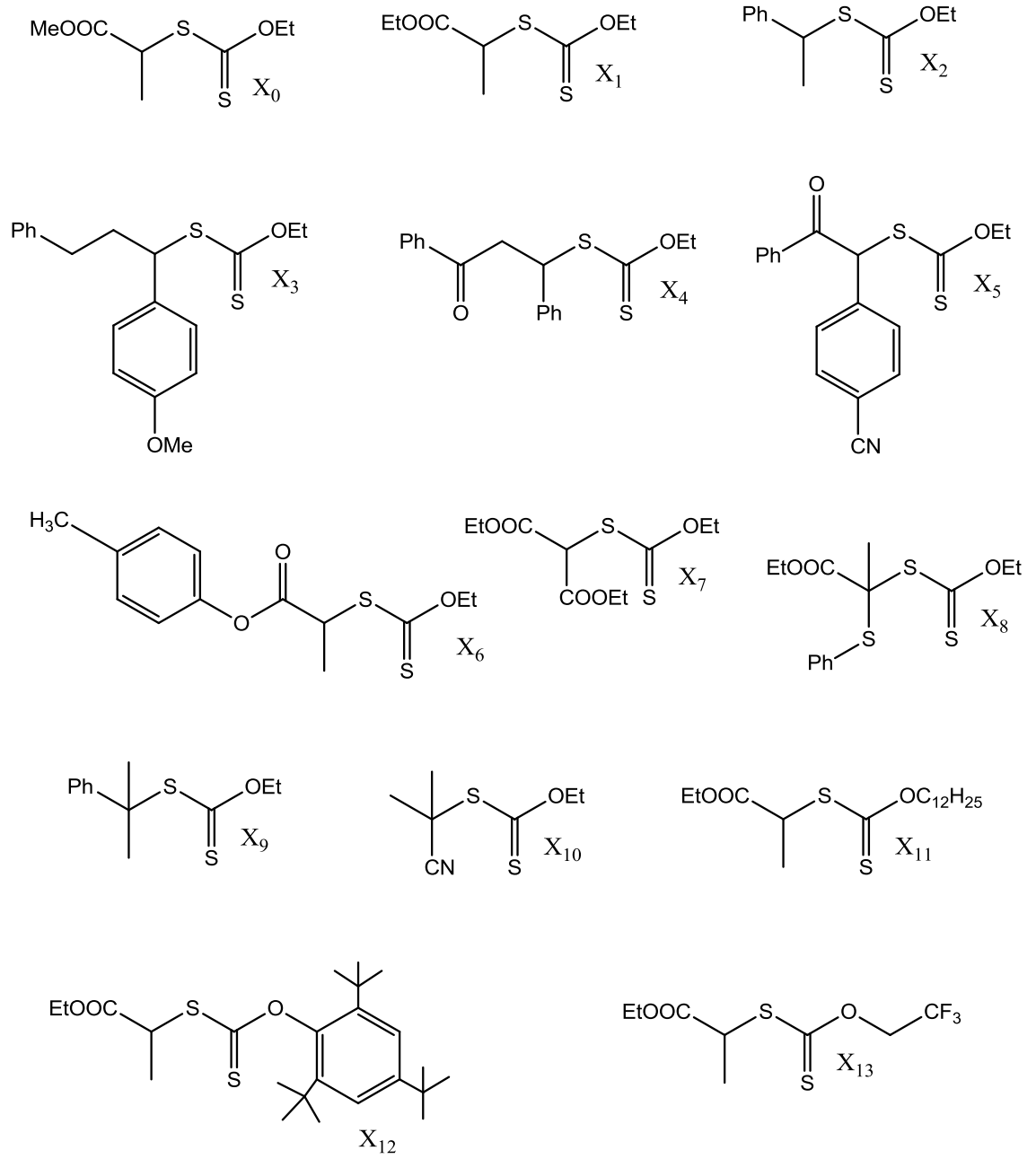
Grafik 1. Polimerizasyonda farklı C_{tr} sabitlerinde a) Ortalama Polimerizasyon Derecesinin b) $PDI = M_w/M_n$ 'nin monomer dönüşümüne karşı teorik gelişimi [13]

Deneysel $C_{tr}(X)$ değerleri belirli bir monomer dönüşümde ölçülen DP_n ile bu model için deneysel $DP_n > Dönş.x[M]_0/[X]_0$ şartlarını yerine getirilmesi gerekmektedir. Bu profil, bazen "melez davranışı" olarak adlandırılan, CTA'dan üretilen yeni polimer zincirleri son ürün polimerin molar kütle dağılımını azaltır. "melez davranış"ın mümkün olan etkisi i) Z grubu uygun olmayan bir seçimi ii) R grubu ara radikalden şekillenen oligomer / polimer zincirine parçasına göre kötü bir ayrılan grubu (k_{β}) görelî olabilir iii) $R\bullet$ radikali tekrar polimerizasyon başlatma yeteneği zayıf olmasına bağlıdır.

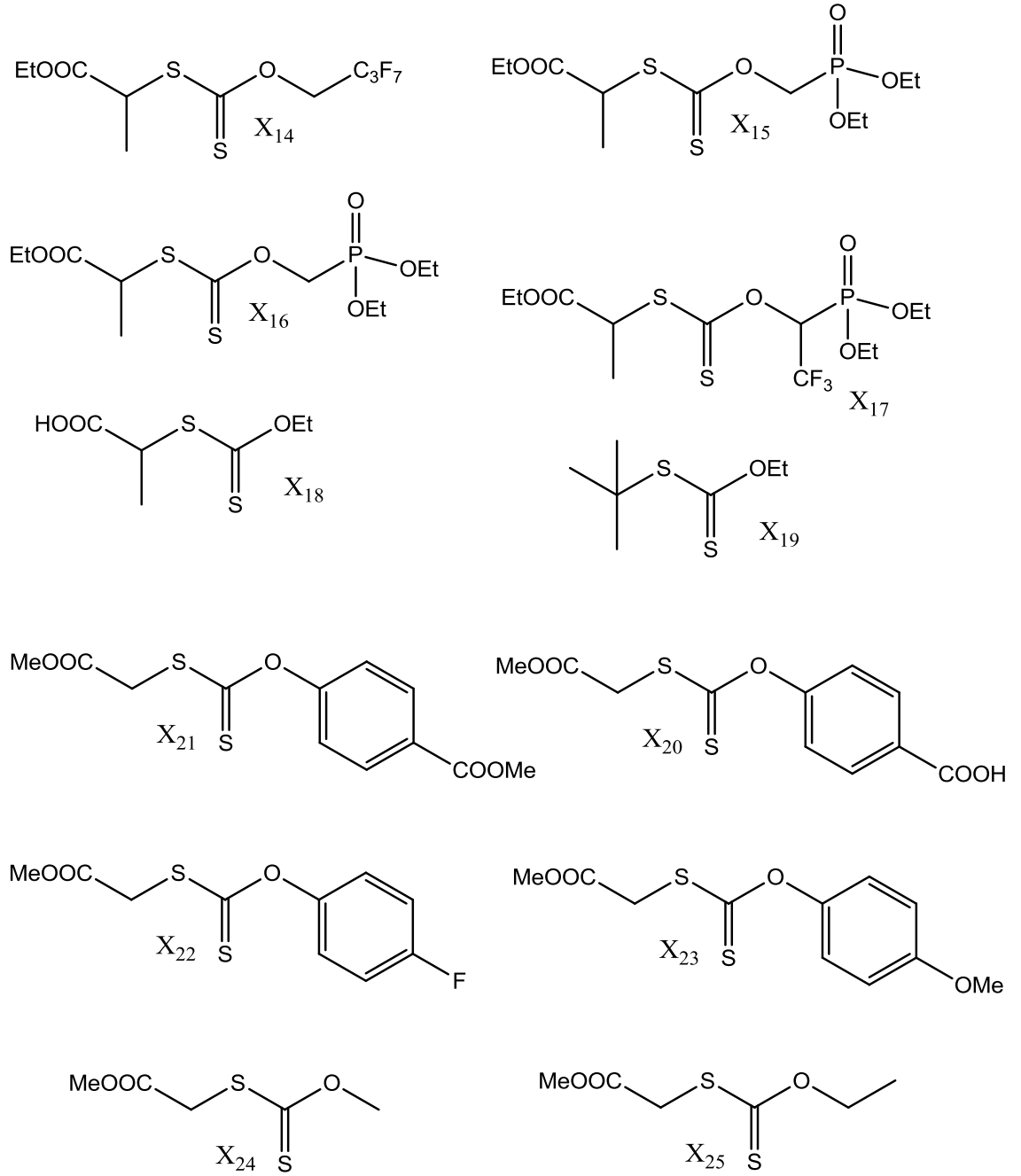
1.7.3. MADIX Polimerizasyon Kinetiği

Zincir transfer reaksiyonları, genellikle, genel polimerizasyon hızı üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. Bunun bir sonucu olarak, bir RAFT / MADIX polimerizasyon kinetiği, CTA'dan bağımsız olarak, geleneksel bir serbest-radikal polimerizasyon özdeğ olmalıdır[83]. Bununla birlikte, bazı ditiyoesterler (özellikle ditiyobenzoatlar) kullanan RAFT polimerizasyonları benzer şartlar altında gerçekleştirilen geleneksel serbest radikal polimerizasyonu sistemlerinden daha yavaş olduğu bildirilmiştir. Polimerizasyon hatta belirli CTA / monomer kombinasyonu (örneğin ditiyoester / vinil asetat) için tamamen engellenmiş olabilir. Daha sonra ele alındığı gibi, bazı gecikme de vinil asetat ksantat aracılı polimerizasyonunda (VAc) kanıtlanmıştır

Aynı şekilde genel polimerizasyon oranı, CTA konsantrasyonunu arttırarak azaltılabilir. Bu geciktirme / inhibisyon etkisinin varlığı ön ve ana denge (2) ve (5), Şekil 41'de görünen radikal ara ürünler önemli bir konsantrasyon ve stabilizasyonu ile ilgili olabilir. İleri sürmüşlerdir ki ara radikal $P_nS(Z)C\bullet$ SPM yavaş parçalanma maruz kalır ve tersinir sonlanabilir CTA ve makro-CTA 'lar bu nedenle radikal havuzu gibi hareket eder [84]. Tersinir sonlanmalarda çoğalan P_n türleri gibi Radikal ara ürünler tersinir olarak yakalanabilir, böylece üç kollu yıldızlar elde edilir ya da transfer veya çoğalma gibi geleneksel radikal reaksiyonları gerçekleşir. Ancak, engelleme, aynı zamanda 'başlatma dönemi' sırasında $R\bullet$ yavaş yeniden başlatılması ile açıklanabilir. Bu bağlamda, MADIX ajanı olarak ksantatların etkisi ileri sürülebilir [80]. Küçük geciktirme, genel olarak, vinil asetat (VAc) ya da N-vinil pirolidon (NVP) gibi hızlı çoğalan monomerler haricinde MADIX polimerizasyonda gözlenmiştir.



Şekil 42. Ksantat MADIX Ajanları X_1 - X_{13}



Şekil 43. Ksantat MADIX Ajanları X₁₄-X₂₅

Tüm MADIX ajanlar inhibisyonunun uzatılmış dönemleri (0.3 h < t < 10 saat) ve orta gecikme oranı sergilemektedir. Bu, ön ve ana dengede ortaya çıkan ara madde MADIX radikallerinin yavaş parçalanmasına atfedilir.

1.7.4. MADIX Ajanlarının Seçimi

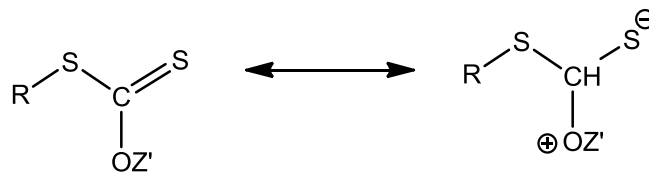
Ksantatlar çok çeşitli olarak tasarlanmış ve değişik monomerlerin radikal polimerizasyonda test edilmiştir. Z ve R gruplarının yapısal çeşitliliği ve MADIX ajanı üzerinde etkisi kalitatif ve kantitatif olarak düşük seviye moleküler orbital hesaplamaları ve yüksek seviye ab-into hesaplamalarının kullanılmasıyla tahmin edilebilir [12]. Güncel hesaplama teknikleri, enerji bariyerlerini ve entalpilerini iyi bir doğrulukla hesaplama imkanı sağlar. Örneğin, RAFT / MADIX ve ilave radikallerin radikal kararlılık enerjilerini ve parçalanma reaksiyonları entalpilerini Z ve R substitüentlerin çeşitli kombinasyonları için hesaplanmıştır [85]. Bu araştırmalar RAFT/MADIX ilave radikaller ve parçalanma ile oluşan tiyokarboniltiyo bileşiklerin stabilitesi üzerindeki substitüent etkisini inceleme imkânı verir [23]. İki sülfür gruplarından elektron salmasından dolayı bu ara radikalın stabilitesi geliştirilmiş olduğu doğrulanmıştır. İlginç bir şekilde, örneğin O-alkil ksantatlar gibi Z'de yalın çift donör substitüentler radikal stabilitesi üzerinde daha küçük bir etkiye sahiptir. R grubu, ara radikalın kararlılığı üzerinde küçük bir etkiye sahip olmasına rağmen, S-R bağın kuvvetini etkileyen diğer kükürt substitüent ile etkileşime girebilir. Buna ek olarak, büyük R-ve Z grupları RAFT/MADIX ajanın kararsızlığında daha önemli bir etkiye sahip olduğu bulunmuştur [17]. Bu deneysel bulguları ile karşılaştırılmalıdır ve hesaplamalı kimya belirli bir monomer / ksantat kombinasyon [86] için R-ve Z gruplarını seçiminde birinci referans kılavuz olarak kullanılabilir.

da kumil grupların R grubu olarak kullanıldığı O-etil ksantat VAc tın MADIX polimerizasyonu için zayıf bir yeni başlatıcı grup olabilir. MADIX polimerizasyonu için çok etkili bir CTA olarak görev yapar. R grubu, radikal ara stabilizasyonu karşı aktive Z grubundan daha düşük bir katkı sağlamaktadır. Bugüne kadar, kumil, siyanoizopropil veya propionil grupları genelde [74] RAFT / MADIX polimerizasyon yeniden başlatılması için en etkili olduğunu kanıtlanmıştır[87].

Aynı aktive edici bir grup $Z = \text{OEt}$ içeren ksantatların bir serisi için (X1-X10) stiren (S) ve etil akrilat (EA) polimerizasyonu için değerlendirilmiştir [74]. Bu seride, ekleme hızı sabiti, k_{add} (Şekil 41), temel olarak aktive edici grup $Z = \text{OEt}$ grubundan etkilenir. Elde edilen sonuçlar, bu nedenle, doğrudan ayrılan R grubu yeteneği ile ilişkilendirilmiştir. Bu istenen yönde bir β -ayırması geçmesi geçici radikal için olasıdır ve $k_{\beta}/(k_{\text{add}}+k_{\beta})$ ile ifade edilir.

1.7.6. Ksantatların Z Etkisi

RAFT/MADIX polimerizasyonu üzerine Z aktifleştirici grubun Z etkisi araştırılmıştır[23]. MADIX' in kontrol kalitesinde ksantatdaki OZ' aktifleştirici grubun etkisi, aynı ayrılan R grubunu taşıyan ksantat serisi (X1 ve X11-X17) alınarak araştırılmıştır [85]. Stiren polimerizasyonu için ayrılan R grup (1-ethoxycarbonil)etil grubu alınmıştır.



Şekil 45. Ksantatların konanik biçimleri

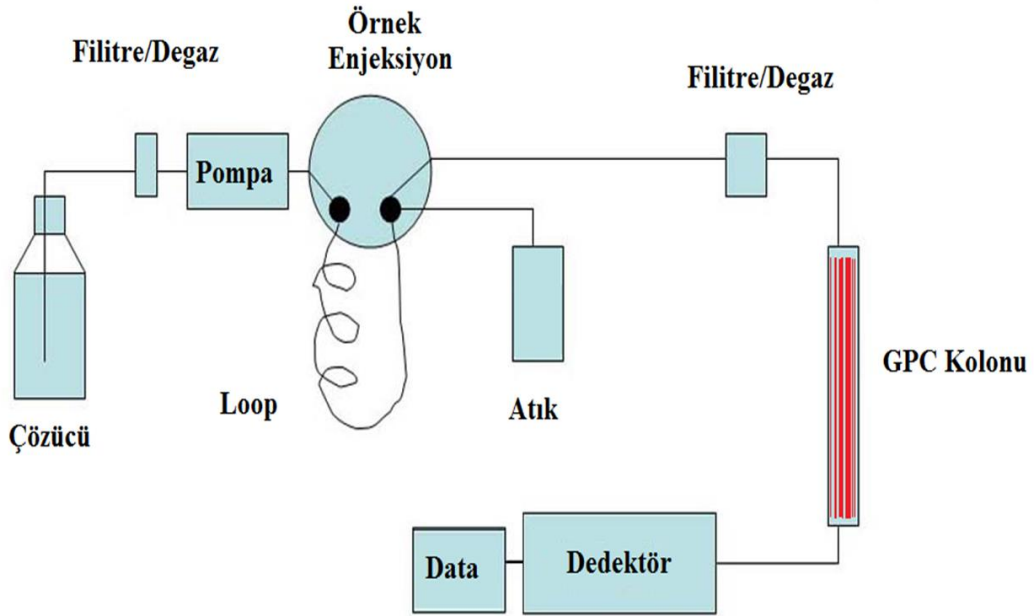
1.8. Polimerizasyon Karakterizasyon Teknikleri

1.8.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Makro molekülleri küçük moleküllerden ayırma amaçlı tasarlanmış bir ayırma yöntemidir. Ayırma tekniğin polimerler için kullanılmıştır. Polimer moleküllerinin

büyükliklerine göre bölümlere sınıflandırma yani fraksiyonlama amaçlı kullanılan analiz sistemidir. Şekil 46'da verilen jel geçirgenlik kromatografisi sistemi incelendiğinde ayırma kolonu, pompa, çözücü ve dedektör gibi kısımlardan oluşmaktadır.

Hazırlanan polimer çözeltisi mikro şırınga yardımıyla sisteme enjekte edilir. Akışkan faz yardımıyla ilerleyen polimer örneği ayırma kolonundan geçirilir [89].



Şekil 46. Jel geçirgenlik kromatografisi sistemi

Ayırma kolonu küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerden oluşmaktadır. Bu gözenekler belli büyüklüğün altındaki moleküllerin girişine izin verir. Kolona giren polimer molekülleri bu gözeneklere giremedikleri için kolonu daha çabuk terk ederler. Küçük boyutlu moleküller daha uzun yol alarak kolonun çıkışına ulaşırlar [90].

1.8.2. Stirenin RAFT ile Polimerizasyonu ve Teorik Molekül Ağırlığı

Stiren RAFT prosesiyle daha çok polimerleşmiş monomerlerden biridir. Çeşitli RAFT ajanlarının varlığında stiren polimerizasyon kinetiklerinde birçok çalışma yapılmıştır[27]. Stiren 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[52,56].

Polimerlerin teorik molekül ağırlıkları aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır[52].

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

Bu eşitlikte M_{monomer} ve M_{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[52].

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

Burada $M_{\text{polimer - CTA}}$ ilk monomer bloğunun oluşturduğu Makro RAFT ajanın molekül ağırlığıdır. M_{monomer} ise ikinci bloku oluşturacak monomerin molekül ağırlığıdır. Dönüşüm ikinci monomerin fraksiyonel dönüşümünü göstermektedir. $[\text{monomer}]_0$ ve $[\text{polimer CTA}]_0$ başlangıçtaki monomer ve polimer CTA’nın derişimleridir[52].

1.9. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu siklik monomerlerin polimerleşmesini ifade eden bir terimdir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkasal monomerlere örnek olarak; halkalı eterleri (ör. etilenoksid/epoksi), halkalı esterleri, halkalı asetalleri, halkalı amitleri (ör. laktamlar), halkalı aminleri (ör. aziridin) ve siloksanları verebiliriz. Halka açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen ticari polimerlere örnek olarak poli(bütülen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam (Naylon 6) verilebilir. Bir halkalı monomerin polimerleşebilmesi termodinamik ve kinetik faktörlere bağlıdır. Polimerleşebilme için en önemli etkenlerden biri termodinamik faktördür ve bu faktör, basitçe, halka monomerle doğrusal polimerin göreceli kararlılıklarının oranıdır.

Polimer kararlı ise polimerizasyon görülür, monomer kararlı ise polimerizasyon görülmez. Bu faktör göz önüne alındığında, 6 üyeli halka monomerler (sikloheksan) haricindeki halkalı monomerlerin polimerleşmesi olasıdır. Bunun yanında, 3 (siklopropan) ve 4 (siklobütan) üyeli monomerler 8 üyeli halkalardan (siklooktan), 8 üyeli halkalarda 5 (siklopentan) ve 7 (sikloheptan) üyeli halkalardan daha yüksek polimerleşme isteğine sahiptirler. Bu sıralamayı etkileyen en önemli etmenler, halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve atomların arasındaki açının oluşturduğu halkadaki gerginliktir. Ancak, her ne kadar termodinamik açıdan polimerizasyon tepkimesi olağan görünse bile, eğer halkanın açılması için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme imkansızdır.

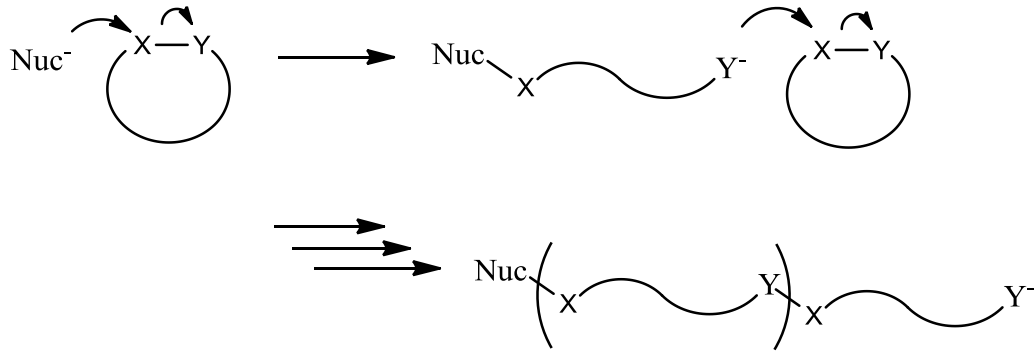
Laktam, lakton, siklik eter ve asetal gibi heterosiklik bileşiklerin halkasındaki heteroatomun (O, S, N) varlığı nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırısını imkanı kılar ve hem termodinamik hem de kinetik faktörler olumlu olduğu için polimerleşme olasıdır.

1.9.1. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması

Diğer tip yaşayan polimerleşme metotlarından birisi de halka açılma polimerleşmesidir. (ROP) Bu polimerizasyon sentezlenen iyi tanımlı makro moleküler materyallerin sentezi için başarılı ve çokça uygulanan bir tekniktir[39,51]. Bu teknik RAFT, ATRP gibi kontrollü radikal polimerizasyon prosesleriyle kombine edildiğinde eşsiz mimariler elde etmek mümkündür.[29,38]. Siklik monomerlerin ailesi oldukça geniş olarak bilinir. Halka açılması polimerizasyonları (ROP) için sistemlerin geniş bir oranı yol açar. Siklik monomerlerin çoğunluğu heterosiklidir. Halka fonksiyonel gruplarının heterolysis olmasına izin veren yüksek polarize yapısına sahiptir. Böylece, nükleofilik ve elektrofilik durumları iyonik polimerizasyonlarını başlatmak için etki edebilir[63]. Bu iyonik ROP proseslerinin önemli çeşitlerinin yanında, serbest radikal olarak başlatılmış ROP dahi önemlidir[22]. Çünkü potansiyel olarak, siklik monomerler ve vinil monomerlerin kopolimerizasyonlarının dizaynı özgünlük sağlar. ROP reaksiyonlarının diğer önemli sınıfı doymamış alisiklik bileşiklerin halka açılma metatez polimerizasyonunun üzerinedir.

1.9.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)

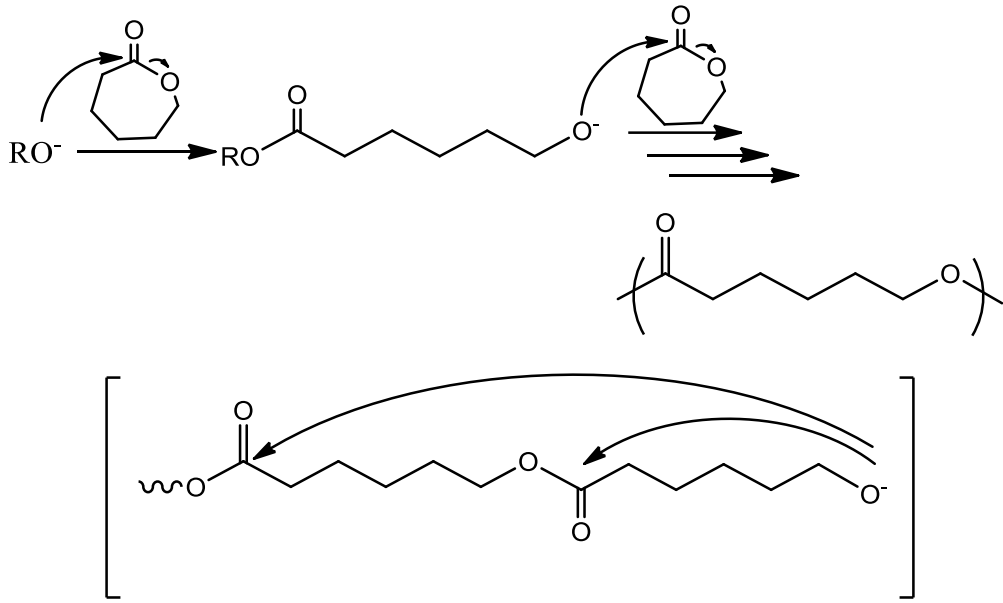
Halka açılması polimerizasyonları başlatan olarak kullanılan nükleofilik reaktifler “anyonik ROP” içine düzenlenebilir. Genel mekanizması Şekil 47’de gösterilir. Siklik yapıya sahip monomerlerin anyonik halka açılma polimerleşmesi geçirebilmesi için öncelikle aktif monomerin oluşturulması gerekir. Nükleofilik reaktifler daha çok başlatıcı olarak organometaller (alkil lityum, alkil magnezyum brom, alkil alüminyum vb.) metal amidler, fosfinler, aminler, alkoller ve su içerir[33]. Başlama basamağı; Bu basamakta monomerlerin başlatıcı ile etkileşerek anyonik uç oluşturur. Birçok başlatıcı sistemi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Büyüme basamağı; bu basamakta anyonik uçlu monomer diğer bir siklik yapıya sahip monomerle etkileşerek halka açılmasını sağlar. Bir reaksiyon dizisi ile takip eden mekanizma üzerinden ortamda bulunan monomerler tükeninceye kadar devam eder. Sonlanma basamağı; halka açılma polimerizasyonları yayan polimerizasyon niteliğindedir. Ortamda monomer tükenmeden önce uzayan zincirlerin ağırlık oluşturmasından dolayı çökme gerçekleşebilir. Bu durumda anyonik uçlu zincirlerin azalan hareketlilikleri sebebi ile polimerizasyon hızında azalma gerçekleşir ve monomer konsantrasyonunun azalması ile polimerizasyon durur.



Şekil 47. ROP polimerizasyonun genel mekanizması

1.9.3. Halka Açılma Polimerizasyonun Genel Mekanizması

Laktonların halka açılma polimerizasyonları ile elde edilen biyobozunur alifatik poliesterlerin elde edilmesinde uygundur. Poli(ϵ -kaprolakton) bu sınıfın önemli bir üyesidir[62]. Kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu poli(ϵ -kaprolakton) elde etmek için elverişli bir metottür[39,46,62]. Monomerler(örneğin ester, karbonat, amid, üretan ve fosfat gibi) polarize bağa sahip anyonik ROP'a maruz kalma yeteneğidir. Sırasıyla poliester, polikarbonat, poliamid, poliüretan ve polifosfat oluşma polarize bağlar izin verir[36].



Şekil 48.ROP polimerizasyonun genel mekanizması

1.9.4. Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

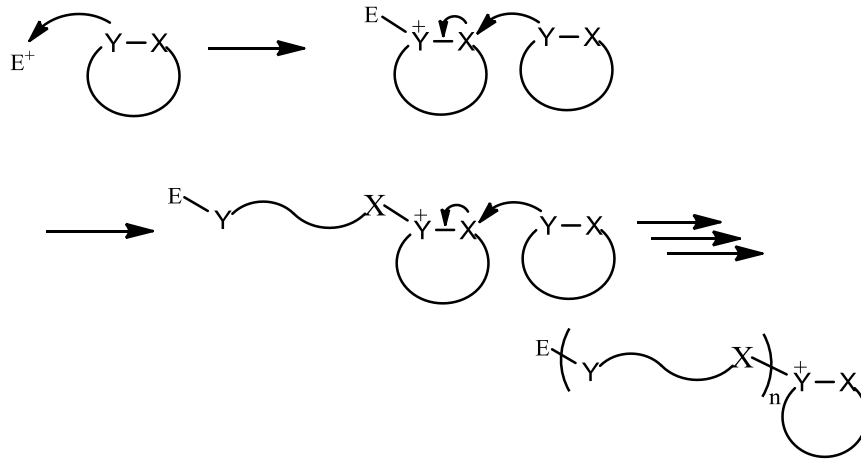
Halka açılma polimerleşmeleri genelde anyonik ve katyonik polimerleşmede kullanılan başlatıcılarla başlatılır[94]. Başlatıcıya ek olarak, monomerin reaksiyona girebilirliğini arttırmak için bu tip sistemlerde katalizör kullanımı da yaygındır. Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, ya da radikalik halka açılma gibi mekanizmalarla da polimerleştirilebilir.

Halka açılma polimerizasyonunu tetiklemek için hangi başlatıcıların kullanılacağı bilinmesine rağmen, kullanılan başlatıcının nasıl bir tepkime yolu çizdiği tam olarak

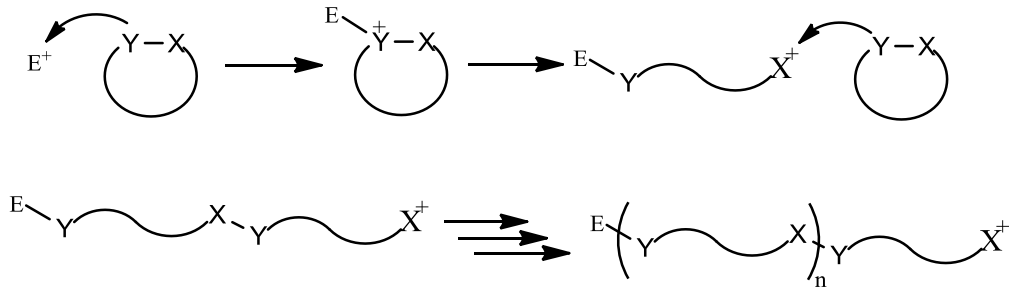
anlaşılammamıştır. Bilimsel literatürde, halka açılma polimerizasyonunun ilerleyişinin iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği düşünülür. Birinci mekanizmada halkanın açılmadığı, monomer ve katalizörün etkileşimi sonucu başlatıcının oluştuğu düşünülür. Oluşan bu başlatıcının bir ara ürün olduğuna inanılır. Genellikle oksonyum iyonu olarak oluşan bu ara ürün başlatıcı görevi yaparak polimerizasyonun başlamasını sağlar. Anyonik ROP tersine elektrofilik reaktifler başlatıcılar olarak kullanıldığı katyonik ROP diğer polimerizasyon sınıfını temsil eder. Katyonik ROP için genel mekanizma Şekil 49 'da tanımlanmıştır. Buradaki başlatıcılar Bronsted asit, Lewis asidi ve sülfonik asit gibi güçlü organik asitlerin alkil esterleri elektrofilik doğası daha çok bunları içerir[52]. Anyonik ROP'un monomer yetenekleri benzer olarak, katyonik ROP'a uğrarlar, Y-X ile temsil edilen polarize bağlara sahiptir. Burada Y (atom veya fonksiyonel grup) elektron çiftlerine sahip Lewis bazı gibi hareket edebilir ve elektrofiller ile reaksiyona girerler. X, halka açılması reaksiyonun sonucu olarak bir katyonik merkez olacak ve X elektron-zengin durumda bir atom olabilir. Bu şekilde monomerin halka açılması reaksiyonu elektrofilik başlatıcıya doğru Y'nin nükleofilik saldırı ile başlayacak.(E⁺ temsil eder.) Katyonik türlerin sonucu, (bir siklik yapıya sahip) halka açılması reaksiyonu (sıvı mekanizması) uğrayan monomerin diğer molekülde Y tarafından saldırabilir. Alternatif olarak, halka açılması reaksiyonu monomerin (sıvı mekanizması) saldırabilecek asiklik katyonik türleri vermek üzere kendiliğinden maruz kalır.

Bu iki mekanizmadan birbirine karşı üstünlük derecesi X⁺ katyonun kararlılığına bağlıdır. X⁺ katyonu konusu atomlar ve fonksiyonel grupların etkisiyle elektron verici gibi bazı faktörler tarafından yeterince kararlı olduğu zaman SN₁ mekanizmasının üstünlüğü olan X⁺ katyonunun yaşam süresi artar. Örneğin; Altı-üyelik siklik karbonat substitüentsiz SN₂ mekanizması [27] yolu ile ROP uğrar, ekso-metilen gruba sahip benzer siklik karbonat elektronik delokalizasyon ile kararlı olan alil katyonların oluşumundan dolayı SN₁ mekanizmasıyla ROP gerçekleşir. (Şekil 49)[28]

S_N2 mechanism



S_N1 mechanism



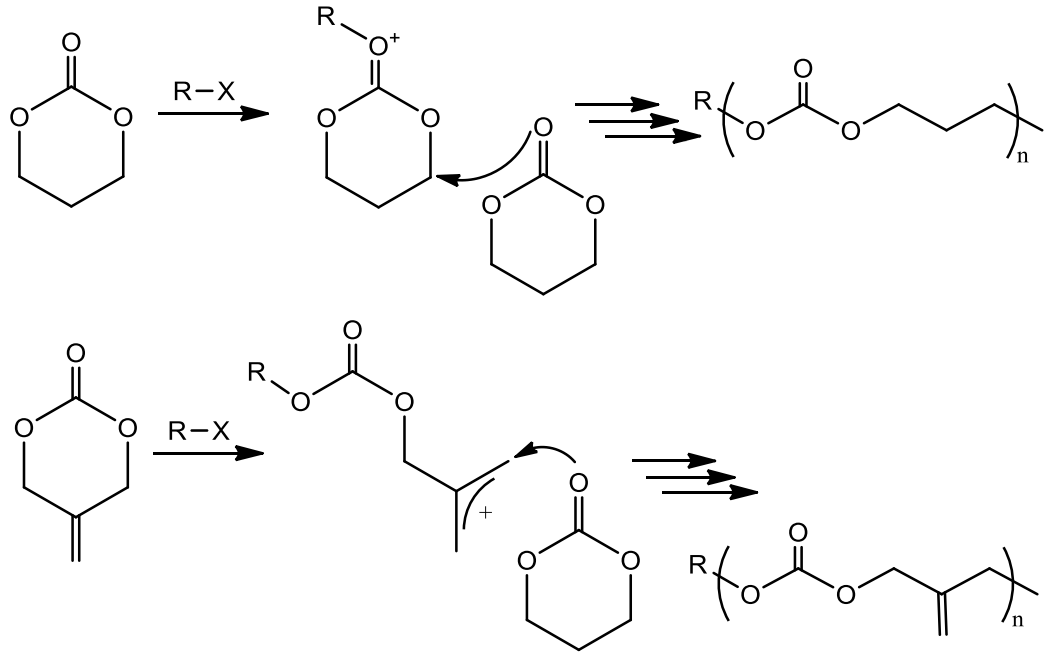
Şekil 49. Katyonik halka açılma mekanizması

1.9.5. Aktiflenmiş Monomer Mekanizması

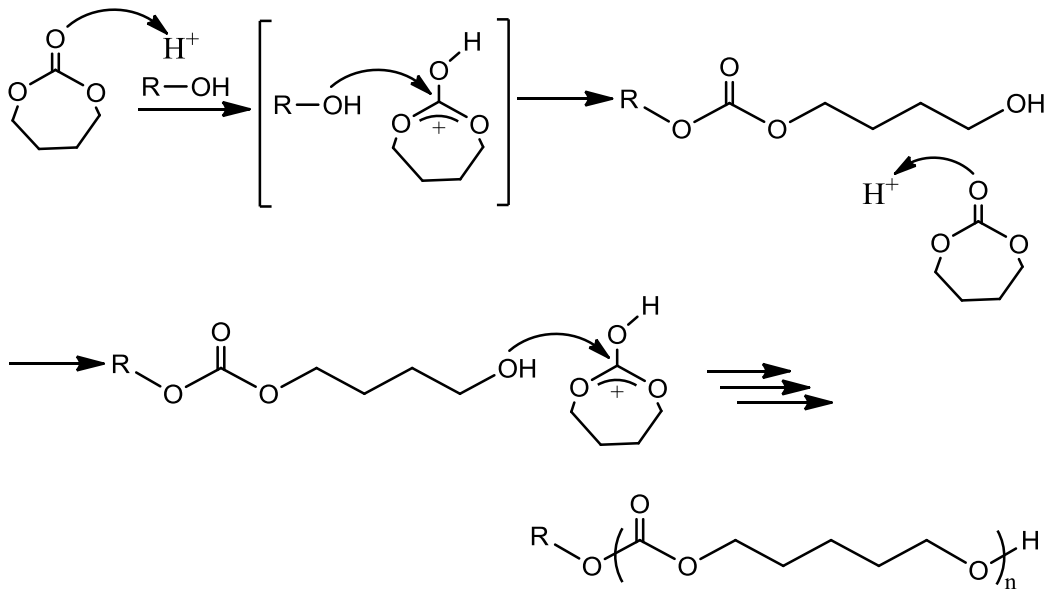
Aktiflenmiş monomerlerin mekanizması bazı katyonik ROP reaksiyonlarında bulunabilir[91]. Bu durumlarda, katyonik türler polimer zincir sonu değildir. Fakat oldukça "aktiflenmiş monomer"dir. Örneğin; sırasıyla yedi-üyelik siklik karbonatlar aktivator ve başlatıcı olarak alkol ve Bronsted asidin varlığında polimerizasyona uğrar[13,39].

Birinci adım, alkol ile hızlı etkileşen aktiflenmiş türleri veren monomerin karbonil oksijeninin protonlanmasından oluşur. Halka açılması reaksiyona bağlı olarak bir hidroksil gruba sahip bir asiklik karbonat verir. Onun reaksiyonu aktiflenmiş siklik

karbonatın diğer molekülü zincir uzamasına izin verir. Oluşan polikarbonat R kalıntısına sahiptir, zincir sonlarındaki başlatıcı alkol ve hidroksil grupları çıkarılabilir.



Şekil. 50. Halka açılma polimerizasyonu



Şekil 51. Halka açılma polimerizasyonu örneği

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

Poli(etilen) glikol (PEG-600,1000,1500,3000) % 99 Merck ürünü, ε-kaprolakton % 97 Aldrich ürünü, Poli Tetrahidrofuran (PTHF) % 99 Aldrich ürünü, Dietanolamin, Aldrich ürünü. Karbon disülfür (CS₂) % 99 Merck ürünü, Potasyum Hidroksit (KOH)% 85 Aldrich ürünü, Benzoil klorür (C₆H₅COCl) % 99 Aldrich, Benzen Aldrich ürünü, Stiren (St) Aldrich ürünü olup destillenerek kullanıldı, 2,2'- azobisisobutironitril (AIBN), % 99 Aldrich ürünü olup toluenden kristallendirilerek kullanıldı, Argon gazı saflaştırma işleminde geçirilmede kullanıldı, Dietil eter % 99,5 Riedel-de Haen ürünü, Petrol eteri % 99 Riedel-de Haen ürünü, Sodyum sülfat (Na₂SO₄) % 99,5 Sigma ürünü, Metanol % 99 (CH₃OH), Emboy ürünü olarak kullanıldı. Stiren Aldrich ürünü, NaOH inhibitörden temizlendikten sonra Na üzerinden vakum destilasyonu ile destillendi. Polimerleşme deneylerinde kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı

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

2.2.2. Vakumlu Etüv

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

2.2.3. Mantolu Isıtıcı

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

2.2.4. Yağ Banyosu

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

2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Kafkas Üniversitesi Fizikokimya Laboratuvar'ında gerçekleştirildi. WatersBreeze marka olup çözücü 1 mL/dk olarak THF kullanıldı. Sistem polistiren standart ile kalibre edildi.

2.2.6. Rotary Evaporator

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

2.2.7. NMR Spektrofotometre

İnönü Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Cihazlar ¹H-NMR BrukerAvance III HD 600.134 Mhz modeli olup, ¹³C-NMR BrukerAvance III HD 150.918 Mhz modelidir. Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

2.2.8. DSC Analizi

Hacettepe Üniversitesi'nde yapıldı. DSC-60 SHIMADZU 10 °C / dk ısıtma hızı. 100 ml / dk azot gazı altında. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve erime sıcaklıklarının tespitinde kullanıldı.

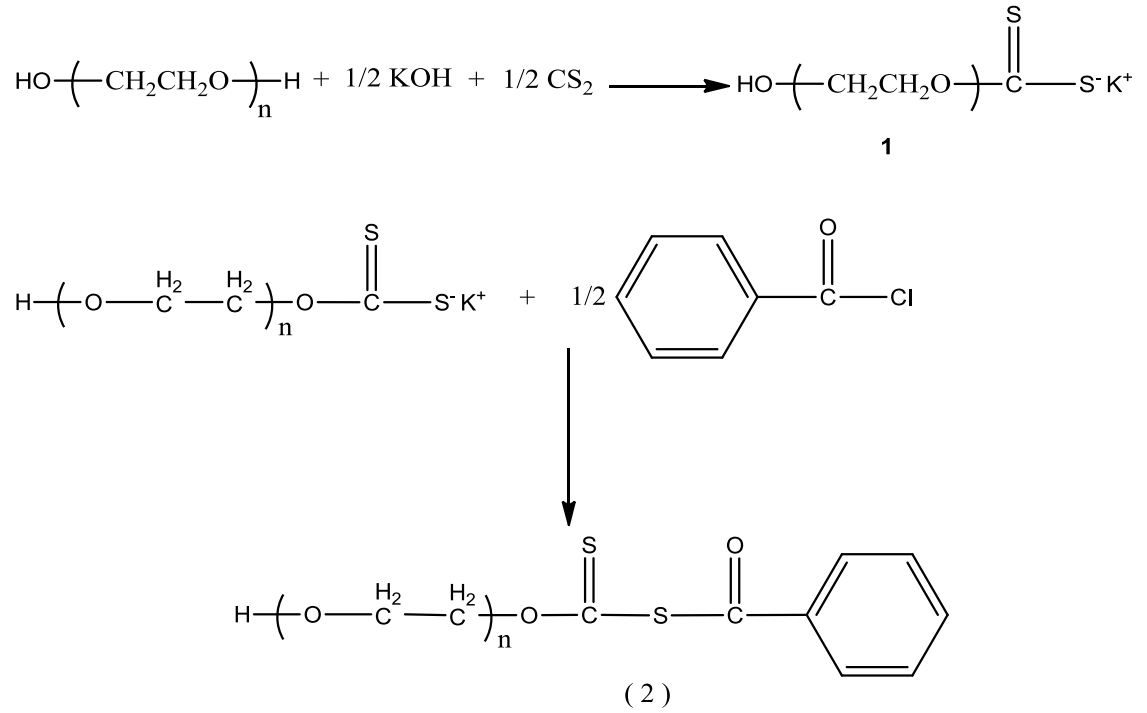
2.3. Deneysel Çalışmalar

Kontrollü radikal polimerizasyon tekniğinin kullanıldığı çalışmamızda sentezlediğimiz RAFT ajanları, azo başlatıcılar, çözücü olarak benzen ve stiren monomeri kullanılmıştır. Azo başlatıcı grubu ihtiva eden RAFT ajanlarının kullanıldığı polimerizasyonda AIBN kullanılmamıştır. Kullanım oranları Tablo 2’de verilmiştir.

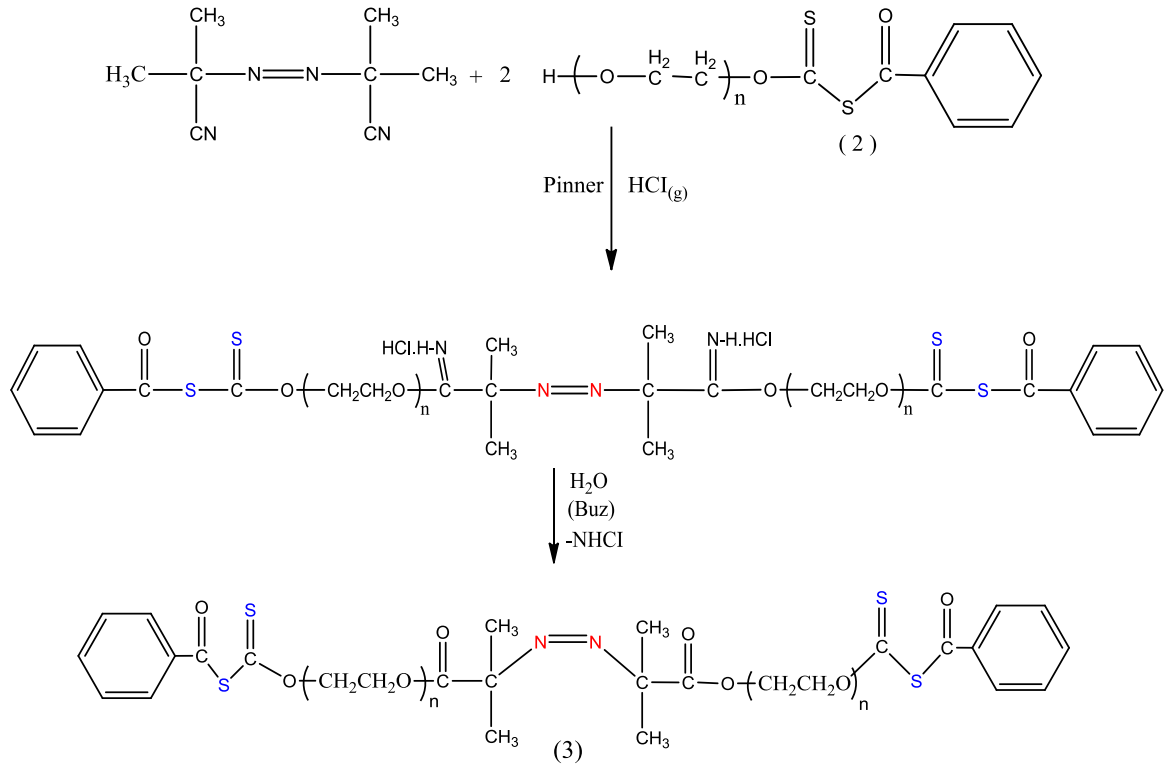
Tablo 2. PEG Esaslı Benzoil Klorür Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu İçin Kullanılan Madde Miktarları

KOD	AIBN(g)	Benzen (mL)	Stiren (mL)	RAFT Ajanı (g)
P1	x	10	10 mL (0,0874 mol)	1,73 g (0,001 mol)
P2	x	10	10 mL (0,0874 mol)	2,49 g (0,001 mol)
P3	x	10	10 mL (0,0874 mol)	3,54 g (0,001 mol)
P4	x	10	10 mL (0,0874 mol)	2,28 g (0,0005mol)
P5	0,0294 g (1,784x10 ⁻⁴ mol)	10	10 mL (0,0874 mol)	2,31 g (6,9955x10 ⁻⁴ mol)
P6	0,0299 g (1,784x10 ⁻⁴ mol)	10	10 mL (0,0874 mol)	0.580 g (6,9955x10 ⁻⁴ mol)
P7	0,0297 g (1,784x10 ⁻⁴ mol)	10	10 mL (0,0874 mol)	0.720 g (6,9955x10 ⁻⁴ mol)
P8	0,0292 g (1,784x10 ⁻⁴ mol)	10	10 mL (0,0874 mol)	0.55 g (6,9955x10 ⁻⁴ mol)
P9	0,0292 g (1,784x10 ⁻⁴ mol)	10	10 mL (0,0874 mol)	0.6922 g (6,9955x10 ⁻⁴ mol)

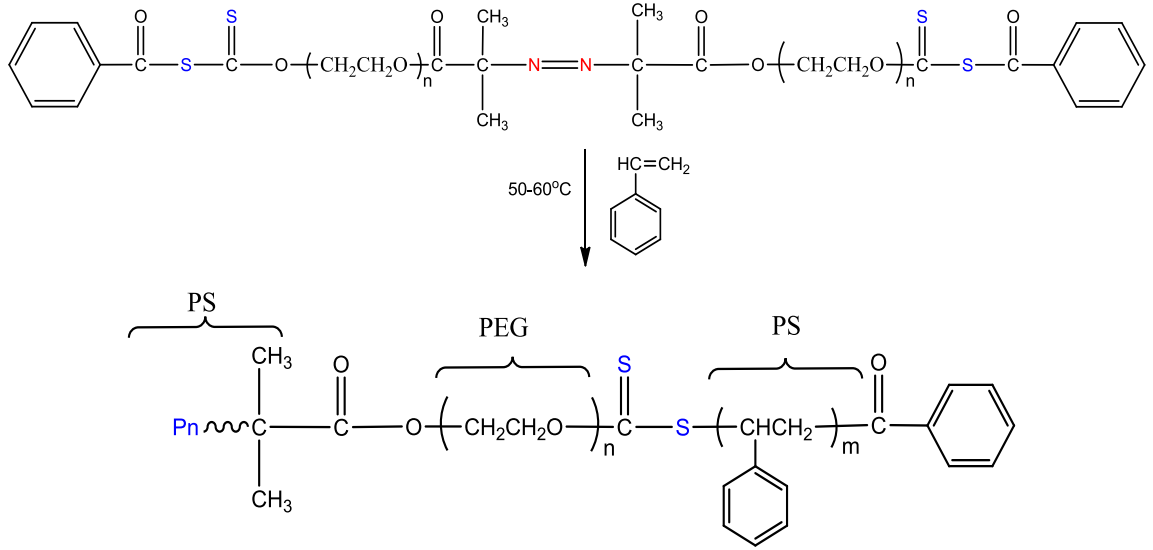
2.3.1. (A1,2,3,4) PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI - RAFT Ajanı Sentezi



Şekil 52. Hidroksil uçlu RAFT ajanı sentezi



Şekil 53. PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI- RAFT ajanı sentezi



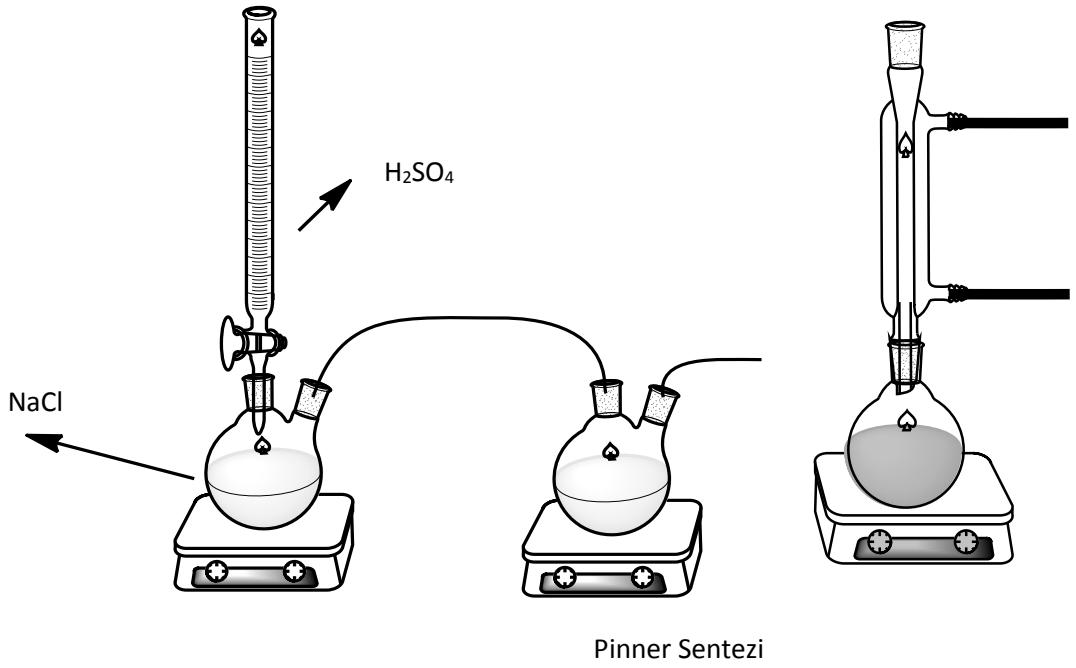
Şekil 54. PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI-RAFT ajanı ile stiren polimerizasyonu

Bir balona 24,05 gr (0.04 mol) PEG 600 konularak su banyosunda 40-50 °C de eritildi. Üzerine 15 ml benzen eklenerek çözüldü. Üzerine 2,24 gr (0.04 mol) KOH havanda ezildikten sonra eklenerek 3 saat boyunca karıştırıldı. Karakteristik sarı renk gözlemlendi. Yoğunluğu 1,26 gr/cm³ olan 1,25 ml CS₂ eklenerek 16 saat boyunca karıştırıldı. Bu reaksiyonun rengi koyu sarı-kırmızımsı renk gözlemlendi.

Elde edilen sarı renkli reaksiyon ürünün (1) üzerine yoğunluğu 1,21 gr/cm³ 2,5 ml (0.02 mol) benzoil klorür eklenerek 9 saat karışma sonucunda sarımsı-kahve renkli viskoz (süspansiyon halde tuz bulunduğu için) reaksiyon ürünü (2) oluştu.

Elde edilen süzöntünün içindeki çözücü (benzen 80°C) vakumlu evaporatör yardımıyla 40°C uçuruldu. Çözücü uçmasından sonra süzöntü dietileter- petrol eteri karışımından (%50 petroleteri- %50 dietileter karışımının sıcaklığı 0°C altındadır.) çöktürüldü. Buzdolabına alınarak 1 gün boyunca bekletildi. Süzöntünün üzerindeki karışım dekante edildi. Çeker ocakta kurutulmaya bırakıldı.(7-8 saat)

Burada elde edilen 1 ürünün molekülün bir tarafı bir RAFT ajanıdır. Bu nedenle reaksiyon sonunda 0,02 mol benzoil klorür eklenmiştir.



Şekil 55. Pinner sentezi ve RAFT ajanı sentezi düzeneği

2.3.1.1. (A1) PEG 600 Pinner Sentezi

Elde edilen (2) ürününden 18,302 gr benzoil klorür içeren Makro PEG RAFT ajanı 0,9 gr AIBN ile iki boyunlu balonda benzende çözüldü. Bu sistemden HCl gazı geçirilerek reaksiyon başlatıldı.

HCl gazı için; 80 gr tuz çift boyunlu bir balona konuldu içinde cam boru geçen mantar tıpa ile kapatılıp bir boru yardımıyla ikinci bir iki boyunlu balon içerisindeki çözelti içerisinde diğer ucu gaz için ayrıldı. 1. İki boyunlu cam balon bir boynuna ise bir büret monte edilerek içerisinde sülfürik asit ile dolduruldu.

Sülfürik asit damla damla tuz üzerine damlatılarak HCl gazı elde edildi. Elde edilen (3) ürününe alınan AIBN miktarının mol sayısının iki katı kadar saf su ile hazırlanmış buz eklendi.

Ortamda suyun eklenmesiyle 3 nolu yapıda uzaklaşan HCl bertaraf edebilmek için NaHCO_3 ile nötrleştirildi. Bu işlem sırasında HCl nötrleşirken çözelti köpürüyordu ve köpüğün çıkması reaksiyonun devam ettiğini gösterir. Köpük gidene kadar NaHCO_3 ile

nötralleşme devam edildi. Süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü balonu evaporatöründe çözücü (benzen) uçuruldu. Soğutulmuş dietil eter-petrol eteri karışımında çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildikten sonra dekante edilerek çeker ocağa bırakıldı. Sabit tartıma gelmesi için vakum etüvüne konularak 2 gün içinde sabit tartıma getirildi.

2.3.1.2. (P1) PEG 600 MAI - RAFT Ajanı İle Polimerizasyon

Elde edilen MAI - RAFT ajanı ürününden molekül ağırlığı 1730 g/mol 1,703 gr alınarak (0,001mol) 10 ml benzende çözüldü üzerine 10 ml stiren ilave edildi. Elde edilen karışımdan 2 şer ml alınarak ağzı kapaklı deney tüplerine alındı ve birer magnet (balık) konuldu. Tüp ve muhleviyeti 10 dk degaz edildi. Her bir deney tüpü karışımın içerisinde geçecek şekilde Ar gazı ile etkileştirildi. Deney tüplerinin ağızları kapatılarak parafinlendi. 60-65°C sıcaklığa ayarlanmış silikon yağı içeren kapta reaksiyon başlatıldı.

Deney tüpleri reaksiyon takibinin 5 saat aralıklarla alınacak şekilde polimerizasyon durduruldu. İlk olarak beş saat sonrasında alınan deney tüpünde takip edilen deney basamakları diğer tüpler için aynen uygulandı. İşlem basamakları aşağıdaki şekildedir.

Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir.

2.3.2. (A2) PEG 1000 MAI - RAFT Ajanı Sentezi

Bir balona 40,3884 gr (0.04 mol) PEG 1000 konularak su banyosunda 40-50 °C de eritildi. Üzerine 17 ml benzen eklenerek viskoz halde çözünmüş olan PEG 1000 çözüldü. Üzerine 2,24 gr (0.04 mol) KOH havanda ezildikten sonra eklenerek 3 saat boyunca karıştırıldı. Karakteristik sarı renk gözlemlendi. Yoğunluğu 1,26 gr/cm³ olan 1,25 ml CS₂ eklenerek 16 saat boyunca karıştırıldı. Bu reaksiyonun rengi koyu sarı-kırmızımsı renk gözlemlendi.

Elde edilen sarı renkli reaksiyon ürünün (1) üzerine yoğunluğu 1,21 gr/cm³ 2,5 ml (0.02 mol) benzoil klorür eklenerek 9 saat karışma sonucunda sarımsı-kahve renkli viskoz (süspansiyon halde tuz bulunduğu için) reaksiyon ürünü (2) oluştu.

Elde edilen süzütünün içindeki çözücü (benzen 80°C) vakum altında evaporatör yardımıyla 40°C uçuruldu. Çözücü uçmasından sonra süzüntü dietil eter-petrol eteri karışımından (%50 petrol eteri + %50 dietil eter karışımının sıcaklığı 0°C altındadır.) çöktürüldü. Buzdolabına alınarak 1 gün boyunca bekletildi. Süzütünün üzerindeki karışım dekante edildi. Çeker ocakta kurutulmaya bırakıldı.(7-8 saat civarı)

Burada elde edilen 1 ürünün tek taraflı bir RAFT ajanıdır. Bu nedenle reaksiyon sonunda 0,02 mol benzoil klorür eklenmiştir.

2.3.2.1. (A2) PEG 1000 Pinner Sentezi

(2) ürününden 23,604 gr benzoil klorür içeren PEG RAFT ajanı alınarak benzende bir magnet yardımıyla çözüldü. 1,6415 gr AIBN benzende çözüldü.

HCl gazı için; 80 gr tuz çift boyunlu bir balona konuldu içinde cam boru geçen mantar tıpa ile kapatılıp bir boru yardımıyla ikinci bir iki boyunlu balon içerisindeki çözelti içerisinde diğer ucu gaz için (HCl gazı) ayrıldı. İlk iki boyunlu cam balonun bir boynuna ise bir büret monte edilerek içerisine sülfürik asit ile dolduruldu. Büretin akışı kontrol edilerek 5 saniyede bir damla gelecek şekilde ayarlandı. Sülfürik asit damla damla tuz üzerine damlatılarak HCl gazı elde edildi.

Reaksiyon sonucu oluşan ürüne alınan AIBN miktarının mol sayısının iki katı kadar saf su ile hazırlanmış buz eklendi.

Ortamda suyun eklenmesiyle 3 nolu yapıda uzaklaşan HCl bertaraf edebilmek için NaHCO₃ ile nötrleştire edildi. Bu işlem sırasında HCl nötrleşirken çözeltinin köpürdüğü gözlemlendi ve köpüğün çıkması reaksiyonun devam ettiğini gösterir. Köpük gidene kadar NaHCO₃ ile nötrleşme devam edildi. Süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü balonu vakumlu evaporatörde çözücü (benzen) 40°C uçuruldu. Soğutulmuş dietil eter-petrol eteri karışımında çöktürüldü. Buzdolabında bir gün bekletildikten sonra dekante edilerek çeker ocağa bırakıldı. Sabit tartıma gelmesi için vakum etüvüne konularak 2 gün içinde sabit tartıma getirildi.

2.3.2.2. (P2) PEG 1000 MAI - RAFT Ajanı İle Polimerizasyon

MAI - RAFT ajanı ürününden (3) 2,49 gr alınarak 10 ml benzende bir magnet yardımı ile çözüldü. Üzerine 10 ml stiren (destillenmiş) ilave edildi. Elde edilen karışımdan 2'şer ml alınarak ağzı kapaklı polimerizasyon tüplerine konuldu. Küçük boy magnet de deney tüpüne konuldu. Degaz sisteminde 10 dk kadar bekletildi. Her bir deney tüpü karışımın içerisinden geçecek şekilde Ar gazı geçirildi.

Deney tüplerinin ağızları kapatılarak parfinlendi. 60-65°C sıcaklığa ayarlanmış silikon yağı içeren kapta reaksiyon başlatıldı.

Deney tüpleri reaksiyon takibinin 5 saat aralıklarla alınacak şekilde polimerizasyon durduruldu. İlk olarak beş saat sonrasında alınan deney tüpünde takip edilen deney basamakları diğer tüpler için aynen uygulandı. İşlem basamakları aşağıdaki şekildedir.

Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinden alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir

2.3.3. (A3) PEG 1500 MAI - RAFT Ajanı Sentezi

Bir balona 60,5575 gr (0.04 mol) PEG 1500 konularak su banyosunda 40-50 °C de eritildi ve 15 ml benzende çözüldü. Üzerine 2,24 gr (0.04 mol) KOH havanda ezildikten sonra eklenerek 3 saat boyunca karıştırıldı. Sarı renk gözlemlendi. Yoğunluğu 1,26 gr/cm³ olan 1,25 ml CS₂ eklenerek 16 saat boyunca karıştırıldı. Bu reaksiyonun rengi petrol yeşili olarak gözlemlendi.

Elde edilen sarı renkli reaksiyon ürünün (1) üzerine yoğunluğu 1,21 gr/cm³ 2,5 ml (0.02 mol) benzoil klorür eklenerek 9 saat karışma sonucunda sarımsı-kahve renkli viskoz (süspansiyon halde tuz bulunduğu için) reaksiyon ürünü (2) oluştu.

Elde edilen süzütünün içindeki çözücü (benzen 80°C) vakumlu evaporatör yardımıyla 40°C uçuruldu. Çözücü uçmasından sonra süzöntü dietil eter- petrol eteri karışımından

(%50 petrol eteri %50 dietil eter karışımının sıcaklığı 0°C altındadır.) çöktürüldü. Buzdolabına alınarak 1 gün boyunca bekletildi. Süzütünün üzerindeki karışım dekante edildi. Çeker ocakta kurutulmaya bırakıldı.

Burada elde edilen 1 ürünün tek taraflı bir RAFT ajanıdır. Bu nedenle reaksiyon sonunda 0,02 mol benzoil klorür eklenmiştir.

2.3.3.1. (A3) PEG 1500 Pinner Sentezi

(2) ürününden 45,85 gr benzoil klorür içeren PEG RAFT ajanı alınarak benzende çözüldü. 2,234 gr AIBN benzende çözüldü.

HCl gazı için; 80 gr tuz çift boyunlu bir balona konuldu içinde cam boru geçen mantar tıpa ile kapatılıp bir boru yardımıyla ikinci bir iki boyunlu balon içerisindeki çözelti içerisinde diğer ucu gaz için ayrıldı. 1. İki boyunlu cam balon bir boynuna ise bir büret monte edilerek içerisine sülfürik asit ile dolduruldu. Sülfürik asit damla damla tuz üzerine damlatılarak HCl gazı elde edildi.

Elde edilen (3) ürününe alınan AIBN miktarının mol sayısının iki katı kadar saf su ile hazırlanmış buz eklendi.

Ortamda suyun eklenmesiyle 3 no.lu yapıda uzaklaşan HCl bertaraf edebilmek için NaHCO₃ ile nötrleştire edildi. Bu işlem sırasında HCl nötrleşirken çözelti köpürüyordu ve köpüğün çıkması reaksiyonun devam ettiğini gösterir. Köpük gidene kadar NaHCO₃ ile nötrleşme devam edildi. Süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü balonu evaporatörde çözücü (benzen) uçuruldu. Soğutulmuş dietil eter-petrol eteri karışımında çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildikten sonra dekante edilerek çeker ocağa bırakıldı. Sabit tartıma gelmesi için vakum etüvüne konularak 2 gün içinde sabit tartıma getirildi.

2.3.3.2. (P3) PEG 1500 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon

MAI - RAFT ajanı ürününden 3,54 gr alınarak 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 ml stiren ilave edildi. Elde edilen karışımdan 2 şer ml alınarak ağzı kapaklı deney tüplerine konuldu. Magnet karıştırıcı konuldu. Degaz sisteminde 10 dk. kadar bekletildi. Her bir

deney tüpü karışımın içerisinde geçecek şekilde Ar gazı ile etkileştirildi. Deney tüplerinin ağızları kapatılarak parfinlendi. 60-65°C sıcaklığa ayarlanmış silikon yağı içeren kapta reaksiyon başlatıldı.

Deney tüpleri reaksiyon takibinin 5 saat aralıklarla alınacak şekilde polimerizasyon durduruldu. İlk olarak beş saat sonrasında alınan deney tüpünde takip edilen deney basamakları diğer tüpler için aynen uygulandı. İşlem basamakları aşağıdaki şekildedir.

Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir

2.3.4. (A4) PEG 3000, MAI - RAFT Ajanı

Bir balona 60,3226 gr (0.02 mol) PEG 3000 konularak su banyosunda 40-50 °C de eritildi ve 15 ml benzende çözüldü. Üzerine 0,56 gr (0.01 mol) KOH havanda ezildikten sonra eklenerek 3 saat boyunca karıştırıldı. Sarımtırak renk gözlemlendi. Yoğunluğu 1,26 gr/cm³ olan 0,60 ml CS₂ eklenerek 16 saat boyunca karıştırıldı. Bu reaksiyonun rengi sarımsı olarak gözlemlendi.

Elde edilen sarı renkli reaksiyon ürünün (1) üzerine yoğunluğu 1,21 gr/cm³ 1,15 ml (0.02 mol) benzoil klorür eklenerek 9 saat karışma sonucunda sarımsı-kahve renkli viskoz (süspansiyon halde tuz bulunduğu için) reaksiyon ürünü (2) oluştu.

Elde edilen süzütünün içindeki çözücü (benzen 80°C) vakumlu evaporatör yardımıyla 40°C uçuruldu. Çözücü uçmasından sonra süzöntü dietil eter- petrol eteri karışımından (%50 petrol eteri %50 dietil eter karışımının sıcaklığı 0°C altındadır.) çöktürüldü. Buzdolabına alınarak 1 gün boyunca bekletildi. Süzöntünün üzerindeki karışım dekante edildi. Çeker ocakta kurutulmaya bırakıldı.

Burada elde edilen 1 ürünün tek taraflı bir RAFT ajanıdır. Bu nedenle reaksiyon sonunda 0,02 mol benzoil klorür eklenmiştir.

2.3.4.1. (A4) PEG 3000 Pinner Sentezi

Molekül ağırlığı 3168 g/mol olan (2) ürününden 49,5 gr benzoil klorür içeren PEG RAFT ajanı alınarak benzende çözüldü. 1,2812 gr AIBN benzende çözüldü.

HCl gazı için; 80 gr tuz çift boyunlu bir balona konuldu içinde cam boru geçen mantar tıpa ile kapatılıp bir boru yardımıyla ikinci bir iki boyunlu balon içerisindeki çözelti içerisinde diğer ucu gaz için ayrıldı. 1. İki boyunlu cam balon bir boynuna ise bir büret monte edilerek içerisine sülfürik asit ile dolduruldu.

Sülfürik asit damla damla tuz üzerine damlatılarak HCl gazı elde edildi. Elde edilen (3) ürününe alınan AIBN miktarının mol sayısının iki katı kadar saf su ile hazırlanmış buz eklendi.

Ortamda suyun eklenmesiyle 3 nolu yapıda uzaklaşan HCl bertaraf edebilmek için NaHCO_3 ile nötralize edildi. Bu işlem sırasında HCl nötrleşirken çözelti köpürüyordu ve köpüğün çıkması reaksiyonun devam ettiğini gösterir. Köpük gidene kadar NaHCO_3 ile nötralleşme devam edildi. Süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzüntü balonu evaporatörde çözücü (benzen) uçuruldu. Soğutulmuş dietil eter-petrol eteri karışımında çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildikten sonra dekante edilerek çeker ocağa bırakıldı. Sabit tartıma gelmesi için vakum etüvüne konularak 2 gün içinde sabit tartıma getirildi. 32,30 gram PEG 3000 MAI - RAFT RAFT ajanı elde edildi.

2.3.4.2. (P4) PEG 3000 MAI - RAFT Ajanı ile Polimerizasyon

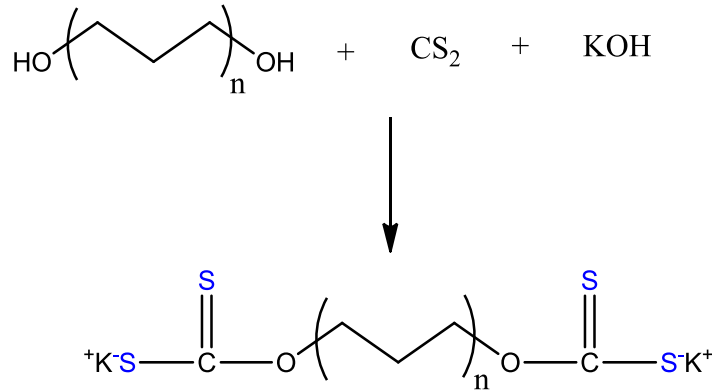
MAI - RAFT ajanı ürününden 2,2829 gr alınarak 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 ml stiren ilave edildi. Elde edilen karışımdan 2 şer ml alınarak ağız kapaklı deney tüplerine alındı. Degaz sisteminde 10 dk. kadar bekletildi. Her bir deney tüpü karışımın içerisinden geçecek şekilde Ar gazı ile etkileştirildi. Deney tüplerinin ağızları kapatılarak parfinlendi. 60-65°C sıcaklığa ayarlanmış silikon yağı içeren kapta reaksiyon başlatıldı.

Deney tüpleri reaksiyon takibinin 5 saat aralıklarla alınacak şekilde polimerizasyon durduruldu. İlk olarak beş saat sonrasında alınan deney tüpünde takip edilen deney basamakları diğer tüpler için aynen uygulandı. İşlem basamakları aşağıdaki şekildedir.

Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir

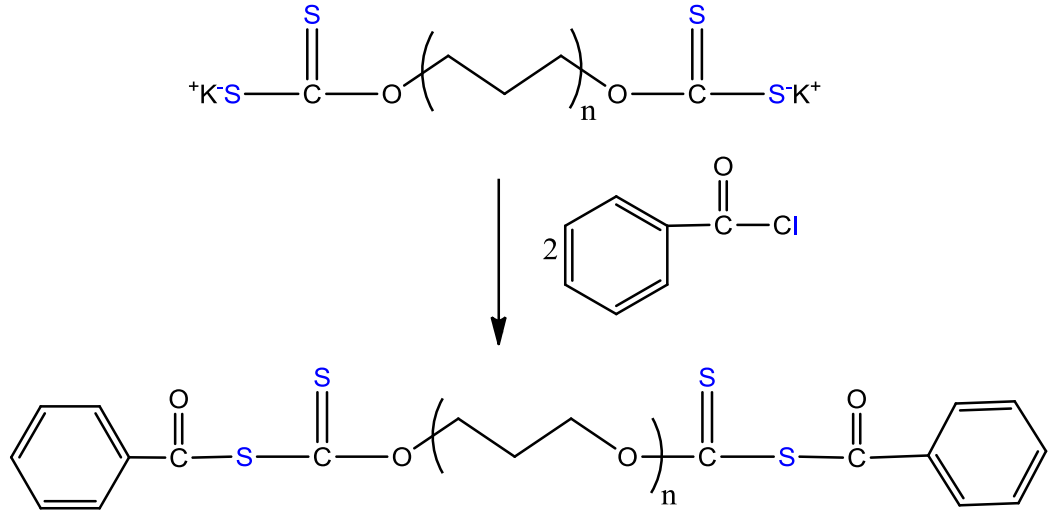
2.3.5. (A5) Politetrahydrofuran Makro Ksantat/RAFT Ajanı Sentezi

Cam balona 40 gram politetrahydrofuran PTHF alınarak 15 ml benzende çözüldü. Üzerine 0,08 mol KOH eklendi. Karışım 7 saat karıştırıldı. Sonra balon içine yoğunluğu 1,21 gr/cm³ olan karbon sülfür CS₂ den 0,08 mol (5 ml) eklendi. Geri soğutucu altında oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı.



Şekil 56. PTHF Makro simetri ditiyoester tuzu

Elde edilen karışıma 0,08 mol benzoil klorür eklendi. Sarımsı kahverengi bir renk değişimi gözlemlendi.

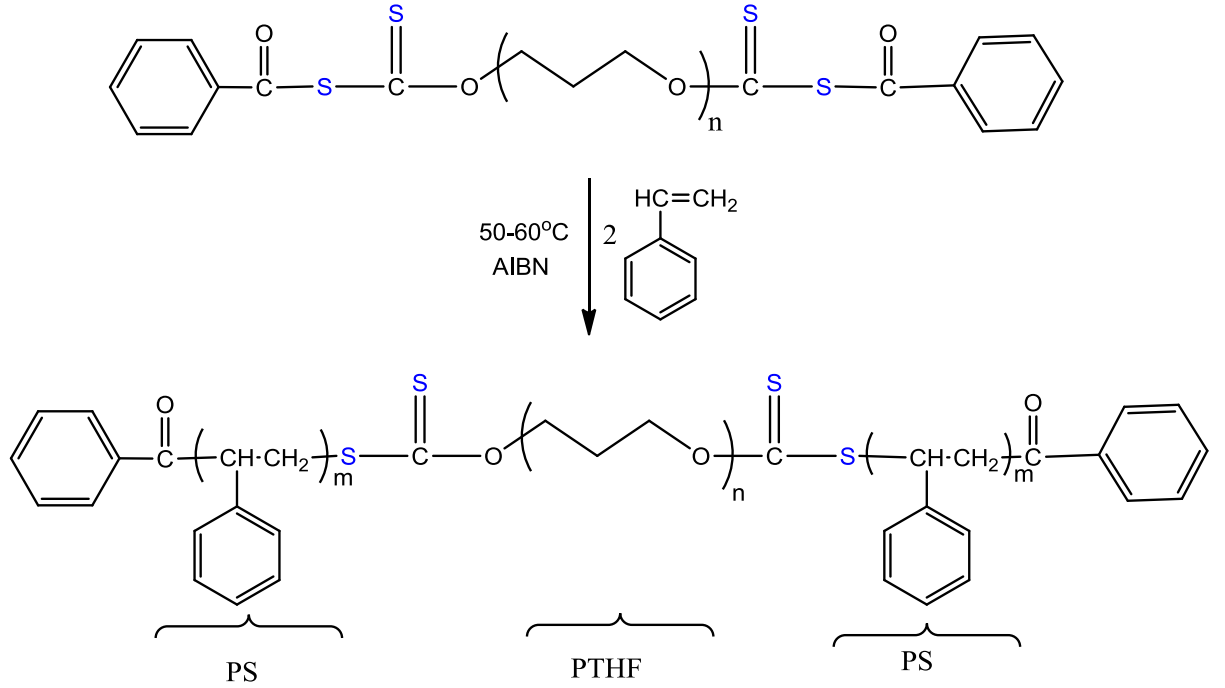


Şekil 57. Poli Tetrahidrofuran Makro Ksantat/RAFT Ajanı Sentezi

Reaksiyonun gerçekleştiği cam balonu süzgeç kâğıdı yardımıyla diğer bir balona süzüldü. Süzüntü içerisinde ki benzeni uzaklaştırmak için döner vakum evaporatörüne alındı. 45 dk. benzenin uzaklaştırılması sağlandı. Elde edilen madde daha önceden hazırlanmış, dondurucuda soğutulmuş %50 dietil eter - %50 petrol eteri karışımında çöktürüldü. 1 gün dondurucuda bekletildikten sonra çözücü kısmı dekante edildi. Çeker ocağa bırakıldı(7-8 saat). Vakum etüvünde yeteri kadar bekletilerek kurutuldu. Difonksiyonel çift uçlu makro RAFT/MADIX ksantat ajanı sentezlendi.

2.3.5.1. (P5) PTHF Makro RAFT/MADIX Ksantat Ajanı ile Stirenin Polimerizasyonu

PTHF Makro RAFT ajanından 0,9384 gram alınarak 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 ml Stiren alınarak karışımında bir deney tüpüne blank olacak şekilde 2 ml alındı. Geriye kalan kısma 0,0234 g AIBN eklendi. 9 tane deney tüpüne 2'şer ml olarak alındı. Magnetik karıştırıcı atılarak, degaz sistemine alındı. 10 dk. kadar bekletildikten sonra deney tüplerinden Ar gazı geçirildi. Her bir tüpün ağzı iyice kapatılarak parfinlendi. 60-65 °C silikon yağı içerisinde reaksiyon başlatıldı.



Şekil 58. Politetrahidrofuran Makro Ksantat/RAFT Ajanı ile stiren polimerizasyonu

Yukarıda yazılan reaksiyona göre gerçekleşen polimerizasyon da kullanılan deney tüpleri 24 saat aralıklarla takip edilmiştir. Her bir deney tüpünde aşağıdaki prosedür gerçekleştirilmiştir.

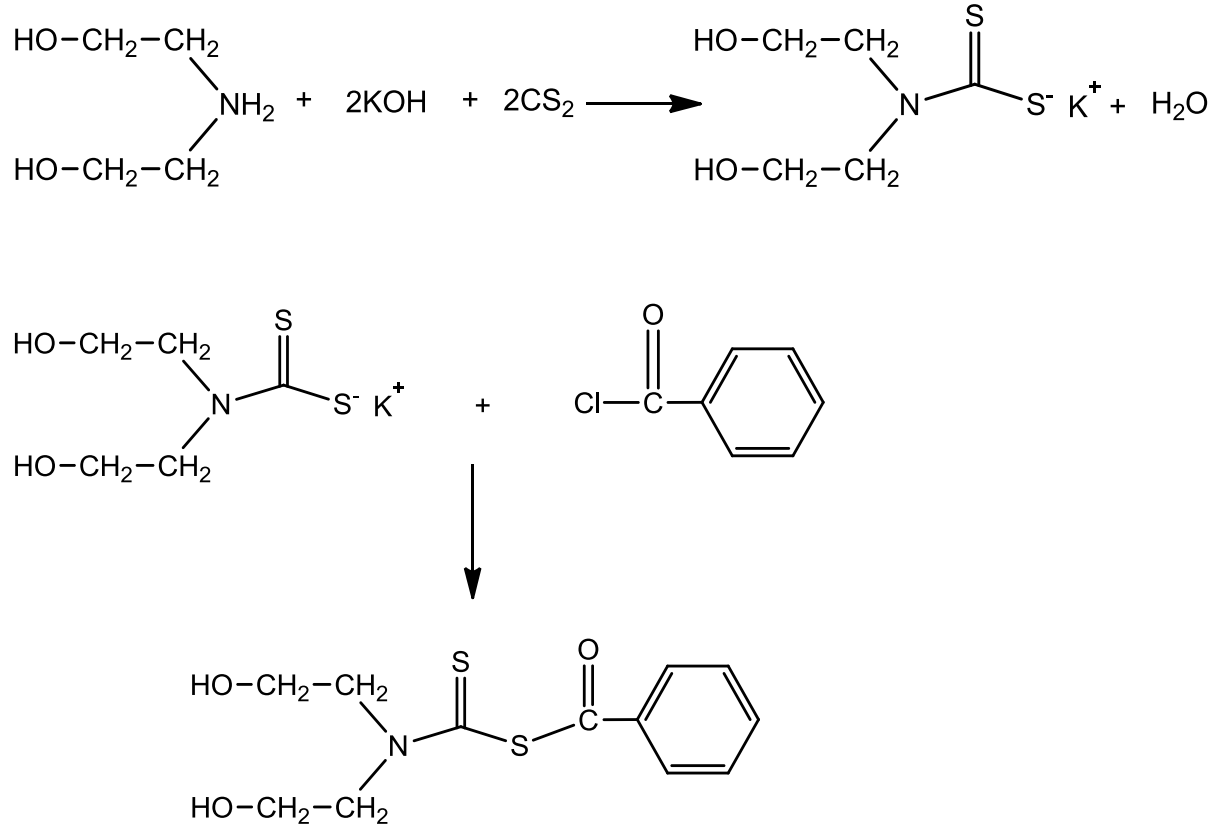
Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocağa 1 gün süre ile açık havada kurutuldu.

Polimer vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir.

2.3.6. (A6) Dietanol Amin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı Sentezi

Cam bir balona 10,5 ml dietanolamin, N,N Dimetilformamitte çözüldü. Üzerine 5,62 g potasyum hidroksit eklenerek magnetik karıştırıcı ile 3 saat karıştırıldı. Daha sonra 11,6 ml benzoil klorür eklenerek karışımın ekzotermik ısını bertaraf etmek için su-buz

banyosunda bekletilerek karıştırıldı. Açık turuncu sarı bir renk elde edildi. Çözelti bir gün karıştırıldı. Çözelti süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Çözücü (N,N Dimetilformamit 153°C) vakumlu evaporatörde 60°C uçuruldu.



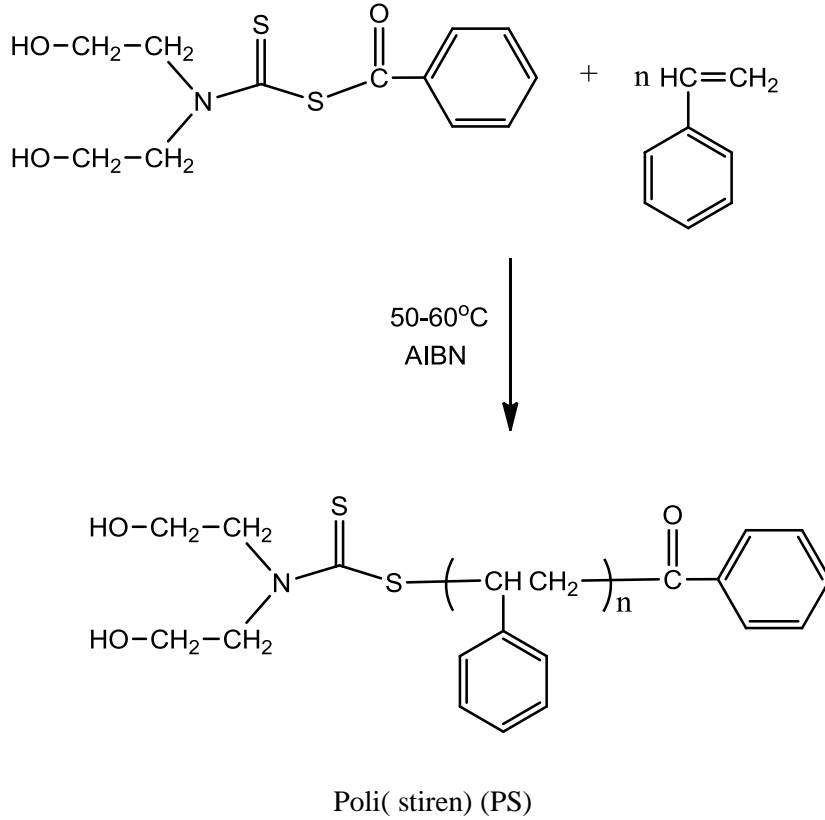
Şekil 59. Ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezi

Çözücü içerisinde bulunan Dimetilformamit uçuculuğu az olduğundan dolayı toplam 25 saat olacak şekilde aralıklarla uçuruldu. Çözelti dietil eterde çöktürüldü. 1 gün sonra çözelti kısmı dekante edildi. Çeker ocağa bırakıldı. 1 gün sonra tam kuruma sağlamak için vakum etüvüne konuldu. Sabit tartıma ulaşıncaya kadar bekletildi.

2.3.6.1. (P6) Ditiyo Karbomat RAFT Ajanı Stiren Polimerizasyonu

Stiren polimerizasyonu için reaksiyon mol sayısı oranları Stiren/CTA/AIBN 1000/8/1,6 olacak şekilde 10 ml stiren, 0,2 g CTA (256 g/mol) ve çözücü olarak N,N dimetilformamit 10 ml kullanıldı. Azo başlatıcı olarak AIBN konulmadan önce blank

takibi için 2 ml alınarak bir deney tüpüne konuldu. 9 tane deney tüpüne 2 şer ml olarak alındı. Magnetik karıştırıcı atılarak degaz sistemine alındı. 10 dk. kadar bekletildikten sonra deney tüplerinden Ar gazı geçirildi. Her bir tüpün ağzı iyice kapatılarak parfinlendi. 60-65 °C silikon yağı içerisinde reaksiyon başlatıldı.



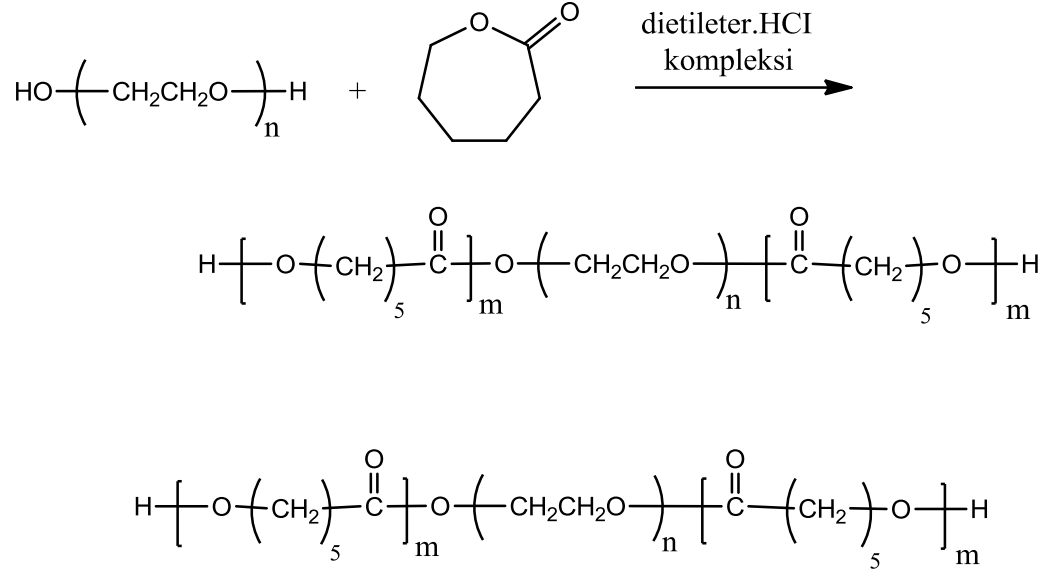
Şekil 60. Ditiyokarbomat RAFT ajanı ile stiren polimerizasyonu

Yukarıda yazılan reaksiyona göre gerçekleşen polimerizasyonda kullanılan deney tüpleri 24 saat aralıklarla takip edilmiştir. Her bir deney tüpünde aşağıdaki prosedür gerçekleştirilmiştir.

Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı. Tartım miktarları tabloda gösterilmiştir.

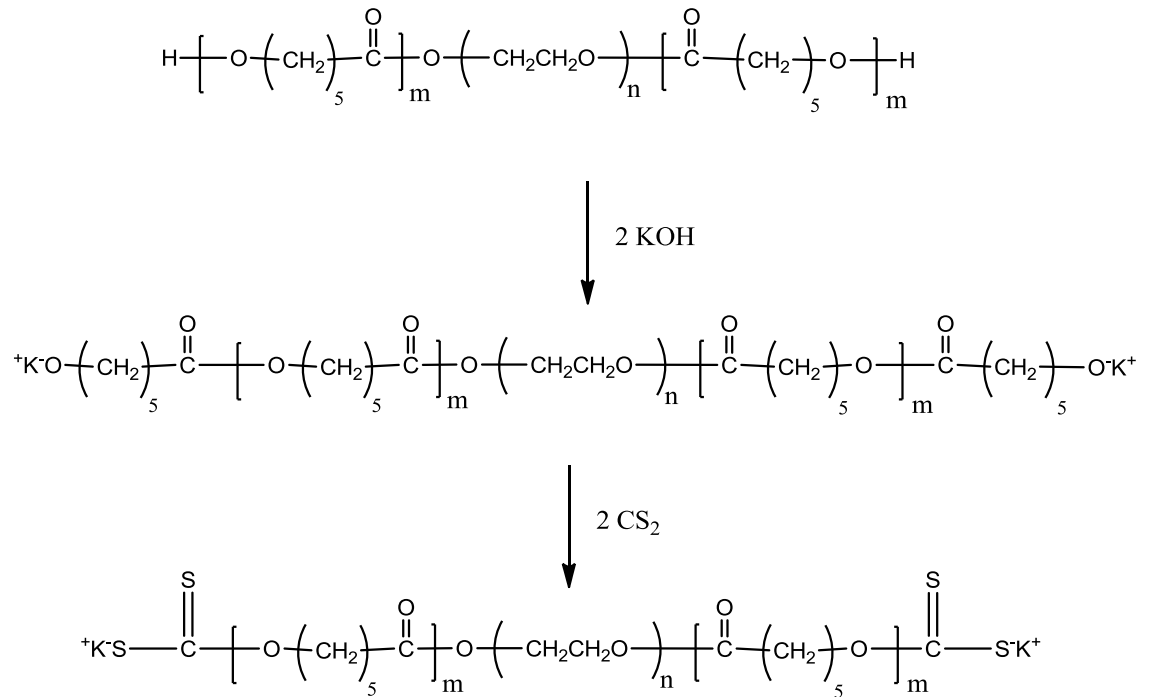
2.3.7. (A7, A8 ve A9) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi

PEG birimi üzerinden halka açılma polimerizasyonu ile gerçekleştirilen ABA tipi tri blok grubu kullanılarak RAFT ajanı sentezlenmiştir. Sentez basamaklarına ait reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

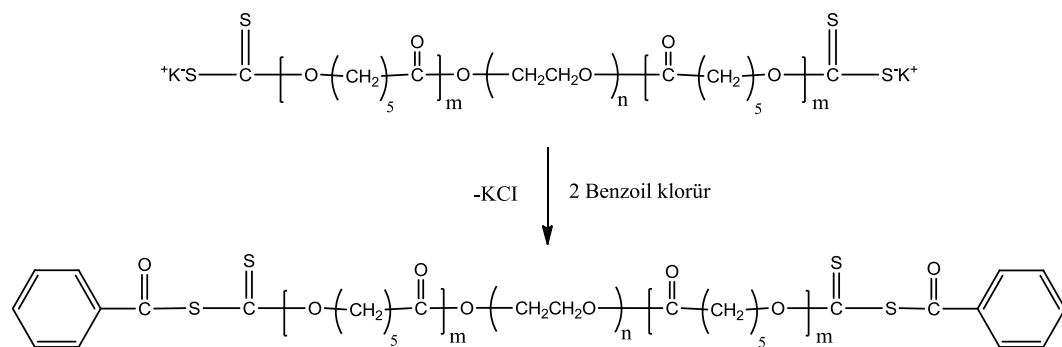


Şekil 61. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer

Elde edilen PEG PCL diblok kopolimeri kullanılarak Makro RAFT ajanı elde edilmiştir.

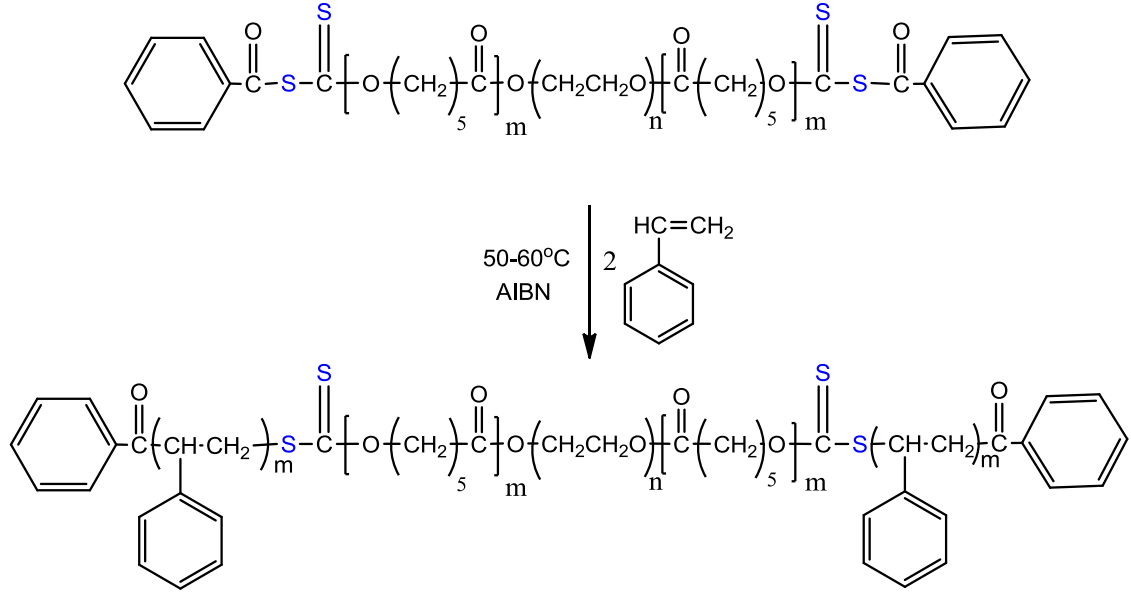


Şekil 62. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer Ksantat Tuzu



Şekil 63. Triblok PCL-PEG-PCL Kopolimer Ksantat Makro RAFT Ajanı

2.3.8. (P7, P8 ve P9) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi ile Stirenin Polymerizasyonu



Şekil 64. PS-PCI-PEG-PCI-PS blok kopolimer sentezi

2.3.9. (A7) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi

1,2 g PEG 600 30 ml toluende çözülerek üzerine 30 da 1 oranında (0,006mol = 6,65 ml) ϵ -kaprolakton eklendi. Ve bu karışımın üzerine 2-3 ml dietil eter- HCl kompleksinde ilave edilerek 4 gün boyunca ağzı kapalı cam balonda karıştırıldı. Cam balondaki karışım viskoz hale geldi. Soğuk %50 petrol eteri ve % 50 dietil eter karışımında çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildi. Karışım dekante edilerek çeker ocağa 1 gün süre ile bırakıldı. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 5 gün süre ile bekletildi. Bu süre zarfında vakum etüvünün havası alınarak yeni basınç verildi. Elde edilen madde miktarı 7, 9627 gr olarak ölçüldü. Elde edilen madde miktarından hesaplan M_a değeri 1327,12 g/mol elde edildi.

Elde edilen PEG PCL diblok kopolimeri 30 ml benzende çözülerek 0,012 mol KOH havanda ezilerek reaksiyon balonuna eklendi. Magnetik karıştırıcı ile bir gün devam ettikten sonra 0,012 mol CS_2 eklenerek karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon balonuna tekrar 0,012 mol Benzoil klorür eklenerek 18 saat karıştırıldı.

Elde edilen diblok makro ksantatın içerdiği safsızlıkları gidermek için adi süzgeç kâğıdından süzüldü. İçerdiği çözücüü uçurmak için vakum evaporatörde 35 °C sıcaklıkta 1-2 saat boyunca bekletildi. Daha önceden hazırlanmış ve soğutulmuş çöktürme çözeltisinde (%50 petrol eteri ve % 50 dietil eter) çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildi. Karışım dekante edilerek çeker ocağa 1 gün süre ile bırakıldı. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 5 gün süre ile bekletildi. Bu süre zarfında vakum etüvünün havası alınarak yeni basınç verildi. Elde edilen madde miktarı 4,98 gr ve hazırlanan RAFT ajanın moleköl ağırlığı 2490 gr/mol olarak hesaplanmıştır.

2.3.9.1. (P7) PEG 600 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi ile Stirenin Polimerizasyonu

PCL – PS Triblok Kopolimer makro RAFT ajanından 0,9384 gram alınarak 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 ml Stiren alınarak karışımda bir deney tüpüne blank olacak şekilde 2 ml alındı. Geriye kalan kısma 0,0234 g AIBN eklendi. 9 tane deney tüpüne 2'şer ml olarak alındı. Magnetik karıştırıcı atılarak, degaz sistemine alındı. 10 dk. kadar bekletildikten sonra deney tüplerinden Ar gazı geçirildi. Her bir tüpün ağzı iyice kapatılarak parfinlendi. 60-65 °C silikon yağı içerisinde reaksiyon başlatıldı.

Yukarıda yazılan reaksiyona göre gerçekleşen polimerizasyon da kullanılan deney tüpleri 4 saat aralıklılarıyla takip edilmiştir. Her bir deney tüpünde aşağıdaki prosedür gerçekleştirilmiştir. Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı. Burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer kap içerisinde alındı.

2.3.10. (A8) PEG 1000 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi

2 g PEG 1000 30 ml tolüen de çözülerek üzerine 30 da 1 oranında (0,06mol = 6,65 ml) ϵ -kaprolakton eklendi. Ve bu karışımın üzerine 5-6 ml dietileter- HCl kompleksinde ilave edilerek 4 gün boyunca ağzı kapalı cam balonda karıştırıldı. Cam balondaki karışım viskoz hale geldi. Daha önceden soğutulmuş %50 petrol eteri ve % 50 dietil eter karışımında çöktürüldü ve bu haliyle -8 °C' de gün aşırı bekletilerek çözücüsü dekante edildikten sonra çeker ocakta 1 gün süre ile havada kurutuldu. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 4 gün süre ile bekletildi. Elde edilen madde miktarı: 7,6461 g

Elde edilen PEG PCL diblok kopolimeri 30 ml benzende çözülerek 7,212 g (0,012) mol KOH havanda ezilerek reaksiyon balonuna eklendi. Magnetik karıştırıcı ile karıştırmaya bir gün devam edildikten sonra 3ml (0,012) mol CS₂ eklenerek karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon balonuna tekrar 2,3 ml (0,012) mol Benzoil klorür eklenerek 18 saat karıştırıldı.

Elde edilen diblok makro ksantatın içerdiği safsızlıkları gidermek için adi süzgeç kâğıdından süzüldü. İçerdiği çözücüyü uçurmak için vakum evaporatörde 35 °C sıcaklıkta 1-2 saat boyunca bekletildi. Daha önceden hazırlanmış ve soğutulmuş çöktürme çözeltisinde (%50 petrol eteri ve % 50 dietil eter) çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildi. Karışım dekante edilerek çeker ocağa 1 gün süre ile bırakıldı. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 5 gün süre ile tutuldu. Bu süre zarfında vakum etüvünün havası alınarak yeniden vakum uygulaması ile elde edilen PEG-PCL Makro RAFT Ajanı, madde miktarı 6,006 gr

2.3.10.1. (P8) PEG 1000 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi İle Stirenin Polimerizasyonu

PCL – PS Triblok Kopolimermakro RAFT ajanından 1,95 gram alınarak 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 ml Stiren alınarak karışımında bir deney tüpüne blank olacak şekilde 2 ml alındı. Geriye kalan kısma 0,0234 g AIBN eklendi. 9 tane deney tüpüne 2'şer ml olarak alındı. Magnetik karıştırıcı atılarak, degaz sistemine alındı. 10 dk. kadar

bekletildikten sonra deney tüplerinden Ar gazı geçirildi. Her bir tüpün ağzı iyice kapatılarak parfinlendi. 60-65 °C silikon yağı içerisinde reaksiyon başlatıldı.

Yukarıda yazılan reaksiyona göre gerçekleşen polimerizasyonda kullanılan deney tüpleri 4 saat aralıklarla takip edilmiştir. Her bir deney tüpünde aşağıdaki prosedür gerçekleştirilmiştir. Deney tüpü alınarak 50-60 ml miktarındaki metanolde çöktürüldü. Beyaz renkte polimer oluşumu gözlemlendi. Metanol karışımı 1 gün süre ile çeker ocağa bırakıldı. Dekante edildi. Kalan kısım yani polimer çeker ocakta 1 gün süre ile tekrar bekletildi. Vakum etüvüne alındı burada sabit tartıma gelene kadar bekletildi. 3 gün boyunca sabit tartım takibi yapıldı. Sabit tartıma gelen polimer bulunduğu beher içerisinden alındı.

2.3.11. (A9) PEG 1500 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi

3 g PEG 1500g/mol 'den 30 ml tolüen de çözülerek üzerine 10 da 1 oranında (0,018 mol = 18 ml) ε-kaprolakton eklendi. Ve bu karışımın üzerine 5-6 ml dietil eter- HCl kompleksinde ilave edilerek 4 gün boyunca ağzı kapalı cam balonda karıştırıldı. Cam balondaki karışım viskoz hale geldi. Daha önceden soğutulmuş çöktürme karışımı %50 petrol eteri ve % 50 dietil eter karışımında çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildi. Karışım dekante edilerek çeker ocağa 36 saat süre ile bırakıldı. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 4 gün süre ile bekletildi. Bu süre zarfında vakum etüvünün havası alınarak yeni basınç verildi. Elde edilen madde miktarı 22, 1 g

Elde edilen PEG-PCL diblok kopolimerinden 11,000 g alınarak 30 ml benzende çözüldü. Üzerine 0,012 mol KOH havanda ezilerek reaksiyon balonuna eklendi. Bir gün süre ile karıştırıldıktan sonra 0,012 mol CS₂ eklenerek tekrar karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon balonuna 0,012 mol (1,68 g) benzoil klorür eklenerek 18 saat süre ile karıştırıldı.

Elde edilen diblok makro ksantatın içerdiği safsızlıkları gidermek için adi süzgeç kâğıdından süzüldü. İçerdiği çözücü vakum evaporatörde 35 °C sıcaklıkta uçuruldu. Daha önceden hazırlanmış ve soğutulmuş çözücüde (%50 petrol eteri ve % 50 dietil eter) çöktürüldü. Buzdolabında 1 gün bekletildikten sonra çözücü dekante edilerek çeker ocağa

1 gün süre ile açık havada kurutuldu. Sabit tartıma gelene kadar vakum etüvünde 5 gün süre ile bekletildi. Elde edilen PCL-PEG-PCL Makro RAFT ajanı, elde edilen madde 10,0156 g

2.3.11.1. (P9) PEG 1500 PCL – PS Triblok Kopolimer Ksantat Sentezi ile Stirenin Polimerizasyonu

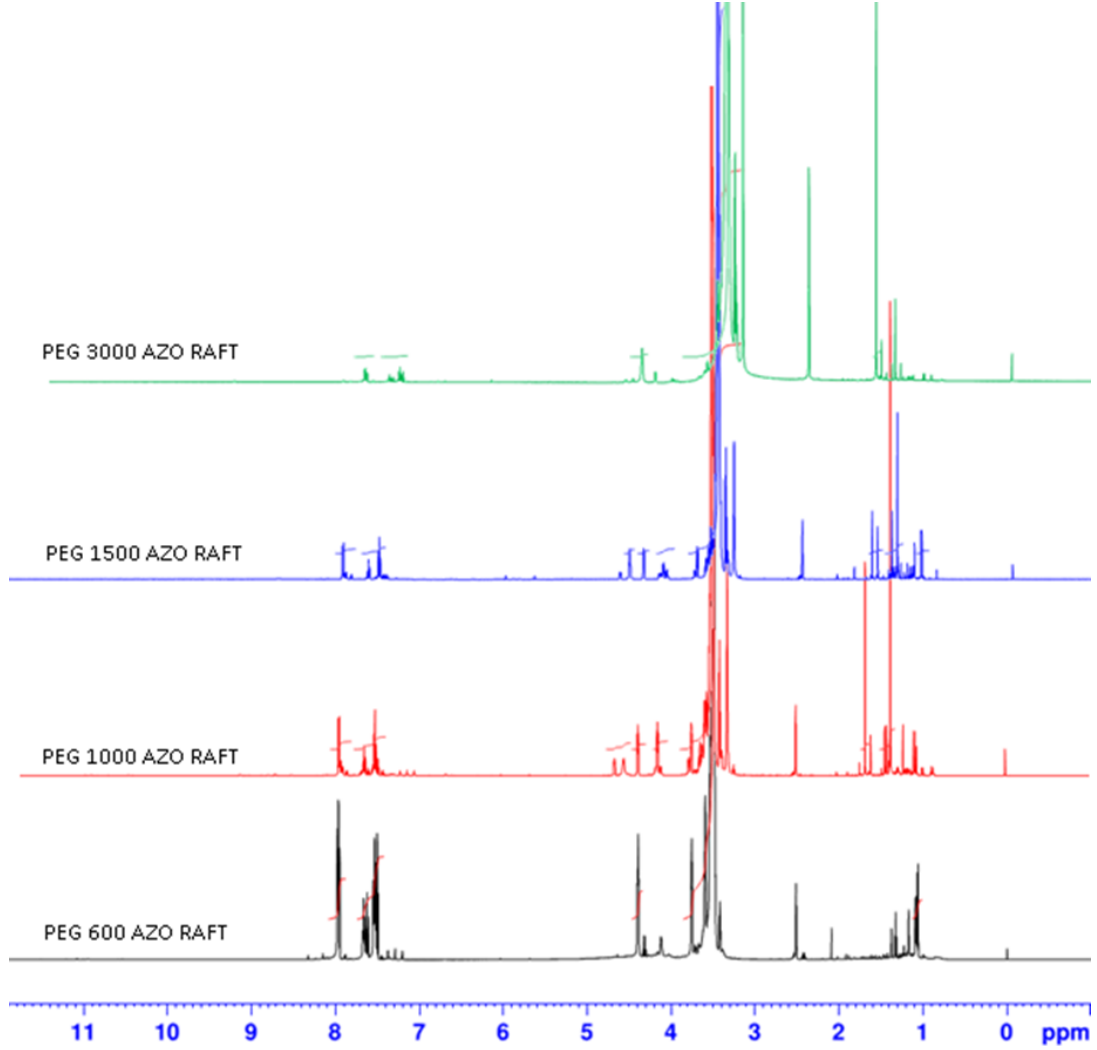
PCL – PS Triblok Kopolimer makro RAFT ajanından 2,095 gram alınarak 10 ml benzende çözüldü. zerine 10 ml Stiren alınarak karışımda bir deney tüpüne blank olacak şekilde 2 ml alındı. Geriye kalan kısma 0,0234 g AIBN eklendi. 9 tane deney tüpüne 2' şer ml olarak alındı. Magnetik karıştırıcı atılarak, tüpler degaz sistemine alındı. 10 dk. kadar bekletildikten sonra deney tüplerinden Ar gazı geçirilip parafınlenerek, 60-65°C silikon yağı içerisinde reaksiyon başlatıldı.

Deney tüpleri 4 saat aralıklılarla muhteviyatı alınarak metanolde çöktürüldü.

3. BULGULAR

3.1. Sentezlenen Makro RAFT Ajanları

PEG 600 alınarak çözüldü sonra üzerine KOH, CS₂ ve benzoil klorür eklenerek tek taraf makro RAFT ajan ksantat oluştu. Tek taraf makro RAFT ajanı alınarak pinner sentezi yöntemiyle azo başlatıcılı makro RAFT ajanı (A1, A2, A3, A4) elde edildi.



Grafik 2. PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI- RAFT Ajanlarının birleştirilmiş ¹H-NMR spektrumları

¹H-NMR Spektroskopisi: Makro-RAFT ajanlarına ait Ek şekil 25, 28, 31, 34’da görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

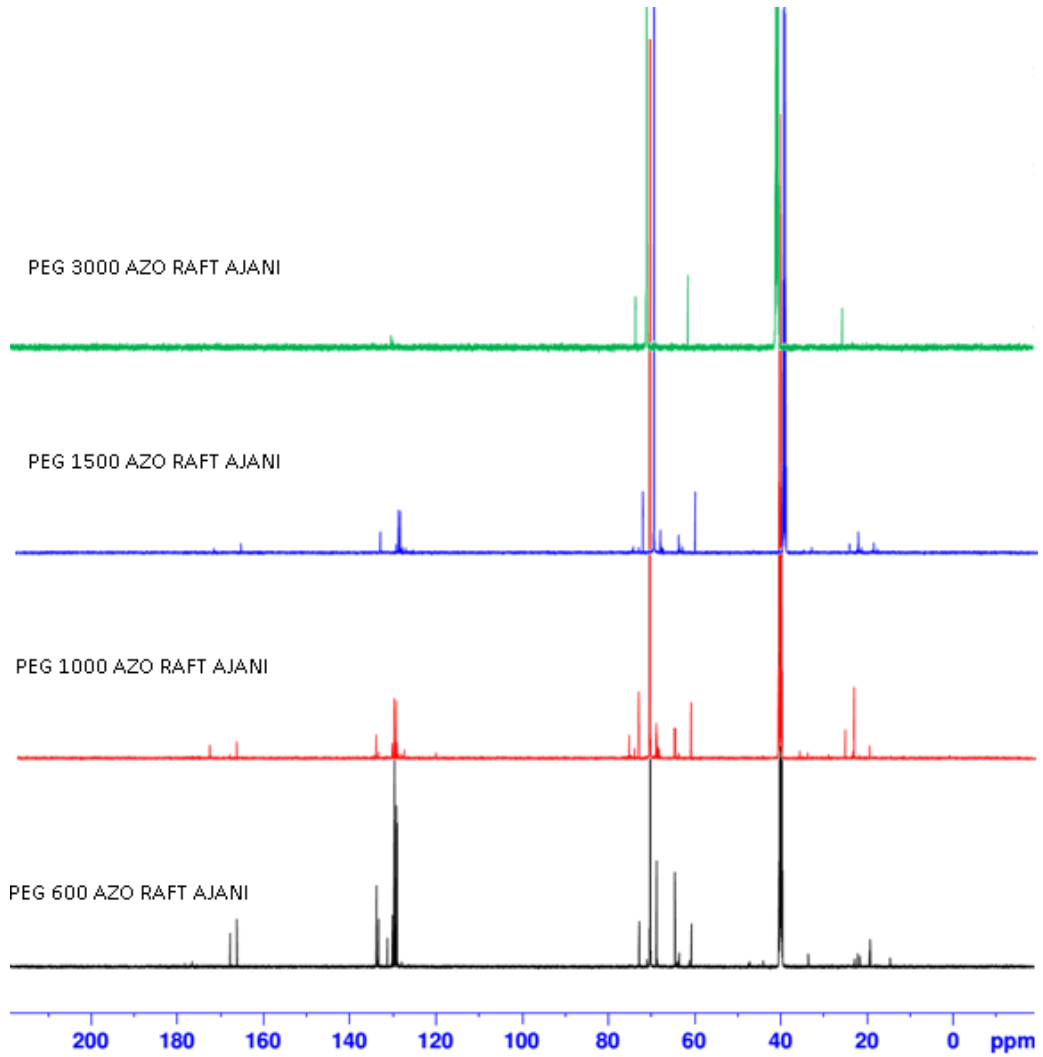
¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 26, 29, 32, 35’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 75 ppm’de –OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

Tablo 3. Sentezlenen Makro RAFT Ajanları

Ajan no:	Makro RAFT Ajanları	Sentezlenen Makro RAFT Ajanları
A1	PEG 600 Makro RAFT Ajanı	
A2	PEG 1000 Makro RAFT Ajanı	
A3	PEG 1500 Makro RAFT Ajanı	
A4	PEG 3000 Makro RAFT Ajanı	
A5	PTHF 1000 Makro RAFT Ajanı	

A6	Ditiyokarbomat RAFT	
A7	PEG 600- PCL Makro RAFT Ajanı	
A8	PEG 1000- PCL Makro RAFT Ajanı	
A9	PEG 1500- PCL Makro RAFT Ajanı	

Kontrollü radikal polimerizasyonları tekniklerinden RAFT polimerizasyonlarının başarısı zincir transfer ajanlarının sentezlenmesine bağlıdır. Bu çalışmamızda sentezlediğimiz MAI-RAFT ajanları A1, A2, A3, A4 iki görevi vardır. Azo başlatıcı olarak bölünerek radikal oluşturma ve RAFT ajanı olarak kontrollü reaksiyon için denge sağlamaktır. Sentezlenen molekül ağırlığı 600, 1000, 1500 ve 3000 g/mol PEG serisinin kullanıldığı MAI-RAFT ajanlarına ait birleştirilmiş ¹³C-NMR spektrumlarına bakıldığında zincir boyu büyüdükçe piklerin şiddeti azalmıştır. PEG yapısında bulunan –CH₂ piklerinin şiddeti artmıştır.

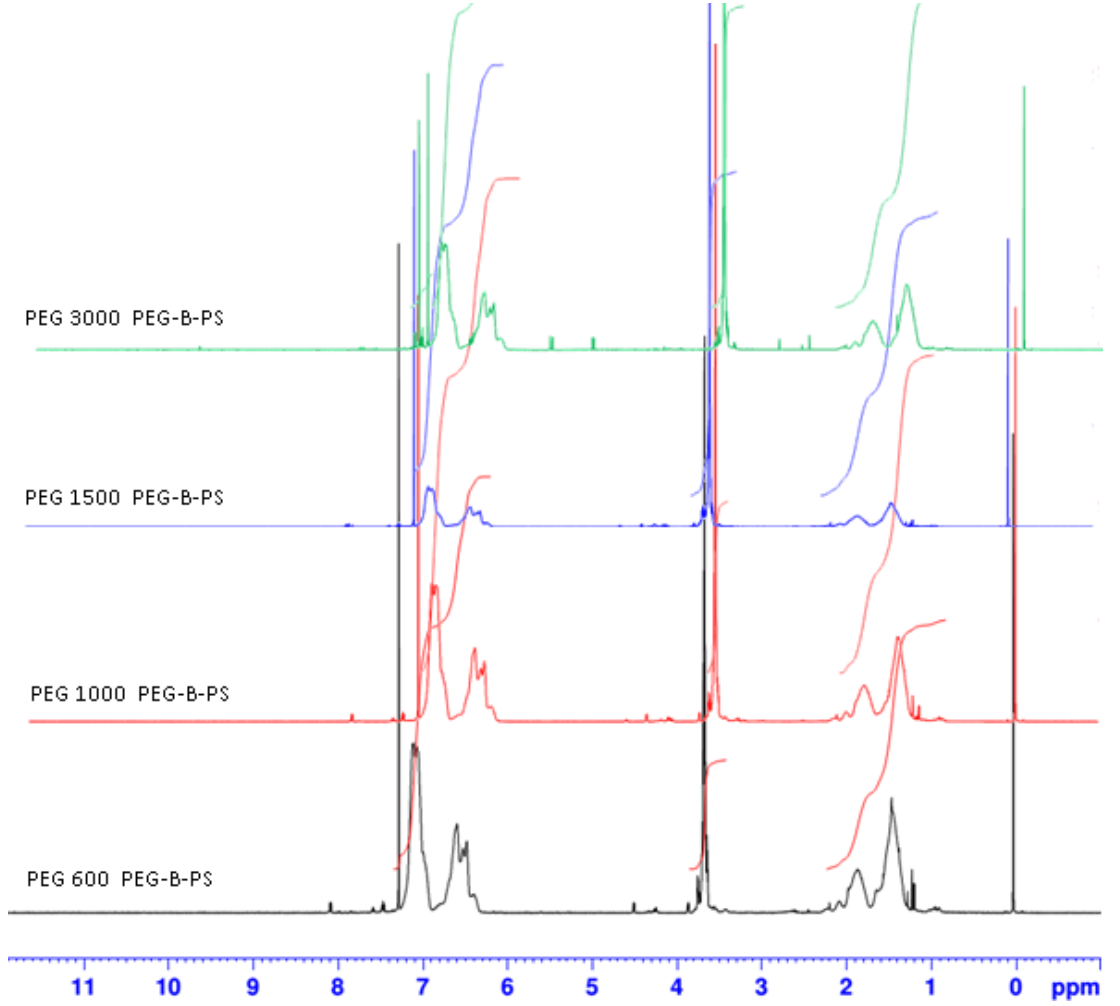


Grafik 3. PEG 600-1000-1500-3000 Serisi ile hazırlanan MAI- RAFT Ajanlarının birleştirilmiş ¹³C-NMR spektrumları

3.2. Sentezlenen MAI- RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu

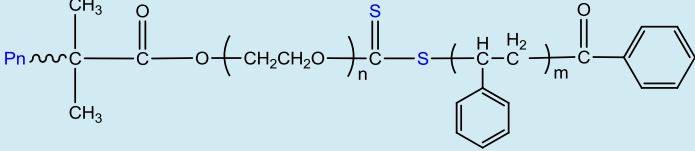
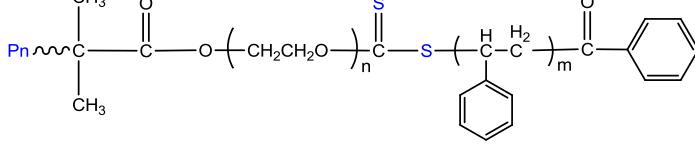
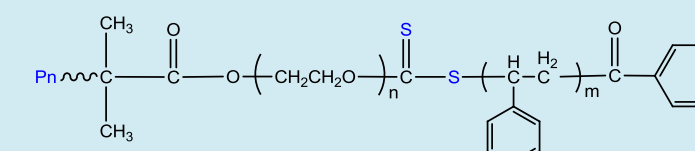
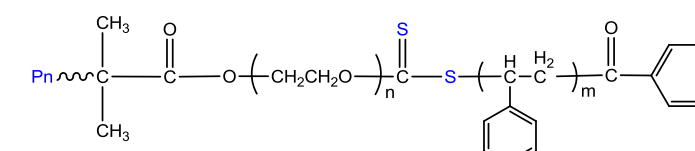
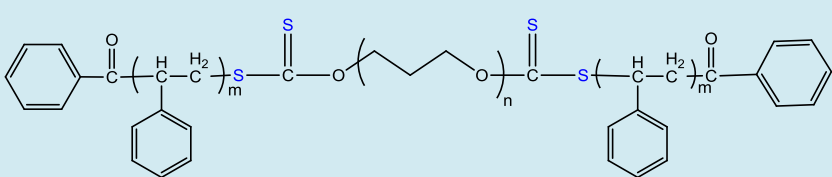
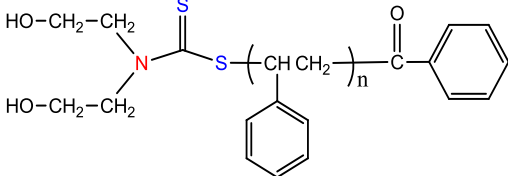
Bütün polimerizasyon verileri için gösterilen PDI -M_n-Zaman Grafiği, grafikleri SigmaPlot 10.0 programı ile çizilmiştir. Kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Polimer molekülleri için arzu edilen PDI değeri 1 dir, çalışmamızda RAFT ile elde edilen 1.35 ile 1.45 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır. RAFT polimerizasyonunda kullanılan MAI- RAFT ajanları ile birlikte destile stiren monomeri kullanılarak blok kopolimerler elde edildi. Elde edilen PEG 600-1000-1500-3000 farklı

molekül ağırlıklı stiren monomerin kullanıldığı PS-PEG-PS blok kopolimerler elde edilmiştir. (P1, P2, P3, P4).



Grafik 4. Sentezlenen Blok Kopolimerlerin (P1, P2, P3, P4) birleştirilmiş ¹H-NMR spektrumları

Tablo 4. Sentezlenen Blok Kopolimerler

	Blok Kopolimer	Sentezlenen Blok Kopolimerler
P1	PS-PEG-PS (PEG 600)	
P2	PS-PEG-PS (PEG 1000)	
P3	PS-PEG-PS (PEG 1500)	
P4	PS-PEG-PS (PEG 3000)	
P5	PS-PTHF- PS	
P6	Ditiyokarbom at-PS-	

P7	PS-PCI-PEG (PEG 1000)	
P8	PS-PCI-PEG (PEG 600)	
P9	PS-PCI-PEG (PEG 1500)	

RAFT ajanlarının yeni tiplerini elde etmek için halka açılma polimerizasyonu kullanıldı. ε-kaprolakton monomer olarak kullanıldığı halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirildi. PEG 600 kullanılarak dört farklı tipte ksantat MAI-RAFT ajanı ve bir adet Ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezlendi. Stiren ile polimerizasyonları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar ile tablo ve grafikler çizildi. Grafiklerin ışığı altında moleküler ağırlık kontrolünün gerçekleştiği lineer artıştan anlaşılabilir. GPC analizleri yapıldı.

3.3. Kinetik Hesaplamalar

Polimerizasyon reaksiyonlarının kinetik hesaplaması hız sabitleri hesaplanmıştır. Yaşayan polimerizasyon sistemlerinde reaksiyon hız sabiti hesaplanırken aşağıda eşitlik kullanılmaktadır[47].

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = kt$$

$[M_0]$ ve $[M]$ başlangıç ve t anındaki monomer konsantrasyonudur, t polimerizasyon zamanı, k ise hız sabitidir.

Tablo 5. PEG Esaslı Benzoil Klorür Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonuna ait hız sabitleri

	Blok Kopolimer	Sentezlenen blok kopolimerlere ait hız sabitleri
P1	PS-PEG-PS (PEG 600)	$k = 1,81 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$.
P2	PS-PEG-PS (PEG 1000)	$k = 3,35 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$
P3	PS-PEG-PS (PEG 1500)	$k = 2,3 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$
P4	PS-PEG-PS (PEG 3000)	$k = 2,53 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$
P5	PS-PTHF-PS	$k = 1,45 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$
P6	Ditiyokarbomat-PS	$k = 1,56 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$
P7	PS-PCI-PEG (PEG 600)	$k = 6,16 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$
P8	PS-PCI-PEG (PEG 1000)	$k = 4,07 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$
P9	PS-PCI-PEG (PEG 1500)	$k = 7,33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$

3.4. Heterojenlik indeksi

Kontrollü polimerizasyon tekniklerinin en önemli amacı düşük heterojenlik indeksine sahip polimer malzemeler üretmektir. Dar moleküler ağırlık dağılımı $M_w/M_n < 1.1$ yani ağırlıkça molekül ağırlığının (M_w), sayıca molekül ağırlığına (M_n) oranıdır[5]. Literatürde diğer bir ifadesi polidispersitedir (PDI). Yaptığımız çalışmalarımızda 1,3-1,48 arasında değişmektedir. PDI oranlarının 1.1 ya da daha küçük olmamasının nedeni kullanılan RAFT ajanlarının PDI değerlerinin etkilemesidir.

3.5. Teorik moleküler ağırlık hesaplamaları

Polimerizasyon başarısının bir göstergesi istenilen moleküler ağırlık ile ürün olarak elde edilen polimerin deney sonucunda GPC analizleri sonucu elde edilen değerlere yakınlık

göstermesidir. İki arasında paralellik bulunması arzu edilendir. Yaptığımız çalışmalarda $M_{n,teo}$ ve $M_{n,GPC}$ arasında büyük ölçüde uygunluk sağlanmıştır. Oluşan farklılıklar ise reaksiyon koşulları, başlatıcı etkinliği, safsızlıklar gibi etkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Teorik moleküler ağırlık hesapları ($M_{n,teo}$) aşağıdaki eşitliğe göre bulunmuştur [97].

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

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

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

Elementel analiz yapma amacımız katı veya sıvı haldeki maddelerin yakma yoluyla C, H, N, S ve O element yüzdelerini yüksek hassasiyette tayin edebilmektir. Sentezini gerçekleştirdiğimiz makro RAFT ajanları için yapılan elementel analiz Ek Şekil 109-113 sonuçlarına ait yüzde karbon, yüzde hidrojen oranları ile teorik olarak hesaplanan yüzde karbon ve yüzde hidrojen oranları birbiri ile örtüştüğü görülür iken aynı durum kükürt elementi için söz konusu değildir.

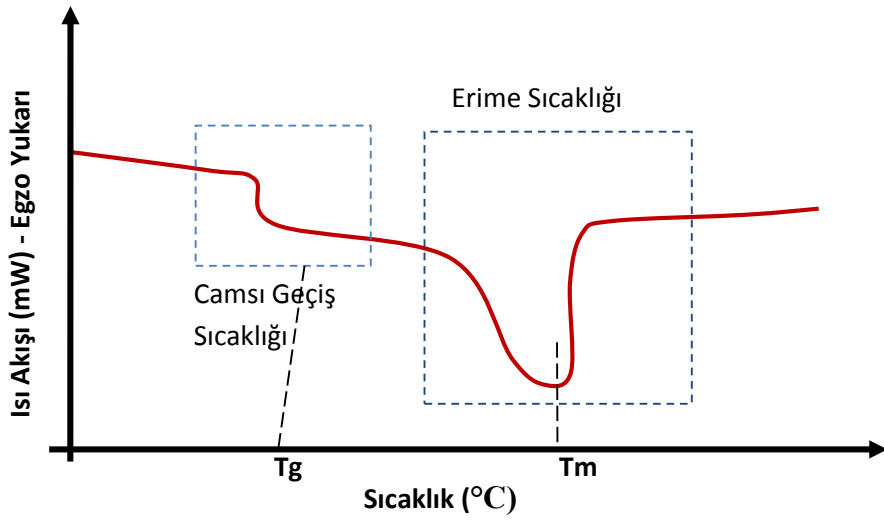
Elementel analiz sonuçları ile teorik olarak hesap edilen % C ve % H oranlarının örtüşmesi yapıdan bilinen tekniklerle uzaklaştıramadığımız makro RAFT ajanı ile bir arada bulunan etkileşmeye girmemiş polietilen glikolden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında gözlemlediğimiz % S oranı ile makro RAFT ajanlarına ait fonksiyonalite hesap edilerek makro RAFT ajanın etkinliği gözlenebilir. Literatür taraması sonucu karşılaştığımız bazı çalışmalarda benzer durumlar söz konusudur. Kroeze ve arkadaşlarının "Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a "Living" Copolymerization with Macro-Photoiniferters"[92] adlı çalışmasında ve Çakmak'a ait "Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl methacrylate"[93] adlı çalışmalarda elementel analiz sonuçlarının benzer şekilde olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda da makro ajanların kükürt elementi üzerinden fonksiyonalitesi hesaplanmıştır.

Tablo 6. Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin Elementel Analiz Sonuç Verileri

KOD	Karbon(C)		Hidrojen(H)		Azot (N)		Kükürt(S)		
	Teorik %C	Sonuç %C	Teorik %H	Sonuç %H	Teorik %N	Sonuç %N	Teorik %S	Sonuç %S	Yapıda %S oranı
A1	54,48	56,84	7,6	7,2	1,5	0,5	7,2	0,48	7
A2	54	54	8	8	1,1	1,2	5	1,37	28
A3	54	54	8,3	8	0,8	0,8	3,6	0,7	20
A4	54	54	8,7	8,5	0,4	0,4	1,97	0,5	26
A7	57,76	62,19	7,5	7,8			7,7	0,14	3

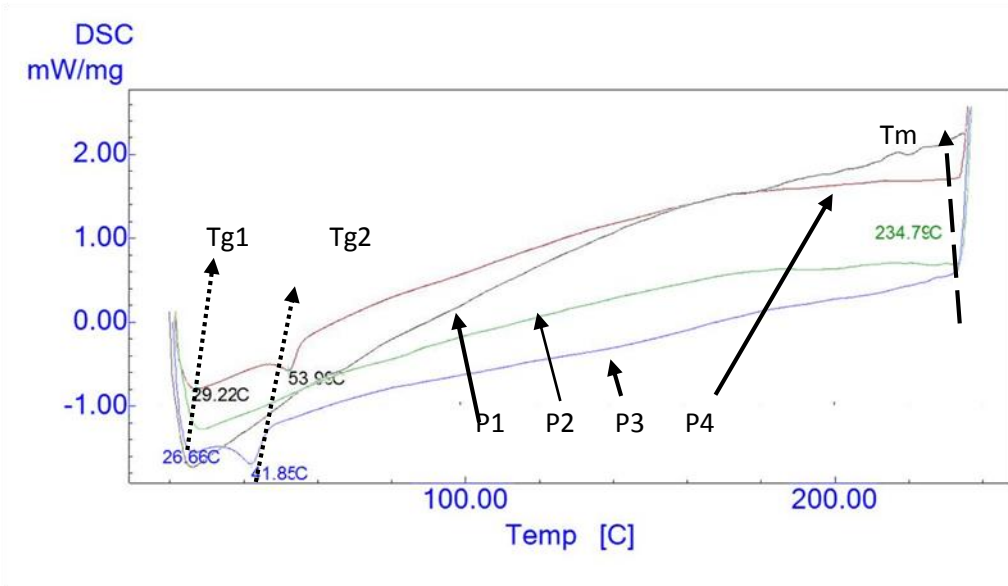
Çalışmalarda kükürt üzerinden hesaplanan fonksiyonalite bize makro ajanlarına kükürtün % kaç oranında yapıya katıldığını söylemektedir. Çalışmamız için hesaplanan Teorik % C, H, S oranları, deneysel % C, H, S oranları ve yapıya katılan % kükürt oranları Tablo 6’da verilmiştir.

Çalışmalarımızda elde edilen polimerlerin termal özellikleri DSC analizleri ile tesbit edilmiştir. Genel bir DSC analizinde sıcaklık geçişleri Şekil 65’de verilmiştir. Yarı kristal yapının içindeki kristalleşen zincirler erime noktası (T_m) ile tanımlanırken; amorf termoplastikler, ya da termoplastiklerin amorf kısımları ise camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ismi verilen, camsı (sert) davranıştan kauçuğumsu (yumuşak) davranışa geçiş sıcaklığı ile tanımlanırlar. Erime noktasının üzerine çıktığında, polimerde bulunan kristal yapının hepsi erimiş olur ve sadece amorf yapı kalır.



Şekil 65. DSC analizi genel sıcaklık geçişleri

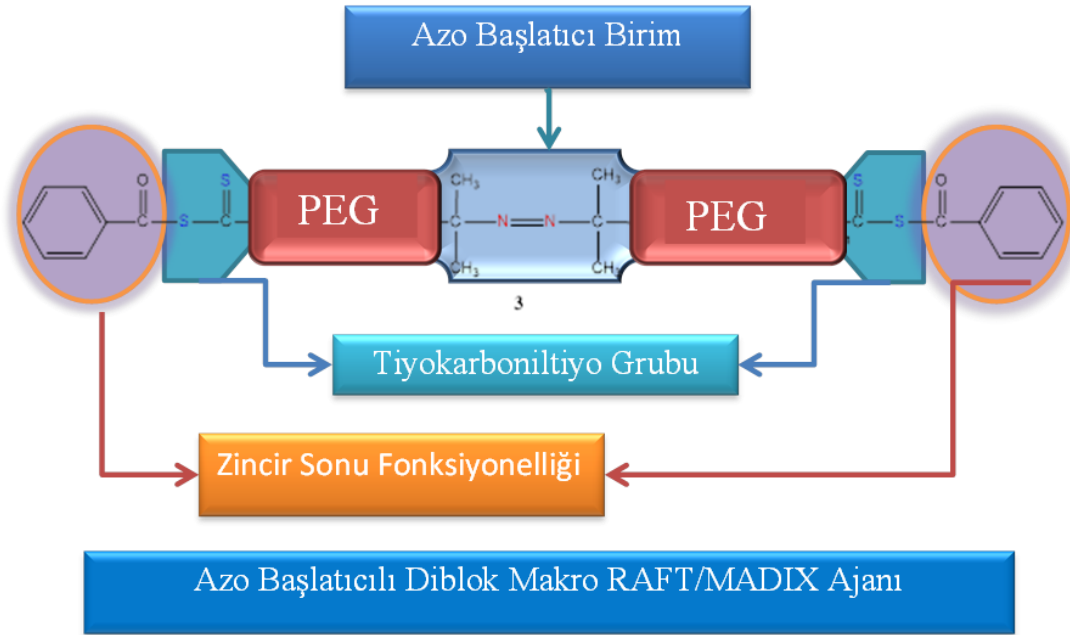
Termoplastikler her iki tip yapıyı gösterebilmelerine rağmen, birçok termoplastik polimer kristalleşemez ve sadece amorf yapıya sahiptir.



Şekil 66. PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI-RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin DSC analiz karşılaştırılması

Her termoplastik polimerin kendine özgü bir camsı geçiş sıcaklığı vardır. Eğer bünyesinde kristal yapıyı da bulunduran bir termoplastik ise, Tg'ye ek olarak geniş bir erime sıcaklığı aralığı vardır. Küçük moleküllerin aksine, tek bir molekül ağırlığında bulunmayan (yani polidispers olan) polimerler, tek bir sıcaklıkta erimezler. Büyük çoğunlukla, Şekil 65'de verilen grafikte görüldüğü gibi, geniş bir erime eğrisine sahip olurlar. Erime noktasının tek bir noktada olmaması, aksine geniş bir alana yayılması, polimer kristallerinin farklı kristal kusurlarına ya da değişik kristal birim hücrelerine sahip olduklarını gösterebileceği gibi; farklı büyüklüklerde kristaller oluşturduğunu da gösteriyor olabilir.

Bütün polimerlere ait DSC analizleri yapılmıştır. Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıkları Tg ve erime sıcaklıkları Tm değerleri hesaplanmıştır. Genel olarak camsı geçiş sıcaklıkları Tg1 28-35 °C'de ve erime sıcaklıkları ise 230-245 °C civarında tesbit edilmiştir. Şekil 66' da görülen Tg2 değerleri ise safsızlık olarak bulunan PEG birimlerine ait erime sıcaklıklarıdır.



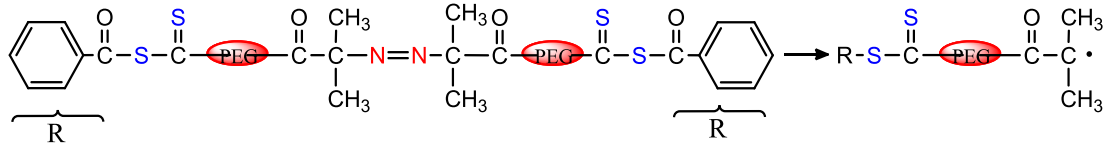
Şekil 67. A1, A2, A3, A4 MAI- RAFT Ajanı genel görünümü

3.6. PEG 600, 1000, 1500 ve 3000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyon Mekanizması

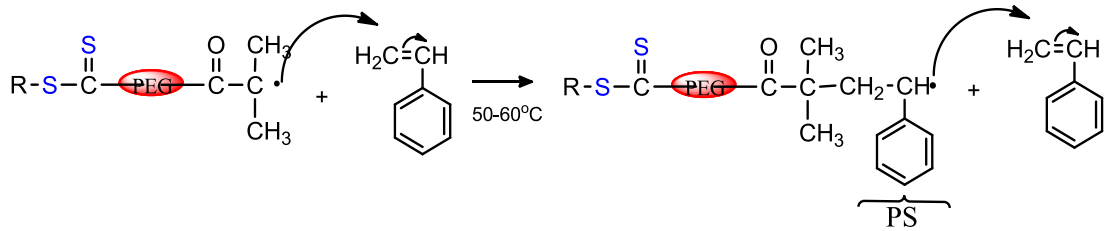
3.6.1. Başlama basamağı

Azo başlatıcı gruplarını içeren MAI- RAFT ajanlarının (A1, A2, A3, A4) başlama basamağında dışarıda radikal başlatıcıya gerek olmadan radikalik aktif merkez oluşturma kabiliyetine sahiptir. Başlama basamağındaki elde edilecek radikalik uç bütün reaksiyon boyunca monomer eklenmesiyle aktif kalacaktır. Reaksiyonun radikal kaynağı bu basamakta oluşur. Monomer eklenerek MAI- RAFT ajanı radikali oluşur.

Başlama



Şekil 68. PEG- MAI- RAFT Ajanı bozunması

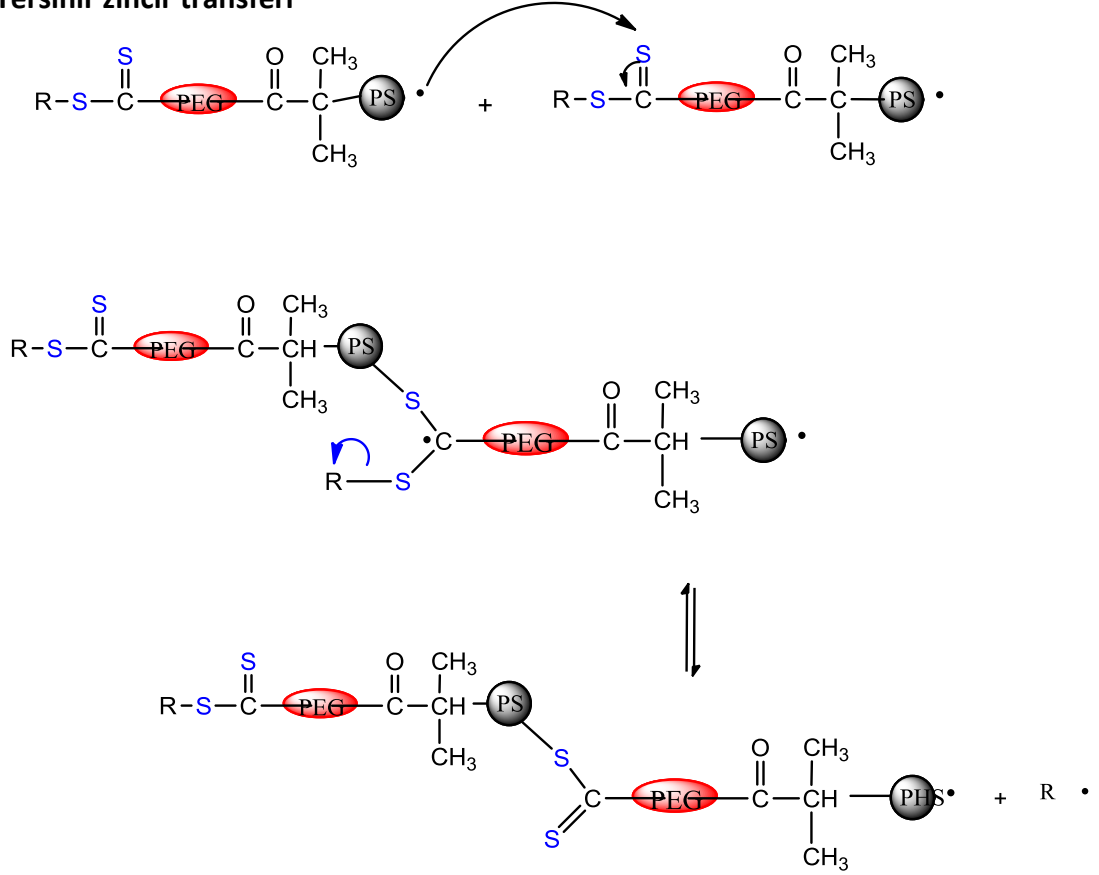


Şekil 69. PEG- MAI- RAFT Ajanı radikalin stiren eklemesi

3.6.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi:

Büyüme basamağı geleneksel RAFT polimerizasyonuna benzer ama farklıdır. Çünkü elde edilen MAI- RAFT ajanı radikalinin iki görevi bulunmaktadır. Bunlardan birincisi üzerinde taşıdığı tiyokarboniltiyo bileşiği ile polimerizasyonu kontrol etmek. İkincisi ise üzerinde taşıdığı radikalik uç grupla yeni monomer ekleyerek polimer zincirini uzatmaktır. Bu reaksiyonda tersinir bir mekanizma işlemektedir. Aktif makro radikal RAFT ajanı ve R grubunun tersinir olarak tiyokarbonil (C=S) bağına bağlanıp ayrılmaları gerçekleşir. Bu basamakta R grubunun ayrılmasıyla ürün radikali R• oluşur.

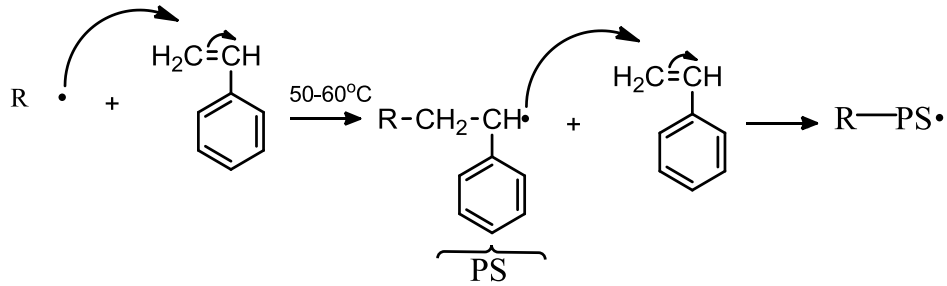
Tersinir zincir transferi



Şekil 70. PEG- MAI- RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi

3.6.3. Tekrar Başlama

Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (-R•), ortamda bulunan Stiren monomerinden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmantasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal (R•) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile (R-PS•) oluşur

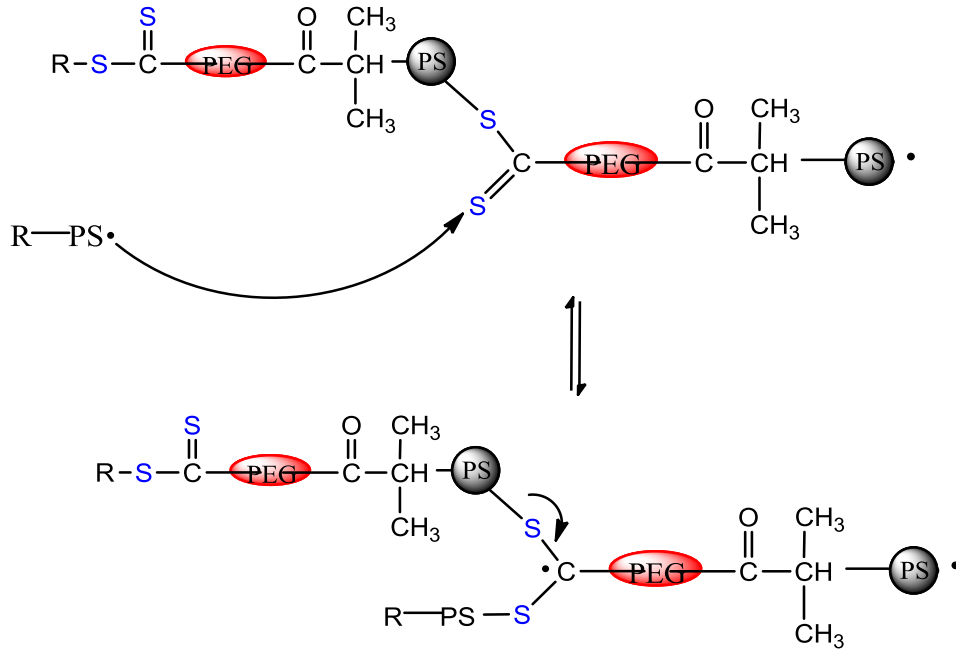


Şekil 71. Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması

3.6.4. Zincir Dengelenmesi

Büyümekte olan aktif makro RAFT ajanının radikal grubu ve R-PS• tiyokarbonil bileşikleri tarafından yakalanması, tersinir bir reaksiyonla polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen makro RAFT ajanının radikal grubu ve R-PS• ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyo bileşiklerinin etkisi ile tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar.

Zincir dengelenmesi



Şekil 72. Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi

3.6.5. Sonlanma

RAFT'da sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonunun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır. Sonlanma reaksiyon karışımının el ile durdurulması ile gerçekleştirildi. Dolayısıyla aktif büyüyen zincirler ile stiren monomer ayrılmış oldu. Sonlanma basamağında PS-PEG-PS den oluşan blok kopolimer elde edilmiştir.

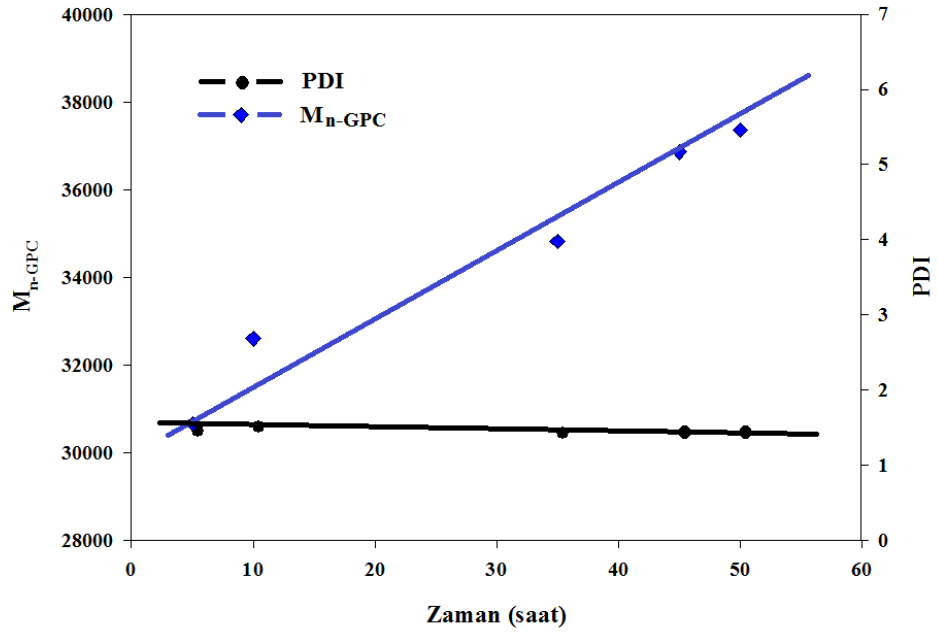
Sonlanma



Şekil 73. Sonlanma basamağı

3.7. (A1-P1) PEG 600 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu

Sentezlenen A1 kodlu PEG 600 MAI- RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir. A1 ajanı kullanılarak P1(1-10) kodlu seri PS-PEG-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre PDI -M_n-Zaman grafikleri çizilmiştir. P1 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 52-56'de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması Mn-zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin sabit değerlere sahip olması istenir. Grafik 5 göre P1 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuçla kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. RAFT ile elde edilen 1.35 ile 1.40 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.



Grafik 5. PEG 600 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği

¹H-NMR Spektroskopisi: A1 kodlu RAFT ajanının, Ek şekil 25’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’de –CH₂ protonları, 2,0 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-4, ppm’de görülen –CH protonları, 6.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

P1 blok kopolimere ait Ek şekil 27’de görülen PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimerine ait ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’de –CH₂ protonları, 1,5 ppm’de –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH₂ protonları makro RAFT ajanı yapısında buluna PEG grubuna ait, 7.5-8,2 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

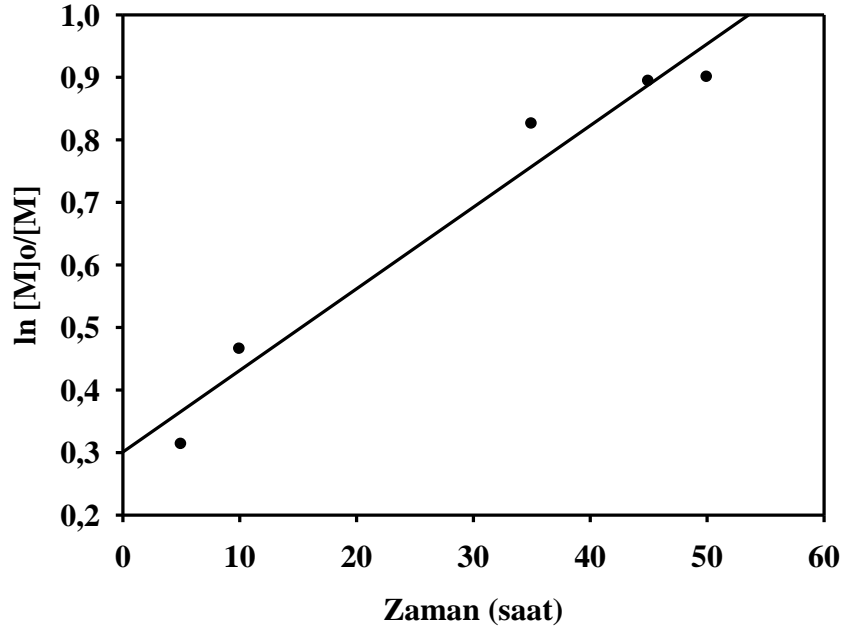
¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 26’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 75 ppm’de –OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 100’de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P1 polimerine ait Tg = 28 °C değeri Tm= 235 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

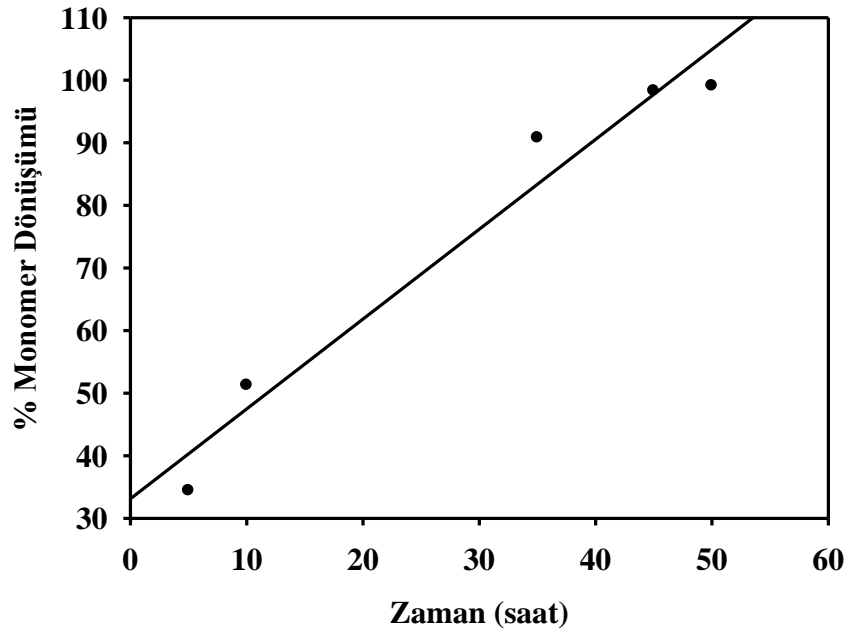
IR Spektroskopisi: Ek şekil 1’de görülen IR spektroskopisinde (PEG-600 ait infrared spektrumu) 3467,91 de görülen pik PEG-600’e ait alkol pikidir. Aynı spektrumda 3000 civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir. PEG-600’e ait bu spektroskopiyi incelediğimizde herhangi bir karakteristik pike rastlanılmamıştır. PEG-600 üzerinde sentez edilmiş olan ve Ek şekil 2 IR spektroskopisine sahip olan PEG-600 AIBN isimli makro ksantatın IR spektrumu incelendiğinde Ek şekil 1 de bahsettiğimiz karakteristik alkol pikinin kaybolduğunu 1721,58’de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmekteyiz. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin somut bir örneğidir.

PEG-600 makro ajanı ile stirenin polimerizasyonu sonucu meydana gelen polimerik yapının IR spektrumu Ek şekil 3 ve Ek şekil 4’de görülmektedir. Her iki spektrumda da görüldüğü gibi karakteristik karbonil pikinin şiddeti azalmıştır. Bunun sebebi polimerizasyon işleminin gerçekleştiği ve molekülün büyüyerek karbonil pikinin şiddetini azaltmasından kaynaklanmaktadır. Ek şekil 4’ deki karbonil pikinin şiddeti Ek şekil 3 deki karbonil pikinin şiddetine oranla daha azdır bunun sebebi Ek şekil 4 deki polimerin molekül ağırlığının Ek şekil 3’ deki polimerin molekül ağırlığından daha fazla olmasından ötürüdür.

Tablo 7’de verilen değerler ile sigmaplot programı kullanılarak çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - $\ln [M]_0 / [M]$ grafikleri çizilmiştir. Monomer tüketimi ya da monomer dönüşüm yüzdelerinin zamanla artması reaksiyonun kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.



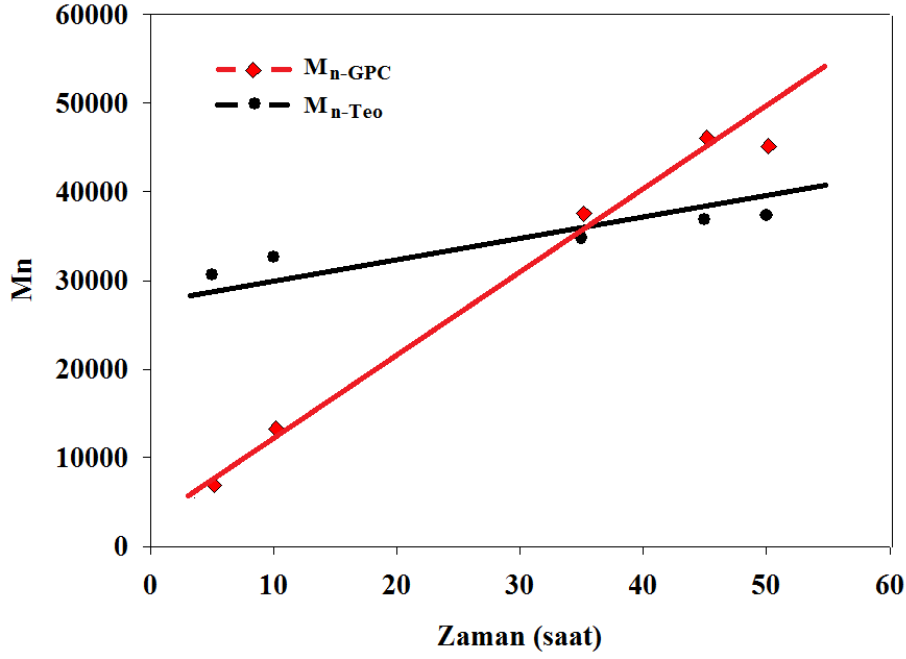
Grafik 6. PEG-600 MAI- RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiği



Grafik 7. PEG-600 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

Grafik 6 ve Grafik 7’de görüldüğü gibi polimerizasyon zamanla lineer olarak artmaktadır. Bu durum kontrolün sağlandığı şeklinde açıklanabilir. Reaksiyon kinetik bakımından 1. dereceden bir reaksiyondur bu sonuç yaşayan polimerizasyon sistemlerden beklenildiği gibidir.

Reaksiyon için tespit edilen k değeri $1,81 \times 10^{-5} s^{-1}$.



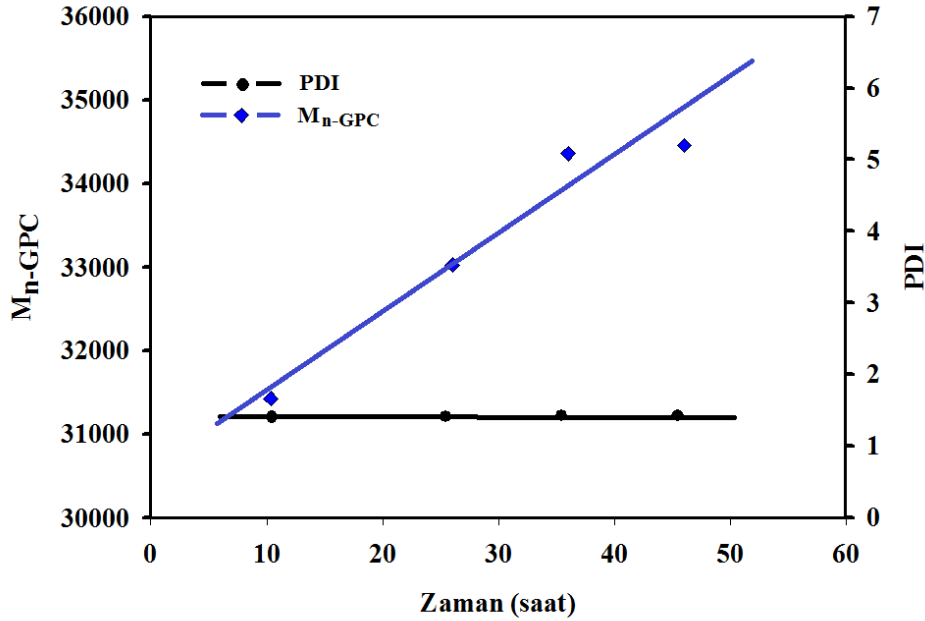
Grafik 8. PEG 600 MAI-RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği

Tablo 7. PEG-600 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

Deney	Deney Kodu	Zaman	Madde Miktarı	$\ln [M]_0/[M]$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC}	PDI M_w/M_n	Verim %
1	P6P ₁	5	0,3129	0,4219	6966	30651	1,45	34,42
2	P6P ₂	10	0,4652	0,7169	13392	32600	1,5	51,27
3	P6P ₇	35	0,8253	2,3851	37662	34816	1,42	90,79
4	P6P ₉	45	0,8936	4,0779	46212	36862	1,43	98,30
5	P6P ₁₀	50	0,900	5,6065	45272	37371	1,43	99,10

3.8. (A2– P2) PEG 1000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu

Bütün polimerizasyon verileri için PDI - M_n -Zaman grafikleri çizilmiştir. Kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Monodispers dağılımı PDI değerinin 1 olduğu düşünülürse, Makro RAFT ajanları için kullanılan PEG polimerinin polidispersitesi başlangıç olarak 1.1-1.2 olduğu alınan başlangıç maddede ölçülmüştür. RAFT ile elde edilen 1.25 ile 1.45 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır[97]. RAFT polimerizasyonunda kullanılan MAI- RAFT ajanları ile birlikte stiren monomeri kullanılarak blok kopolimerler elde edildi elde edilen PEG 1000 blokunun makro RAFT ajanı üzerinde kullanılmış olup zincir uzatma ve RAFT tekniğinin Z- grup yaklaşımının kullanıldığı polimerizasyonda stiren monomerin kullanılarak PS-PEG-PS blok kopolimerler elde edilmiştir (P2).



Grafik 9. PEG 1000 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği

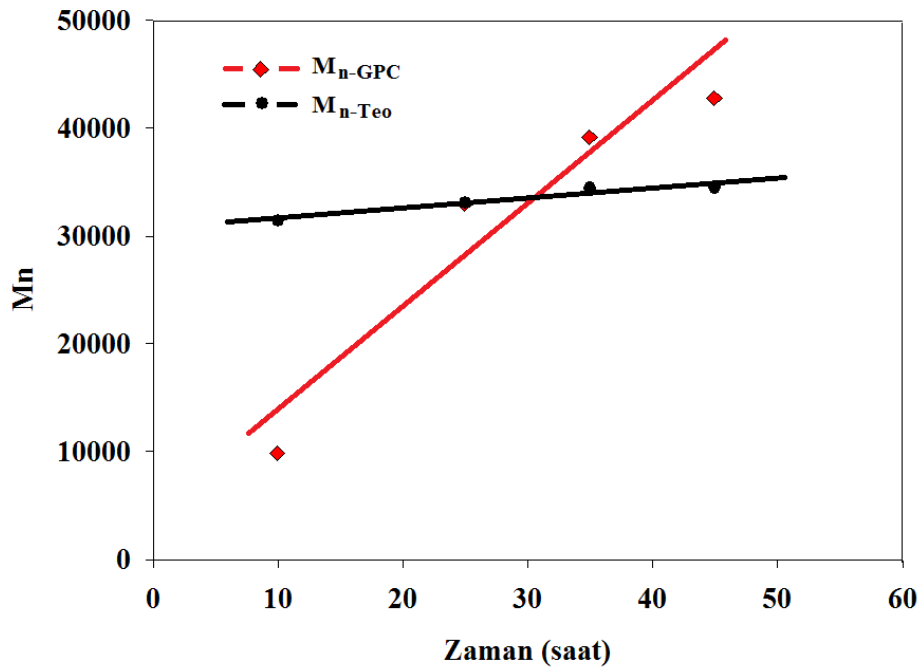
A2 ajanı kullanılarak P2 kodlu seri PS-PEG-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC

analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman grafiği çizilmiştir. P3 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 57-60'de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Grafik 9'a bakıldığında M_n değerlerinin zamanla doğrusal olarak arttığı görülmektedir.

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi:

A2, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 28'de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 1-2 ppm'de $-\text{CH}_2$ protonları, 2,5 ppm'de benzen halkasına bağlı $-\text{CH}_3$ protonları 3.6-5, ppm'de görülen $-\text{CH}$ protonları, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait $-\text{CH}$ protonları görülmektedir.

P2 blok kopolimere ait, Ek şekil 30'd görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 1-2'ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 2, ppm'de benzen halkasına bağlı $-\text{CH}_3$ protonları 3.6-5, ppm'de görülen $-\text{CH}$ protonları, 6.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait $-\text{CH}$ protonları görülmektedir.



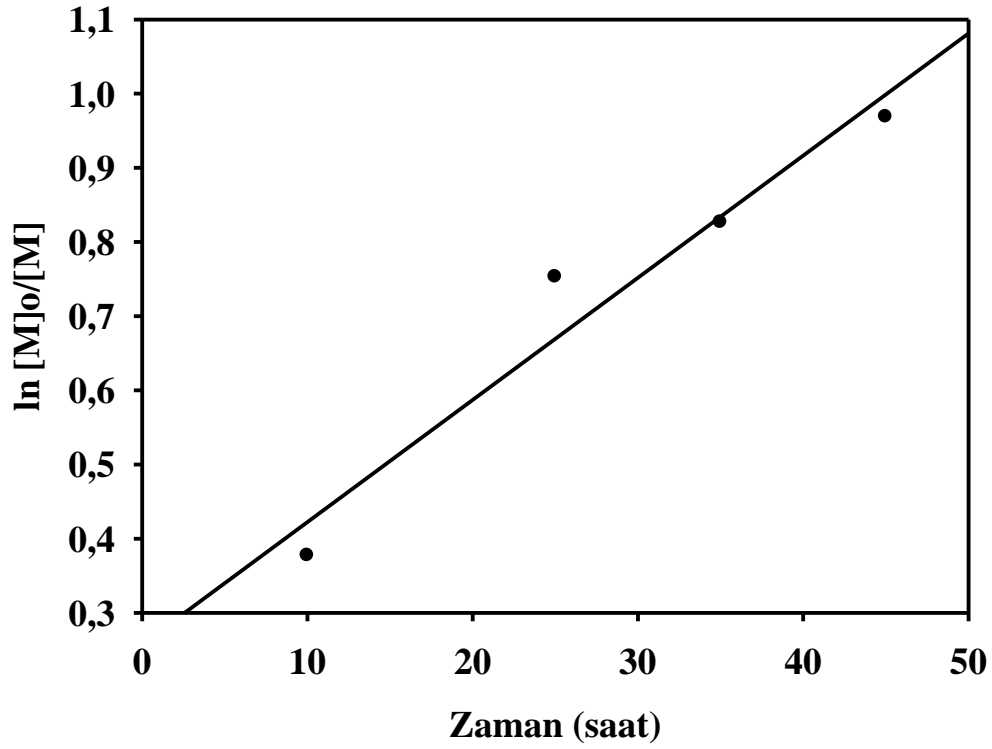
Grafik 10. PEG 1000 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} - Zaman grafiği

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 29’da görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 20 ppm’de –CH₃ grupları 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 75 ppm’de -OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 101’de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P2 polimerine ait T_g = 30 °C değeri T_m = 235 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: Ek şekil 5’te görülen IR spektrumu PEG-1000 molekülüne ait spektrumdur. PEG yapısının en spesifik piki olan ve 3341,59 cm⁻¹ de görülen pik PEG-1000 ne ait alkol pikidir. Spektrumda 2882,97’de görülen pik alkanik piklerdir. Bir önceki IR spektroskopisinde (PEG-600 ait)’ de olduğu gibi PEG-1000’e ait başka bir karakteristik pik görülmemektedir. PEG-1000 üzerinde sentezlenmiş olan PEG-1000 AIBN isimli makro RAFT ajanın (ksantatın) IR spektroskopisi Ek şekil 6 da görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde PEG-1000’e ait olan karakteristik alkol pikinin kaybolduğunu ve 1721,01 cm⁻¹’de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmemiz bu sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin somut bir sonucudur. PEG-1000 makro RAFT ajanı ve stirenin polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin IR spektrumu Ek şekil 7 ve Ek şekil 8’ deki sırasıyla P10P₃, P10P₈ kodlu spektrumlardır. Bu iki spektrumda da karakteristik karbonil pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi oluşan polimerdeki molekül büyüklüğünün artmasıyla doğrudan ilişkilendirebiliriz.

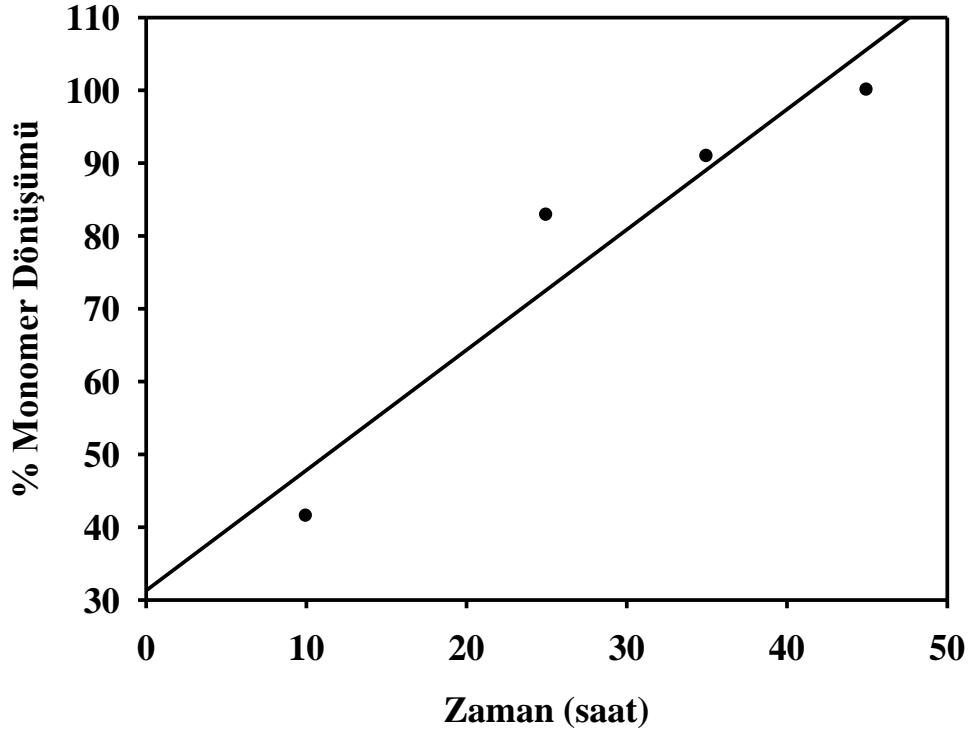
Tabloda verilen değerler ile çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - ln [M]₀ / [M] grafikleri çizilmiştir. Tabloda verilen değerler ile sigmaplot programı ile çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - ln [M]₀ / [M] grafikleri çizilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 3,35 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Grafik 11. PEG-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman grafiği

Tablo 8. PEG-1000 RAFT Ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

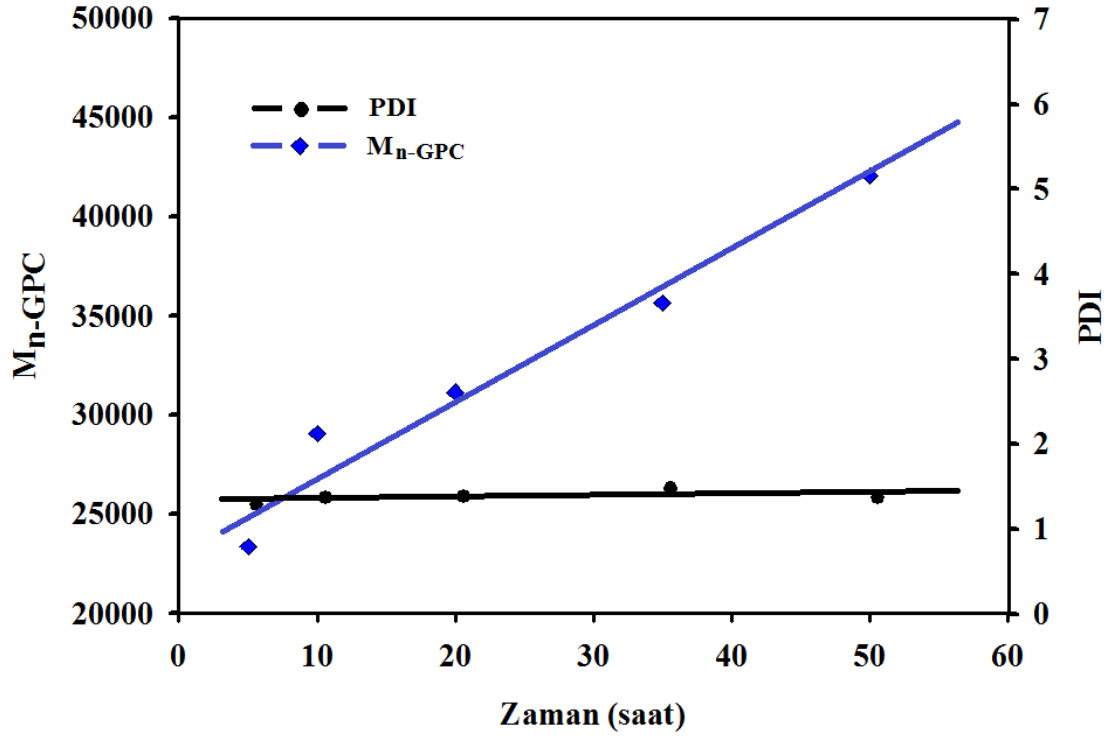
Deney No	Deney Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	$\ln[M]_o/[M]$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	P10P ₂	10	0,3771	0,5359	10047	31403	1,4	41,48
2	P10P ₅	25	0,7529	1,7618	33212	33076	1,41	82,83
3	P10P ₇	35	0,8264	2,3983	39362	34407	1,42	90,91
4	P10P ₉	45	0,9688	4,6151	42962	34507	1,42	100



Grafik 12. PEG-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

3.9. (A3– P3) PEG 1500 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu

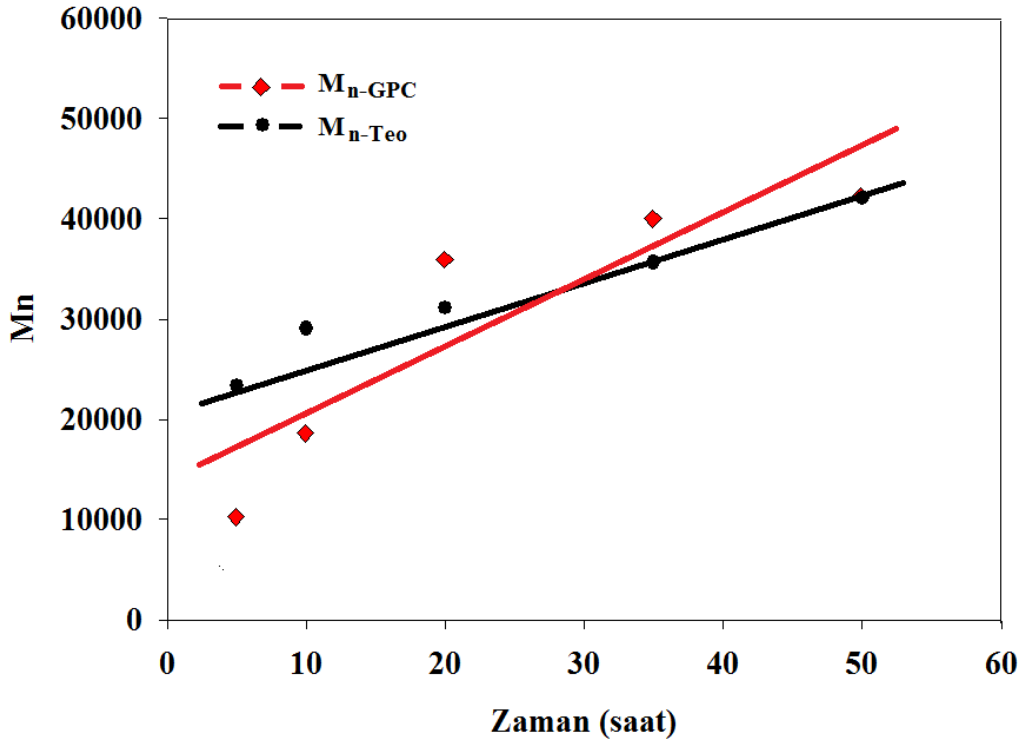
Polimerizasyon verileri için PDI - M_n -Zaman grafikleri hazırlanmıştır. Kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Monodisperse yakın sonuçlar elde edilmiştir. RAFT ile elde edilen 1.25 ile 1.45 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır. RAFT polimerizasyonunda kullanılan makro RAFT ajanları ile birlikte destile stiren monomeri kullanılarak blok kopolimerler elde edildi. MAI-RAFT ajanında 1500 g/mol molekül ağırlıklı PEG kullanılmış ve stiren monomerin kullanıldığı PS-PEG-PS blok kopolimerler elde edilmiştir (P3).



Grafik 13. PEG 1500 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği

A3 ajanı kullanılarak P3 kodlu seri PS-PEG-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI -M_n-Zaman grafiği çizilmiştir. P3 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 61-65’de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması Mn-zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Grafik 13’e bakıldığında Mn değerlerinin zamanla doğrusal olarak arttığı görülmektedir

. **¹H-NMR Spektroskopisi:** A3, kodlu RAFT ajanının, Ek şekil 31’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.



Grafik 14. PEG 1500 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} - Zaman grafiği

P3, Ek şekil 33’de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 1-2 ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 3,5 ppm’de benzen halkasına bağlı $-\text{CH}_3$ protonları 3.6-5, ppm’de görülen $-\text{CH}$ protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait $-\text{CH}$ protonları görülmektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektroskopisi: $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): RAFT ajanlarının, Ek şekil 32’de görülen $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında 20 ppm’de $-\text{CH}_3$ grupları 40 ppm’de $-\text{CH}_2$ grupları, 75 ppm’de $-\text{OCH}$ grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki $-\text{CH}$ grupları, 135 ppm’de $\text{C}=\text{O}$ grupları 170 ppm’de $\text{C}=\text{S}$ gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 102’de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P3 polimerine ait $T_g = 26\text{ }^\circ\text{C}$ değeri $T_m = 342\text{ }^\circ\text{C}$ değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: Ek şekil 9’de görülen IR spektroskopisinde (PEG-1500 ait infrared spektrumu) 3400 cm^{-1} de görülen pik PEG-1500’e ait ve tüm PEG yapılarında görülen karakteristik alkol pikine ait piki temsil etmektedir. Aynı spektrumda 3000 civarlarında yer alan karakteristik pik alkanlara ait piki temsil etmektedir.

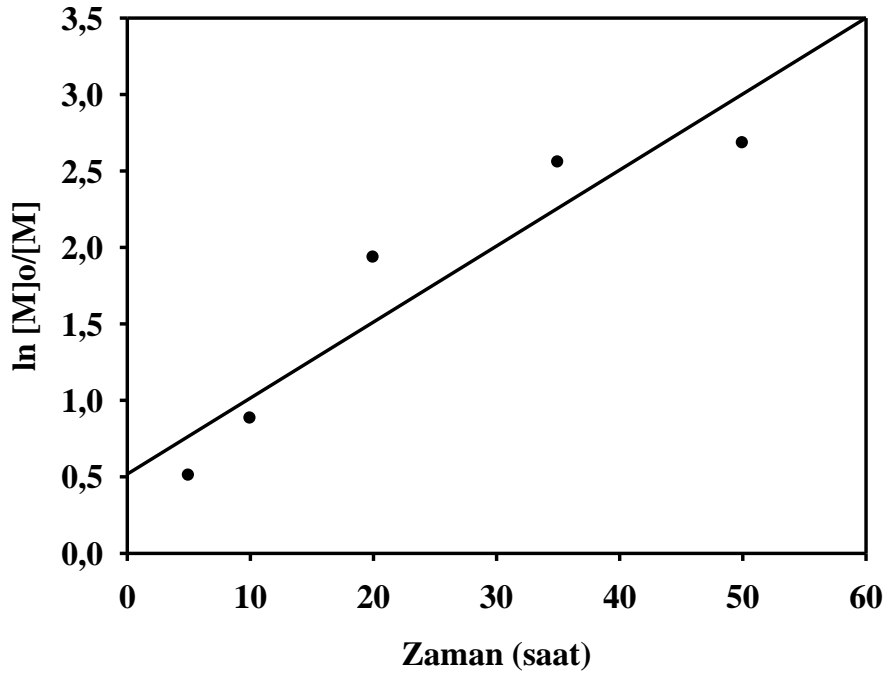
PEG-1500 ait bu spektroskopide başka karakteristik pike rastlanılmamıştır. PEG-1500 üzerinde sentez edilmiş olan ve Ek şekil 10'daki IR spektroskopisinde PEG-1500 AIBN isimli makro ksantatın IR spektrumu görülmektedir. Ek şekil 9' da bahsettiğimiz karakteristik alkol pikinin kaybolduğunu 1735,56 cm⁻¹' de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmekteyiz. Bu reaksiyonumuzun başarı ile gerçekleştiğinin somut bir delilidir.

PEG-1500 makro ajanı ile stirenin polimerizasyonu sonucu meydana gelen polimerik yapının IR spektrumu Ek şekil 11 ve Ek şekil 12' de görülmektedir. Her iki spektrumda da görüldüğü gibi karakteristik karbonil pikinin şiddeti azalmıştır. Bunun sebebi polimerizasyon işleminin gerçekleştiği ve molekülün büyüyerek karbonil pikinin şiddetini azaltmasından kaynaklanmaktadır.

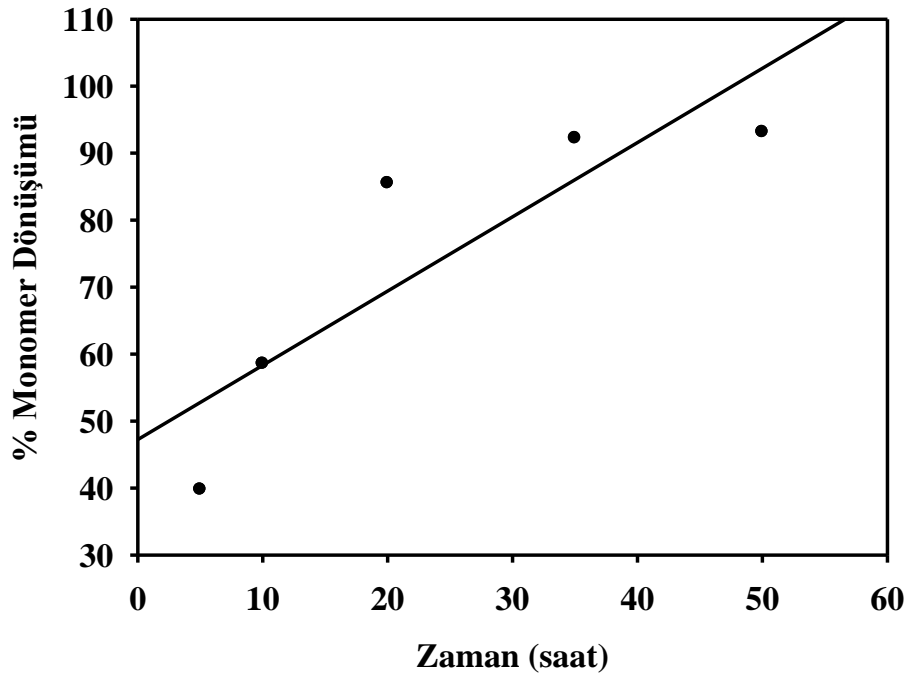
Tablo 9. PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler

D deney No	D deney Kodu	Zaman	Madde Miktarı	$\ln [M]_0 / [M]$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	P15P ₁	5	0,3614	0,5068	10482	23354	1,28	39,76
2	P15P ₂	10	0,5323	0,8808	18832	29046	1,37	58,56
3	P15P ₄	20	0,7774	1,9325	36187	31136	1,38	85,52
4	P15P ₇	35	0,8384	2,5553	40262	35664	1,47	92,23
5	P15P ₁₀	50	0,8467	2,6803	42522	42041	1,37	93,15

Tablo 9'da verilen değerler ile çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - $\ln [M]_0 / [M]$ grafikleri çizilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 2,3 \times 10^{-5} s^{-1}$ olarak bulunmuştur.



Grafik 15. PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiği

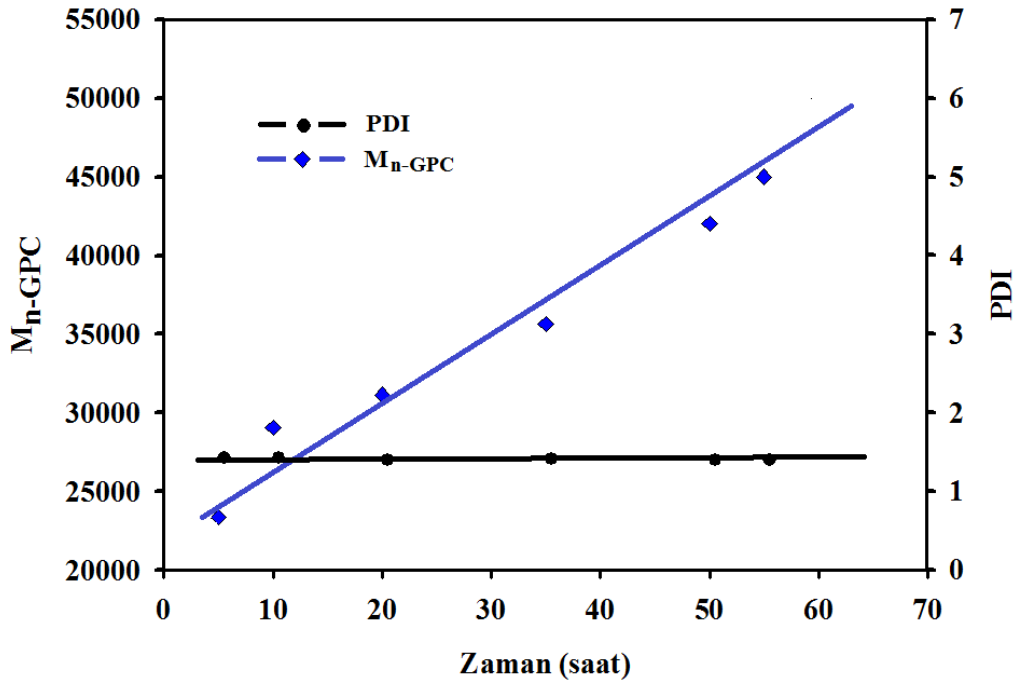


Grafik 16. PEG-1500 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

3.10. (A4– P4) PEG 3000 + MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu

Bu deneyde polietilen glikol serisinin 3000 g/mol moleküler ağırlığına sahip polimeri kullanılmıştır. Azo grubunu üzerinde barındıran RAFT ajanı dışarıdan herhangi bir başlatıcı ihtiyacı duyulmadan kontrollü radikal polimerizasyonu başlatılmıştır. Sentezlenen A4 kodlu PEG 3000 MAI-RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir. A4 ajanı kullanılarak P4(1-10) kodlu seri PS-PEG-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır.

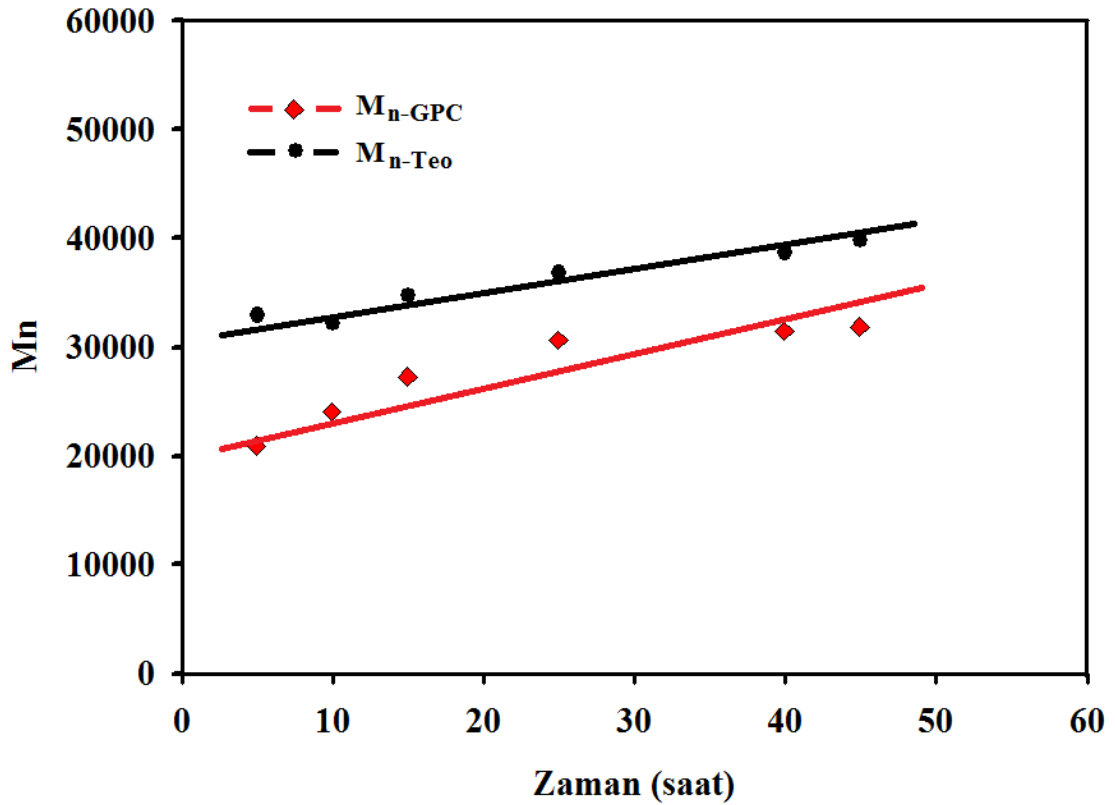
Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman grafiği çizilmiştir. P4 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 66-72’de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Grafik 17’ye bakıldığında M_n değerlerinin zamanla doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin (PDI) sabit değerlere sahip olması istenir.



Grafik 17. PEG 3000 MAI- RAFT Ajanı ve Stiren Polimerizasyonu M_n –PDI- Zaman grafiği

Grafik 17'ye göre P4 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuç bize kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. İstenilen dar moleküler ağırlık dağılımının PDI değerinin 1 olması istenirse, RAFT polimerizasyonu ile elde edilen 1.23 ile 1.43 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.

¹H-NMR Spektroskopisi: A4, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 34'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de -CH₂ protonları, 2,5 ppm'de benzen halkasına bağlı -CH₃ protonları 3.6-5, ppm'de görülen -CH protonları, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait -CH protonları görülmektedir. P4, blok kopolimere ait Ek şekil 36'da görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de -CH₂ protonları, 1,5 ppm'de-CH₃ protonları 3.6-5, ppm'de görülen -CH₂ protonları MAI- RAFT ajanı yapısında buluna PEG grubuna ait, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait -CH protonları görülmektedir.



Grafik 18. PEG 3000 MAI- RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} - Zaman grafiği

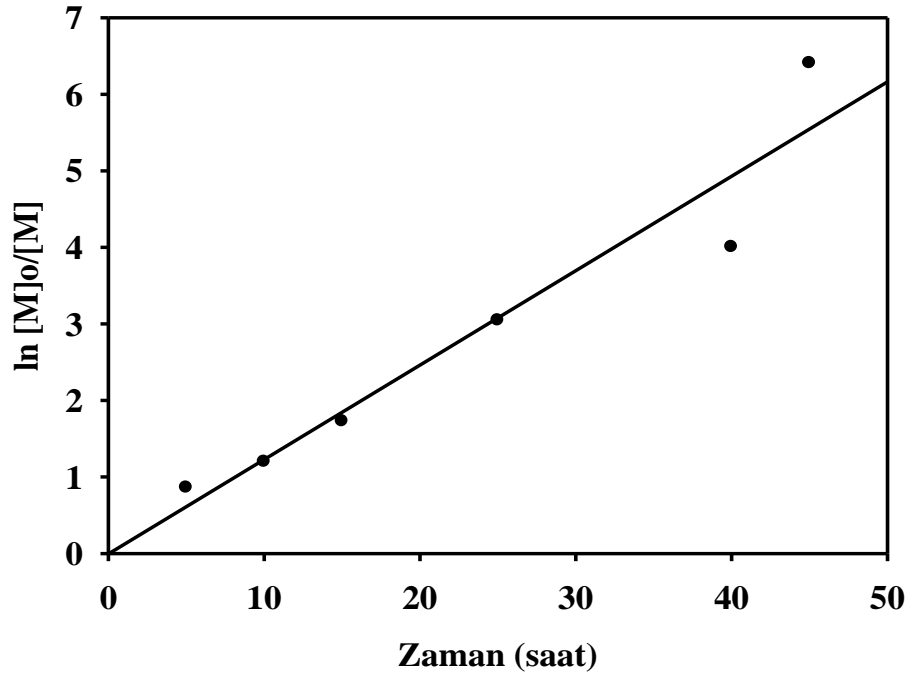
Tablo 10. PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

Deney	Deney Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	In $[M]_0/[M]$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	P30P ₁	5	0,5246	0,8606	21518	33299	1,42	57,71
2	P30P ₂	10	0,6348	1,1984	24667	32538	1,42	69,83
3	P30P ₃	15	0,7475	1,7278	27887	35091	1,40	82,23
4	P30P ₅	25	0,8658	3,0465	31267	37161	1,41	95,24
5	P30P ₈	40	0,8924	4,0029	32027	39064	1,4	98,17
6	P30P ₉	45	0,9075	6,4068	32458	40209	1,4	99,83

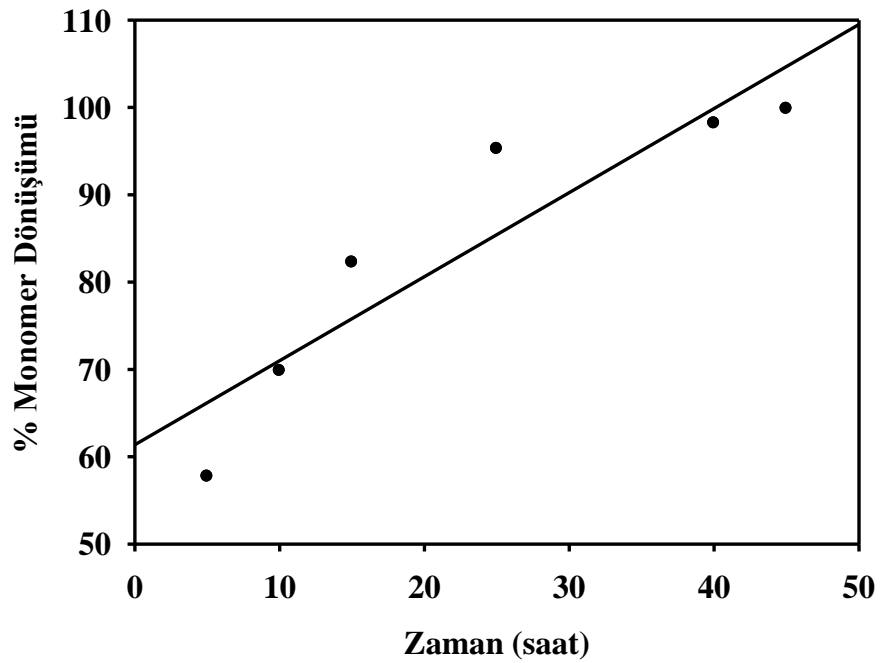
¹³C-NMR Spektroskopisi: A4 ajanına ait ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 35’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 175 ppm’de –OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 103’de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P4 polimerine ait Tg = 29 °C değeri Tm= 240 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: Ek şekil 13’de görülen IR spektrumu PEG-3000 molekülüne ait spektrumdur. PEG yapısının en spesifik piki olan ve 3400 cm⁻¹ civarlarında görülen pik PEG-3000’e ve yine söylemek gerekirse tüm PEG yapılarına ait alkol pikidir. Spektrumda 2881,07 cm⁻¹ de görülen pikler alkanik piklerdir. Bir önceki IR spektroskopisinde yani PEG-1500’e ait IR spektroskopisinde belirtmiş olduğumuz gibi PEG-3000’e ait başka bir karakteristik pik görülmemektedir. PEG-3000 üzerinde sentezlenmiş olan PEG-3000’e AIBN isimli makro RAFT ajanın (ksantatın) IR spektroskopisi Ek şekil 14 de görülmektedir. Bu spektrum incelendiğinde PEG-3000 ait olan karakteristik alkol pikinin kaybolduğunu ve 1738,23 cm⁻¹’ de karakteristik karbonil pikinin oluştuğunu görmemiz bu sentezin başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin somut bir sonucudur. PEG-3000 makro RAFT ajanı ve stirenin polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin IR spektrumu Ek şekil 15 ve Ek şekil 16’da sırasıyla P30P₁, P30P₈ kodlu spektrumlardır. Bu iki spektrumda



Grafik 19. PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiği



Grafik 20. PEG-3000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

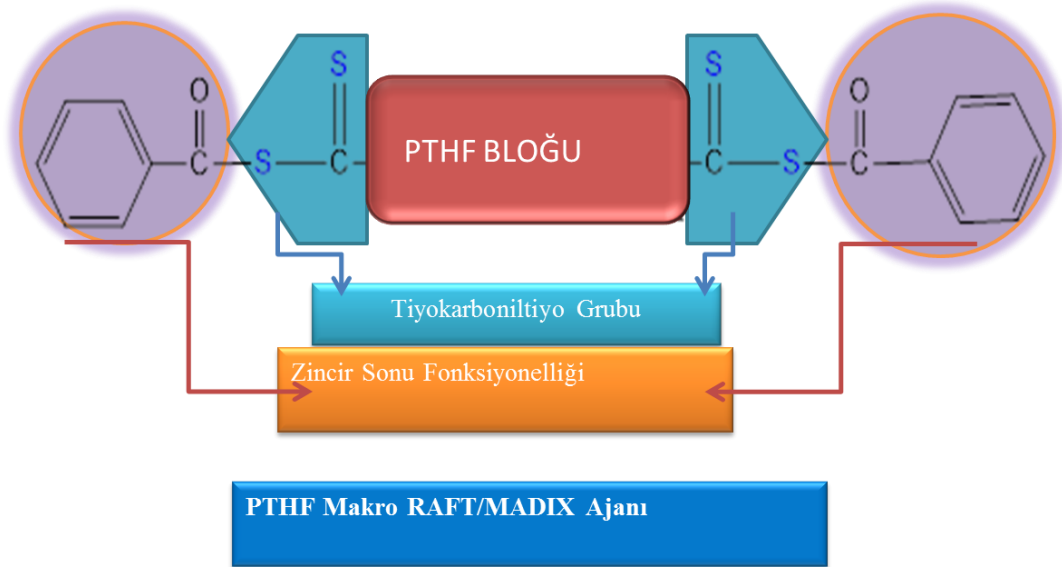
karakteristik karbonil pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi oluşan polimerdeki molekül büyüklüğünün artmasıyla doğrudan ilişkilendirebiliriz.

Tablo 10’da verilen değerler ile zaman dönüşüm verimi ve zaman - $\ln [M]_0 / [M]$ grafikleri çizilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 2,53 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Grafik 19 ve Grafik 20’de görüleceği gibi polimerizasyon zamanla lineer olarak artmaktadır. Yani kontrolün sağlandığı şeklinde açıklanabilir.

3.11. (A5– P5) Politetrahidrofuran (PTHF) Makro Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve Stiren Polimerizasyonu

Sentezlenen A5 kodlu Politetrahidrofuran (PTHF) 1000 g/mol kullanılarak sentezlenen makro RAFT ajanı (1298 g/mol) kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir. Elde edilen RAFT ajanının iki önemli özelliği vardır. Difonksiyonel RAFT ajanı olması ve zincir sonu benzoil klorür grubuna sahip olmasıdır. PTHF polimerinin iki ucunda RAFT ajanı bulunmaktadır. Monomer tüketimi bu iki grup üzerinden gerçekleşir.



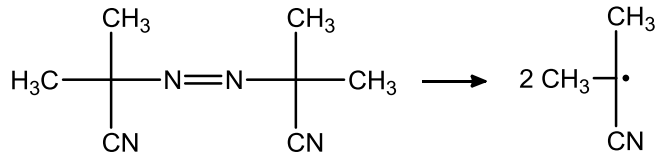
Şekil 74. PTHF Makro RAFT Ajanı genel görünümü

Aynı zamanda simetrik bir Makro RAFT ajanıdır. A5 ajanı kullanılarak P5(2-9) kodlu seri PS-PTHF-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Elde edilen blok kopolimerlerin GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre PDI - M_n -Zaman grafikleri çizilmiştir. P5 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 73-79’de verilmiştir.

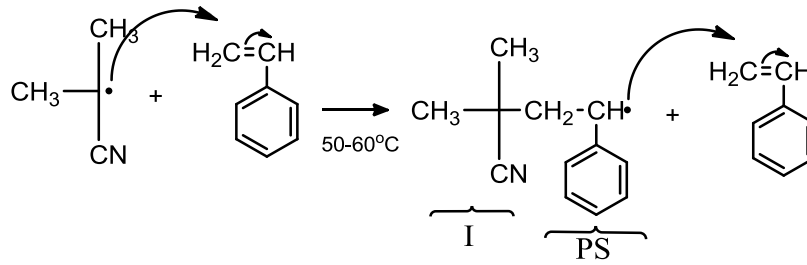
3.11.1. (A5– P5) Politetrahydrofuran (PTHF) Reaksiyon Mekanizması

3.11.1.1. Başlama basamağı

Azo başlatıcı gruplarını içeren azobisisobütironitril kullanarak radikalik aktif merkez oluşturulur. Başlama basamağındaki elde edilecek radikalik uç bütün reaksiyon boyunca monomer eklenmesiyle aktif kalacaktır. Reaksiyonun radikal kaynağı bu basamakta oluşur. Monomer eklenerek makro RAFT ajanı radikali oluşur.



Şekil 75. Azobisisobütironitril başlatıcısının bozunması

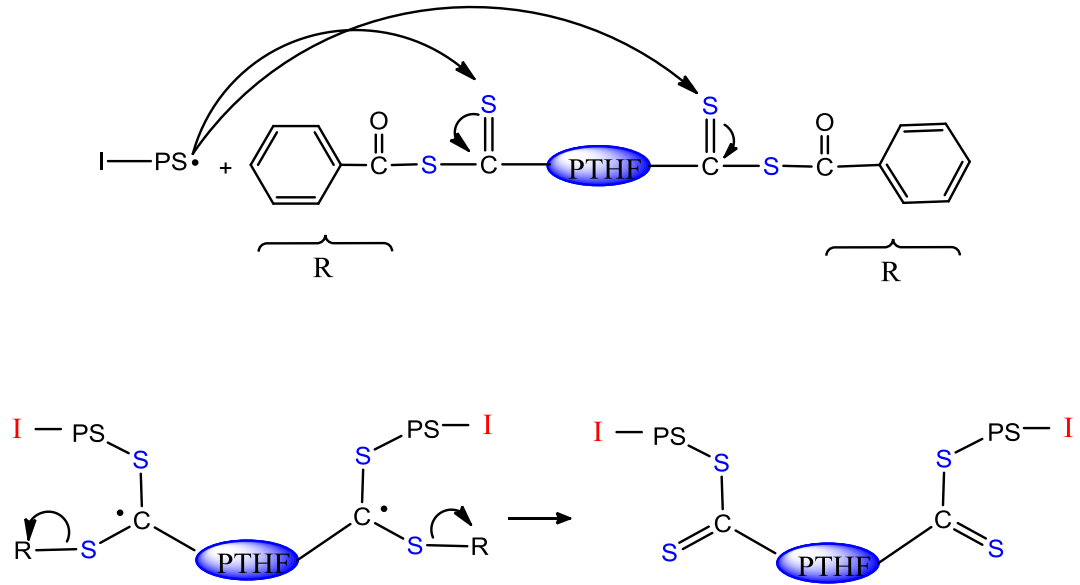


Şekil 76. Siyanopropil radikalın stiren eklemesi

3.11.1.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi

RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyolo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. Şekil 2’de -Z ve -R olarak gösterilen bu iki fonksiyonel grup farklı işleve sahiptir. -Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır burada Z

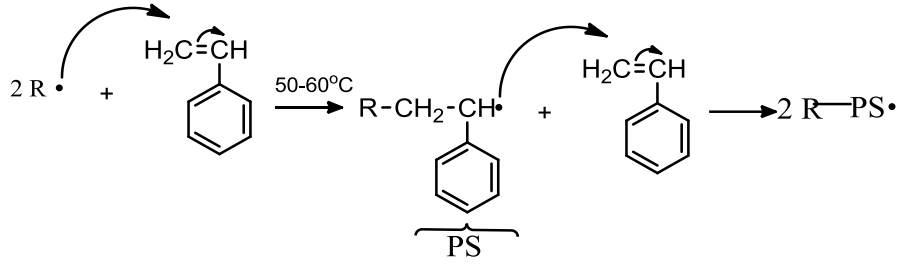
grubu olarak PTHF grubu olarak ksantat grubudur. Benzoil grubu ayrılarak radikalik uç oluşturur. Polimerizasyonun ilk basamağında tiyokarboniltiyo [RSC(Z)=S'(1)] büyüyen radikalın ilave edilmesi ve takip eden işlemler ara ürün radikal R• ve bir polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği oluşur.



Şekil 77. PTHF Makro RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi

3.11.1.3. Tekrar Başlama

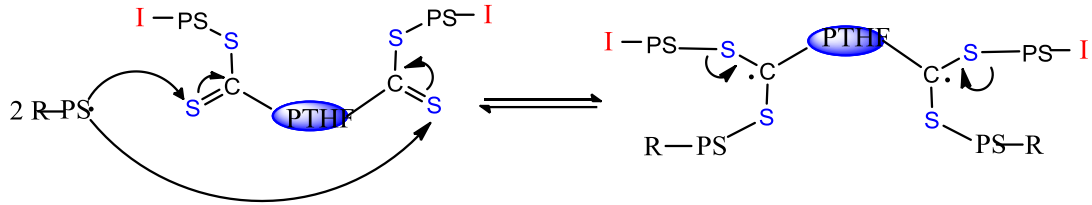
Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu ($-R\cdot$) ortamda bulunan stiren monomerinden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmentasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal ($R\cdot$) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile ($R-PS\cdot$) oluşur



Şekil 78. Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması

3.11.1.4. Zincir Dengelenmesi

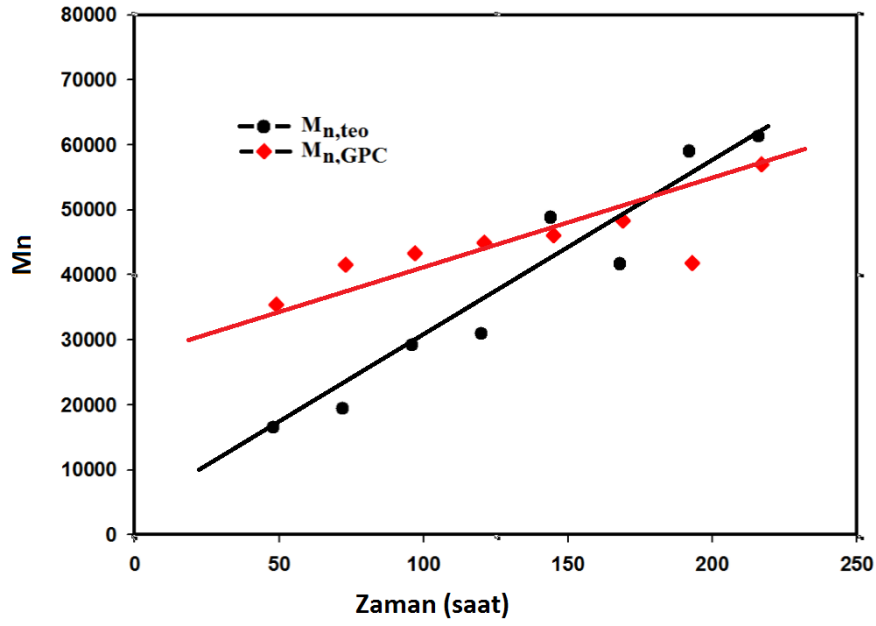
Büyümekte olan aktif makro RAFT ajanının radikal grubu ve R-PS• tiyokarbonil bileşikleri tarafından yakalanması, tersinir bir reaksiyonla polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen makro RAFT ajanının radikal grubu ve R-PS• ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyo bileşiklerini etkisi ile tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar.



Şekil 79. Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi

3.11.1.5. Sonlanma

RAFT'da sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonunun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır. Sonlanma reaksiyon karışımının manuel olarak durdurulması ile gerçekleştirilir. Dolayısıyla aktif büyüyen zincirler ile stiren monomer ayrılmış olur. Sonlanma basamağında PS-PTHF-PS den oluşan blok kopolimer elde edilmiştir.



Grafik 22. PTHF Makro RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği

Tablo 11. PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

Deneç No	Deneç Kodu	Zaman	Madde Miktarı	$[M]_0/[M]_i$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI	M_w/M_n	Verim %
1	PTHP ₂	48	0,3134	0,4228	16532	35591	1,44		34,48
2	PTHP ₃	72	0,3430	0,4748	19400	41752	1,42		37,74
3	PTHP ₄	96	0,4272	0,6348	29171	43500	1,43		47,01
4	PTHP ₅	120	0,4410	0,6639	30936	45142	1,42		48,51
5	PTHP ₆	144	0,5757	1,0033	48798	46230	1,41		63,33
6	PTHP ₇	168	0,5154	0,8370	41673	48507	1,38		56,71
7	PTHP ₈	192	0,6439	1,2322	59000	41968	1,42		70,84
8	PTHP ₉	216	0,6614	1,3005	61298	57199	1,26		72,76

¹H-NMR Spektroskopisi: A5, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 37’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’de –CH₂ protonları, 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

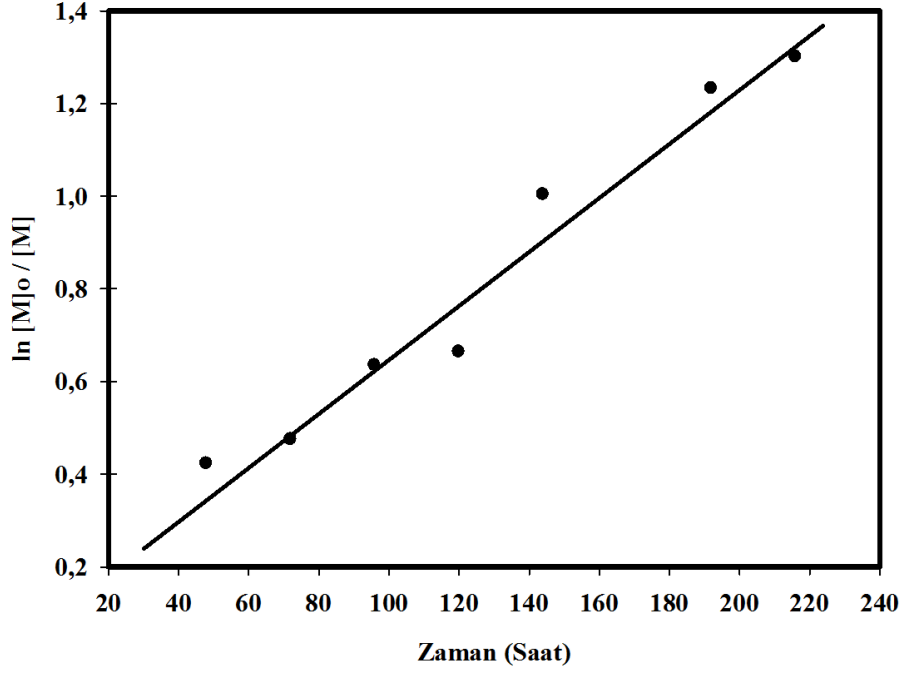
P5, blok kopolimere ait Ek şekil 39’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’de politetrahidrofuran yapısındaki –CH₂ protonları, 3-3,5 ppm’de politetrahidrofuran yapısındaki oksijene bağlı –CH₂ protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 38’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 23 ppm’de –CH₂ grupları, 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 75 ppm’de -OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

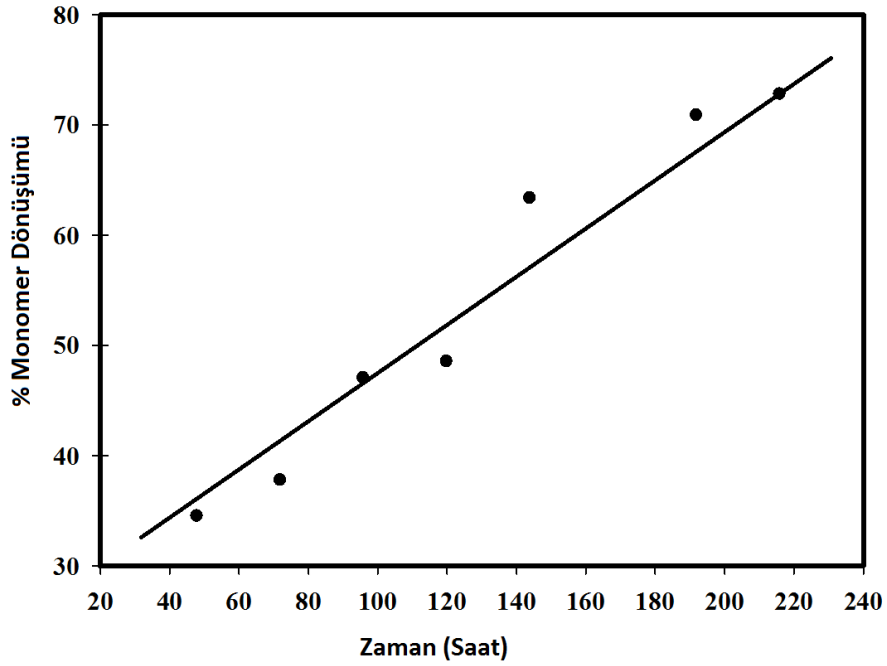
DSC Analizi: Ek şekil 104’de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P5 polimerine ait Tg = 24 °C ve Tm= 240 °C değerleri hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: Ek şekil 20’de görülen IR Spektroskopisinde 3400 cm⁻¹ civarında görülen pik politetrahidrofuranın karakteristik alkol pikidir. Bu alkol pikinin şiddetinin küçük olması molekül büyüklüğünden dolayı kaynaklanmaktadır. 2939.87 cm⁻¹ de görülen karakteristik pik alkanik piklerdir. Ek şekil 20 incelendiğinde başka bir karakteristik pik gözlenmemiştir. Politetrahidrofuran-1000 üzerinden sentezlenen ve IR spektrumu Ek şekil 21’de görülen politetrahidrofuran-1000-ksentat olarak isimlendirilen yapının IR spektrumu ile sentezlendiği madde olan politetrahidrofuran-1000’in IR spektrumu karşılaştırıldığı zaman Ek şekil 20’deki IR spektrumdaki alkol pikinin kaybolduğu ve 1721.22 cm⁻¹ de karakteristik karbonil pikinin oluştuğu 3000-3100 cm⁻¹ de bir pik gözlendiği ve bunu 2000 cm⁻¹ deki overtonlarla bağdaştırıldığı zaman bu pikin aromatik yapıya ait olduğu görülmektedir. Bu bilgilerin ışığı altında reaksiyonumuzun gerçekleştiği kanatine varılmıştır.

Ek şekil 21’deki IR spektrumu olan politetrahidrofuran-1000 ksantat ile stirenin polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin IR spektrumları Ek şekil 23 ve 24’de görülmektedir. Her iki spektrumda da karbonil pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi polimerizasyon sonucu molekülün büyümesinden kaynaklanır.



Grafik 23. PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiği

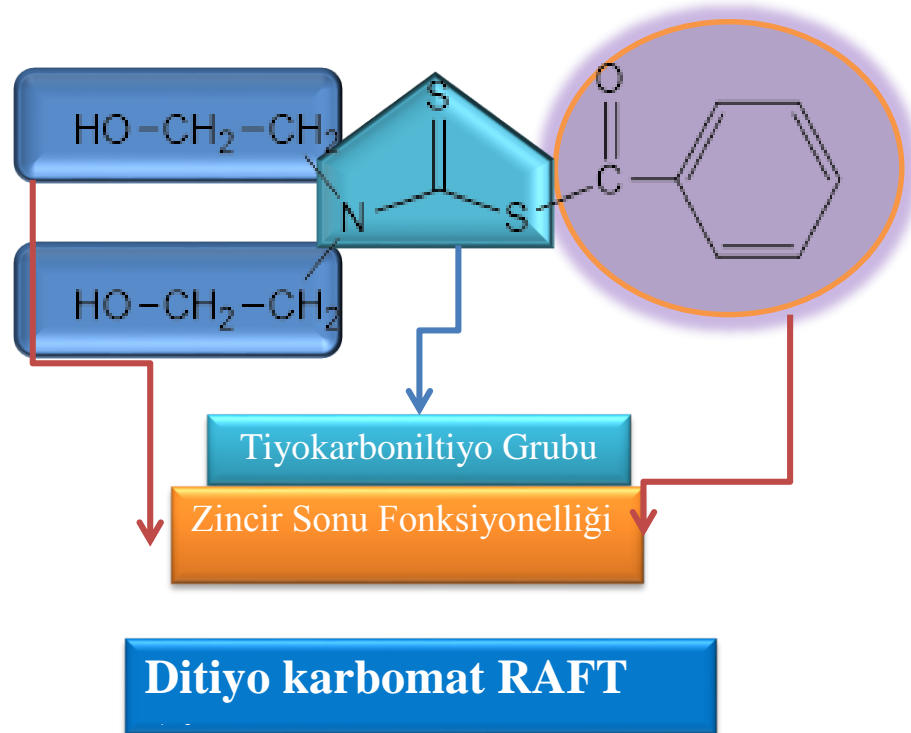


Grafik 24. PTHF-1000 RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

Elde edilen polimer miktarları göz önüne alınarak ve tablo 11’de verilen değerler ile çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - $\ln [M]_0 / [M]$ grafikleri çizilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden bir şekilde kontrollü olarak ilerlemiştir. Hız sabiti $k = 1,45 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. k sabitin küçük çıkmasının sebebi reaksiyon zamanı uzun tutulmasından kaynaklanmaktadır.

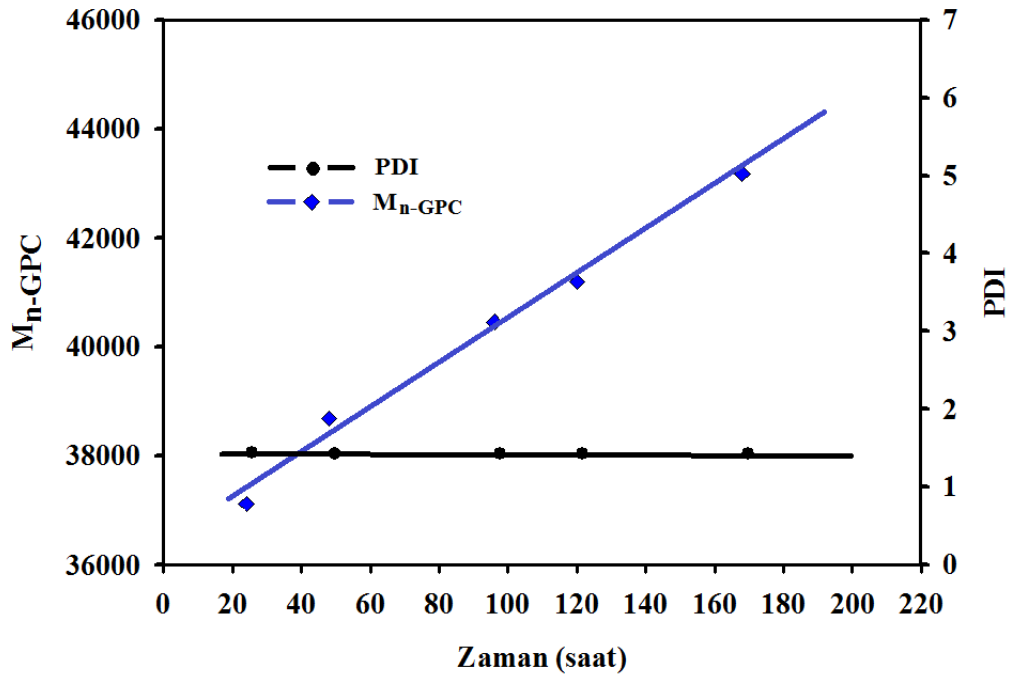
3.12. (A6– P6) Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı Sentezi ve Stiren Polimerizasyonu

Dietanolamin bileşiğinin reaktif olarak kullanıldığı RAFT ajanı A6 olarak kodlanmış ve yapısı makro molekül değildir. Diğer RAFT ajanlarının tamamı polimerik RAFT ajanıdır. Sentezlenen A6 kodlu tiyokarboniltiyo bileşiklerinden ditiyokarbomat tipi RAFT ajanıdır. RAFT ajanı yapısında Z grubu olarak dietanolamin bileşiği kullanılmıştır.

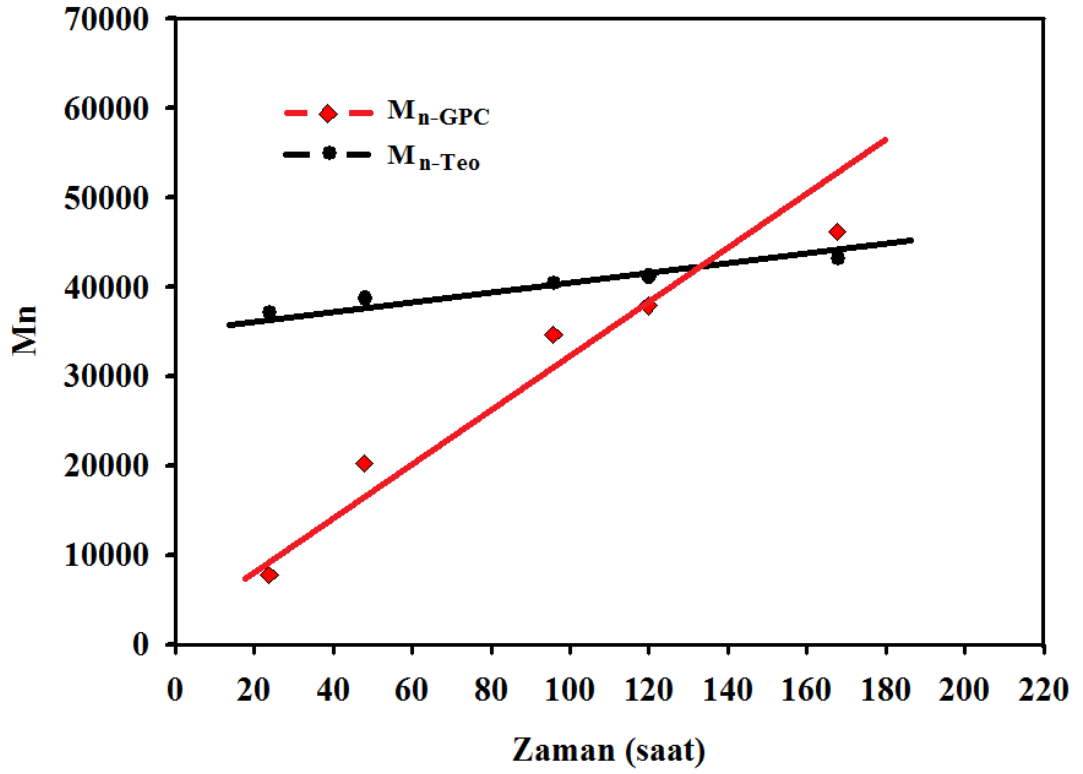


Şekil 81. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı genel görünümü

Azo başlatıcı gruplarının en yaygın olanı azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının varlığında A6 RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir. A6 ajanı kullanılarak P6(1-10) kodlu seri difonksiyonel –OH grubunu ihtiva eden PS polimerleri elde edilmiştir. Elde edilen P6 polimerlerinin GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman, grafikleri çizilmiştir. P6 kodlu polimerin GPC sonuçları Ek şekil 80-84’de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin sabit değerlere sahip olması istenir. Grafik 25’e göre P6 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuç bize kontrolü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğunu göstermiştir. Monodispers dağılımın PDI değerinin 1 olduğu düşünülürse, RAFT ile elde edilen 1.37 ile 1.46 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.



Grafik 25. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezi ve stiren polimerizasyonu M_n -PDI- Zaman grafiği



Grafik 26. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği

Tablo 12. Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

D deney	D deney Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	$\ln [M]_0/[M]$	M^{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	PMP ₁	24	0,2475	0,3178	8014	37113	1,44	27,23
2	PMP ₂	48	0,4005	0,5808	20485	38687	1,42	44,06
3	PMP ₄	96	0,5273	0,8677	34922	40462	1,42	58,01
4	PMP ₅	120	0,5510	0,9318	38187	41193	1,42	60,62
5	PMP ₇	168	0,6143	1,1264	46462	43183	1,42	67,58

¹H-NMR Spektroskopisi: A6, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 40'da görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm'de -CH₂ protonları, 2,5 ppm'de benzen halkasına bağlı -CH₃

protonları 3.6-5, ppm'de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

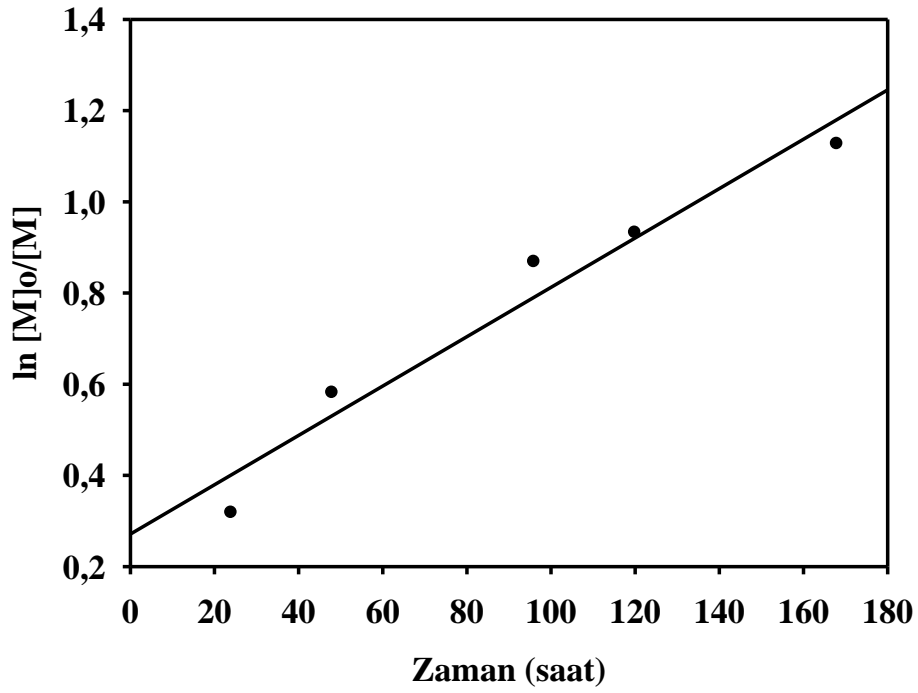
P6, blok kopolimere ait Ek Şekil 42'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 2,9-3 ppm'de dietanolamin yapısındaki azota bağlı–CH₂ protonları, 3-3,5 ppm'de –OH grubuna bağlı–CH₂ protonları 3,5-3,8 ppm'de görülen –OH grubundaki protonları, 6.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek 17'de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 40ppm'de çözücü, 50 ppm'de –OH grubuna bağlı -CH₂ protonlarını 58 ppm'de azota bağlı CH₂ protonlarını, grupları 130 ppm'de aromatik halkadaki –CH grupları, aydınlatmaktadır.

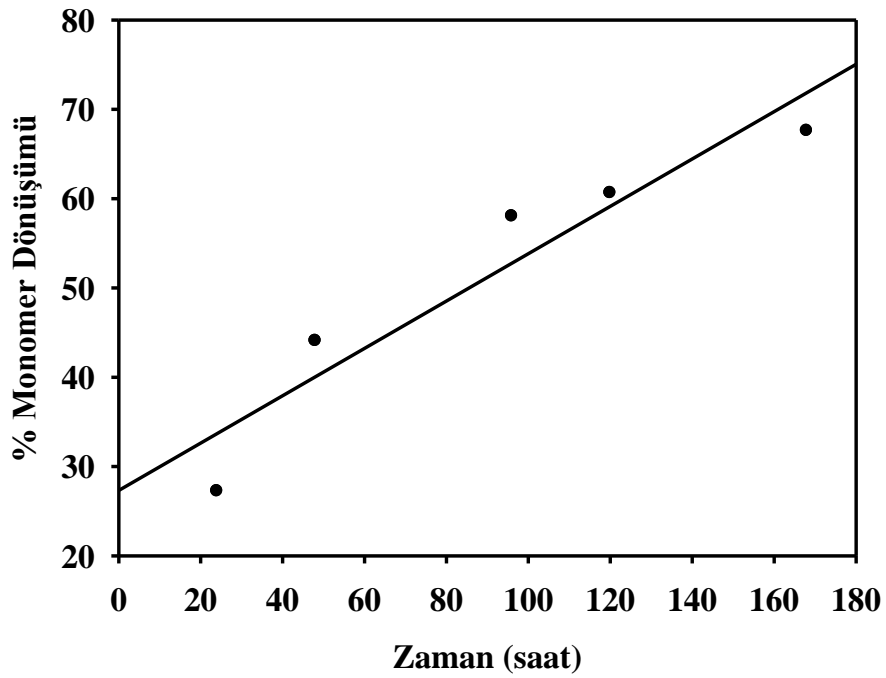
DSC Analizi: Ek şekil 105'de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P6 polimerine ait T_g = 28 °C değeri T_m= 243 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

IR Spektroskopisi: Ek şekil 16'da görülen IR spektroskopisi dietanolamine ait infrared spektroskopisidir. 3281,70 cm⁻¹ de görülen şiddetli alkol piki dietanolaminin 2 ucunda yer alan alkollerini göstermektedir. Dietanolaminde görülmesi gereken bir diğer pik de 2° amin ait 3350-3310 cm⁻¹ de gözlenmesi gereken 1 bantlı sekonder amin pikidir. Bu pik Ek şekil 16'da ki IR spektrumunda görülmemiştir. Bunun sebebi şiddetli alkol pikinde aynı aralıkta çıkıp amin pikini bastırmasından ötürüdür. Dietanolamin üzerinden sentezlenen mono RAFT ajanı olarak isimlendirilen ve IR spektrumu Ek şekil 17'de bulunan RAFT ajanının bu spektrumu Ek şekil 16'daki dietanolaminin IR spektrumu ile karşılaştırıldığı zaman 3000 cm⁻¹ hemen üst kısmında 3000-3100 cm⁻¹ de görülen pik bize yapıya ya alkenik veya da aromatik yapının moleküle girdiğini anlıyoruz.

Ek şekil 17'de 2000 cm⁻¹ de görülen overtonlar bize yapıya aromatik halkanın girdiğinin kesin sonucunu vermektedir. Yine Ek şekil 17'de 1720,38 cm⁻¹ de görülen karakteristik karbonil piki reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Mono RAFT ajanı ve stirenin polimerizasyonu sonucu oluşan polimerlerin infrared spektrumları Ek şekil 18, Ek şekil 19'da görülmektedir. Bu spektrumlarda mono RAFT ajanı spektrumu ile karşılaştırıldığında alkol pikinin şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bunun sebebi molekül yapısının büyüyerek alkol pikini bastırmasından ötürüdür.



Grafik 27. Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiği



Grafik 28. Ditiyokarbomat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonu Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

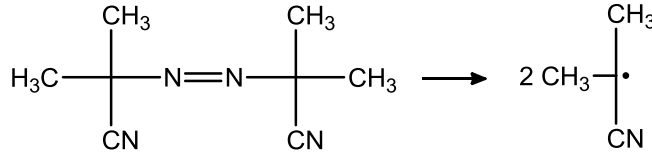
Elde edilen polimer miktarları göz önüne alınarak ve tablo 12’de verilen değerler ile çizilen zaman dönüşüm verimi ve zaman - $\ln [M]_0 / [M]$ grafikleri çizilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 1,56 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. k sabitin küçük çıkmasının sebebi reaksiyon zamanı uzun tutulmasından kaynaklanmaktadır.

Grafik 27 ve Grafik 28’de görüleceği gibi polimerizasyon zamanla artmaktadır. Yani kontrolün sağlandığı şeklinde açıklanabilir.

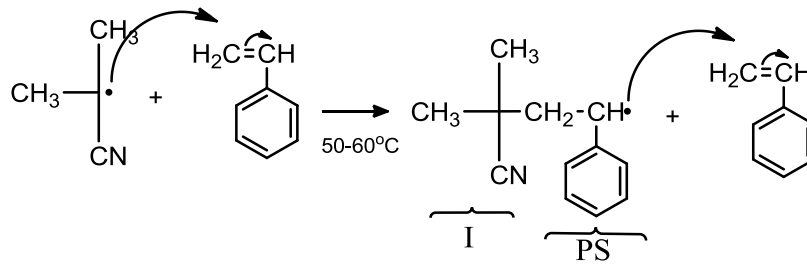
3.12.1. (A6– P6) Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Reaksiyon Mekanizması

3.12.1.1. Başlama basamağı

Radikalik başlatıcılardan azobisisobütironitril bileşiği termal olarak bozunarak (60°C) siyanopropil radikali olan aktif merkez oluşturuldu. Başlama basamağındaki elde edilen radikalik uç bütün reaksiyon boyunca stiren eklenmesiyle aktif kalacaktır. Reaksiyonun radikal kaynağı bu basamakta oluşmuştur. Vinil monomer grubunun önemli bir üyesi olan stiren eklenerek $\text{PS}\cdot$ radikal uçlu polimer zinciri oluşur.



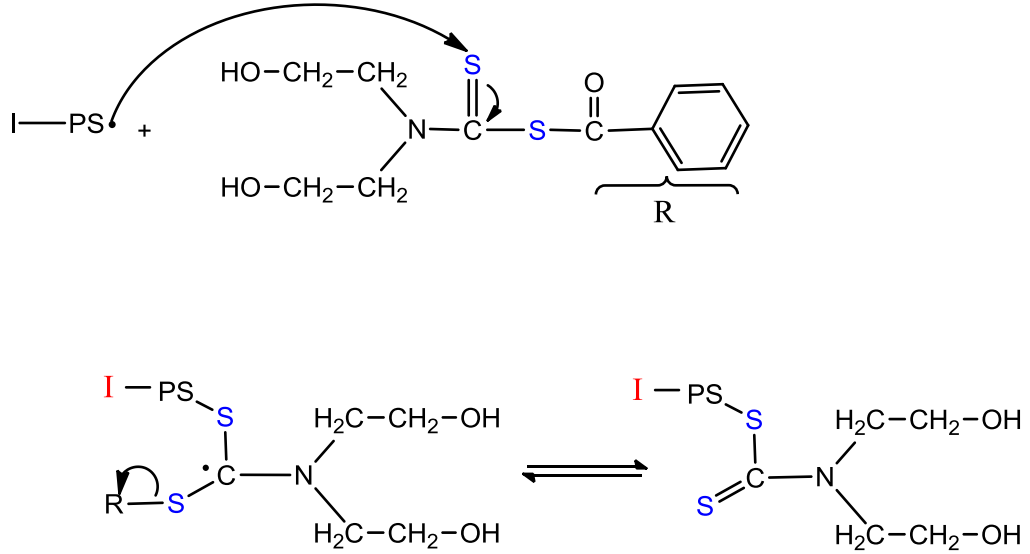
Şekil 82. Azobisisobütironitril başlatıcısının bozunması



Şekil 83. Siyanopropil radikalin stiren eklemesi

3.12.1.2. Büyüme - Fragmentasyon Yolu ile Zincir Transferi

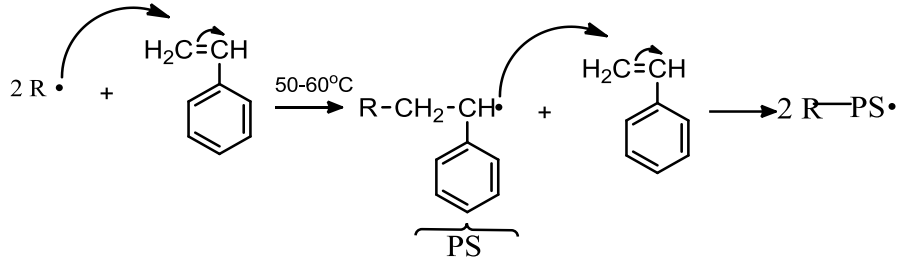
RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurulur. Z ve -R olarak bu iki fonksiyonel grup farklı işleve sahiptir. -Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır burada Z grubu olarak kullanılan bileşik -NR₂ grubudur. Dietanol grubu Z grubu olarak kullanılmıştır. R grubu olan -benzoil grubu ayrılarak radikalik uç oluşturur. Polimerizasyonun ilk basamağında tiyokarboniltiyo [RSC(Z)=S'(1)] büyüyen radikalın ilave edilmesi ve takip eden işlemler ara ürün radikal R• ve bir polimerik ditiyokarbomat bileşiği oluşur.



Şekil 84. Ditiyokarbomat RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi

3.12.1.3. Tekrar Başlama

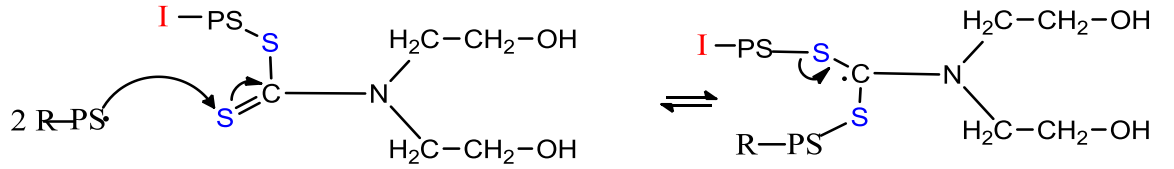
Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu (-R•) ortamda bulunan stiren monomerinden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmentasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal (R•) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile (R-PS•) oluşur



Şekil 85. Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması

3.12.1.4. Zincir Dengelenmesi

Büyümekte olan aktif makro RAFT ajanın radikal grubu ve R-PS• tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması, tersinir bir reaksiyonla polimerizasyonun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen makro RAFT ajanın radikal grubu ve R-PS• ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyo bileşiklerini etkisi ile tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar.

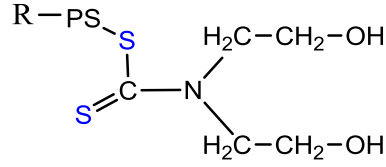


Şekil 86. Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi

3.12.1.5. Sonlanma

RAFT' da sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır. Sonlanma reaksiyon karışımının manuel olarak durdurulması ile gerçekleştirilmiştir.

Dolayısıyla aktif büyüyen zincirler ile stiren monomer ayrılmış oldu. Sonlanma basamağında PS- polimer elde edilmiştir.

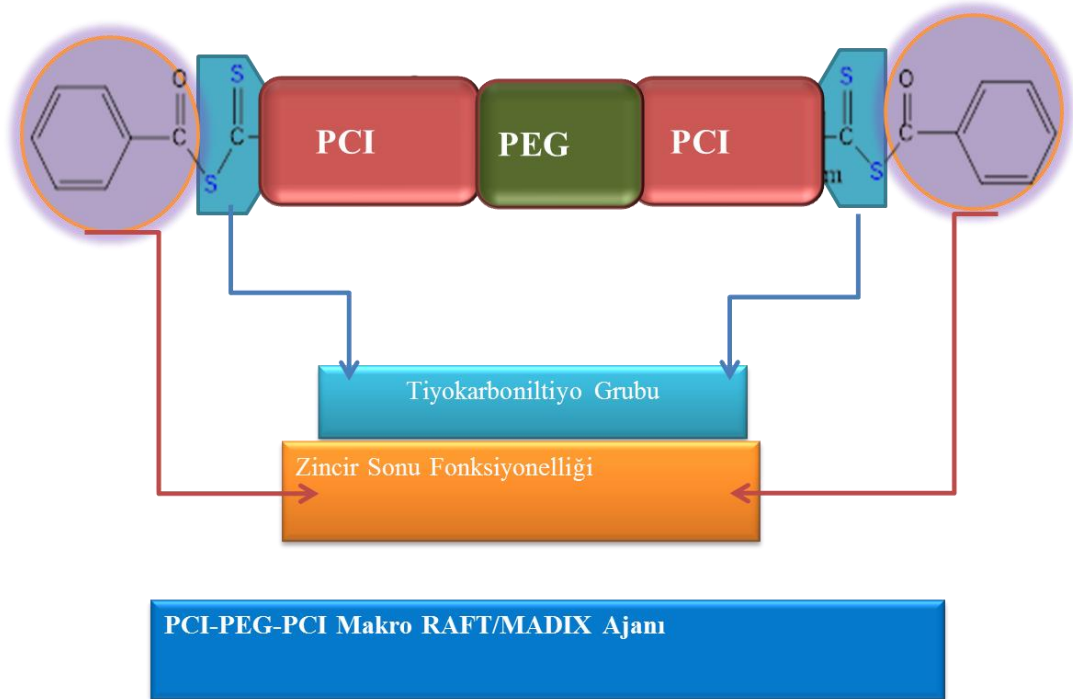


PS polimer

Şekil 87. PS Sonlanma basamağı

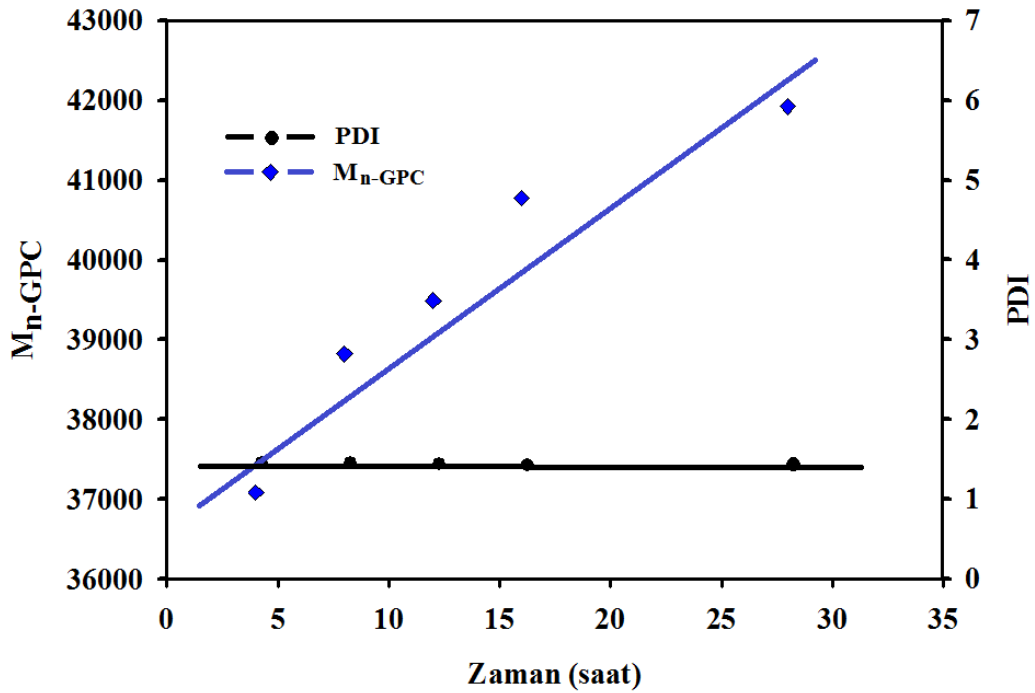
3.13. (A7– P7) PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi

Sentezlenen A7 kodlu PEG 600 ve e-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu sonucu elde edilen diblok kopolimer kullanılarak, diblok makro RAFT ajanı sentezlenmiştir. RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir.



Şekil 88. PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı genel görünümü

A7 ajanı kullanılarak P7(1-10) kodlu seri PS-PCI-PEG-PCI-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman Grafiği, grafikleri çizilmiştir. P7 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 84—89’de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin sabit değerlere sahip olması istenir. Grafik 29’a göre P7 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuç bize kontrollü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. RAFT polimerizasyonu ile elde edilen 1.35 ile 1.40 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.

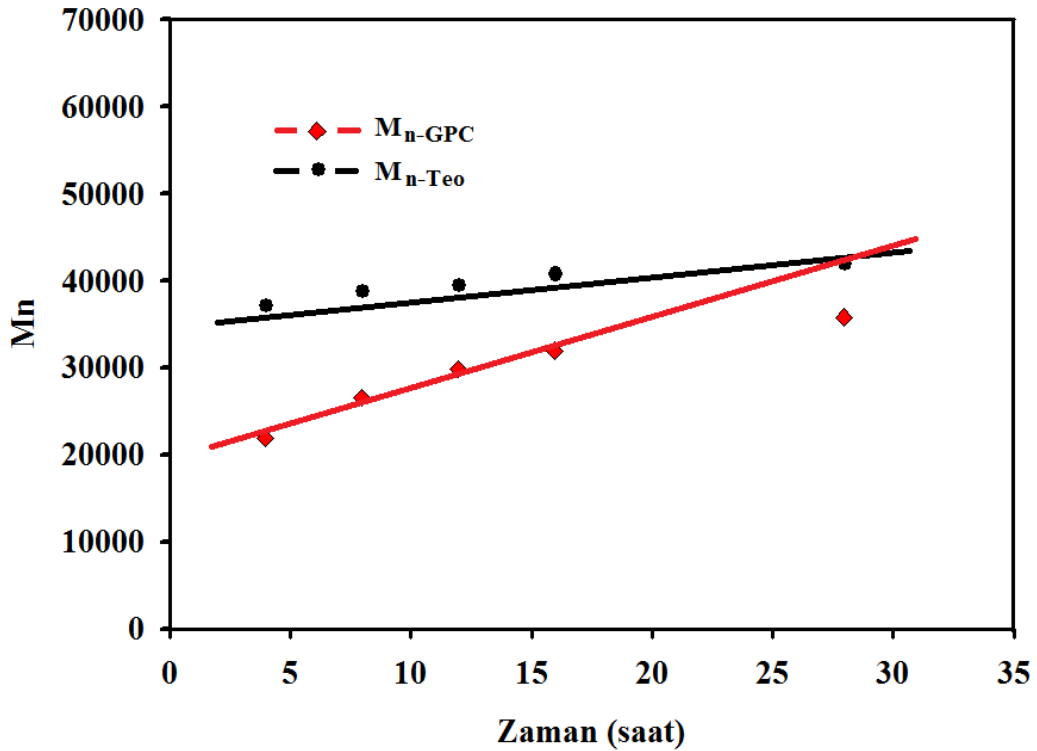


Grafik 29. PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve stirenin polimerizasyonunun M_n -PDI- Zaman grafiği

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi: A7, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 43’de görülen $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 1-2 ppm de $-\text{CH}_2$ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı $-\text{CH}_3$

protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH₂ protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

P7, blok kopolimere ait Ek şekil 45’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’ de –CH₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.



Grafik 30. PEG 600 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu Mn,teo ve Mn,GPC-Zaman grafiği

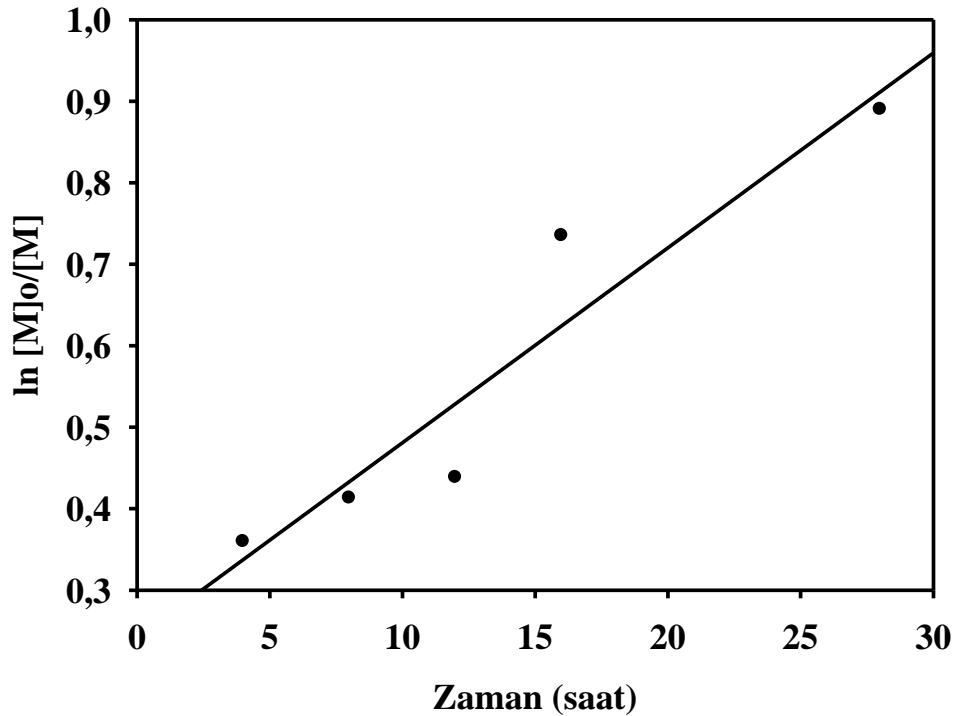
¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 44’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 25-35 ppm’de –CH₂ grupları 40 ppm’de çözücü ve –CH₂ grupları, 75 ppm’de -OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 135 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 106’de görülen DSC İncelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P7 polimerine ait Tg = 28 °C değeri Tm= 235 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

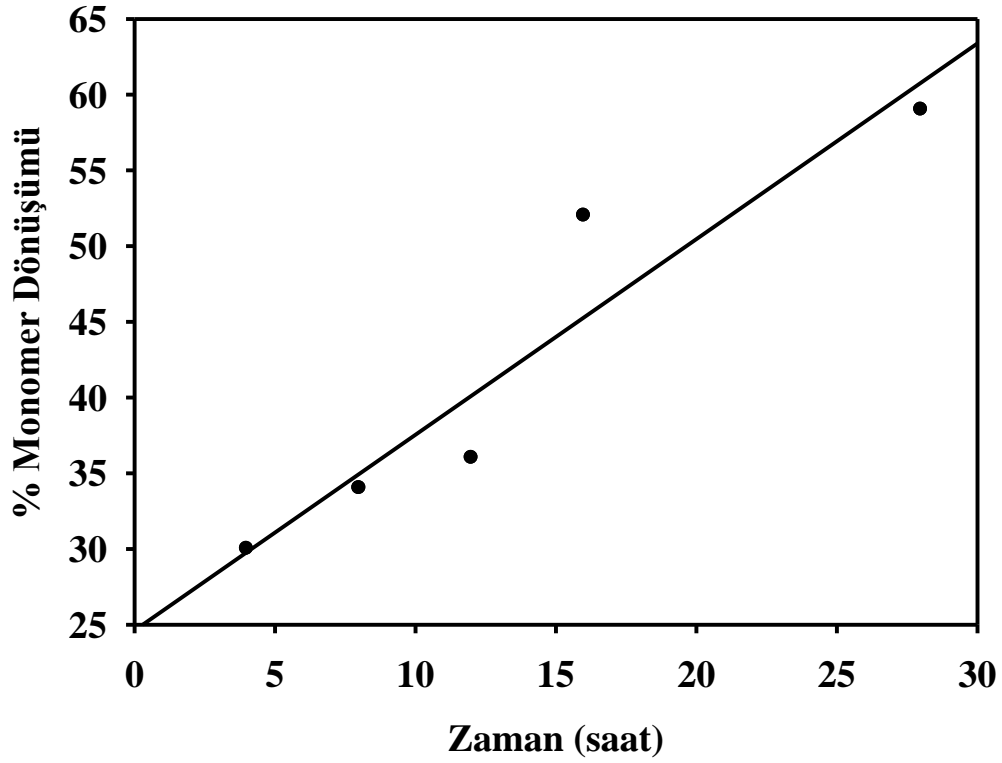
Tablo 13. PEG 600 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

Deney No	Deney Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	$\ln [M]_0/[M]$	M_{Teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	PE6P ₁	4	0,2746	0,3596	22192	37085	1,45	30
2	PE6P ₂	8	0,3076	0,4130	26814	38821	1,45	34
3	PE6P ₃	12	0,3225	0,4382	30165	39493	1,44	36
4	PE6P ₄	16	0,4731	0,7349	32251	40777	1,42	52
5	PE6P ₇	28	0,5356	0,8899	36100	41925	1,43	59

Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 6,16 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. k sabitin küçük çıkmasının sebebi reaksiyon zamanı uzun tutulmasından kaynaklanmaktadır.



Grafik 31. PEG-600 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun $\ln[M]_0/[M]$ – Zaman grafiği

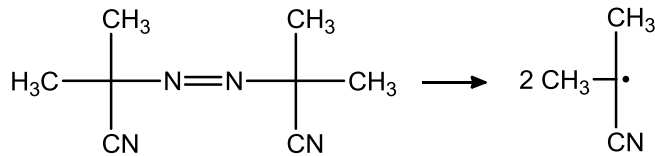


Grafik 32. PEG-600 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

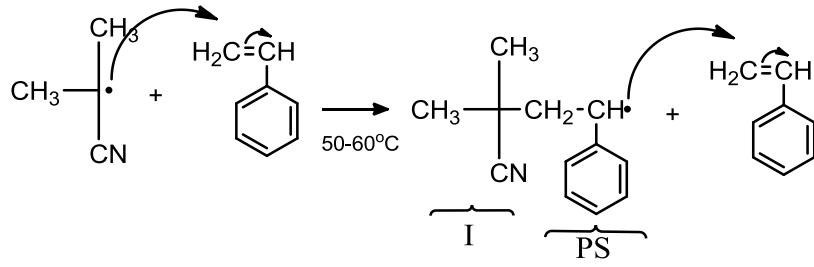
3.14. (A7, A8, A9– P7, P8, P9) Reaksiyon Mekanizması

3.14.1. Başlama basamağı

Reaksiyonda başlatıcı olarak azobisisobütironitril kullanarak radikalik aktif merkez oluşturulur. Başlama basamağındaki elde edilecek radikalik uç bütün reaksiyon boyunca monomer eklenmesiyle aktif kalacaktır. Reaksiyonun radikal kaynağı bu basamakta oluşur. Monomer eklenerek makro RAFT ajanı radikali oluşur.



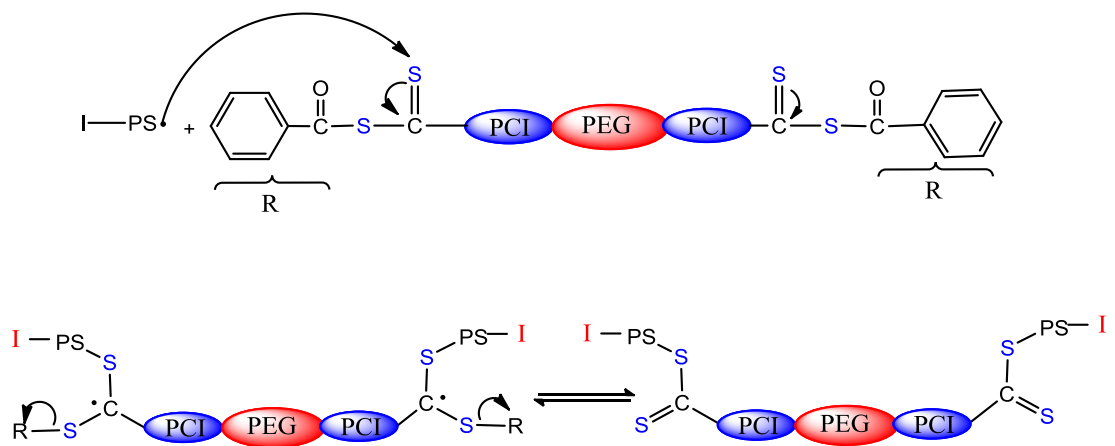
Şekil 89. Azobisisobütironitril başlatıcısının bozunması



Şekil 90. Siyanopropil radikalın stiren eklemesi

3.14.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi

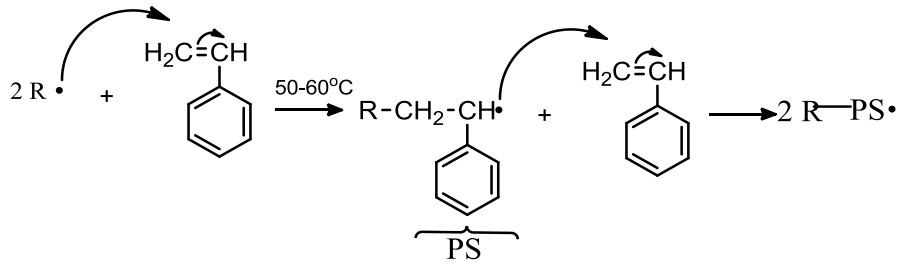
RAFT ajanı ya da zincir transfer ajanı olarak bilinen bu kimyasallar tiyokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. Şekil 2'de -Z ve -R olarak gösterilen bu iki fonksiyonel grup farklı işleve sahiptir. -Z grubunun işlevi radikal grupların tiyokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır burada Z grubu olarak kullanılan bileşik triblok kopolimer ksantat grubudur. Benzoil grubu ayrılarak radikalik uç oluşturur. Polimerizasyonun ilk basamağında tiyokarboniltiyo [RSC(Z)=S'(1)] büyüyen radikalın ilave edilmesi ve takip eden işlemler ara ürün radikal R• ve bir polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği oluşur.



Şekil 91. PCL-PEG-PCL Makro RAFT Ajanı üzerinde tersinir zincir transferi

3.14.3. Tekrar Başlama

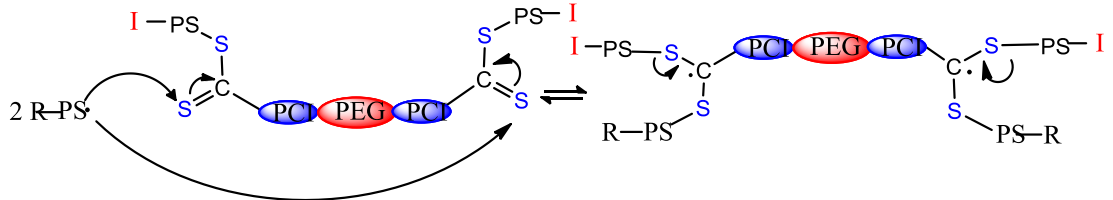
Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu ($-R\bullet$) ortamda bulunan stiren monomerinden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmentasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal ($R\bullet$) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile ($R-PS\bullet$) oluşur



Şekil 92. Ayrılan R grubun stiren eklenerek yeni reaksiyonun başlatılması

3.14.4. Zincir Dengelenmesi

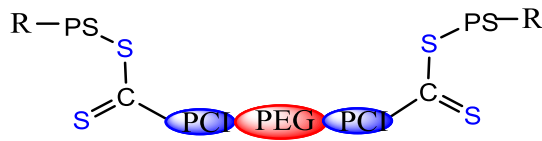
Büyümekte olan aktif makro RAFT ajanın radikal grubu ve $R-PS\bullet$ tiyokarbonil bileşikleri tarafından yakalanması, tersinir bir reaksiyonla polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen makro RAFT ajanın radikal grubu ve $R-PS\bullet$ ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyo bileşiklerin etkisi ile tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar.



Şekil 93. Oluşan makro radikal polimer zincirlerinin dengelenmesi

3.14.5. Sonlanma

RAFT' da sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonun sonlanma adımı, radikal derişiminin azalması ile bastırılır. Belirli saat aralıklarıyla reaksiyon durduruldu. Dolayısıyla aktif büyüyen zincirler ile stiren monomer ayrılmış oldu. Sonlanma basamağında PS-PCL-PEG-PCL-PS den oluşan blok kopolimer elde edilmiştir.



PS-PCL-PEG-PCL-PS

Şekil 94. PS-PCL-PEG-PCL-PS Sonlanma basamağı

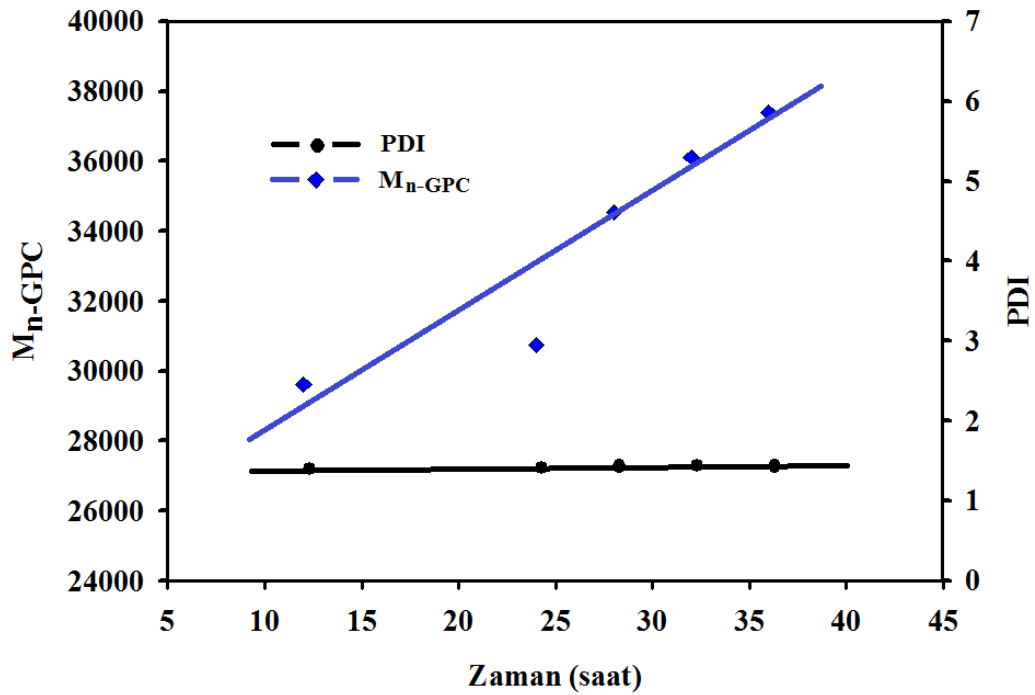
3.15. (A8– P8) PEG 1000 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi

Sentezlenen A8 kodlu PEG 1000 ve e-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu sonucu elde edilen diblok kopolimer kullanılarak, diblok makro RAFT ajanı sentezlenmiştir. RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir.

Tablo 14. PEG 1000 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

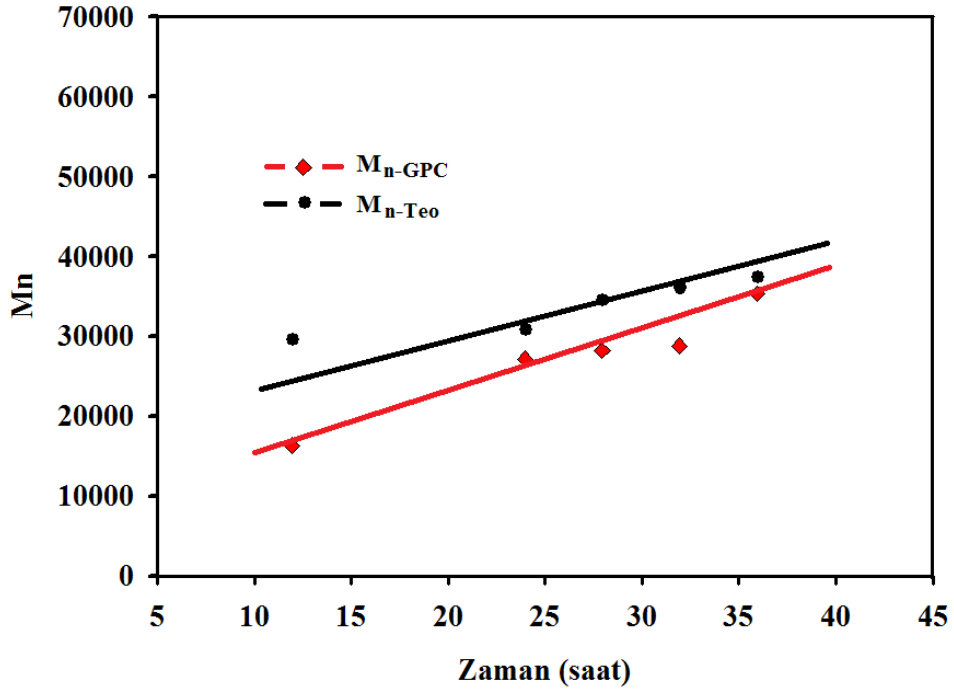
Deneý No	Deneý Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	$\ln [M]_0/[M]$	M_{teorik} (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	PE10P ₃	12	0,1523	0,1833	16595	29612	1,40	17
2	PE10P ₆	24	0,3058	0,4100	27440	30745	1,41	34
3	PE10P ₇	28	0,3175	0,4297	28434	34543	1,43	35
4	PE10P ₈	32	0,3216	0,4367	29080	36108	1,44	36
5	PE10P ₉	36	0,3707	0,5238	35624	37400	1,43	42

A8 ajanı kullanılarak P8 kodlu seri PS-PCI-PEG-PCI-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman Grafiği, grafikleri çizilmiştir. P8 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 90—94’de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin sabit değerlere sahip olması istenir.

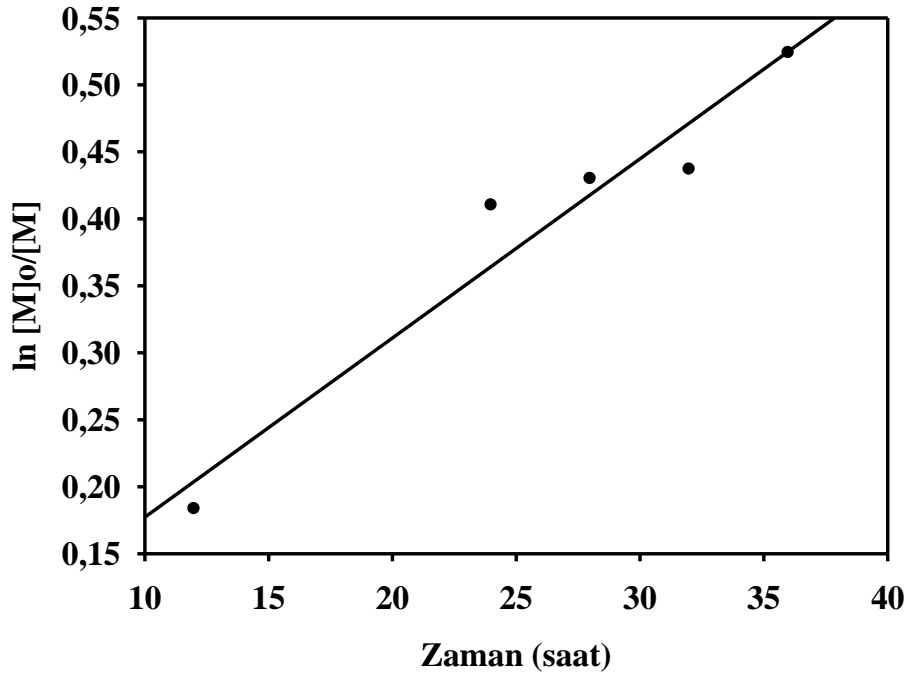


Grafik 33. PEG 1000 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi ve stirenin polimerizasyonunun M_n -PDI- Zaman grafiği

Grafik 33’e göre P8 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuç bize kontrollü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğunu göstermiştir. RAFT polimerizasyonu ile elde edilen 1.35 ile 1.40 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.



Grafik 34. PEG 1000 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği



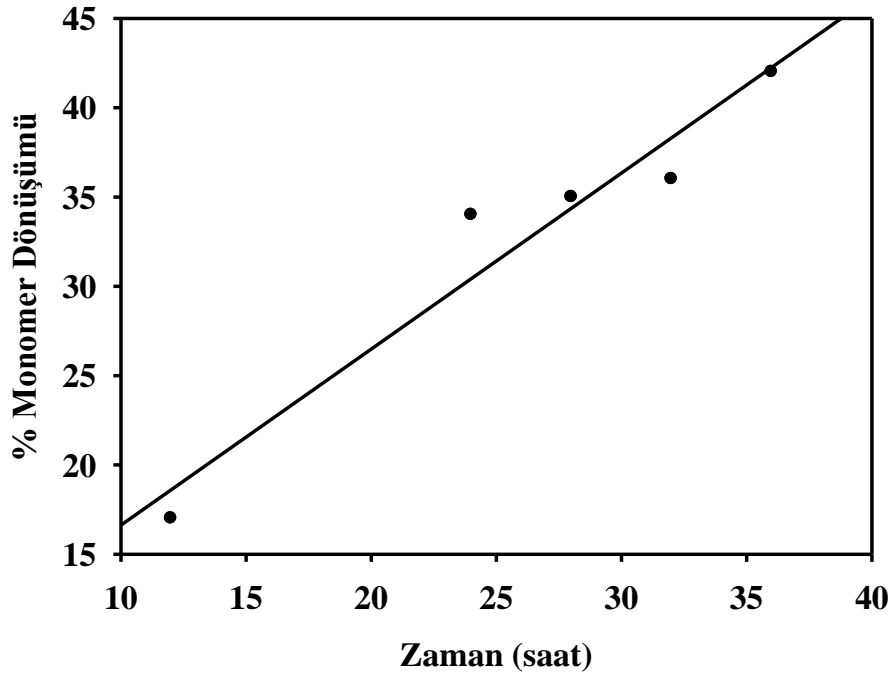
Grafik 35. PEG-1000 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun $\ln[M]_o/[M]$ – Zaman grafiği

¹H-NMR Spektroskopisi: A8, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 48’de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

P8, Ek şekil 46’da görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 4,1 ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 47’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 35 ppm’de çözücü ve 28-29 ppm’de –CH₂ grupları, 75 ppm’de -OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 170 ppm’de C=O grupları 175 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 107’de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P8 polimerine ait Tg = 29 °C değeri Tm= 241 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.



Grafik 36. PEG-1000 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

3.16. (A9– P9) PEG 1500 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi

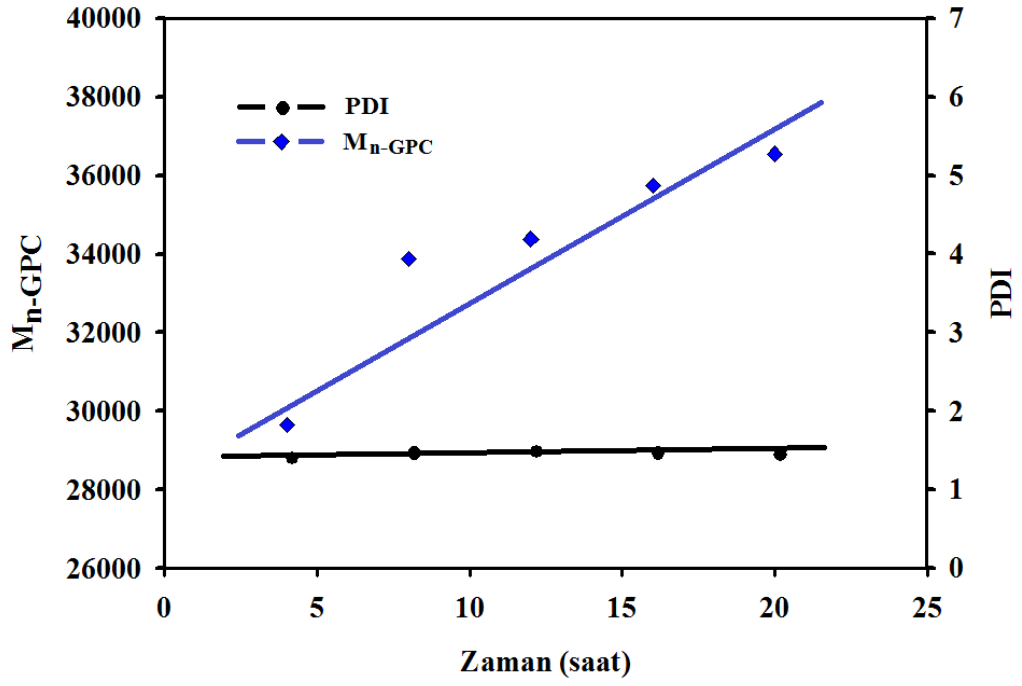
Sentezlenen A9 kodlu PEG 1500 ve e-kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu sonucu elde edilen diblok kopolimer kullanılarak, diblok makro RAFT ajanı sentezlenmiştir. RAFT ajanı kullanılarak stiren polimerleştirilmiştir. Reaksiyon kinetiği birinci dereceden olup hız sabiti $k = 7,33 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. k sabitinin küçük çıkmasının sebebi reaksiyon zamanının uzun tutulmasıdır.

A9 ajanı kullanılarak P9 kodlu seri PS-PCI-PEG-PCI-PS blok kopolimerleri elde edilmiştir. Sayı ve kodlarına göre GPC analizleri yapılmıştır. Bütün polimerizasyon verileri için GPC analizlerinden elde edilen sonuçlara göre çizilen PDI - M_n -Zaman Grafiği, grafikleri çizilmiştir. P9 kodlu blok kopolimer GPC sonuçları Ek şekil 95—99’da verilmiştir.

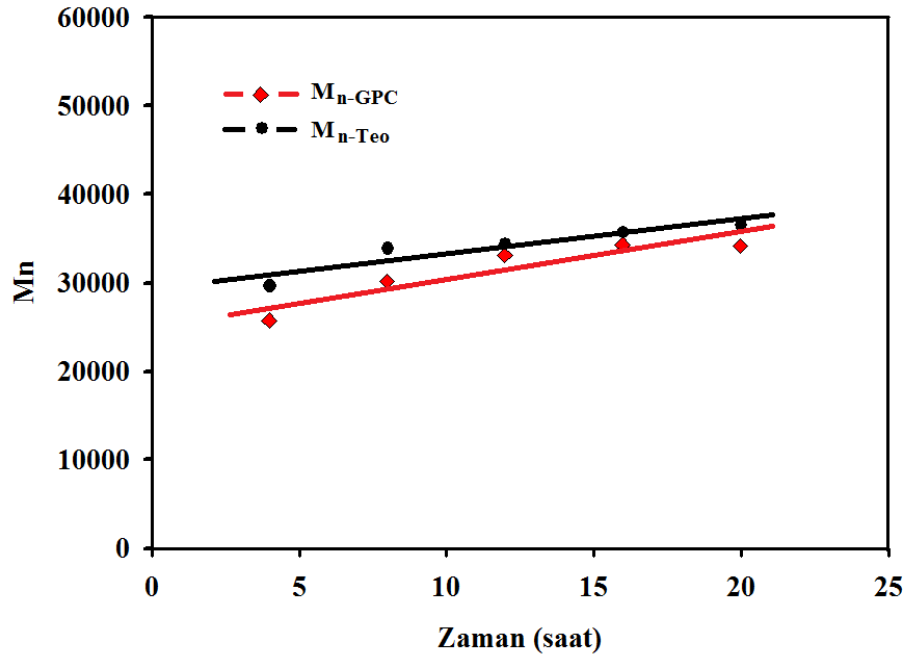
Tablo 15. PEG 1500 PCL Ksantat RAFT Ajanı Sentezi + Stirenin polimerizasyonu sonucunda elde edilen değerler.

D deney No	D deney Kodu	Zaman (saat)	Madde Miktarı	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_{T\text{corik}}$ (gr/mol)	M_{GPC} (gr/mol)	PDI M_w/M_n	Verim %
1	PE15P ₁	4	0,2196	0,2765	25980	29652	1,4	24
2	PE15P ₂	8	0,2920	0,3875	30422	33884	1,46	32
3	PE15P ₃	12	0,3757	0,5333	33368	34383	1,48	41
4	PE15P ₄	16	0,4251	0,6305	34587	35748	1,46	47
5	PE15P ₅	20	0,4376	0,6566	34426	36552	1,44	48

RAFT polimerizasyonunda istenilen kontrolün tam sağlanması M_n -zaman grafiğinin lineer olarak artmasıdır. Polimerizasyon süresince monomer tüketimiyle doğru orantılı olarak moleküler ağırlık artar. Aynı zamanda RAFT polimerizasyonun kontrolü gereği polidispersitenin sabit değerlere sahip olması istenir.



Grafik 37. PEG 1500 PCL Ksantat makro RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu M_n – PDI- Zaman grafiği

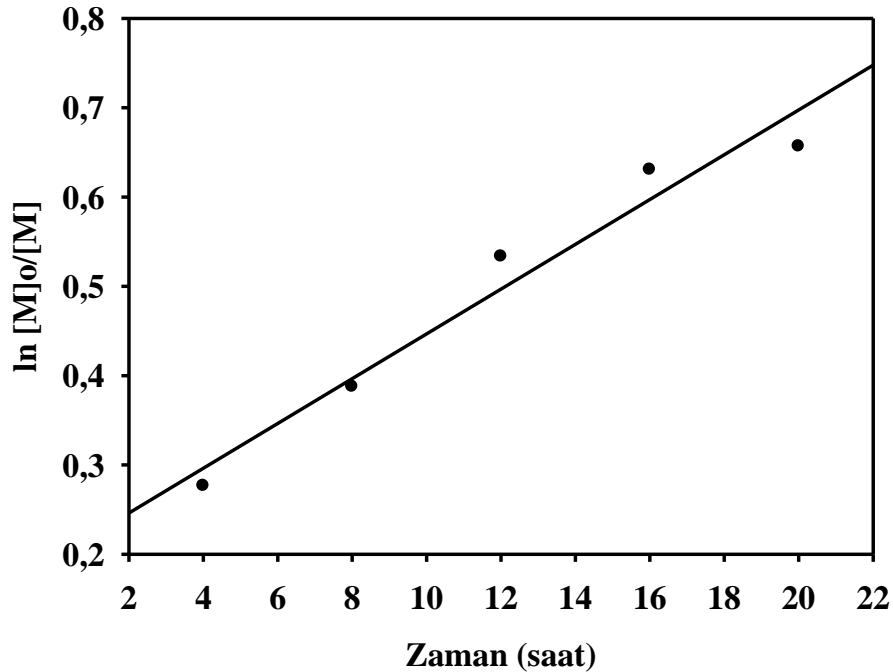


Grafik 38. PEG 1500 PCL Ksantat RAFT ajanı ve stiren polimerizasyonu $M_{n,teo}$ ve M_{GPC} -Zaman grafiği

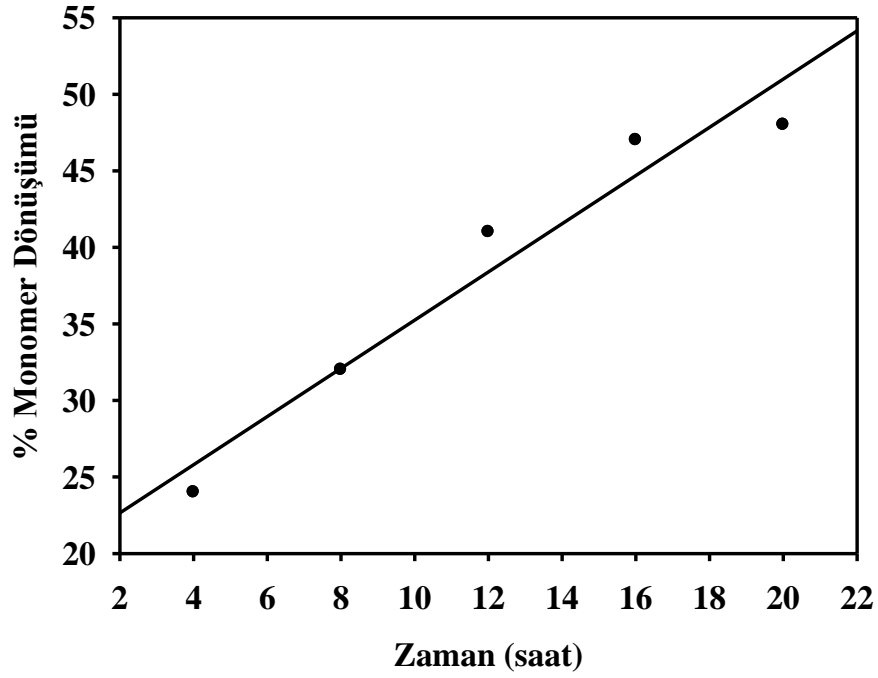
Grafik 37'e göre P8 polimerinin reaksiyon boyunca aynı değerler civarında seyrettiği görülmektedir. Bu sonuç bize kontrollü RAFT polimerizasyonları ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğunu göstermiştir. RAFT polimerizasyonu ile elde edilen 1.35 ile 1.40 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır.

¹H-NMR Spektroskopisi: A9, kodlu RAFT ajanın, Ek şekil 51'de görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm'de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm'de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.

P9, blok kopolimere ait Ek şekil 49'da görülen ¹H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH₂ protonları, 2,5 ppm'de benzen halkasına bağlı –CH₃ protonları 3.6-5, ppm'de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm'de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.



Grafik 39. PEG 1500 PCL Ksantat makro RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonunun ln [M]₀ / [M] – Zaman grafiği



Grafik 40. PEG-1500 PCL Ksantat RAFT ajanı + stirenin polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği

¹³C-NMR Spektroskopisi: ¹³C-NMR (CDCl₃): RAFT ajanlarının, Ek şekil 50’de görülen ¹³C-NMR spektrumlarında 35 ppm’de çözücü ve 28-29 ppm’de –CH₂ grupları, 75 ppm’de -OCH grupları 130 ppm’de aromatik halkadaki –CH grupları, 170 ppm’de C=O grupları 170 ppm’de C=S gruplarına ait pikler görülmektedir.

DSC Analizi: Ek şekil 108’de görülen DSC incelendiğinde faz geçişleri görülmektedir. P9 polimerine ait Tg = 29 °C değeri Tm= 239 °C değerleri şeklinde hesaplanmıştır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında kontrollü radikal polimerizasyonları arasında eşsiz bir konuma sahip RAFT polimerizasyonu çalışılmıştır. RAFT polimerizasyonunda kullanılmak üzere 8 çeşit ksantat makro RAFT/MADIX ajanı ve ditiyokarbomat RAFT ajanı sentezlenmiştir. RAFT ajanlarının kontrollü radikal polimerizasyonuna katkısı, moleküler mimarinin oluşturulmasında önemlidir. Sentezlenen makro RAFT/MADIX ajanlarından ilk dört tanesi makro azo başlatıcı karaktere sahiptir. Bu ajanlar MAI-RAFT olarak kodlanmıştır. Sentezlenen azo başlatıcılı sisteme sahip RAFT ajanı olduklarından polimerizasyonda başka bir başlatıcıya ihtiyaç duyulmadan reaksiyonu başlatabilmektedir. Ancak diğer RAFT ajanlarının kullanımında azobisizobütironitril bileşiği kullanılmıştır. Stiren monomerinin polimerleşmesinde kullanılan RAFT ajanları ile başarılı bir polimerleşme gerçekleşmiştir. Ayrıca önemli amaçlarımızdan birisi blok kopolimer elde etme hedefimize ulaşılmıştır. Blok kopolimer sentezi tekniklerinden makro RAFT ajanını birinci blok olarak kullanma ve ikinci bir polimerizasyon ile diğer bloğun sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca P7, P8 ve P9 polimerlerinde kullanılan makro RAFT ajanı halka açılma polimerizasyonu (ROP) tekniği kullanılarak blok kopolimer ve bu bi RAFT polimerizasyonu ile birleştirilmesi sonucu blok kopolimerler elde edilmiştir. PS-PCL-PEG-PCL-PS şeklindeki kopolimerler literatürde vardır ancak sentez metodu ve yeni tip Makro RAFT ajanı kullanımı ile çeşitlilik kazanmıştır. Diblok RAFT ajanlarının kullanımı ile gerçekleşen kontrollü radikal polimerizasyonları ve zincir sonu fonksiyonelliğe sahip blok kopolimerler polidispersitesi düşük olarak sentezlenmiştir. Monodispers dağılımı (PDI) değerinin 1 olduğu göz önüne alınırsa, RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin 1.21 ile 1.46 arasında değişen PDI değerleri deneysel çalışmalarımızın oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Bu oranlar kontrollü radikal polimerizasyonda moleküler ağırlık dağılımının tek tipe yakın olduğunu göstermektedir.

Ksantat RAFT/MADIX Ajanı kullanılarak yapılan deneylerde molekül ağırlığının zamanla doğrusal olarak değiştiğinin gözlemlenmesi bize RAFT ajanının polimerizasyonu kontrol ettiğini göstermektedir. RAFT polimerizasyonlarının kinetik takipleri zamana göre monomer dönüşüm oranı grafiğe alınmıştır. $\ln[M_0]/[M]$ oranının

zamana göre lineer bir doğru göstermesi polimerizasyonun kontrollü olduğunu gösterir. Reaksiyon kinetiğinin birinci dereceden olduğu tespit edilmiştir.

Hemen hemen sentezlenen bütün RAFT ajanları ile yapılan polimerizasyonlarda kısmen de olsa polimerizasyonun kontrolü gerçekleşmiştir. Bu çalışmamızda farklı ksantat grubu ihtiva eden bileşimlerinin RAFT polimerizasyonunda kullanılabilirliği incelendi ve RAFT ajanlarının spektroskopik karakterizasyonları gerçekleştirildi. Ancak RAFT ajanı / monomer / başlatıcı oranı değiştirilmek sureti ile daha iyi bir kontrol aralığı yakalanabilir. Karakterizasyon kolaylığı nedeniyle stiren monomeri tercih edildi. Farklı monomer tercihleri kontrolü kolaylaştırabilir.

Polimerik malzemelerin üretimi günden güne artmaktadır. Ancak kullanım alanları farklı özellikteki malzeme kalitesi ve mimarisi talep etmektedir. Polimerik malzemenin kontrolü fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi gerekir. Blok kopolimer üretiminde temel amaç endüstri kullanımına uygun özellikteki malzemeyi hazırlamaktır. Elde edilen polimerik ürünler başta otomobil sanayi, günlük kullanım malzemeleri, uzay araçlarına, oyuncaklardan PVC kullanımlarına, çok yumuşağından çok sert malzemeye kadar pek çok ürünün yapımında polimerler kullanılmaktadır. Plastik malzemelerin sıcaklık dayanımları ve kullanım sıcaklığına göre hazırlanması gerekir. Polimer ürünlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının iyi ayarlanması gerekir. Mühendislik plastikleri, elastomerler, yapıştırıcılar, köpükler ve pek çok ambalaj malzemesinin temel maddesi polimerlerdir. Bu kadar geniş kullanım alanı bulan stiren polimerinin özelliklerinin iyileştirilmesi ile daha kaliteli malzeme üretilebilir. Ayrıca PEG grubu ihtiva etmesi farklı alanlarda biyobozunur türü özelliklerine dayalı kullanımı değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Cakmak, İ., “Preparation of multiphase block copolymers by redox polymerization process, 4' Polymerization of methyl methacrylate by the redox system Mn(III)-poly (ethylene glycol) with azo groups”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 224 49-54, (1995)
- [2]. Hazer, B., Cakmak, İ., Küçükyavuz, S., Nugay T., “Synthesis of block copolymers via anion-to-radical transformation”, *Eur. Polym. J.* 28, 1295-1297, (1992)
- [3]. Nozari, S., Tauer, K., Imroz Ali A. M., “RAFT Agent Concentration in Polymer Particles during Emulsion Polymerization”, *Macromolecules*, 38, 10449–10454, (2005)
- [4]. Wang, X., Luo, Y., Li, B., Zhu, S., “Ab Initio Batch Emulsion RAFT Polymerization of Styrene by Mediated Poly(acrylic acid-b-styrene) Trithiocarbonate”, *Macromolecules*, 42, 6414–6421 (2009)
- [5]. Jeon, H. J., Go, D. H., Choi, S., Kim, K. M., Lee, J. Y., Choo, D. J., Yoo, H., Kim, J. M., Kim, J., “Synthesis of poly(ethylene oxide)-based thermoresponsive block copolymers by RAFT radical polymerization and their uses for preparation of gold nanoparticles”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 496–503 (2008)
- [6]. Xue, X., Zhu, J., Zhang, Z., Cheng, Z., Tu, Y., Zhu, X., “Synthesis and characterization of azobenzene-functionalized poly(styrene)-b-poly(vinyl acetate) via the combination of RAFT and “click” chemistry”, *Polymer*, 51, 3083-3090, (2010)
- [7]. Öztürk, T., Atalar, M. N., Göktaş, M., and Hazer, B., “One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51, 2651–2659 (2013).
- [8]. Guinaudeau, O. C., Sandeau, A. Mazières, S. D., Thi, N. Viviane Le Drogo, “Facile Access to Poly(N-vinylpyrrolidone)-Based Double Hydrophilic Block Copolymers by Aqueous Ambient RAFT/MADIX Polymerization” *American Macromolecules*, 47, 41–50, (2014)

- [9]. Jana S., Parthiban A., “Cyclic-Amine-Based Dithiocarbamate Chain Transfer Agents for the RAFT Polymerization of Less Activated Monomers”, *Macromol. Chem. Phys.* 212, 790–798 (2011)
- [10]. Hermanson K. D., Liu S., Kaler E. W., “Kinetic Modeling of Controlled Living Microemulsion Polymerizations That Use Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 44, 6055–6070 (2006)
- [11]. Yildiz, U., Hazer, B., and Tauer, K., “Tailoring polymer architectures with macromonomer azoinitiators”, *Polym. Chem.*, 3, 1107–1118 (2012)
- [12]. Gregory, A., Stenzel, M. H., “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, (2012)
- [13]. Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., “RAFT Agent Design and Synthesis”, *Macromolecules*, 45, 5321–5342, (2012)
- [14]. Li, J., Zhang, Z., Zhu, X., Zhu, J., Chenge, Z., “Nitroxide-mediated polymerization of styrene in the presence of a novel trinitroxide”, *e-Polymers*, no. 145, (2010)
- [15]. Matyjaszewski, K., Xia, J., “Atom transfer radical polymerization”, *Chem Rev*, 101, 2921–90. (2001).
- [16]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization,” *J. Polym. Res.*, 15, 241-247 (2008).
- [17]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., “Living Radical Polymerization by the RAFT”, *Process—A First Update Aust. J. Chem.*, 59, 669–692, (2006)
- [18]. Kalaycı, O. A., Cömert, F. B., Hazer, B., Atalay, T., Cavicchi, K. A., Cakmak, M., “Synthesis, characterization, and antibacterial activity of metal nanoparticles embedded into amphiphilic comb-type graft copolymers”, *Polym. Bull.* 65, 215–226, (2010)
- [19]. Kang, H. U., Yu, Y. C., Shin, S. J., Kim, J., Youk, J. H., “One-Pot Synthesis of Poly(N-vinylpyrrolidone)-b-poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymers Using a Dual Initiator for RAFT Polymerization and ROP”, *Macromolecules*, 46, 1291–1295, (2013)

- [20]. Tong, Y. Y., Dong, Y. Q., Du, F. S., Li, Z. C., “Synthesis of Well-Defined Poly(vinyl acetate)-b-Polystyrene by Combination of ATRP and RAFT Polymerization”, *Macromolecules*, 41, 7339–7346, (2008)
- [21]. Li, Y., Benicewicz, B. C., “Functionalization of Silica Nanoparticles via the Combination of Surface-Initiated RAFT Polymerization and Click Reactions”, *Macromolecules*, 41, 7986–7992, (2008)
- [22]. Glaied, O., Delaite, C., Riess, G., “Synthesis of PCL-b-PVAc block copolymers by combination of click chemistry, ROP, and RAFT polymerizations”, *Polymer Bulletin*, 68, 607-621, (2012)
- [23]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., “Living Radical Polymerization by the RAFT” Process – A Second Update, *Aust. J. Chem.*, 62, 1402–1472, (2009)
- [24]. Smulders W. W. , Jones C. W., and Schork F. J. “Synthesis of Block Copolymers Using RAFT Miniemulsion Polymerization in a Train of CSTRs”, *Macromolecules* 37, 9345-9354 (2004)
- [25]. Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Chong, Y. K., Moad, G., Thang, S. H., “Living Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents”, *Macromolecules*, 32, 6977–6980, (1999)
- [26]. Zhang, C., Zhou, Y., Liu, Q., Li, S., Perrier, S., Zhao, Y., “Facile Synthesis of Hyperbranched and Star-Shaped Polymers by RAFT Polymerization Based on a Polymerizable Trithiocarbonate”, *Macromolecules*, 44, 2034–2049, (2011)
- [27]. Jaramillo-Soto G., Garcí'a-Mora'n P. R., Enri'quez-Medrano F. J., Maldonado-Textle H., Albores-Velasco M. E., Guerrero-Santos R., Vivaldo-Lima E., “Effect of stabilizer concentration and controller structure and composition on polymerization rate and molecular weight development in RAFT polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide”, *Polymer* 50 5024–5030 (2009)
- [28]. Grande C. D., Tria M. C., Jiang G., Ponnappati R., Park Y., Zuluaga F., Advincula R., “Grafting of polymers from electrodeposited macro-RAFT initiators on conducting surfaces”, *Reactive & Functional Polymers* 71, 938–942 (2011)
- [29]. Chaduc, I., Lansalot, M., D'Agosto, F., Charleux, B., “RAFT Polymerization of Methacrylic Acid in Water”, *Macromolecules*, 45, 1241–1247, (2012)

- [30]. Fröhlich M. G., Nardai M. M., Förster N., Vana P., Zifferer G., “Shielding effects in polymerepolymer reactions, 3. Z-RAFT star polymerization under various solvent conditions”, *Polymer* 51,5122-5134 (2010)
- [31]. X., Huang, Sevimli, S. I., Bulmus, V., “pH-labile sheddable block copolymers by RAFT polymerization: Synthesis and potential use as siRNA conjugates”, *European Polymer Journal*, 49, 2895-2905, (2013)
- [32]. Duong, T. H., Bressy, C., Margaillan, A., “Well-defined diblock copolymers of poly(tert-butyldimethylsilyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization”, *Polymer*, 55, 39-47, (2014)
- [33]. Jin Y.Z., Hahn Y. B., Nahm K. S., Lee Y.S., “Preparation of stable polyurethane–polystyrene copolymer emulsions via RAFT polymerization process”, *Polymer* 46, 11294–11300, (2005)
- [34]. Ozturk, T., ve B. Hazer., “Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors,” *J. Macromol. Sci. Part A*, 47, 265–272 (2010).
- [35]. Prescott, S. W., Ballard, M. J., Rizzardo, E., Gilbert, R. G., “Successful Use of RAFT Techniques in Seeded Emulsion Polymerization of Styrene: Living Character, RAFT Agent Transport, and Rate of Polymerization”, *Macromolecules*, 35, 5417–5425, (2002)
- [36]. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S. H. “Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups”, *Polymer* 46 8458–8468 (2005)
- [37]. Feldermann, A., Stenzel, M. H., Davis, T. P., Vana, P., Kowollik, C. B., “Facile Access to Chain Length Dependent Termination Rate Coefficients via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Influence of the RAFT Agent Structure”, *Macromolecules*, 37, 2404–2410, (2004)
- [38]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).

- [39]. Li C., Han J., Ryu C. Y. and Benicewicz B. C., “A Versatile Method To Prepare RAFT Agent Anchored Substrates and the Preparation of PMMA Grafted Nanoparticles”, *Macromolecules*, 39, 3175-3183 (2006)
- [40]. Ozturk, T., Savaskan Yilmaz, S., and B. Hazer., “ Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 45, 811–820, (2008)
- [41]. Junkers, T., Theis, A., Buback, M., Davis, T. P., Stenzel, M. H., Vana, P., Kowollik, C. B., “Chain Length Dependent Termination in Butyl Acrylate Free-Radical Polymerization Studied via Stationary and Pulsed Laser Initiated RAFT Polymerization”, *Macromolecules*, 38, 9497–9508, (2005)
- [42]. Moad, G., Solomon, D. H., “8 - Azo and Peroxy Initiators” *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 3, 97-121, (1989)
- [43] Chanda, M., “Advanced Polymer Chemistry A Problem Solving Guide”, Marcel Dekker, Inc, ISBN: 0-8247-0257-3, 410-460, (2000)
- [44]. Taşdelen M. A., Durmaz Y. Y., Karagöz B., Bıçak N., Yağcı Y., “A New Photoiniferter/RAFT Agent for Ambient Temperature Rapid and Well-Controlled Radical Polymerization”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 3387–3395 (2008)
- [45]. Goto, A., Sato, K., Tsujii, Y., Fukuda, T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., “Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate”, *Macromolecules*, 34, 402-408, (2001)
- [46]. Zhou Y. n, Guan C.-m., Luo Z.-h., “Kinetic modeling of two-step RAFT process for the production of novel fluorosilicone triblock copolymers”, *European Polymer Journal* 46, 2164–2173 (2010)
- [47]. Keddie, D. J., Sanchez, C. G., Moad, G., Mulder, R. J., Rizzardo, E., Thang, S. H., “Chain Transfer Kinetics of Acid/Base Switchable N-Aryl-N-Pyridyl Dithiocarbamate RAFT Agents in Methyl Acrylate, N-Vinylcarbazole and Vinyl Acetate Polymerization”, *Macromolecules*, 45, 4205–4215, (2012)

- [48]. Rieger, J., Stoffelbach, F., Bui, C., Alaimo, D., Jérôme, C., Charleux, B., “Amphiphilic Poly(ethylene oxide) Macromolecular RAFT Agent as a Stabilizer and Control Agent in *ab Initio* Batch Emulsion Polymerization”, *Macromolecules*, 41, 4065–4068, (2008)
- [49]. Houillot, L., Bui, C., Save, M., Charleux, B., Farcet, C., Moire, C., Raust, J. A., Rodriguez, I., “Synthesis of Well-Defined Polyacrylate Particle Dispersions in Organic Medium Using Simultaneous RAFT Polymerization and Self-Assembly of Block Copolymers. A Strong Influence of the Selected Thiocarbonylthio Chain Transfer Agent”, *Macromolecules*, 40, 6500–6509, (2007)
- [50]. Keleş, E., Hazer, B., Cömert, F. B., “Synthesis of antibacterial amphiphilic elastomer based on polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene via thiol-ene addition” *Materials Science and Engineering C* 33,1061–1066, (2013)
- [51]. Deng C., Rong G., Tian H., Tang Z., Chen X., Jing X., “Synthesis and characterization of poly (ethyleneglycol) -b- poly (L-lactide) -b- poly (L-glutamic acid) triblockcopolymer”, *Polymer* 46, 653–659, (2005)
- [52]. Wang W., Ling Q.D. Lin M.J., Chen Q.H., “A study of a block copolymer synthesized by RAFT polymerization containing carbazole groups and a europium complex”, *Materials Science-Poland*”, 28, 4, (2010)
- [53]. Sogabe, A., Flores, J. D., McCormick C. L., “Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization in an Inverse Microemulsion: Partitioning of Chain Transfer Agent (CTA) and Its Effects on Polymer Molecular Weight”, *Macromolecules*, 43, 6599–6607, (2010)
- [54] Hazer, B., “Synthesis Of Styrene Tetrahydrofuran Branched Block Copolymers”, *Eur. Polym. J.*, 27, 9, 975-978, (1991)
- [55]. Konkolewicz, D., Hawket, B. S., Weale, A. G., Perrier, S., “RAFT Polymerization Kinetics: Combination of Apparently Conflicting Models”, *Macromolecules*, 41, 6400–6412, (2008)
- [56] Odian G., “Principles of Polymerization” , ISBN 0-471-27400-3, Printed in the United States of America, 2004

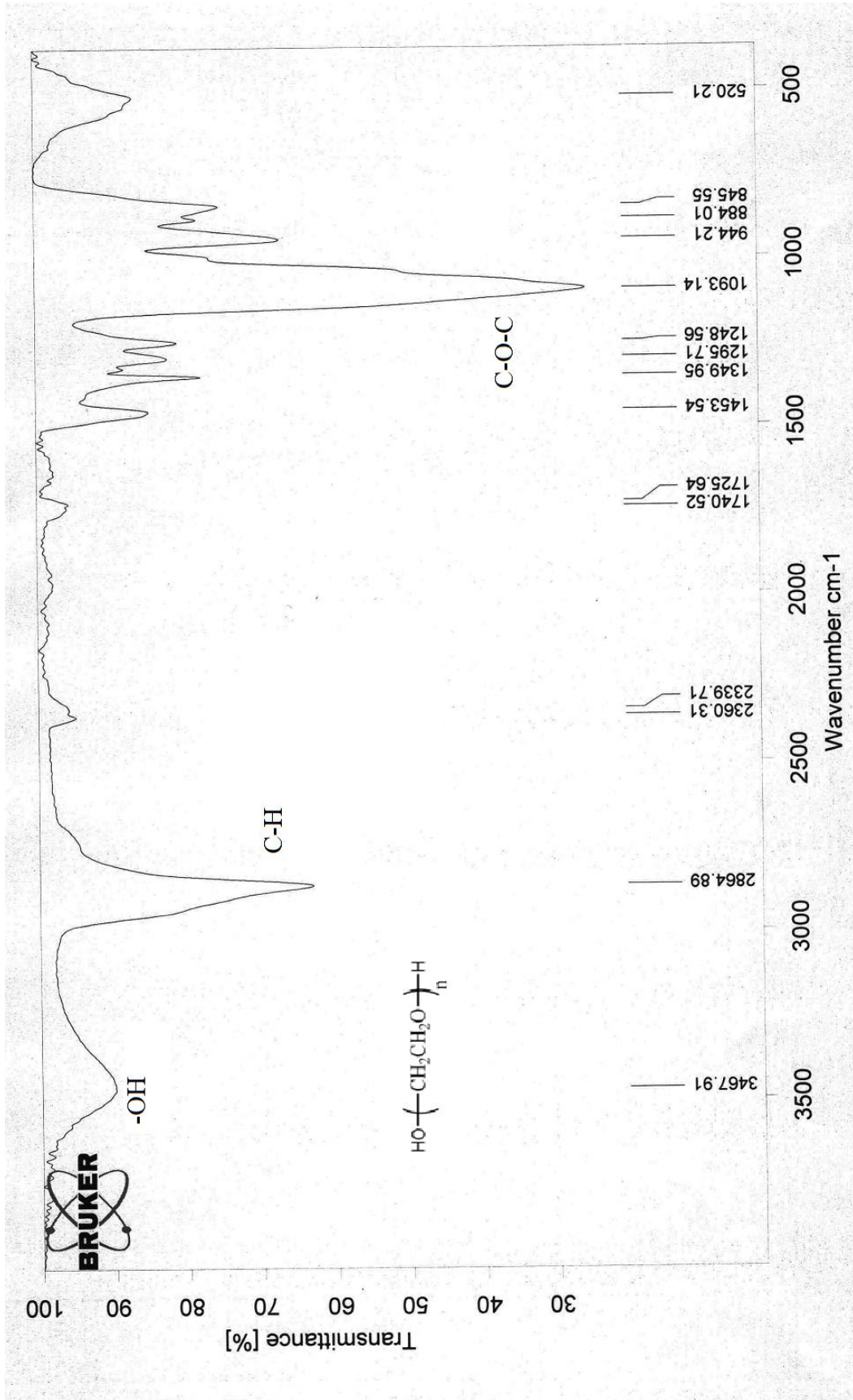
- [57]. Dong, Z., Fu, Z., Shi, Y., Yang, W., “Synthesis and characterization of Q-PEO-b-PVBC and Q-PEO-b-(PVBC-grad-PS) combined RAFT polymerization and post-polymerization quaternization”, *Journal of Polymer Research*, 19, 9953, 2012
- [58]. Mayadunne, R. T. A., Jeffery, J., Moad, G., Rizzardo, E., “Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization): Approaches to Star Polymers”, *Macromolecules*, 36, 1505–1513, (2003)
- [59]. Hemp, S. T., Smith, A. E., Bunyard, W. C., Rubinstein, M. H., Long, T. E., “RAFT Polymerization of Temperature- and Salt-Responsive Block Copolymers as Reversible Hydrogels”, *Polymer*, In Press, (2014)
- [60]. Boschmann, D., Vana, P., “Z-RAFT Star Polymerizations of Acrylates: Star Coupling via Intermolecular Chain Transfer to Polymer”, *Macromolecules*, 40, 2683–2693, (2007)
- [61]. Zhao, Y., Perrier, S., “Synthesis of Well-Defined Homopolymer and Diblock Copolymer Grafted onto Silica Particles by Z-Supported RAFT Polymerization”, *Macromolecules*, 39, 8603–8608, (2006)
- [62]. Báez J. E., Richa A. M., “Synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone) and copolyesters by catalysis with molybdenum compounds: polymers with acid-functional a symmetric telechelic architecture”, *Polymer*, 46, 12118–12129, (2005)
- [63]. Báez J. E., Fernández A. M., Aguilar R. L., Richa A. M., “A novel route to a, μ -telechelic poly(3-caprolactone) diols, precursors of biodegradable polyurethanes, using catalysis by decamolybdate anion”, *Polymer*, 47, 8420-8429, (2006)
- [64]. Ebeling, B., Eggers, M., Vana, P., “Ideal Molecular Weight Distributions of Multiblock Copolymers Prepared via RAFT Polymerization”, *Macromolecules*, 43, 10283–10290, (2010)
- [65]. Thomas, D. B., Convertine, A. J., Myrick, L. J., Scales, C. W., Smith, A. E., Lowe, A. B., Vasilieva, Y. A., Ayres, N., McCormick, C. L., “Kinetics and Molecular Weight Control of the Polymerization of Acrylamide via RAFT”, *Macromolecules*, 37, 8941–8950, (2004)

- [66]. Moad, G., Bicciochi, E., Chen, M., Chiefari, J., Sanchez, C. G., Haeussler, M., Houshyar, S., Keddie, D., Rizzardo, E., Thang, S. H., Tsanaksidis, J., “Some Recent Developments in RAFT Polymerization”, *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, 16, 243-258, (2012)
- [67]. Ma'Radzi, A. H., Sugihara, S., Miura, S., Konegawa, N., Maeda, Y., “Synthesis of thermoresponsive block and graft copolymers via the combination of living cationic polymerization and RAFT polymerization using a vinyl ether-type RAFT agent”, *Polymer*, 55, 1920-1930, (2014)
- [68]. Theis, A., Davis, T. P., Stenzel, M. H., Kowollik, C. B., “Probing the reaction kinetics of vinyl acetate free radical polymerization via living free radical polymerization (MADIX)”, *Polymer* 47 999–1010, (2006)
- [69]. Bernard, J., Favier, A., Davis, T. P., Kowollik, C. B., Stenzel, M. H., “Synthesis of poly(vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization”, *Polymer*, 47, 1073–1080, (2006)
- [70]. Fortunatti, C., Sarmoria, C., Brandolin, A., Asteasuain, M., “Prediction of the full molecular weight distribution in RAFT polymerization using probability generating functions”, *Computers & Chemical Engineering*, In Press, (2014)
- [71]. Krivorotova, T., Jonikaite-Svegziene, J., Radzevicius, P., Makuska, R., “Synthesis by RAFT polymerization and properties of anionic cylindrical molecular brushes bearing poly(acrylic acid) side chains”, *Reactive and Functional Polymers*, 76, 32-40, (2014)
- [72]. Roy, D., Sumerlin, B. S., “Block copolymerization of vinyl ester monomers via RAFT/MADIX under microwave irradiation”, *Polymer*, 52, 3038-3045, (2011)
- [73]. Pelet, J. M., Putnam, D., “High Molecular Weight Poly(methacrylic acid) with Narrow Polydispersity by RAFT Polymerization”, *Macromolecules*, 42, 1494–1499, (2009)
- [74]. Kowollik, C. B., “Handbook of RAFT Polymerization” WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. ISBN978-3-527-31924-4, 189-423, (2008)
- [75]. Beijaa, M., Marty, J. D., Destarac, M., “RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids”, *Progress in Polymer Science*, 36, 845–886, (2011)

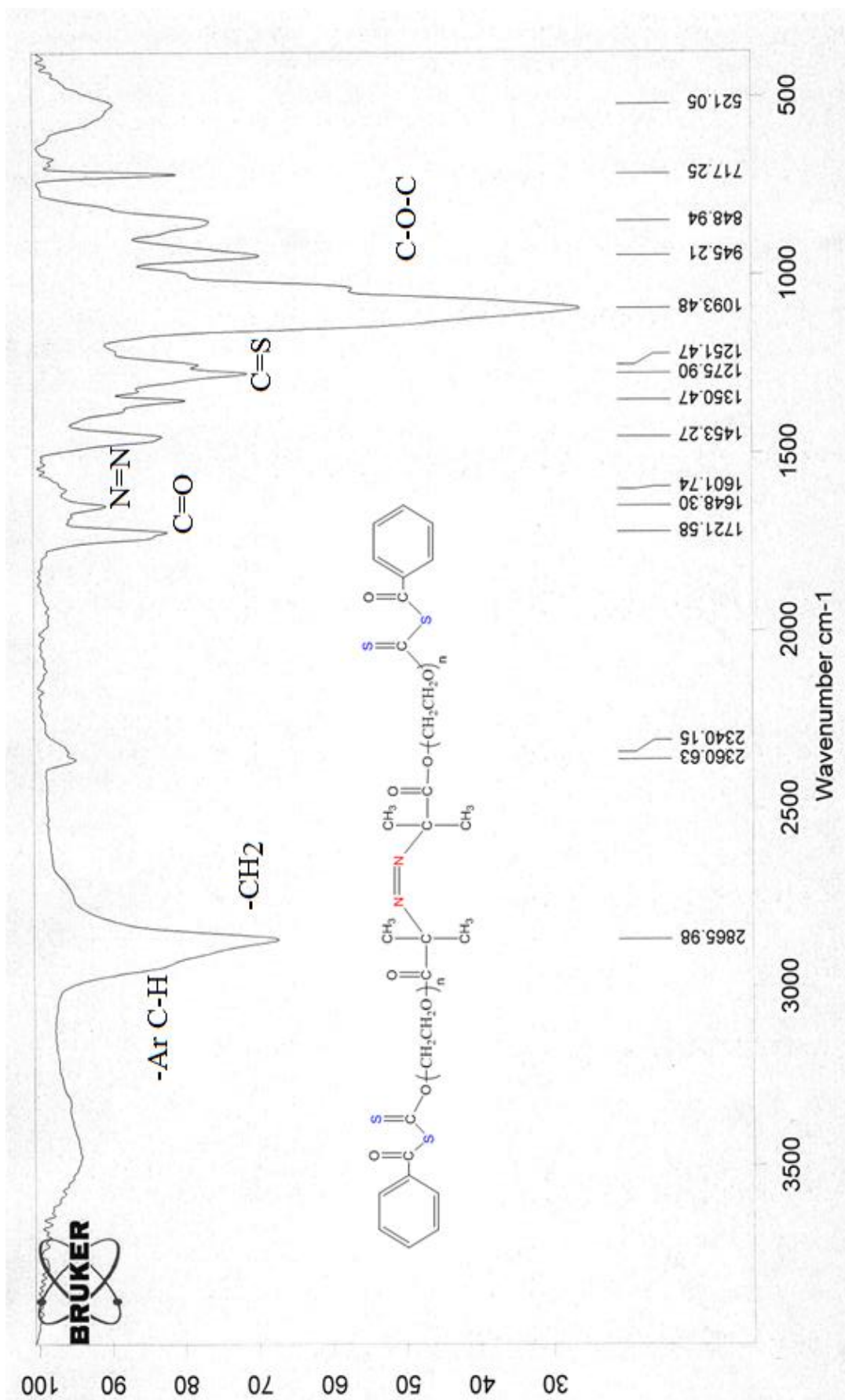
- [76]. Ramesh, K., Mishra, A. K., Patel, V. K., Vishwakarma, N. K., Biswas, C. S., Paira, T. K., Mandal, T. K., Maiti, P., Misra, N., Ray, B., “Synthesis of well-defined amphiphilic poly(D,L-lactide)-b-poly(N-vinylpyrrolidone) block copolymers using ROP and xanthate-mediated RAFT polymerization”, *Polymer*, 53, 5743-5753, (2012)
- [77]. Meiser, W., Buback, M., Barth, J., Vana, P., “RAFT/MADIX rate coefficients measured via time-resolved EPR spectroscopy after pulse laser initiation”, *Polymer*, 51, 5977-5982, (2010)
- [78]. Tastet, D., Save, M., Charrier, F., Charrier, B., Ledeuil, J. B., Dupin, J. C., Billon, L., “Functional biohybrid materials synthesized via surface-initiated MADIX/RAFT polymerization from renewable natural woodfiber: Grafting of polymer as non leaching preservative”, *Polymer*, 52, 606-616, (2011)
- [79]. Smith, A. E., Xu, X., McCormick, C. L., “Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization”, *Progress in Polymer Science*, 35, 45–93, (2010)
- [80]. Jiang, B., Zhang, Q. H., Zhan, X. L., Chen, F. Q., “The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) miniemulsion polymerization of vinyl acetate mediated by xanthate”, *Chinese Chemical Letters*, 20, 733–737, (2009)
- [81]. Mori, H., Ookuma, H., Endo, T., Poly(N-vinylcarbazole) “Star Polymers and Amphiphilic Star Block Copolymers by Xanthate-Mediated Controlled Radical Polymerization”, *Macromolecules*, 41 (19), 6925–6934, (2008)
- [82]. Akiyama, M., Yoshida, K., Mori, H., “Controlled synthesis of vinyl-functionalized homopolymers and block copolymers by RAFT polymerization of vinyl methacrylate”, *Polymer*, 55, 813-823, (2014)
- [83]. Maki, Y., Mori, H., Endo, T., “Xanthate-Mediated Controlled Radical Polymerization of N-Vinylindole Derivatives”, *Macromolecules*, 40 (17), 6119–6130, (2007)
- [84]. Chiefari, J., Rizzardo, E., Davis, T.P., Matyjaszewski, K., “In Handbook of Radical Polymerization”, Eds., John Wiley&Sons, Hoboken, NY, 263–300, (2002)
- [85]. Couture, G., Améduri, B., “Kinetics of RAFT homopolymerisation of vinylbenzyl chloride in the presence of xanthate or trithiocarbonate”, *European Polymer Journal*, 48, 1348–1356, (2012)

- [86]. Lowe, A. B., McCormick, C. L., “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, (2007)
- [87]. Pham, B. T. T., Nguyen, D., Ferguson, C. J., Hawket, B. S., Serelis, A. K., Such, C. H., “Miniemulsion Polymerization Stabilized by Amphiphatic Macro RAFT Agents”, *Macromolecules*, 36, 8907–8909, (2003)
- [88]. Laus, M., Papa, R., and Sparnacci, K., Alberti, A., Benaglia, M., Macciantelli, D., “Controlled Radical Polymerization of Styrene with Phosphoryl- and (Thiophosphoryl)dithioformates as RAFT Agents”, *Macromolecules*, 34, 7269–7275, (2001)
- [89] Nicholas P., Cheremisinoff, Ph. D., Noyes, “Polymer characterization Laboratory Techniques and Analysis”, Publications 8-15, (1996)
- [90] Sperling L.H., “Introduction to physical polymer science”, John Wiley & Sons, Inc, 130-135, (2006)
- [91] Cakmak, İ., “Synthesis of epichlorohydrin-methyl methacrylate block copolymers via activated monomer-to-photo initiated free radical mechanism”, *Macromolecular Reports*, A32(SUPPLS. 1&2), 167-173 (1995)
- [92] Kroeze, E., Boer, B., Brinke, G., Hadziioannou., “Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a “Living” Copolymerization with Macro-Photoiniferters”, *Macromolecules* 29, 8599-8605, (1996)
- [93] Cakmak, İ.,”Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl Methacrylate”, *New Polymeric Materials*, 5, 159-167 (1998)
- [94] Hazer, B., “Cationic Polymerization Of Tetrahydrofuran Initiated by difunctional initiators. Synthesis of block copolymers”, *Ew. Potym. J.* 26, 1167-1170, (1990)

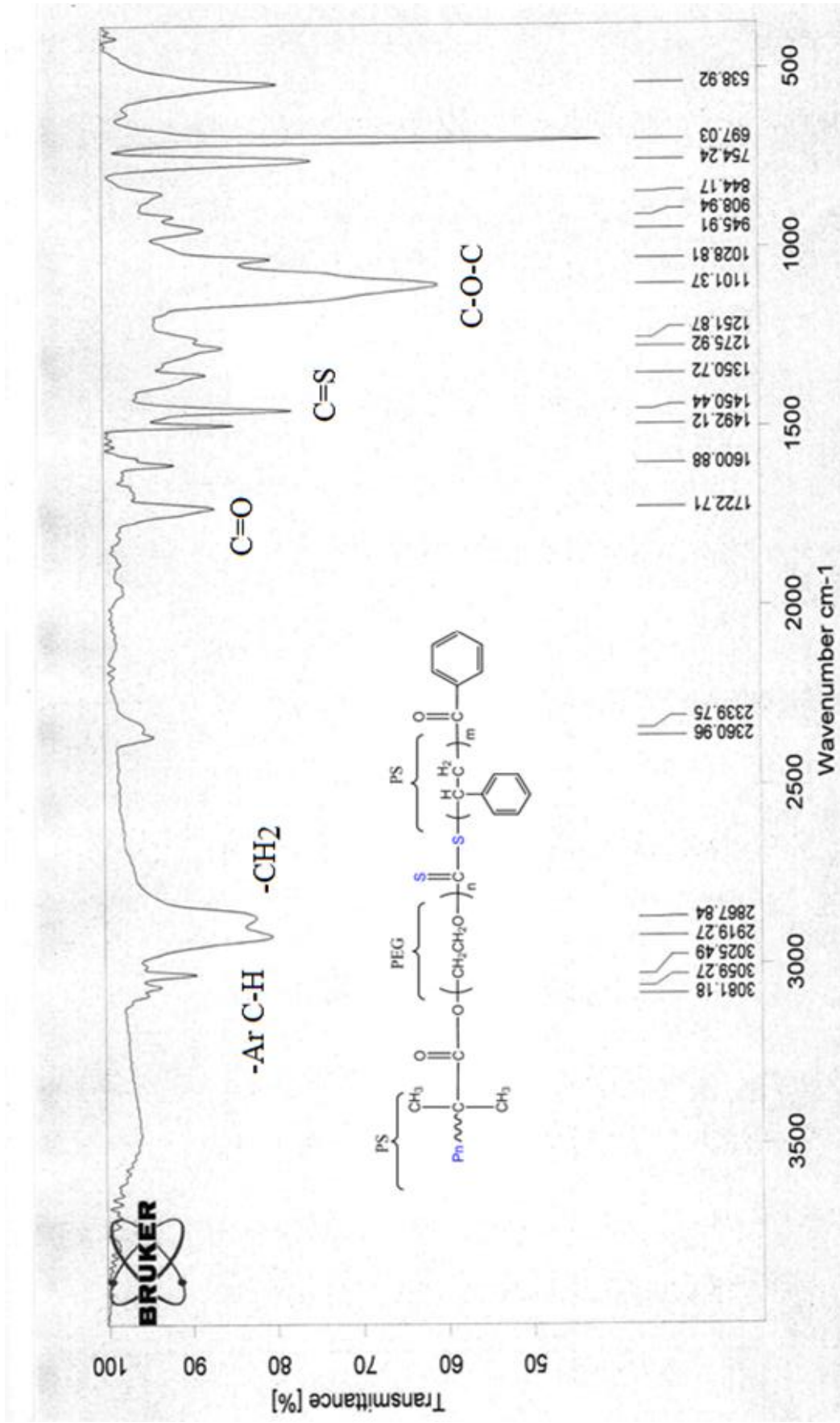
6. EK ŞEKİLLER



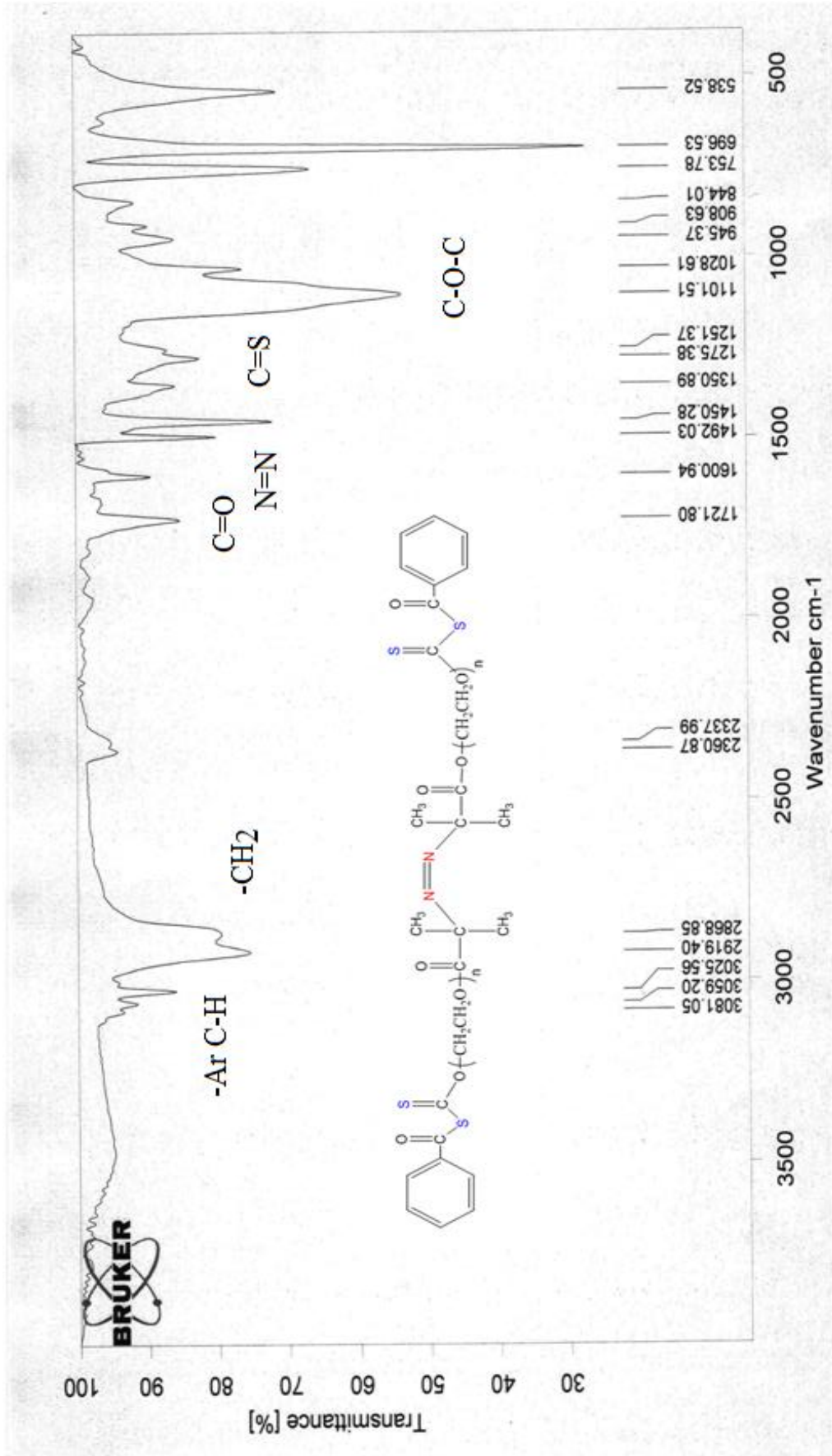
Ek Şekil 1. PEG 600 IR Spektrumu



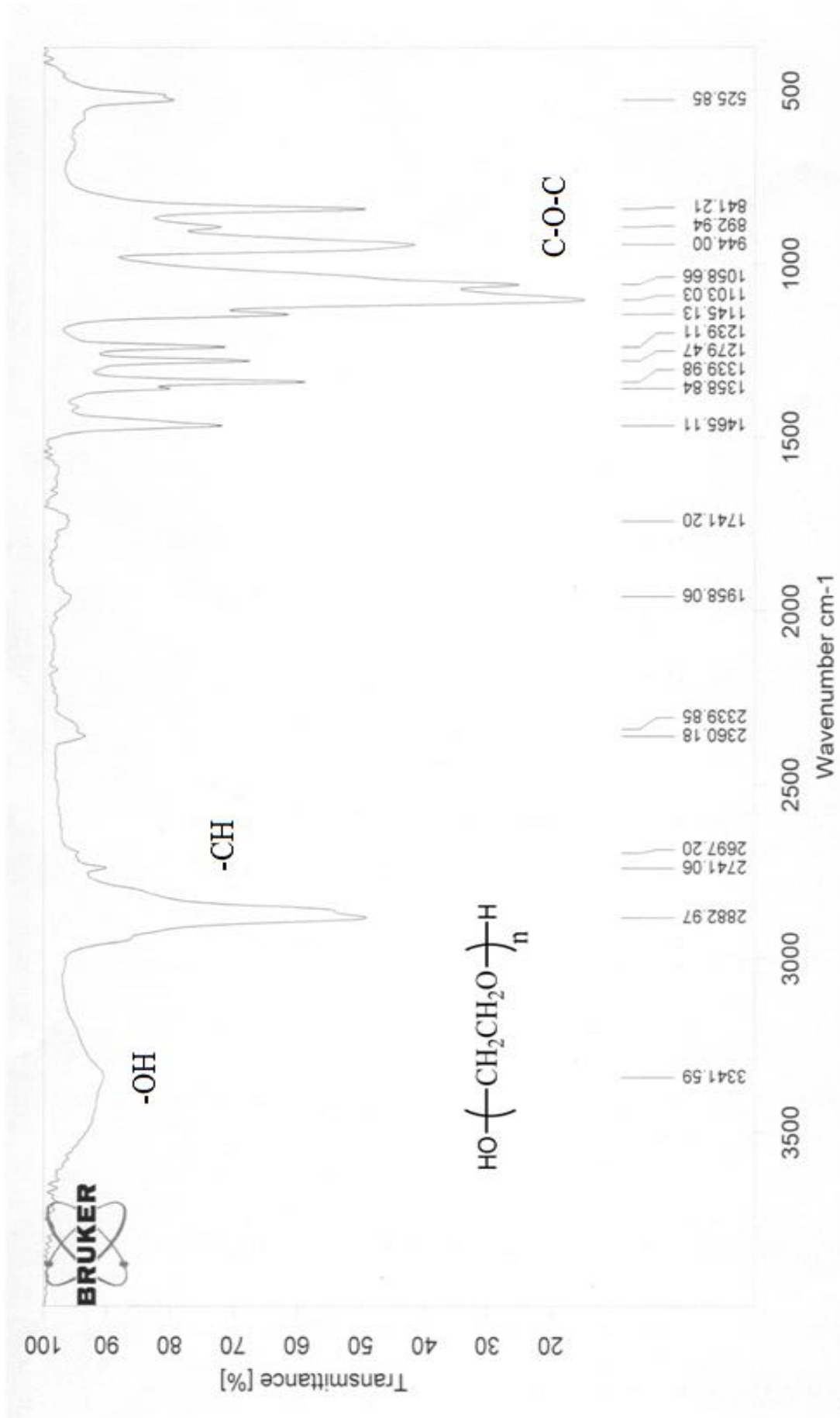
Ek Şekil 2. PEG 600 - MAI-RAFT Ajanı (A1) IR



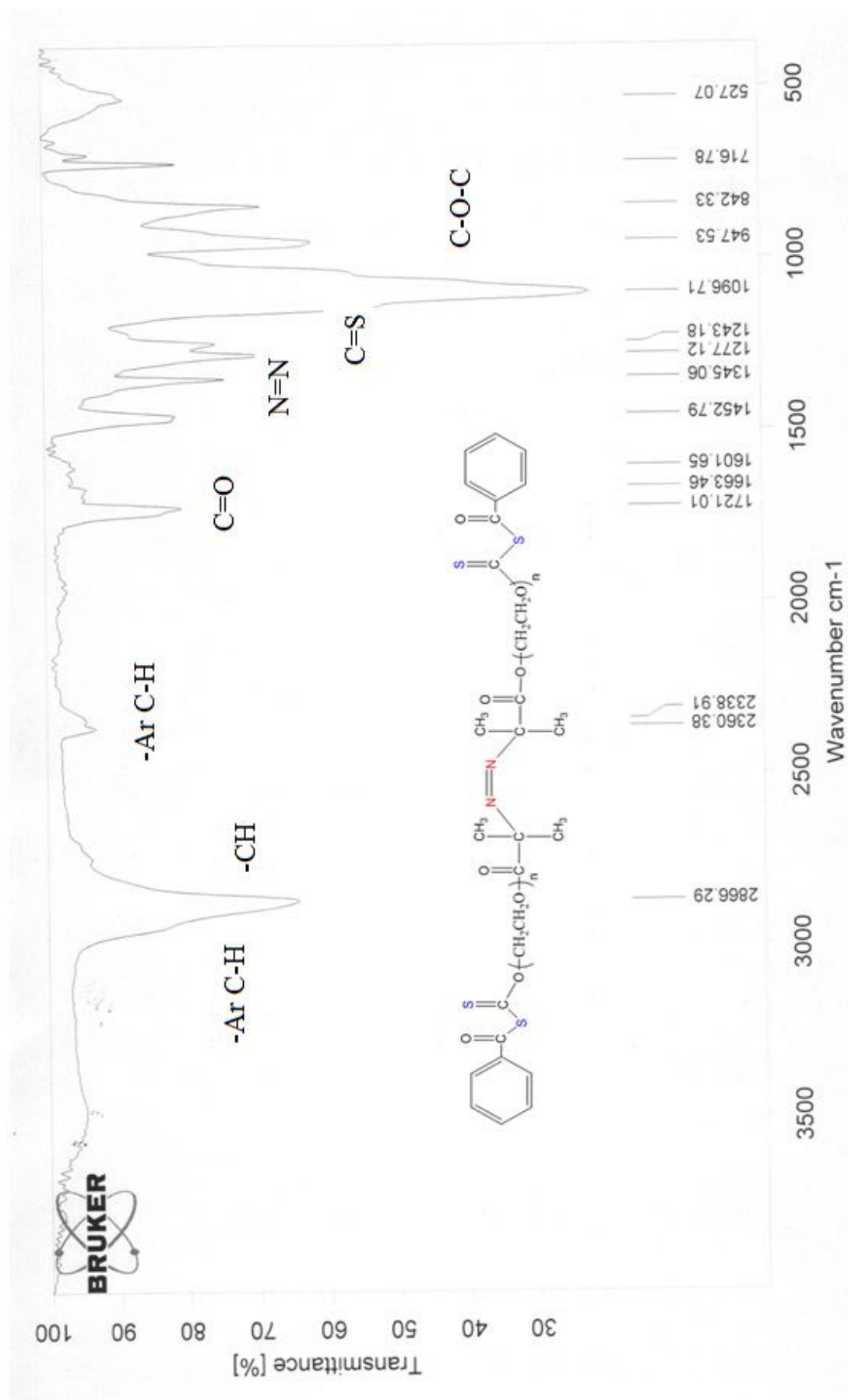
Ek Şekil 3. P1-2, PEG 600 - MAI-RAFT Ajani (A1) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu Spektrumu



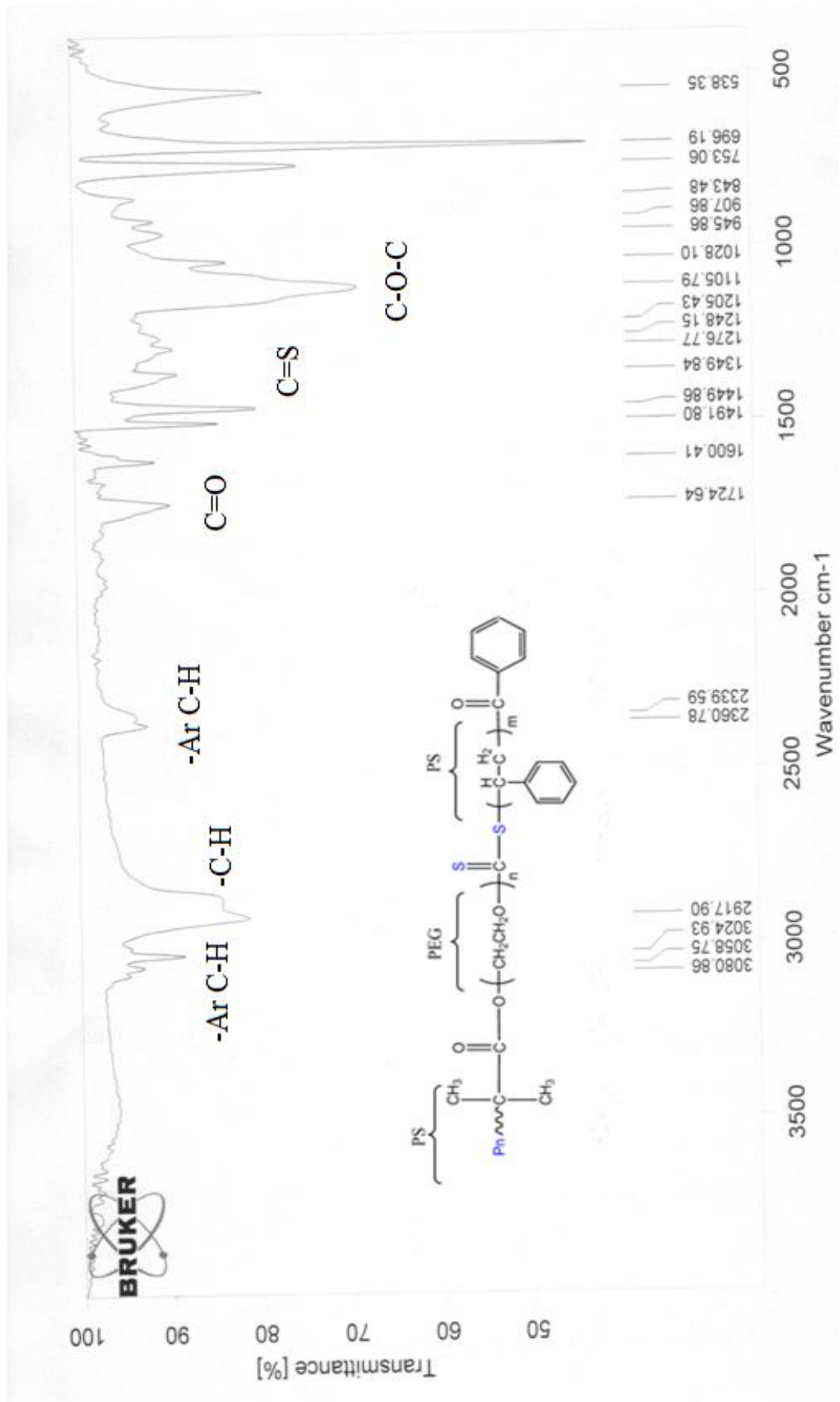
Şekil 4. P1-7, PEG 600 - MAI-RAFT Ajanı (A1)ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu Spektrumu



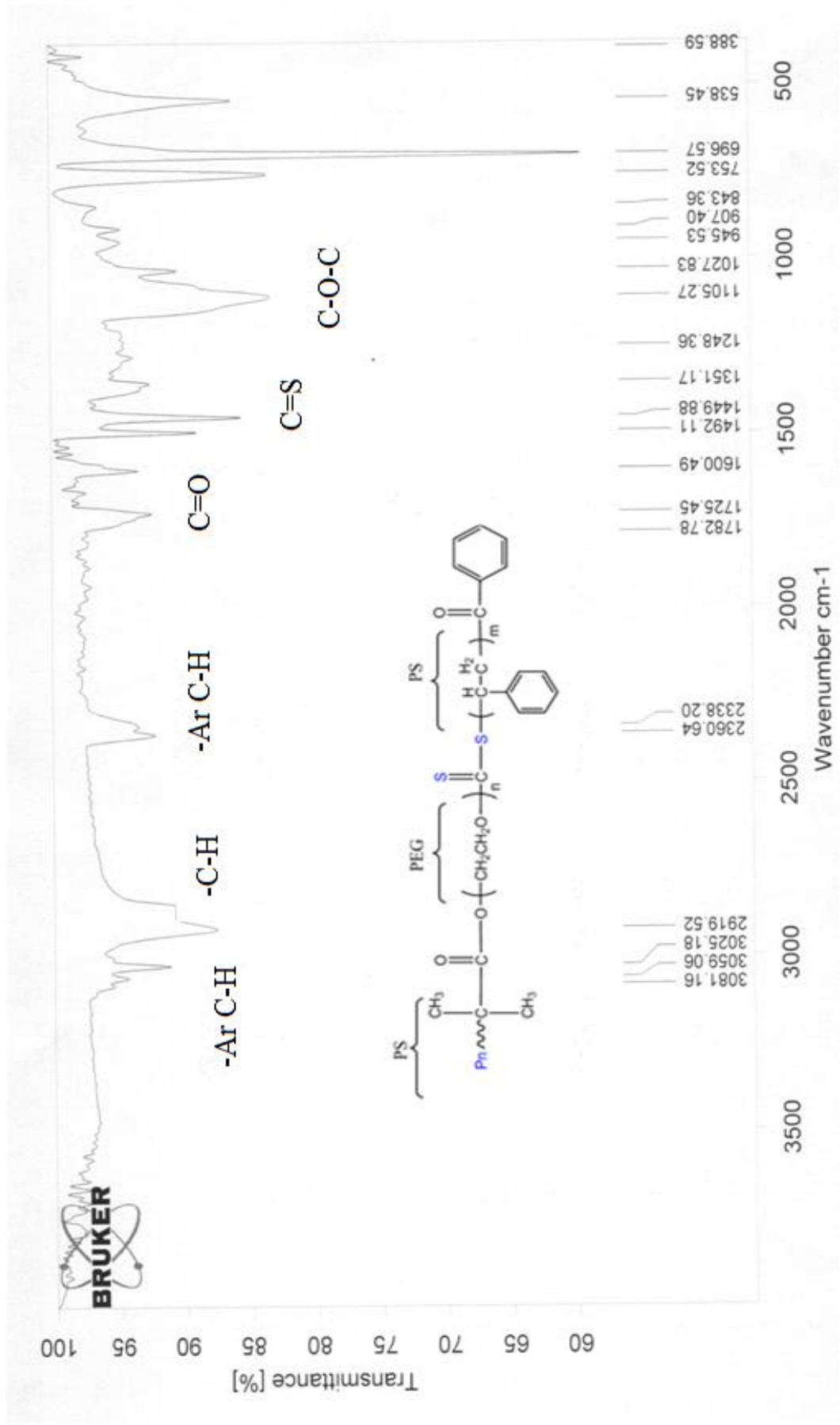
Ek Şekil 5. PEG 1000 IR Spektrumu



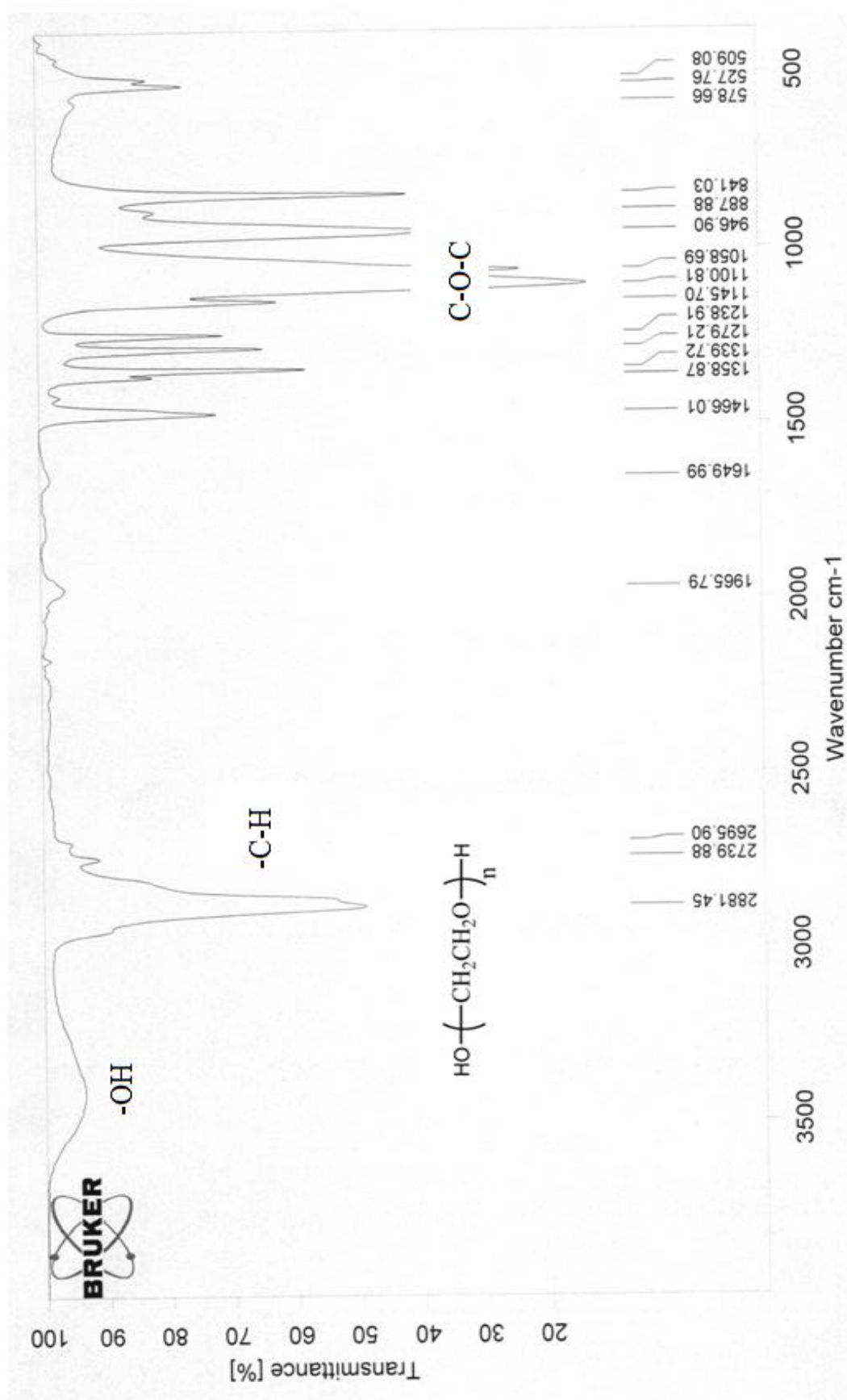
Ek Şekil 6. PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) IR Spektrumu



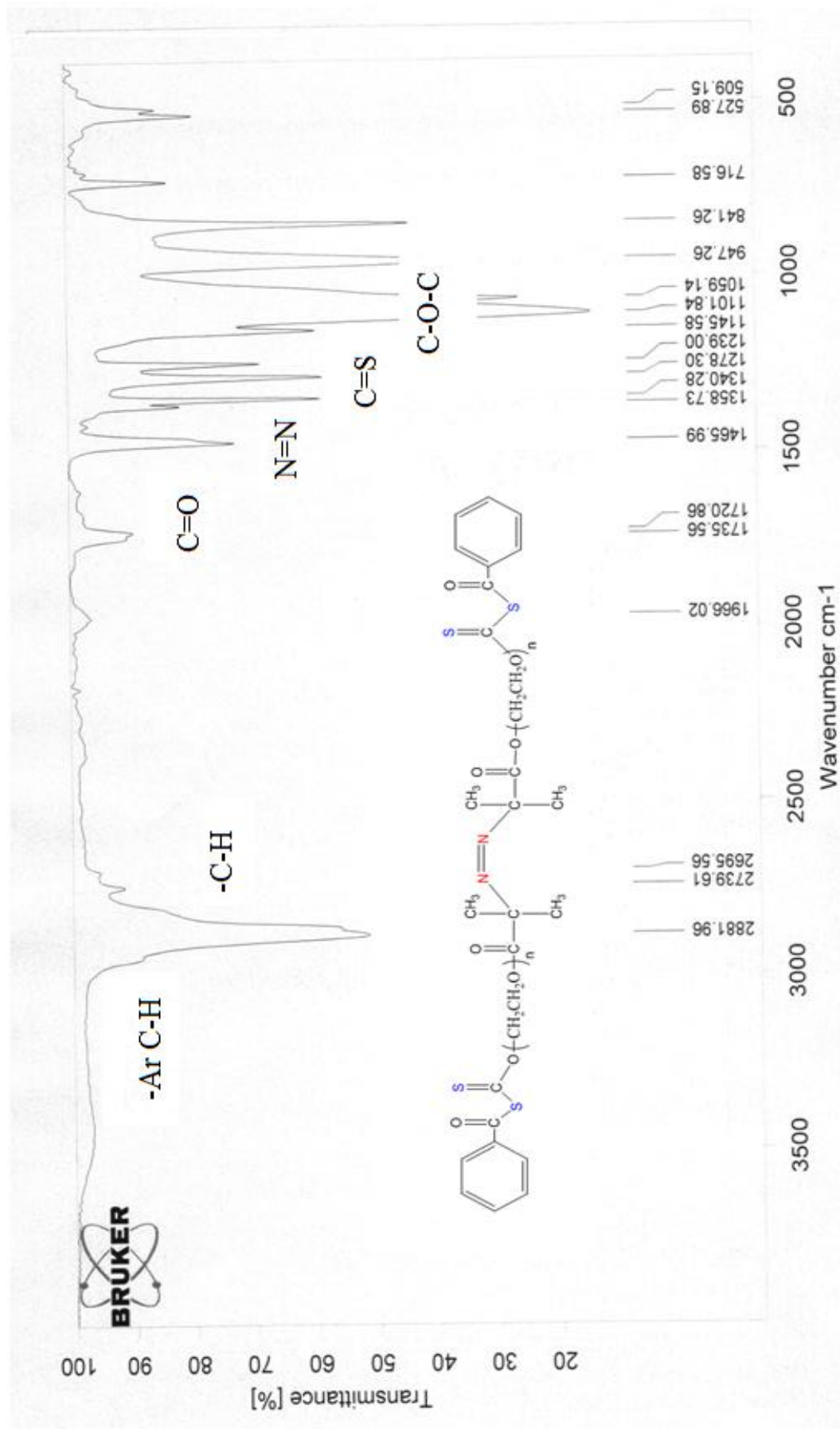
Ek Şekil 7. P2-2, PEG 1000 - MAI-RAFT Ajamı (A2) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



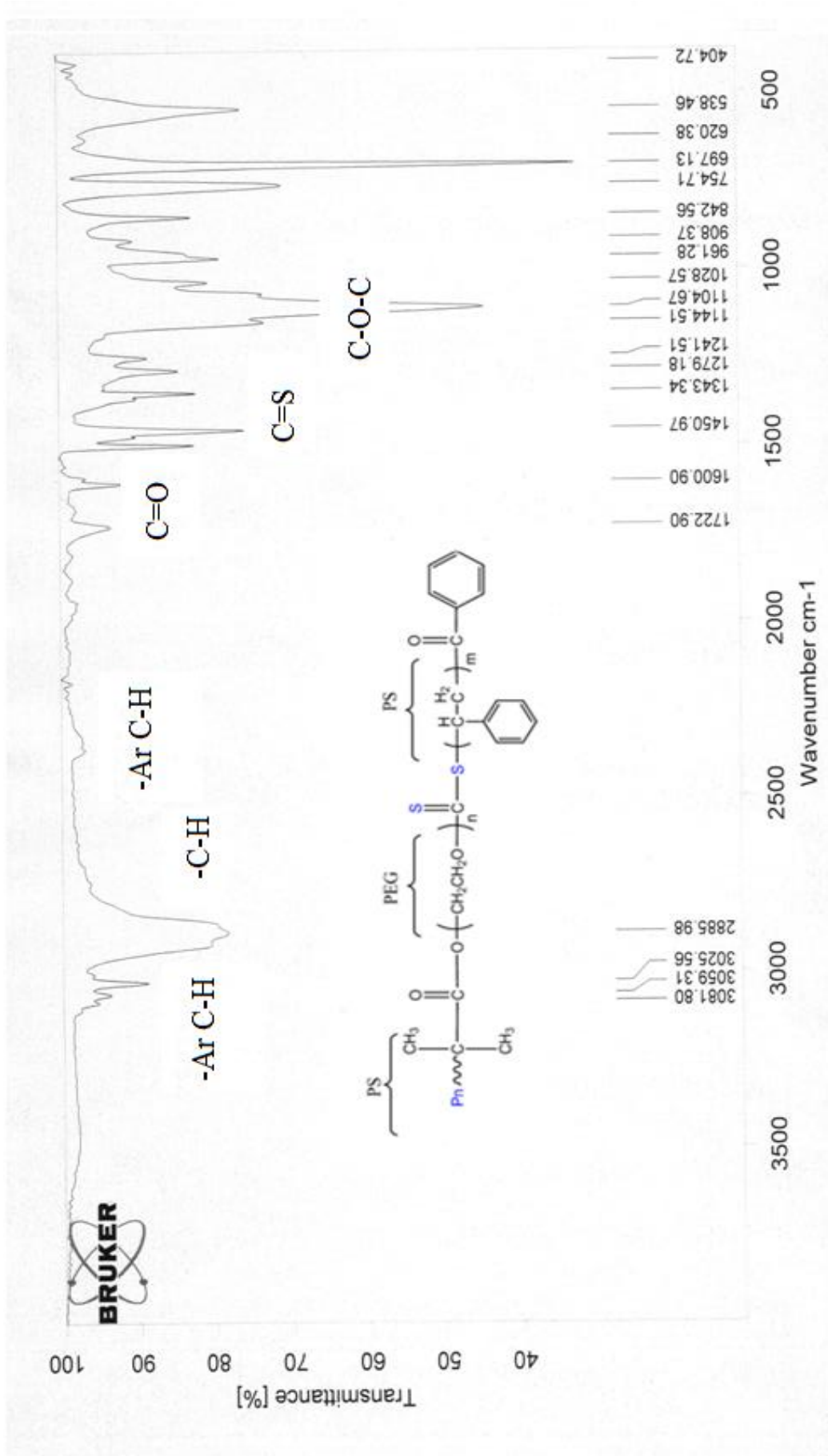
Ek Şekil 8. P2-7, PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



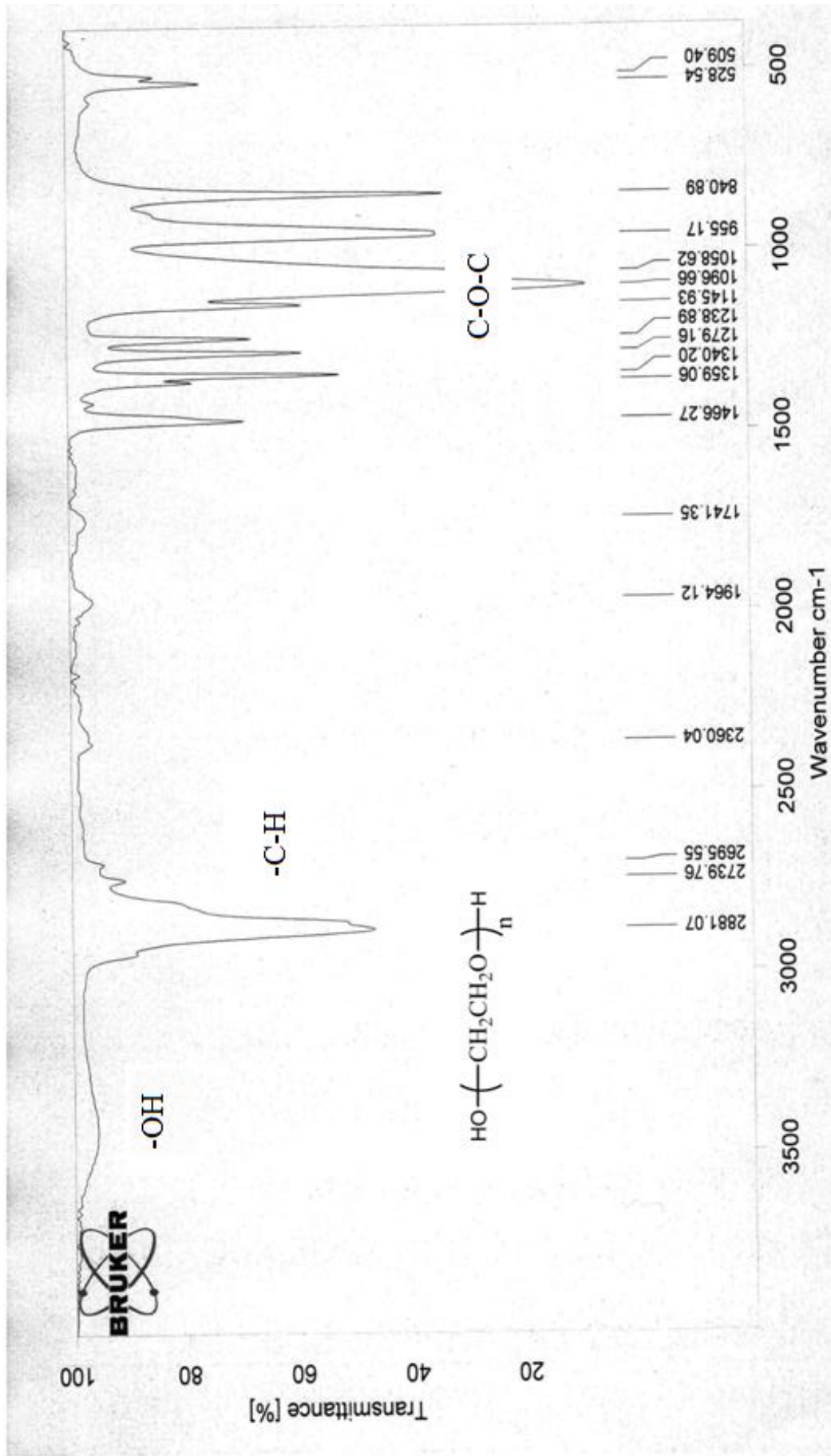
Ek Şekil 9. PEG 1500 IR Spektrumu



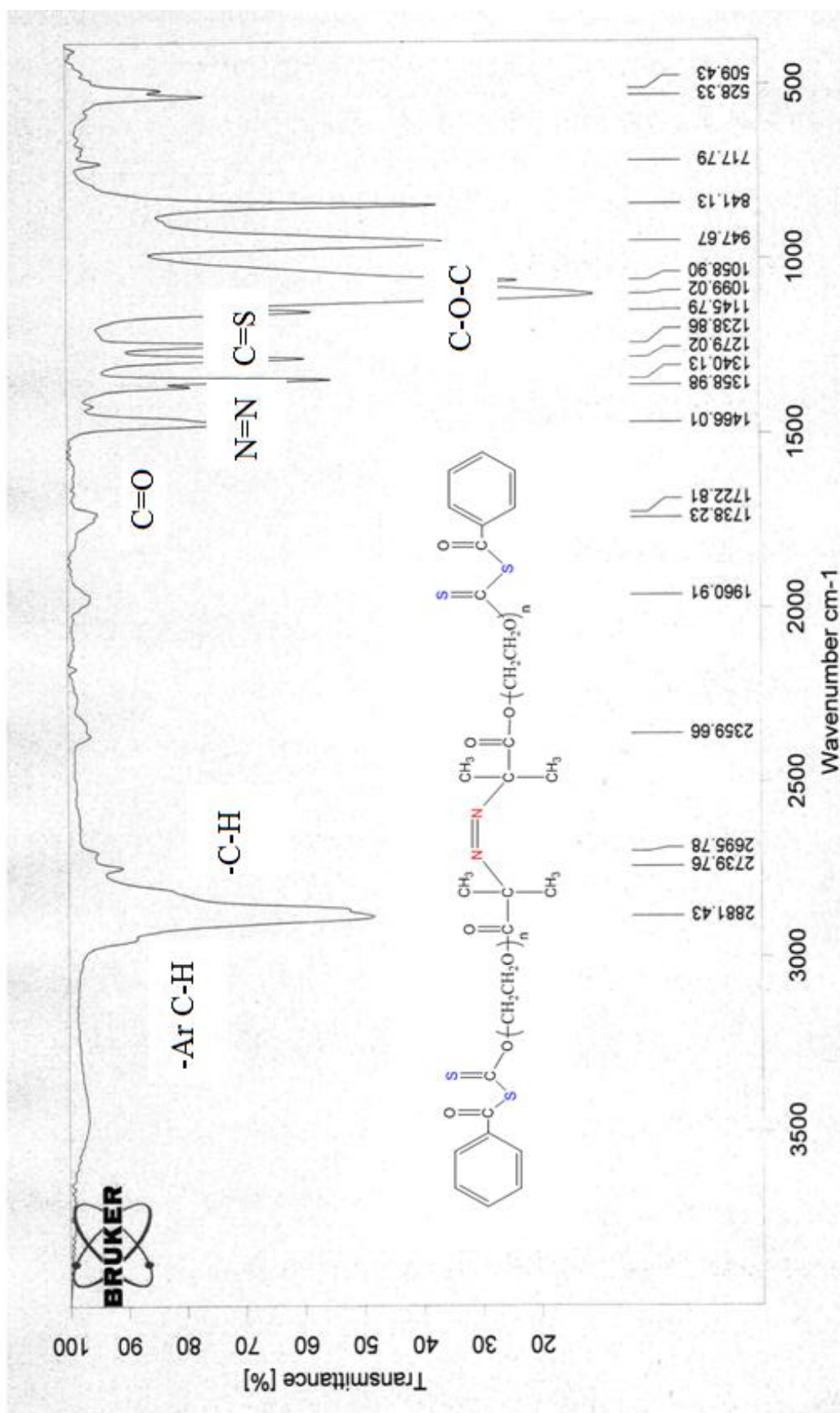
Ek Şekil 10. PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3) IR Spektrumu



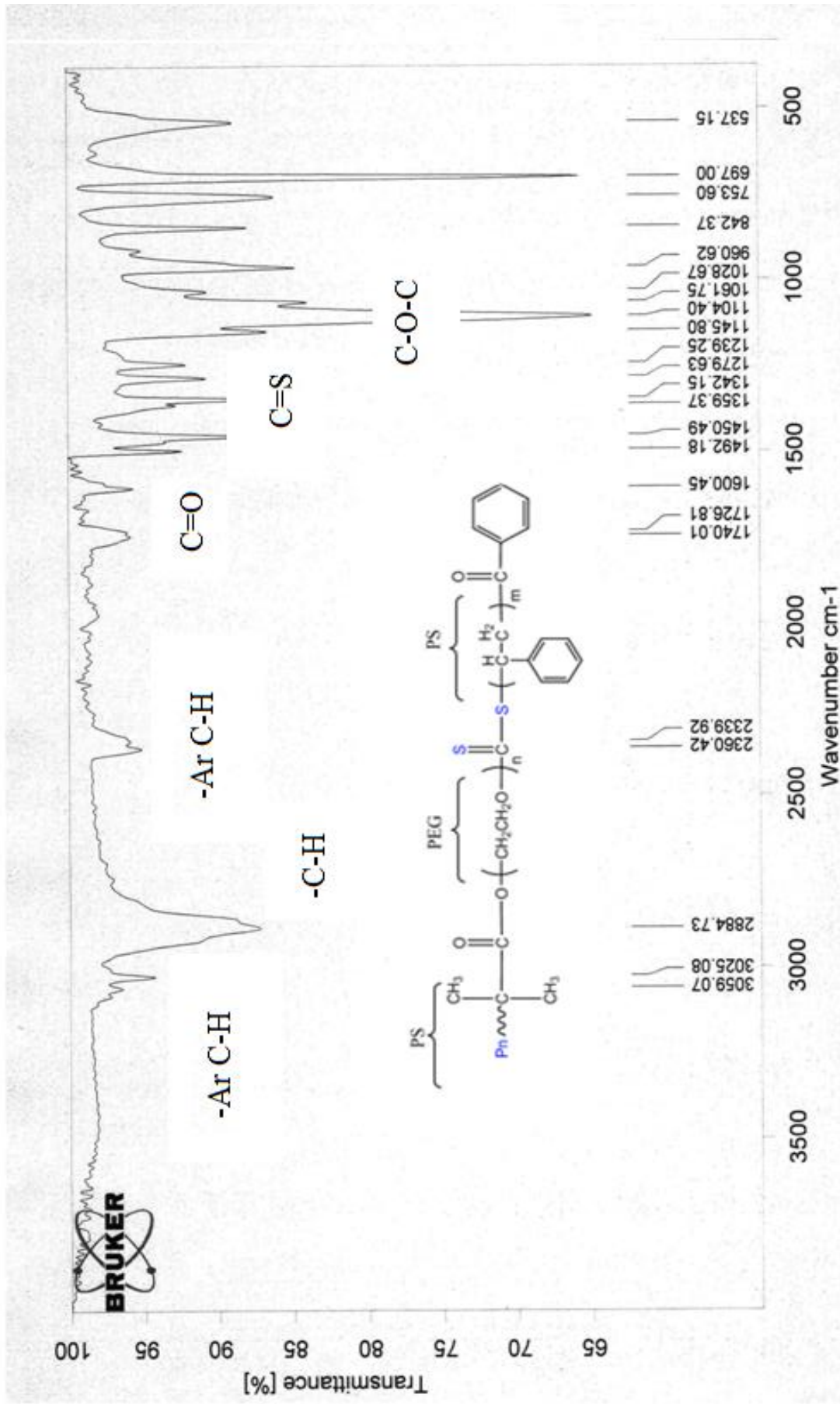
Ek Şekil 11. P3-1, PEG 1500 - MAI- RAFT Ajanı (A3) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



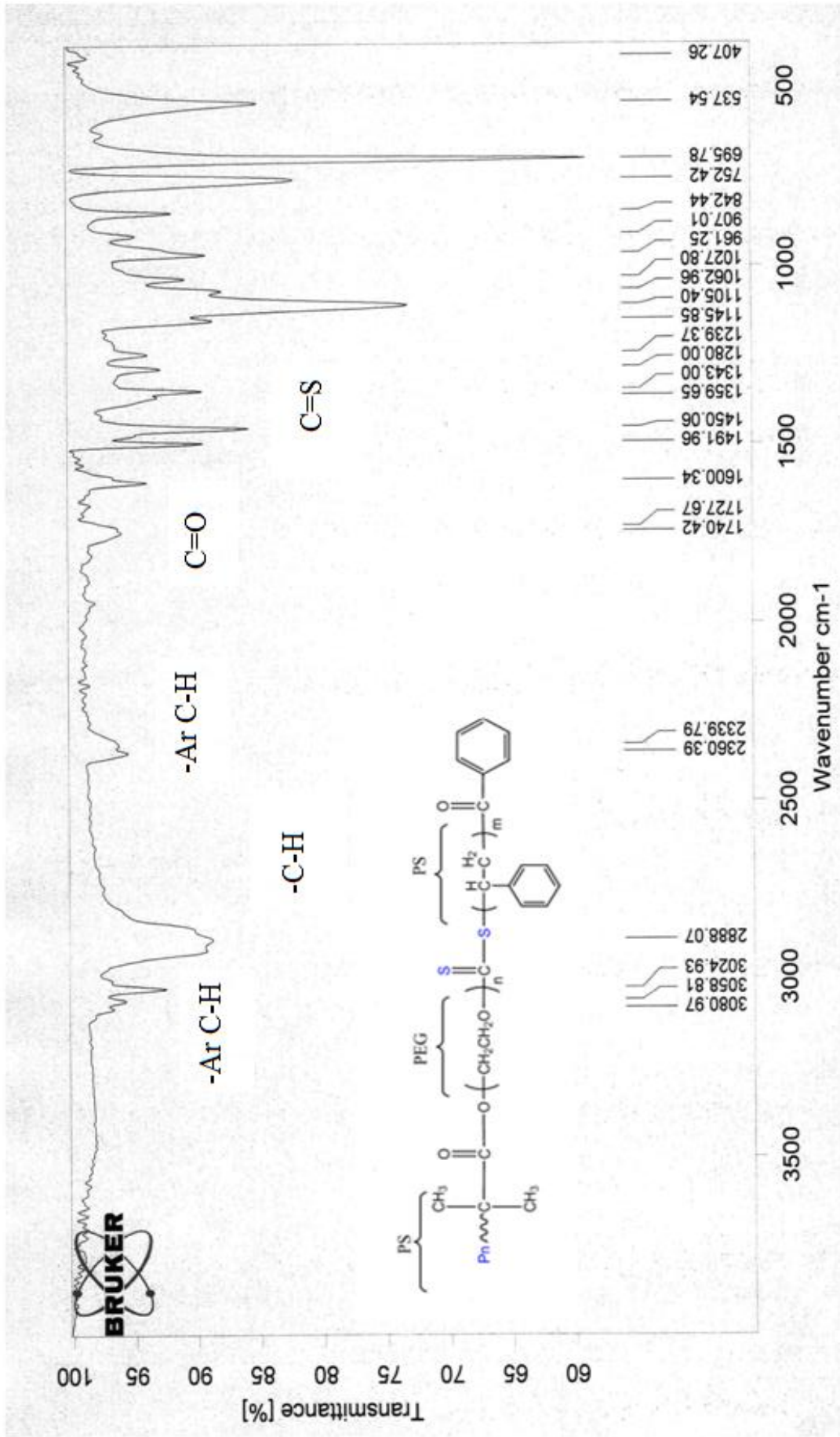
Ek Şekil 13. PEG 3000 IR Spektrumu



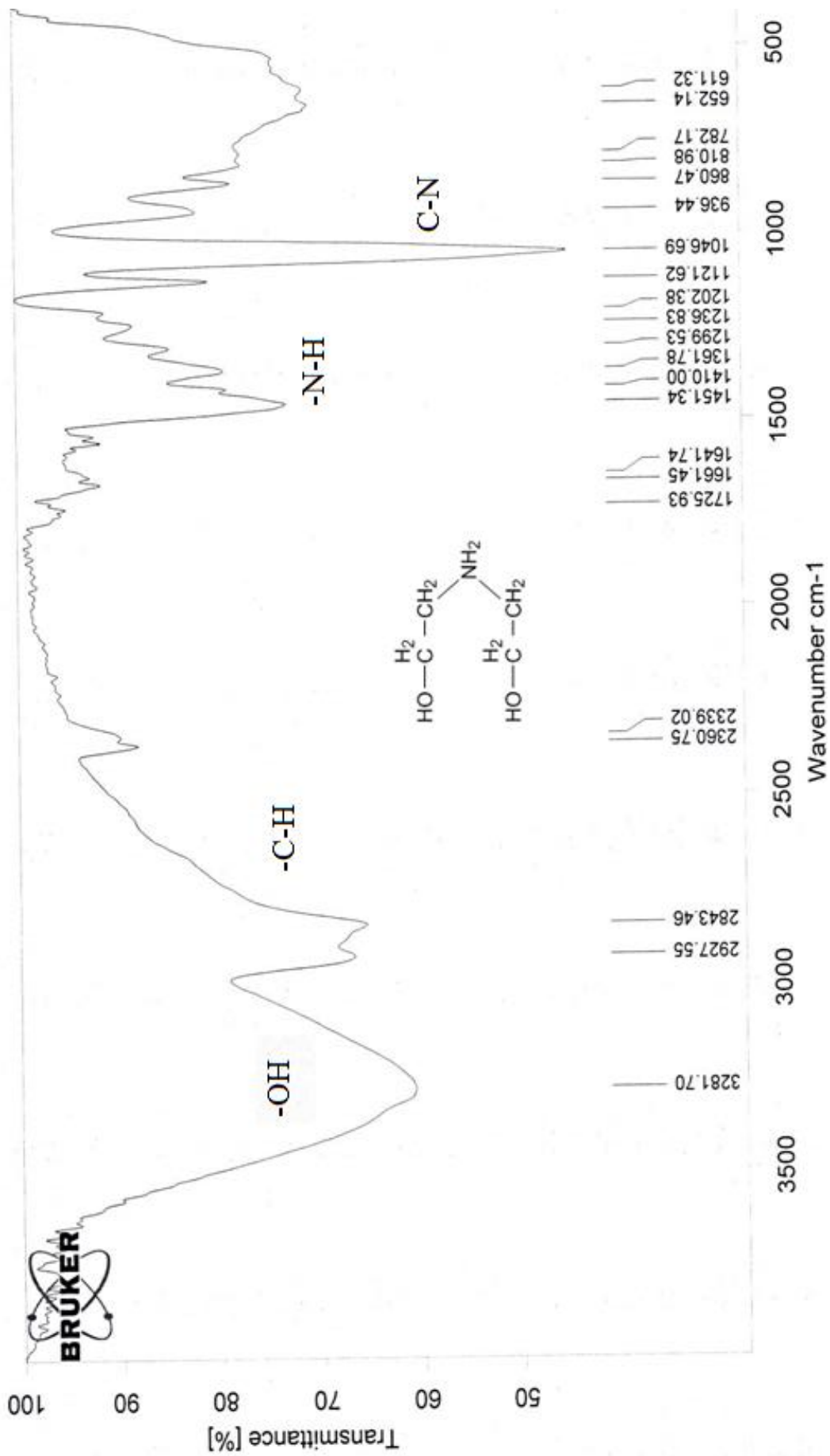
Ek Şekil 14. PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A1) IR Spektrumu



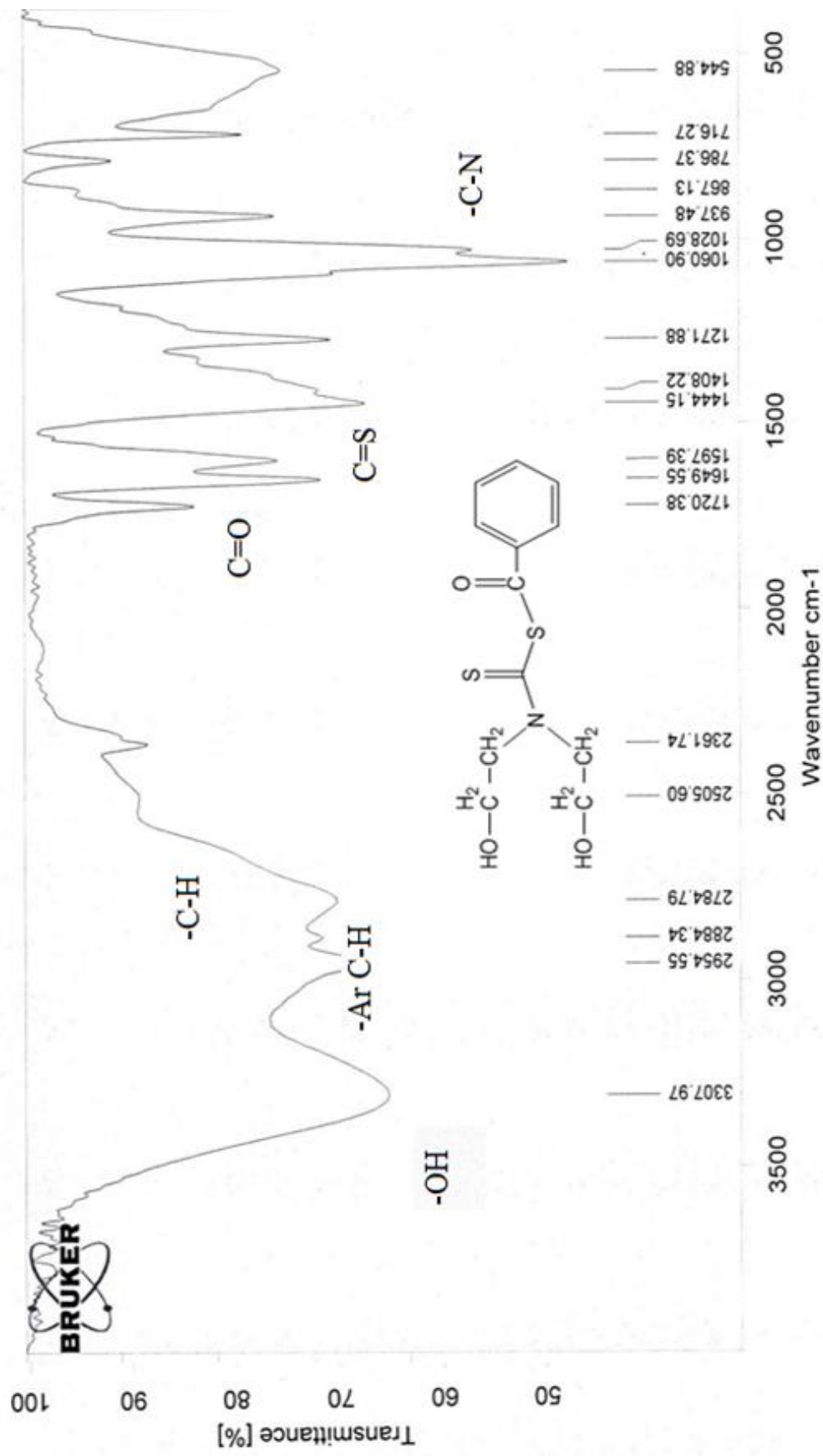
Ek Şekil 15. P4-1, PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



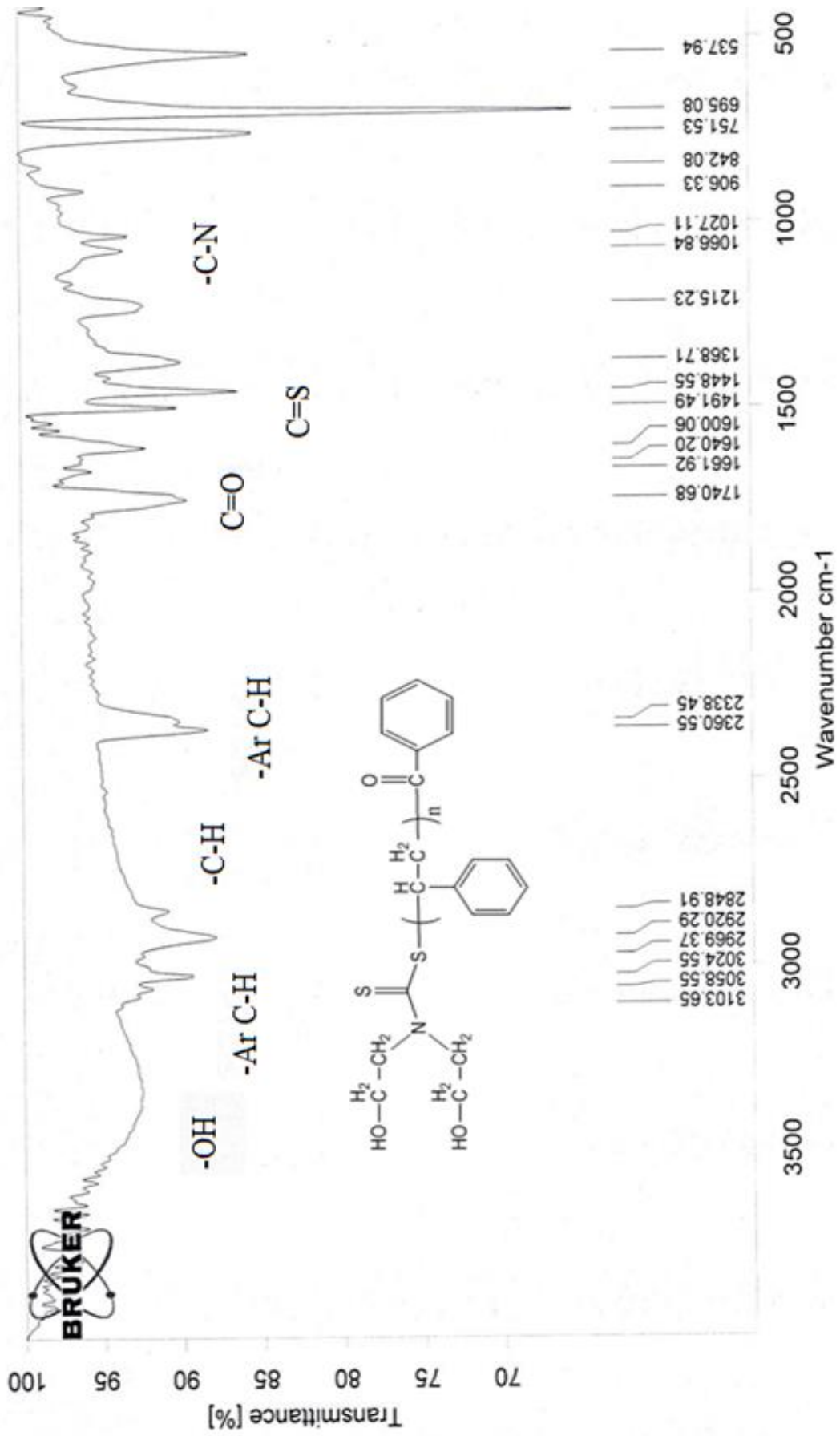
Ek Şekil 16. P4-6, PEG 3000 - MAI- RAFT Ajanı (A4) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



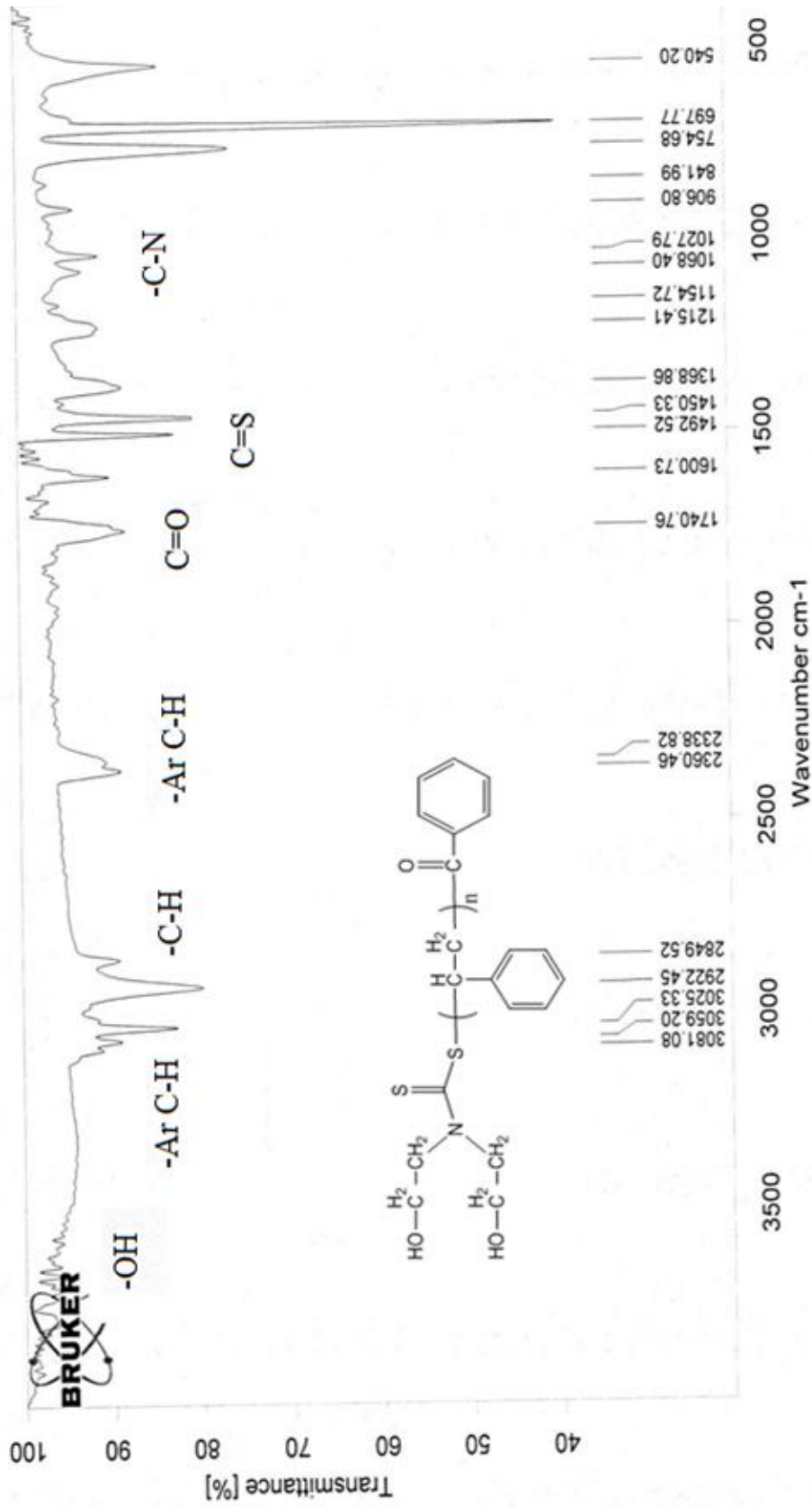
Ek Şekil 17. Dietanolamin IR Spektrumu



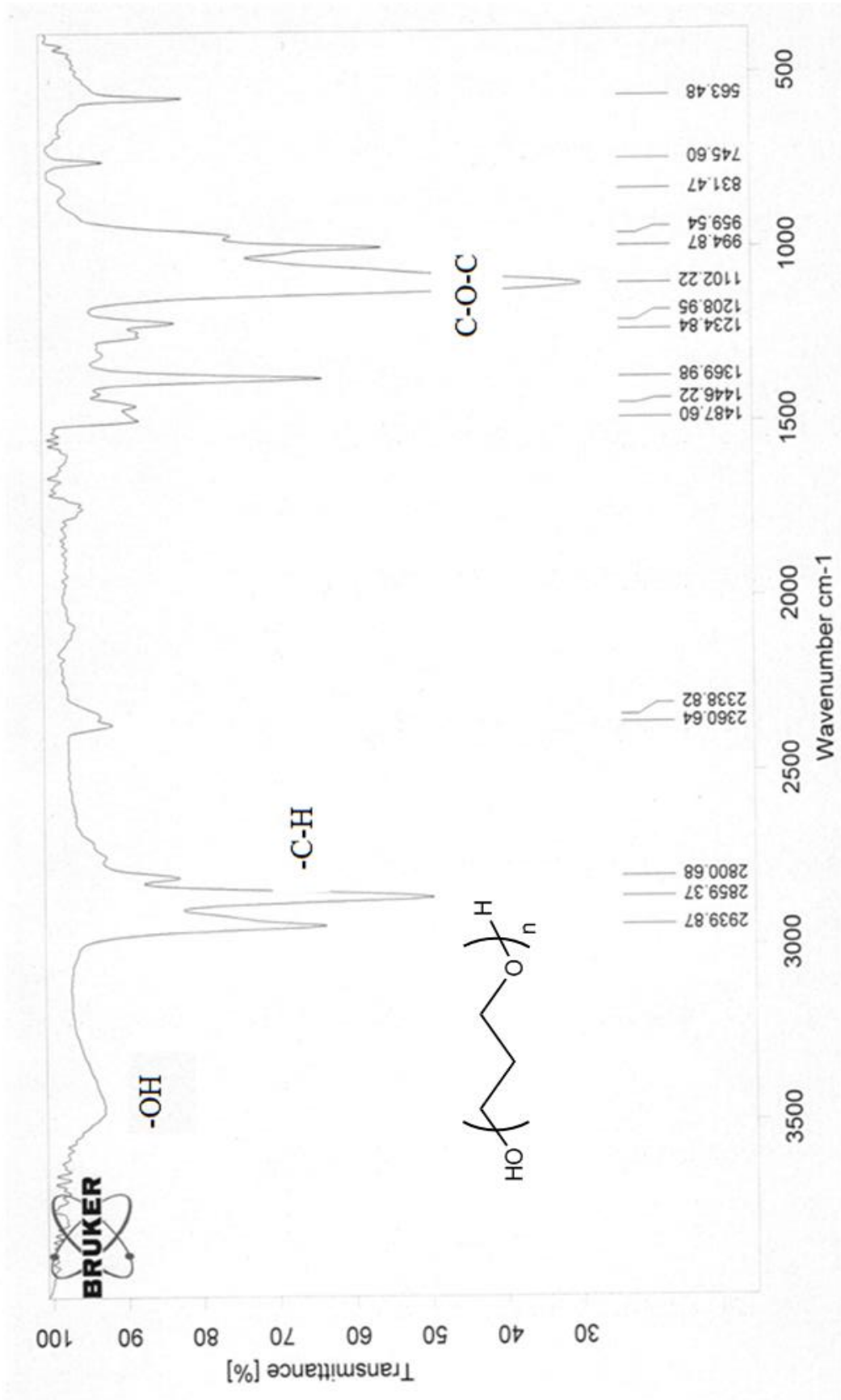
Ek Şekil 18. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) IR Spektrumu



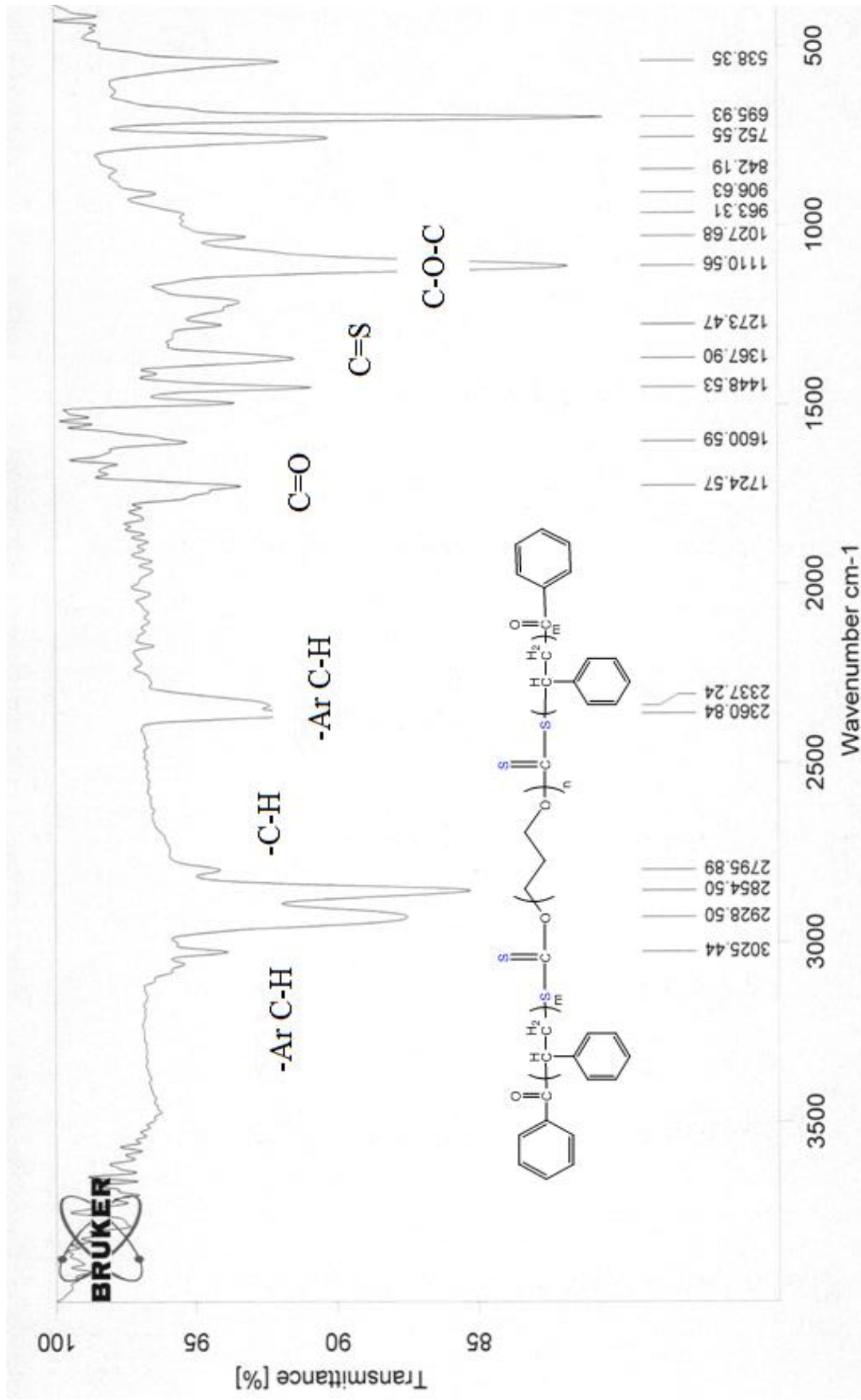
Ek Şekil 19. P6-1, Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



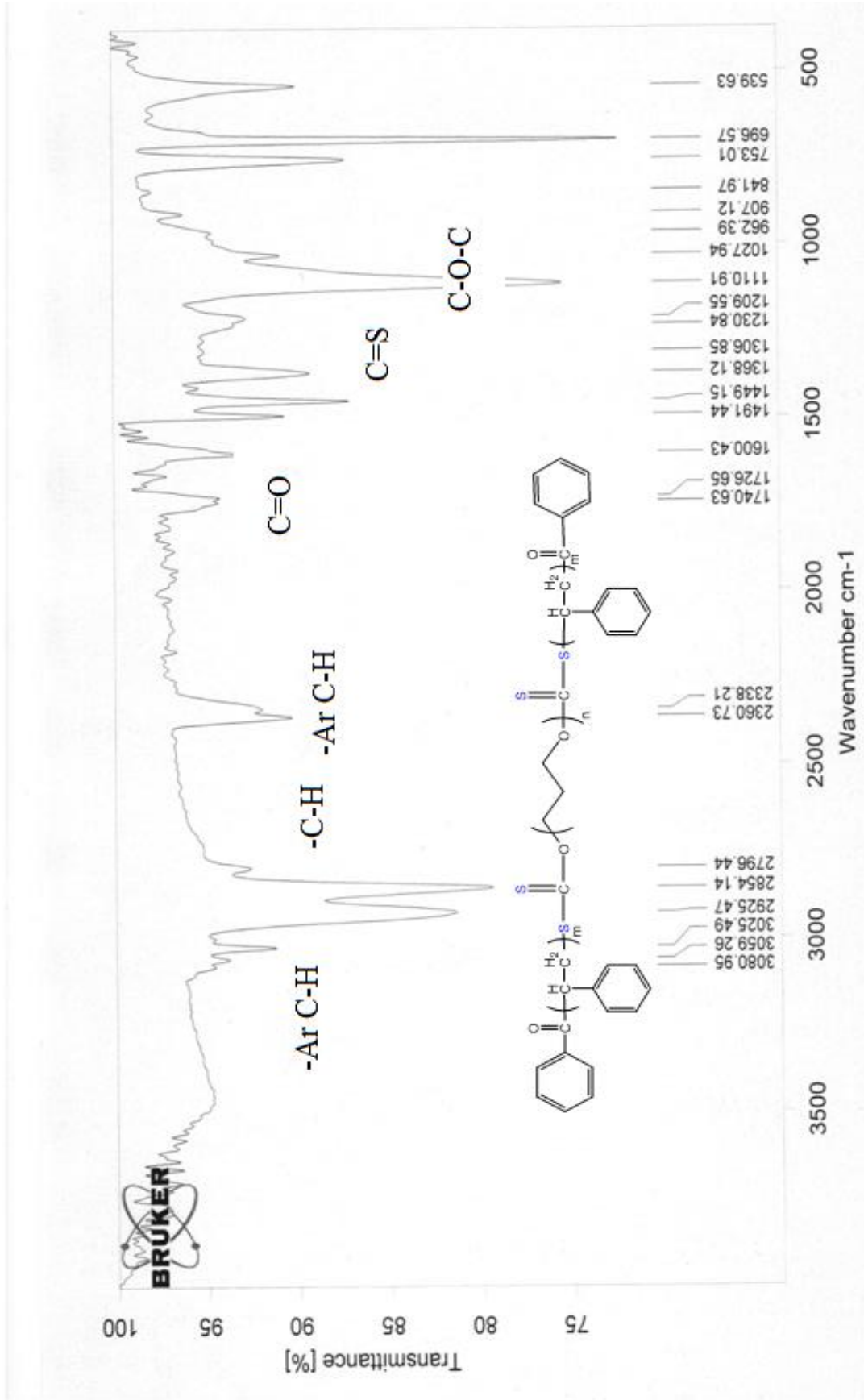
Ek Şekil 20. P6-7, Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



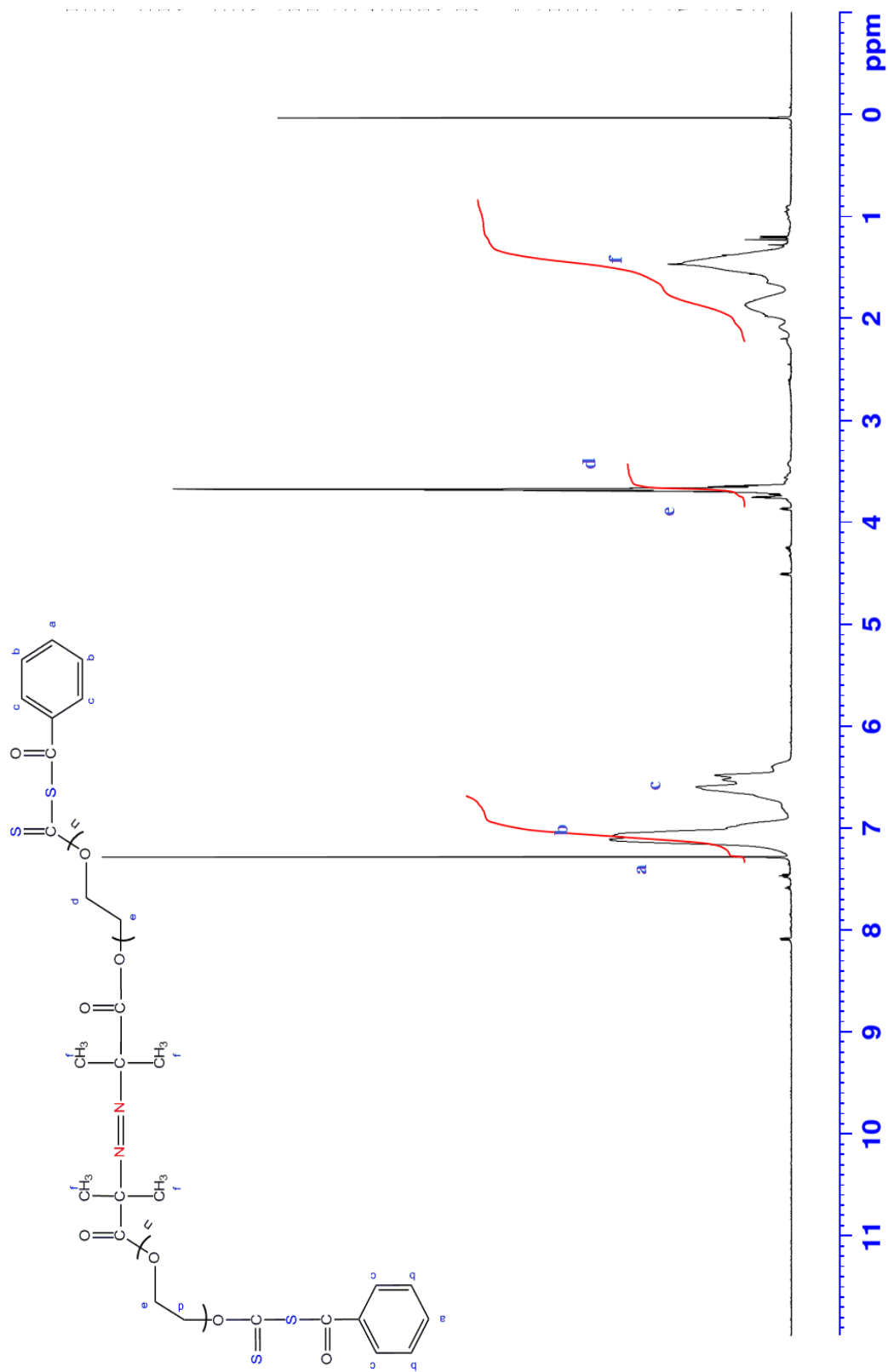
Ek Şekil 21. PTHF 1000 IR Spektrumu



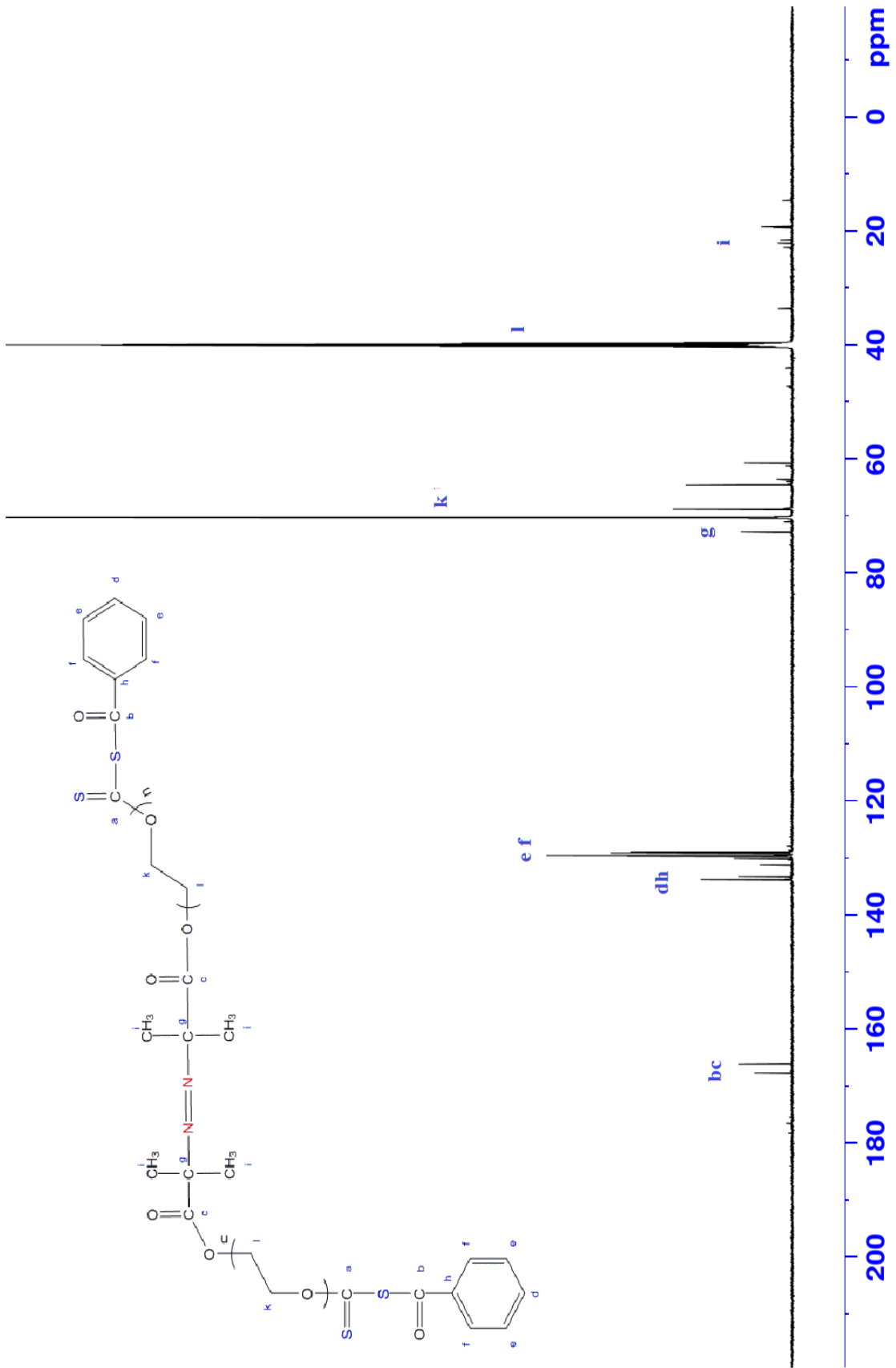
Ek Şekil 23. P5- 2 Politetrahidrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu



Ek Şekil 24. P5- 9 Politetrahydrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı(A5) ve Stiren Polimerizasyonun IR Spektrumu

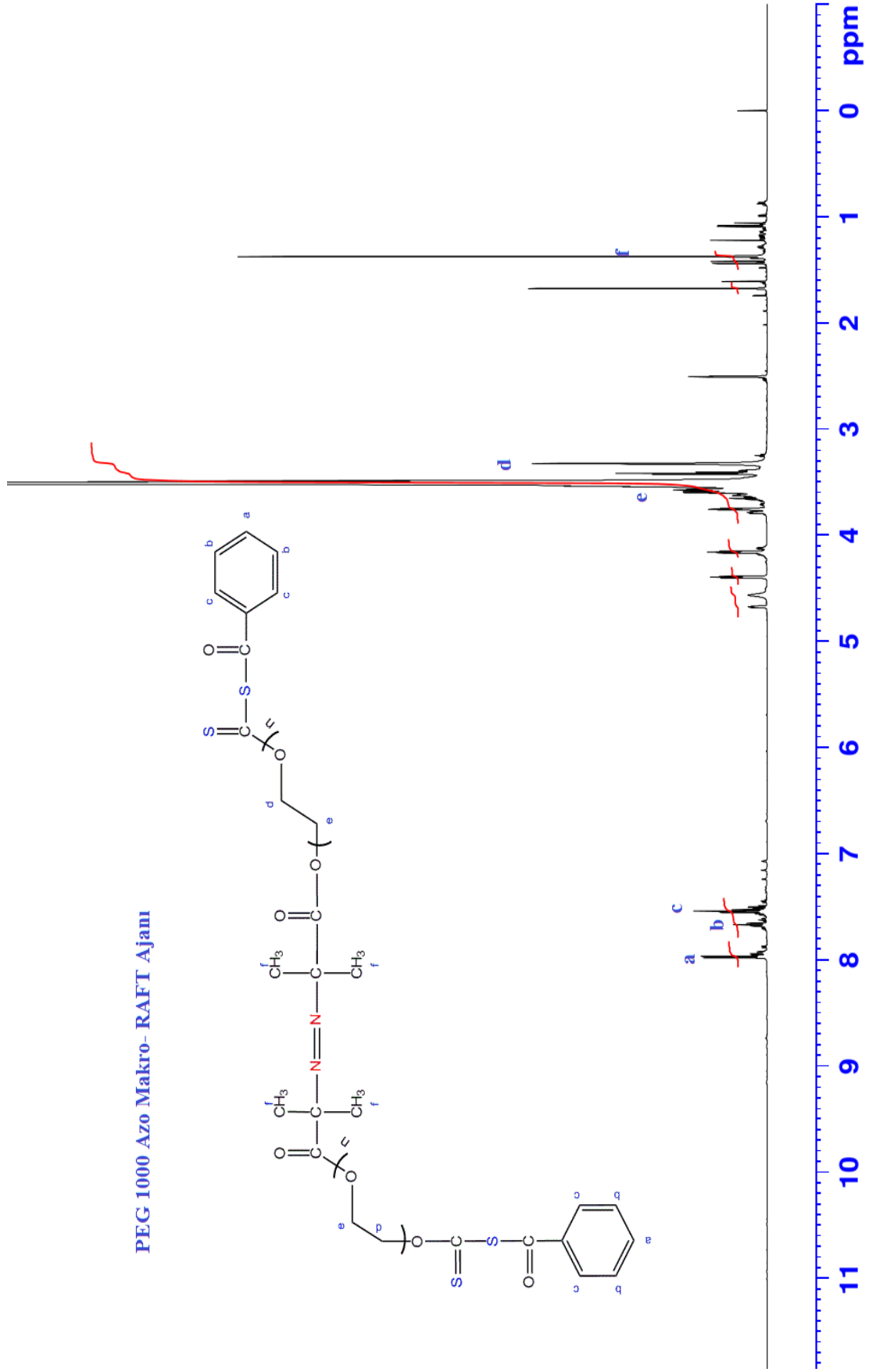


Ek Şekil 25: PEG 600 - MAI-RAFT Ajanı (A1) ¹H-NMR Spektrumu



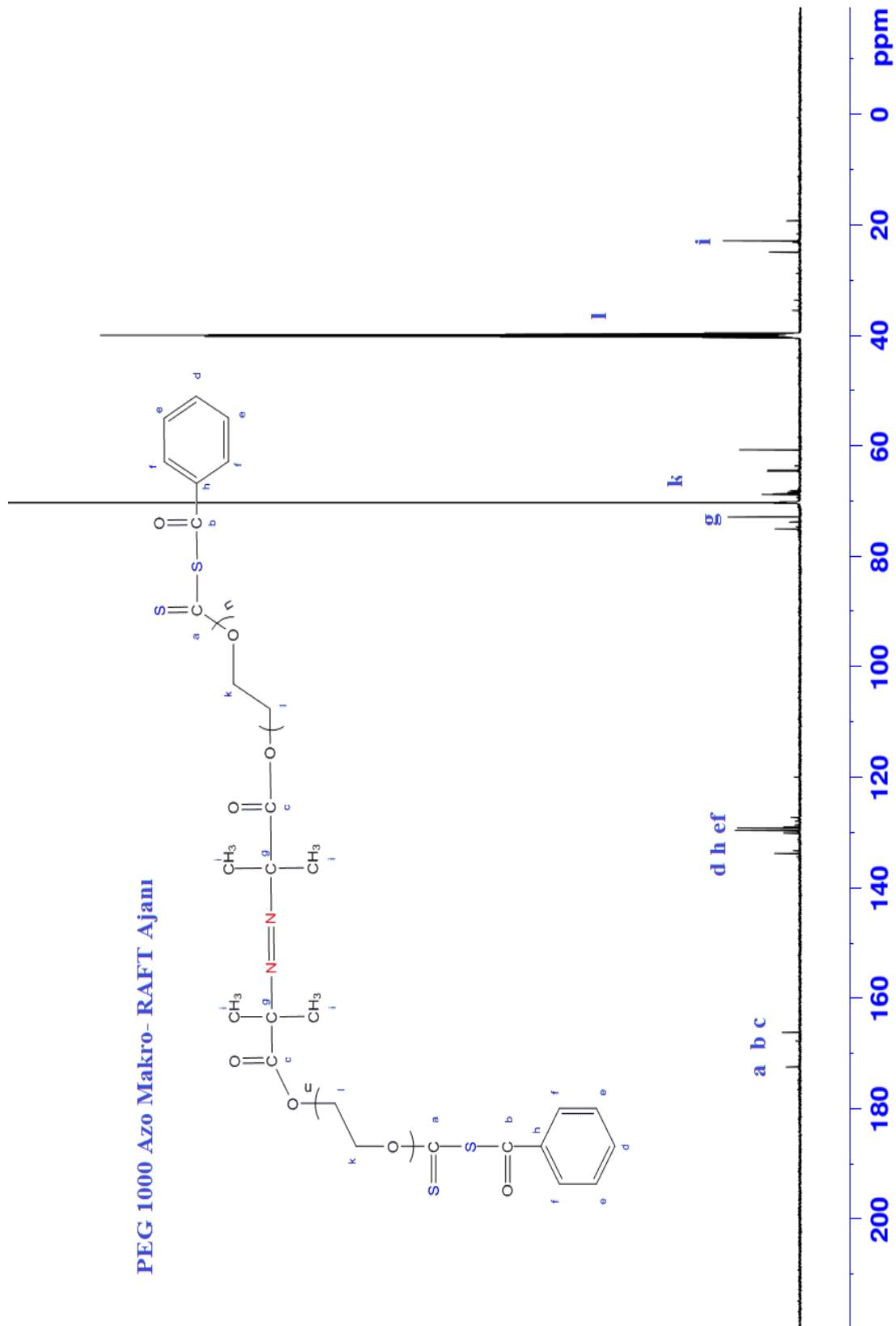
Ek Şekil 26. PEG 600 - MAI-RAFT Ajanı (A1) ^{13}C -NMR Spektrumu

PEG 1000 Azo Makro-RAFT Ajanı

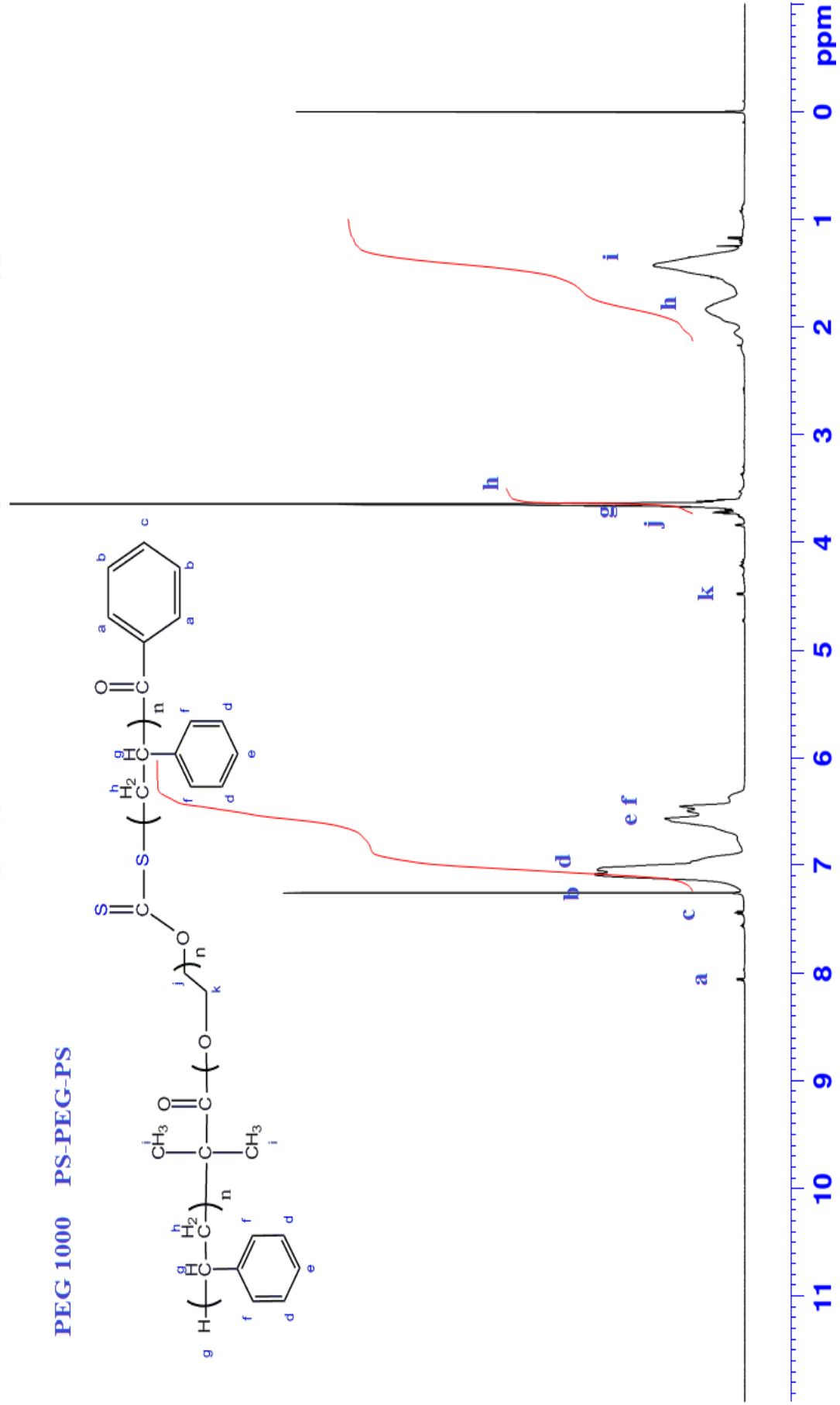


Ek Şekil 28. PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) ¹H-NMR Spektrumu

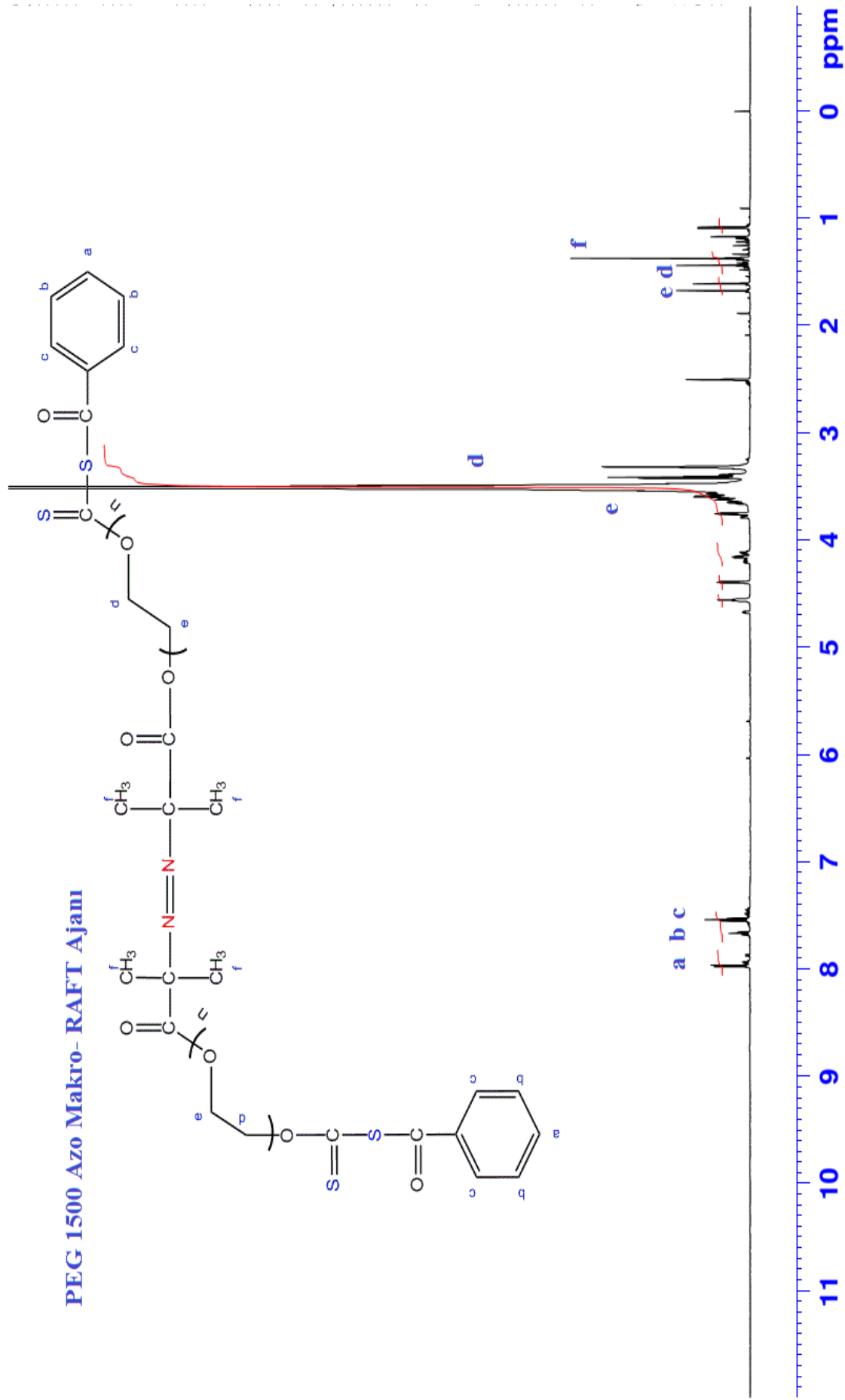
PEG 1000 Azo Makro-RAFT Ajanı



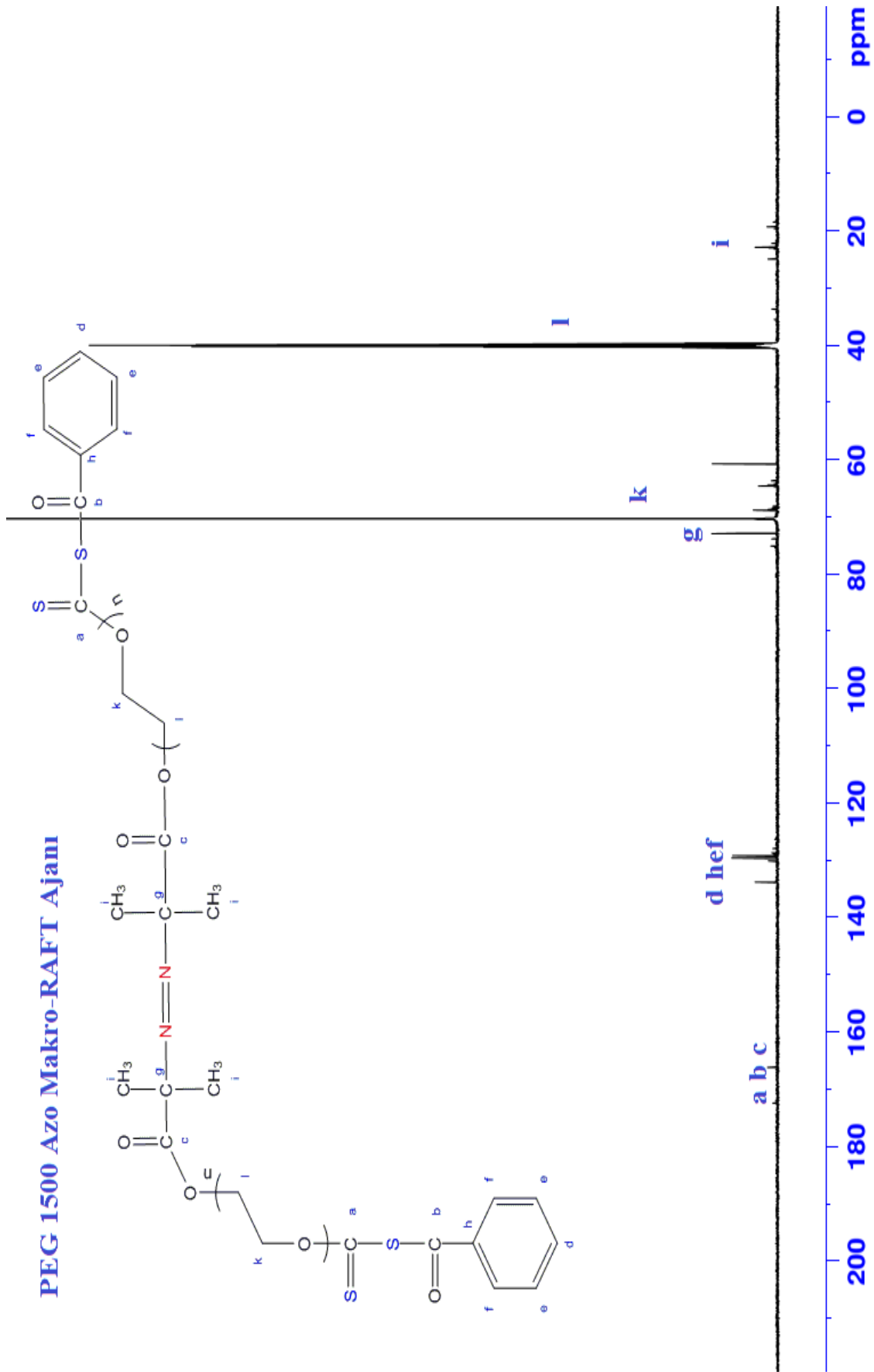
Ek Şekil 29. PEG 1000 - MAI-RAFT Ajanı (A2) ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 30. PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

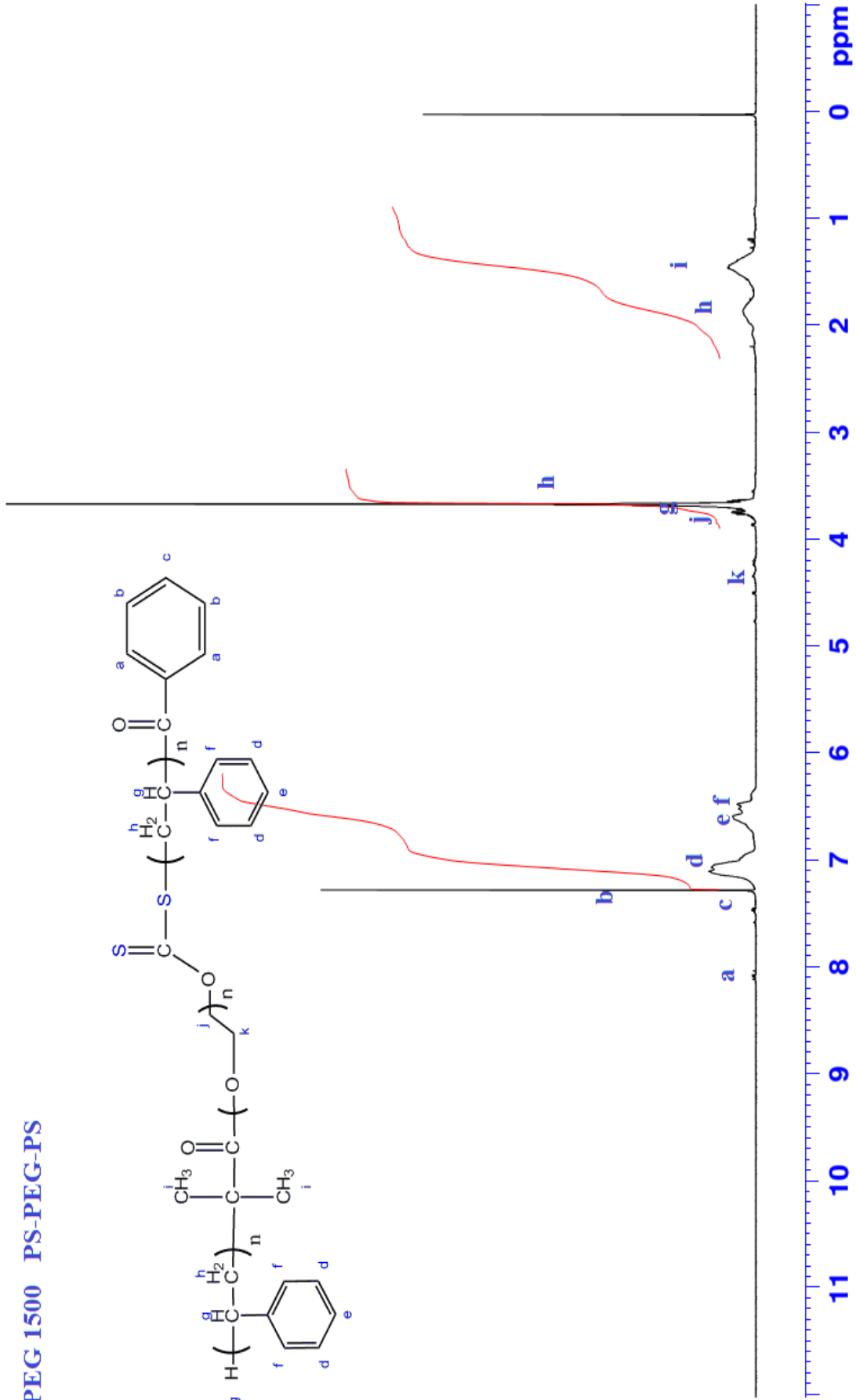
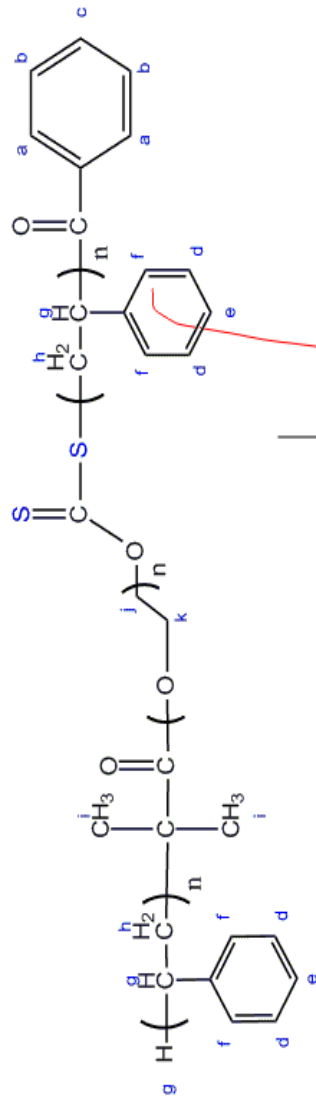


Ek Şekil 31. PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3) ¹H-NMR Spektrumu



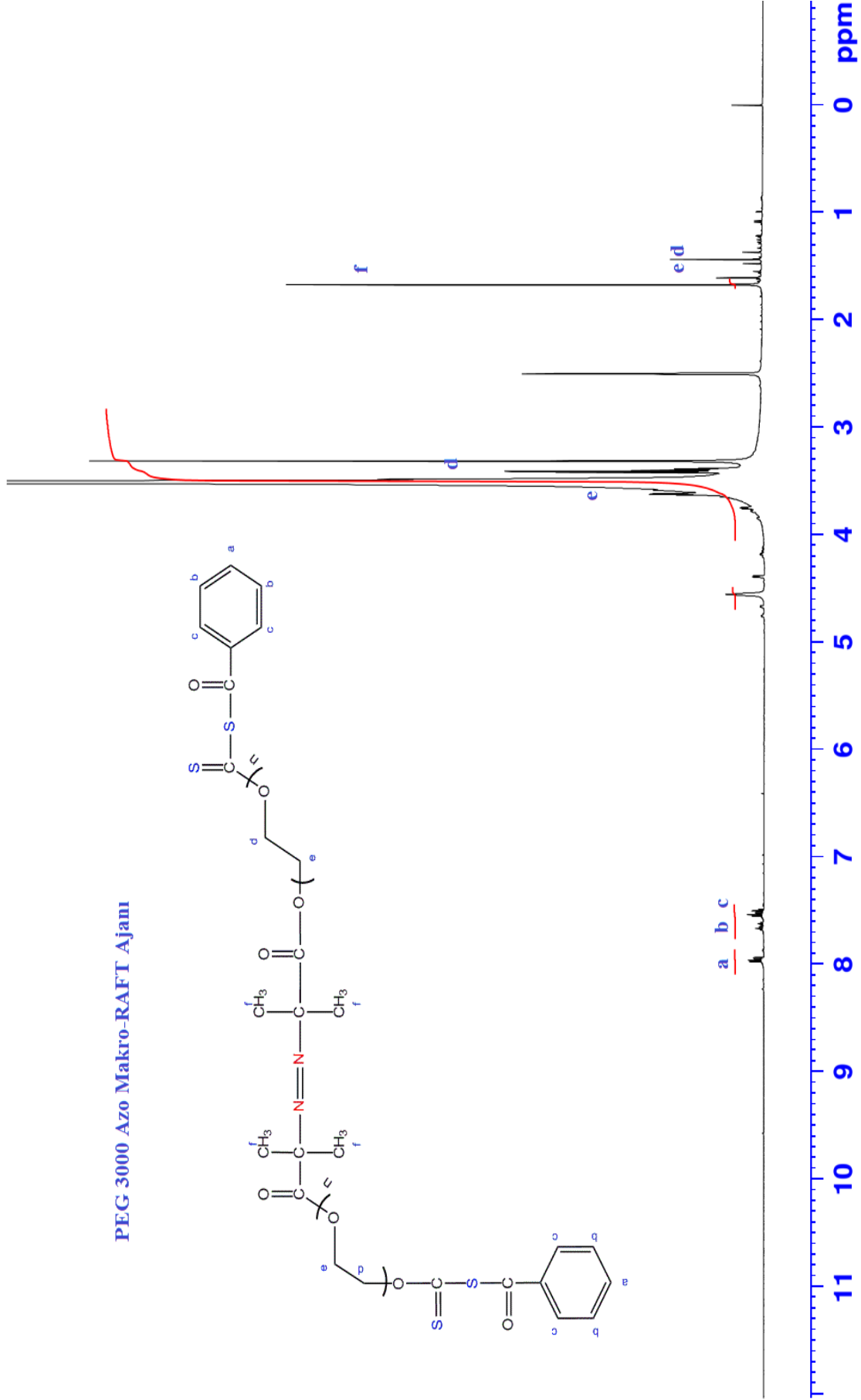
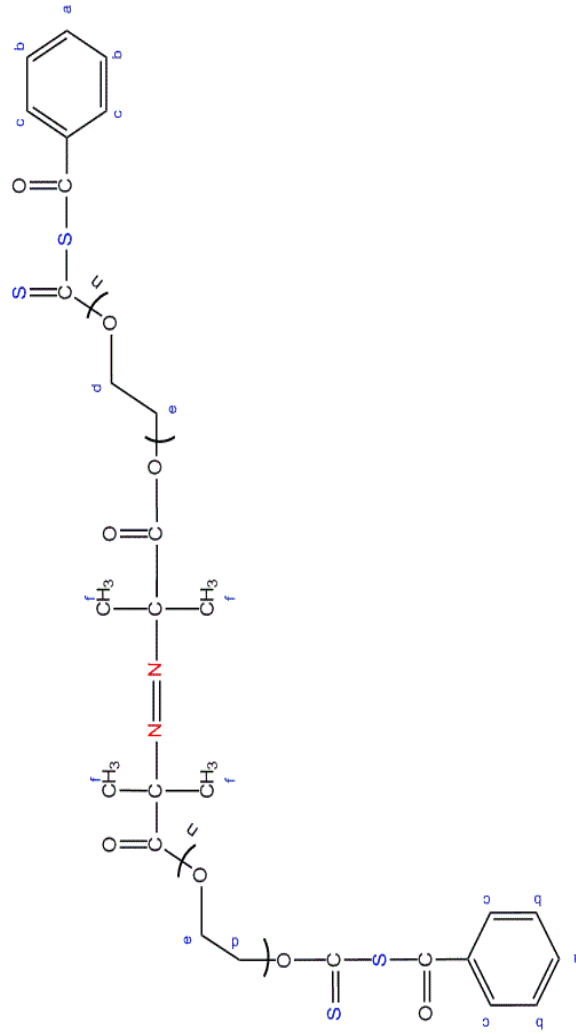
Ek Şekil 32. PEG 1500 - MAI-RAFT Ajanı (A3) ^{13}C -NMR Spektrumu

PEG 1500 PS-PEG-PS



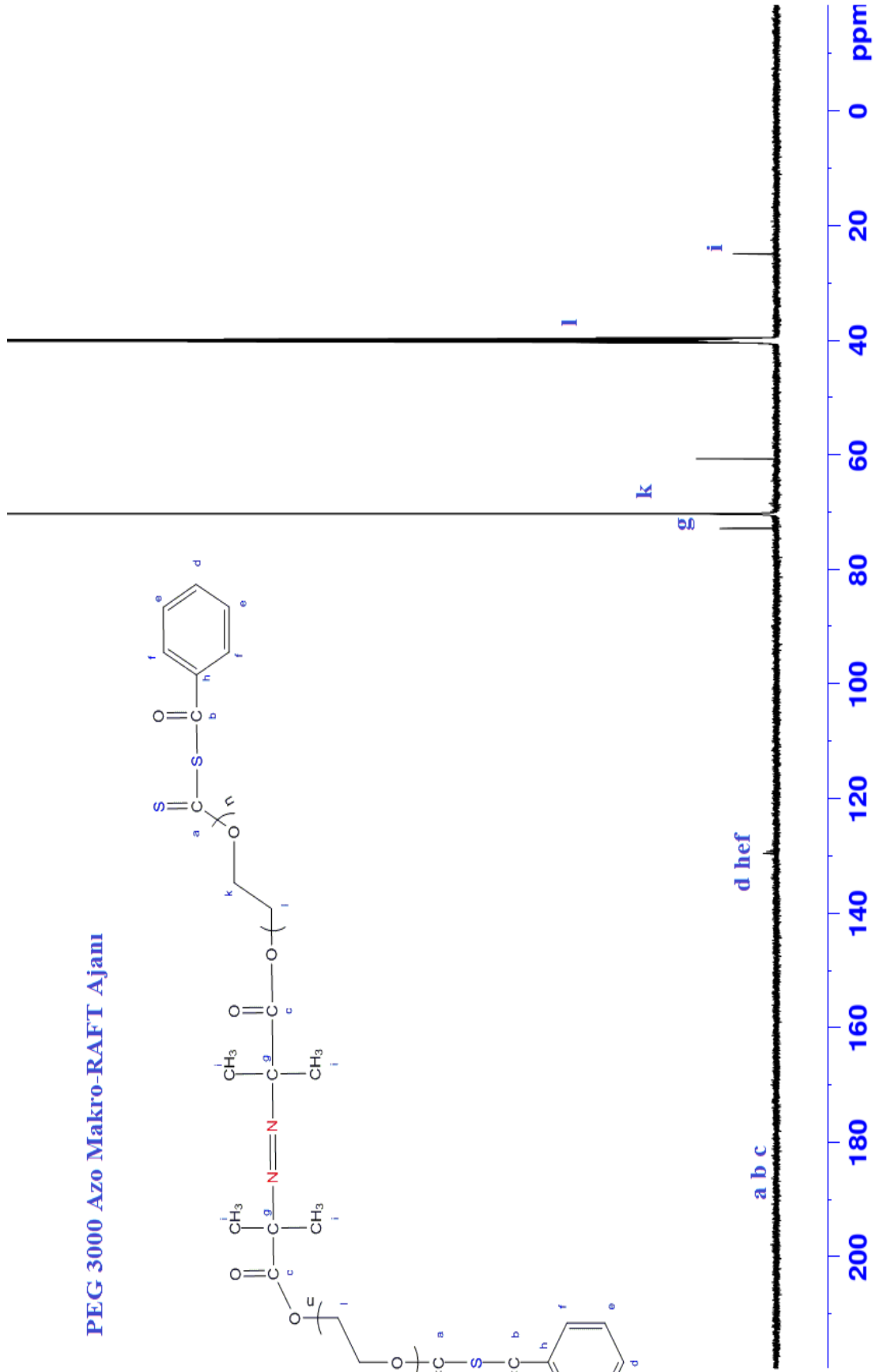
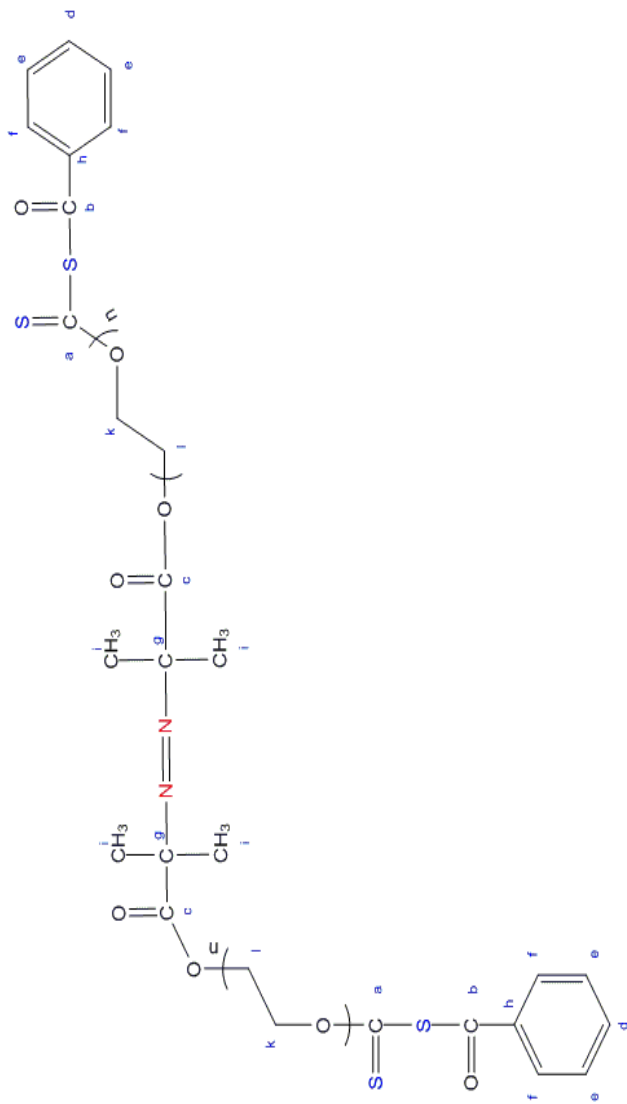
Ek Şekil 33. PEG 1500 P3 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer¹H-NMR Spektrumu

PEG 3000 Azo Makro-RAFT Ajanı



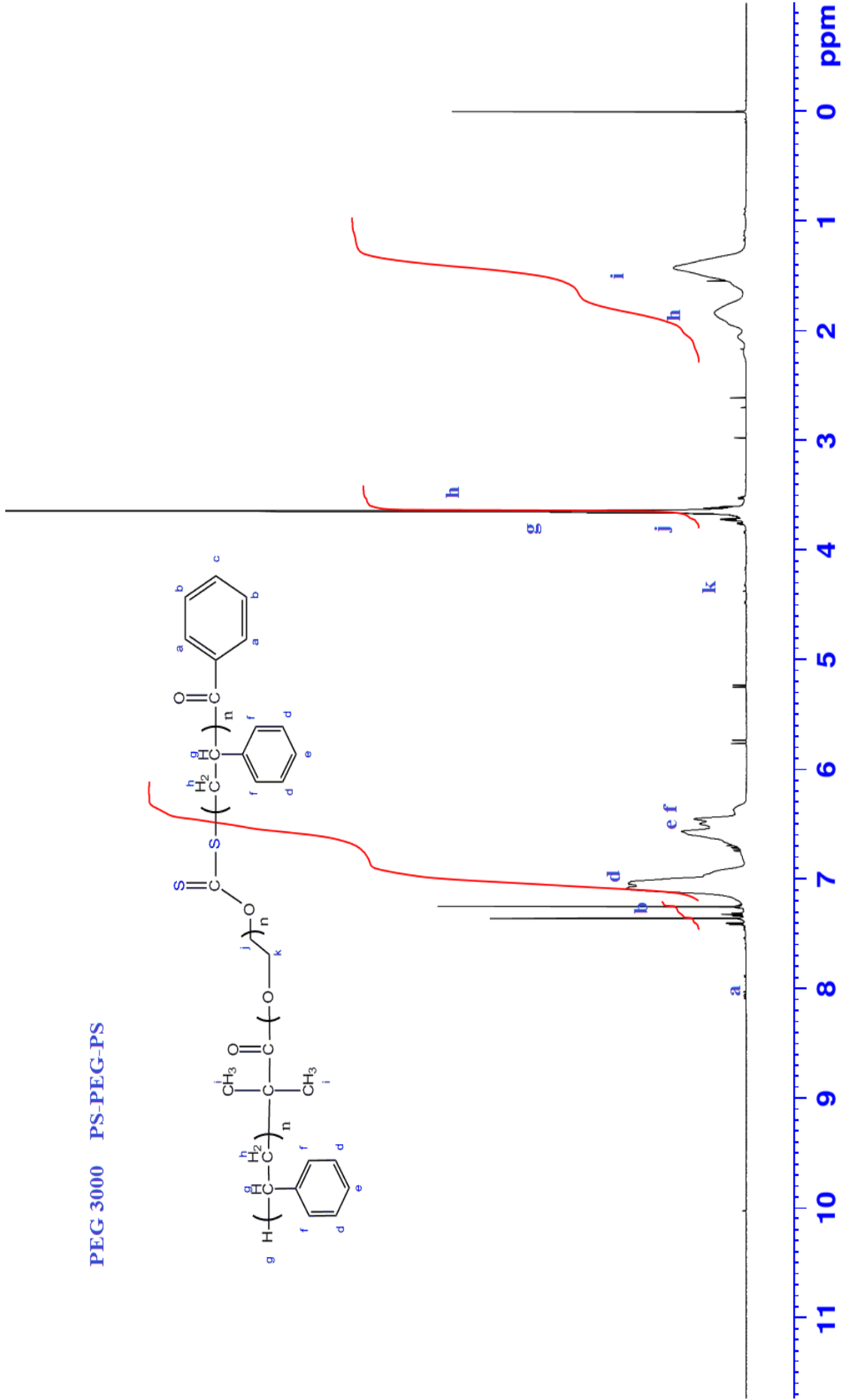
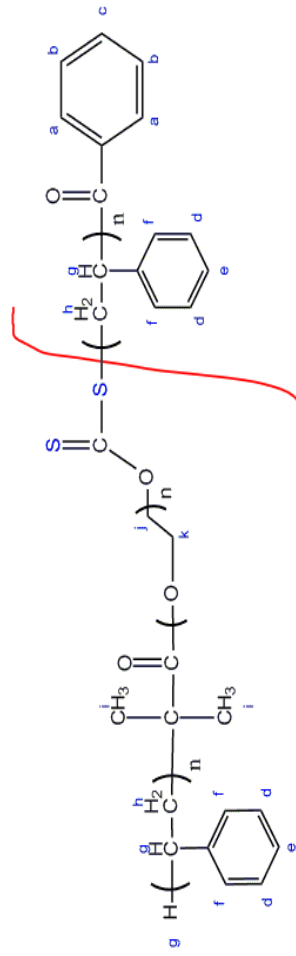
Ek Şekil 34. PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) ¹H-NMR Spektrumu

PEG 3000 Azo Makro-RAFT Ajanı

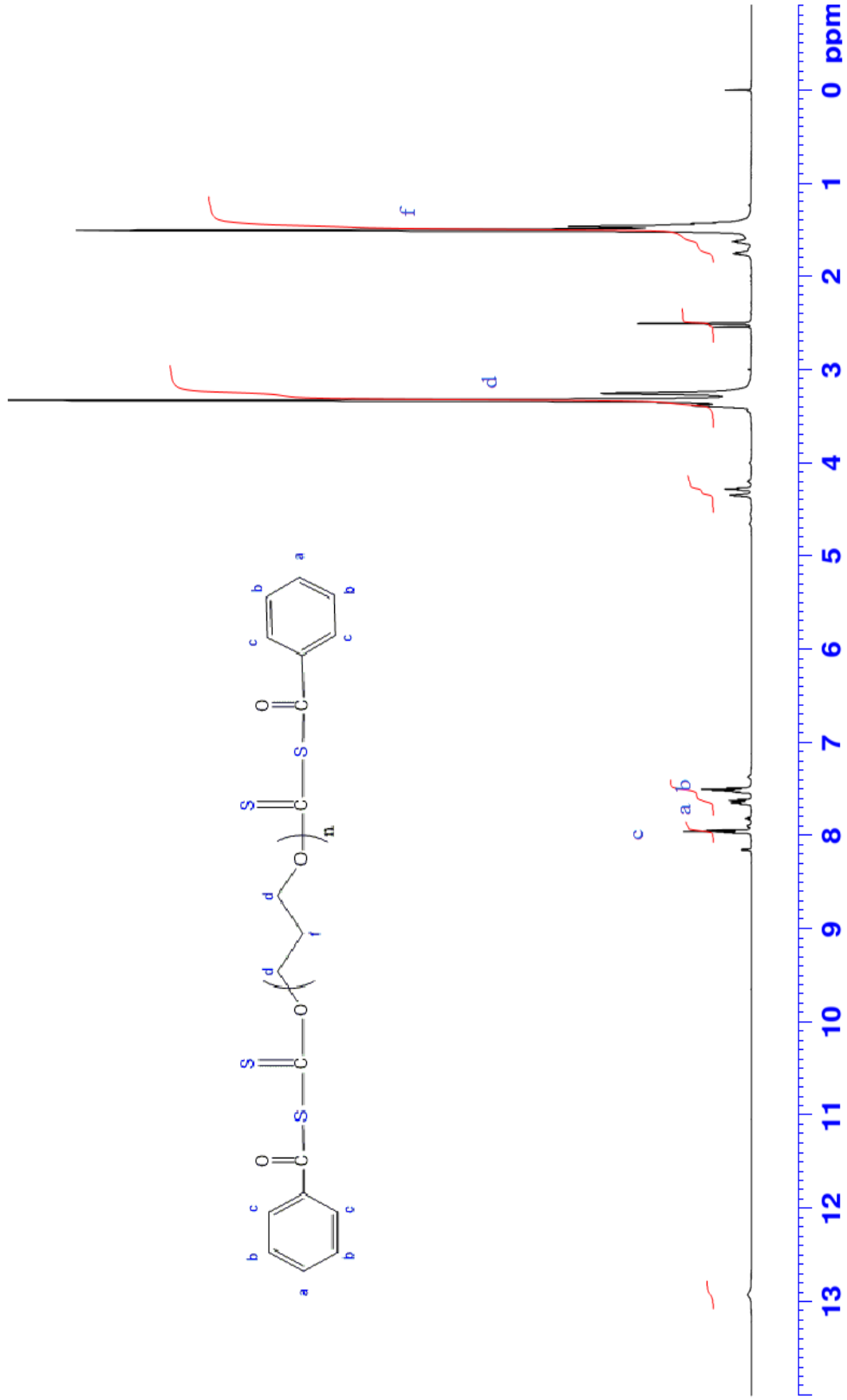


Ek Şekil 35. PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) ¹³C-NMR Spektrumu

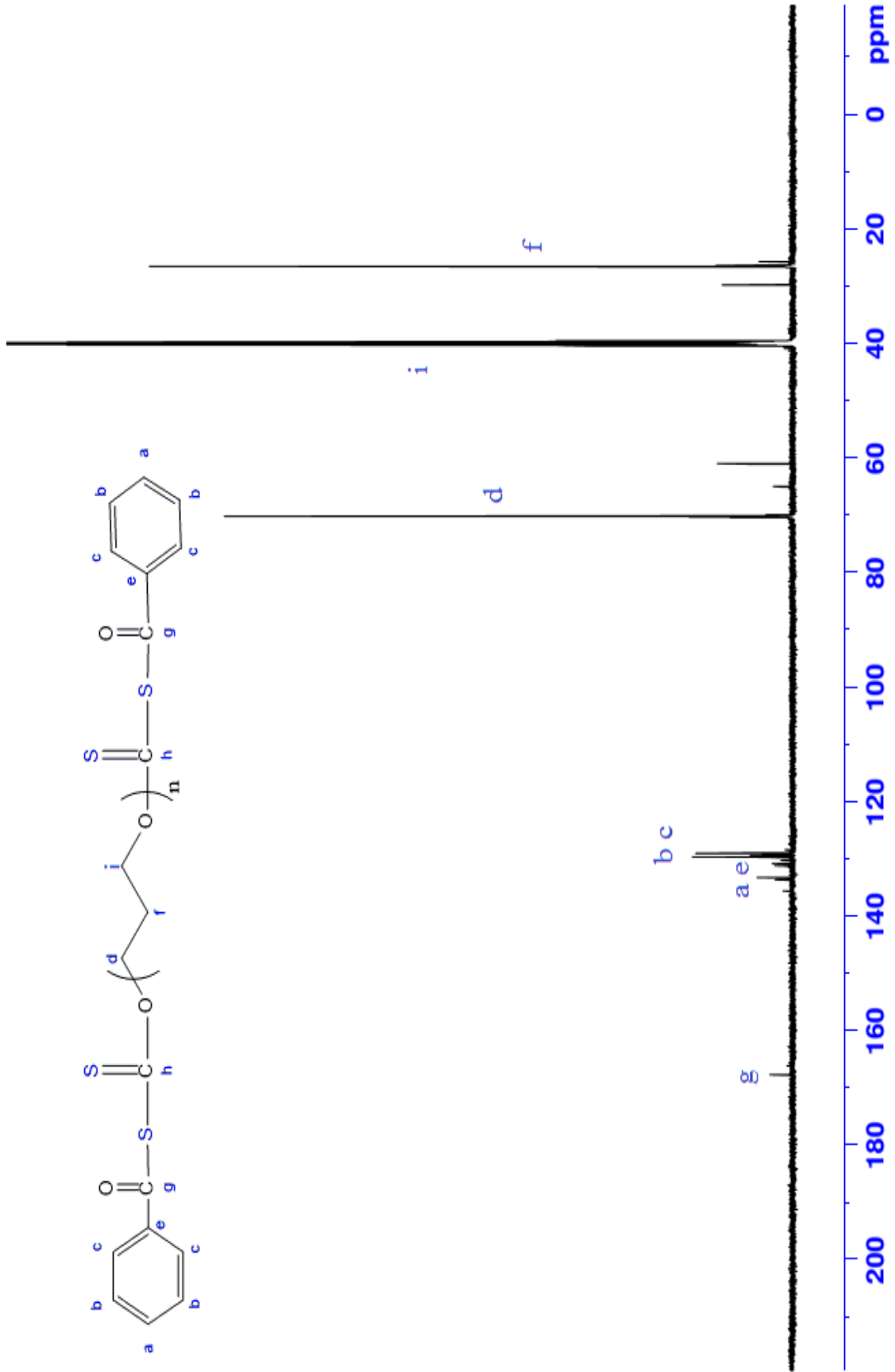
PEG 3000 PS-PEG-PS



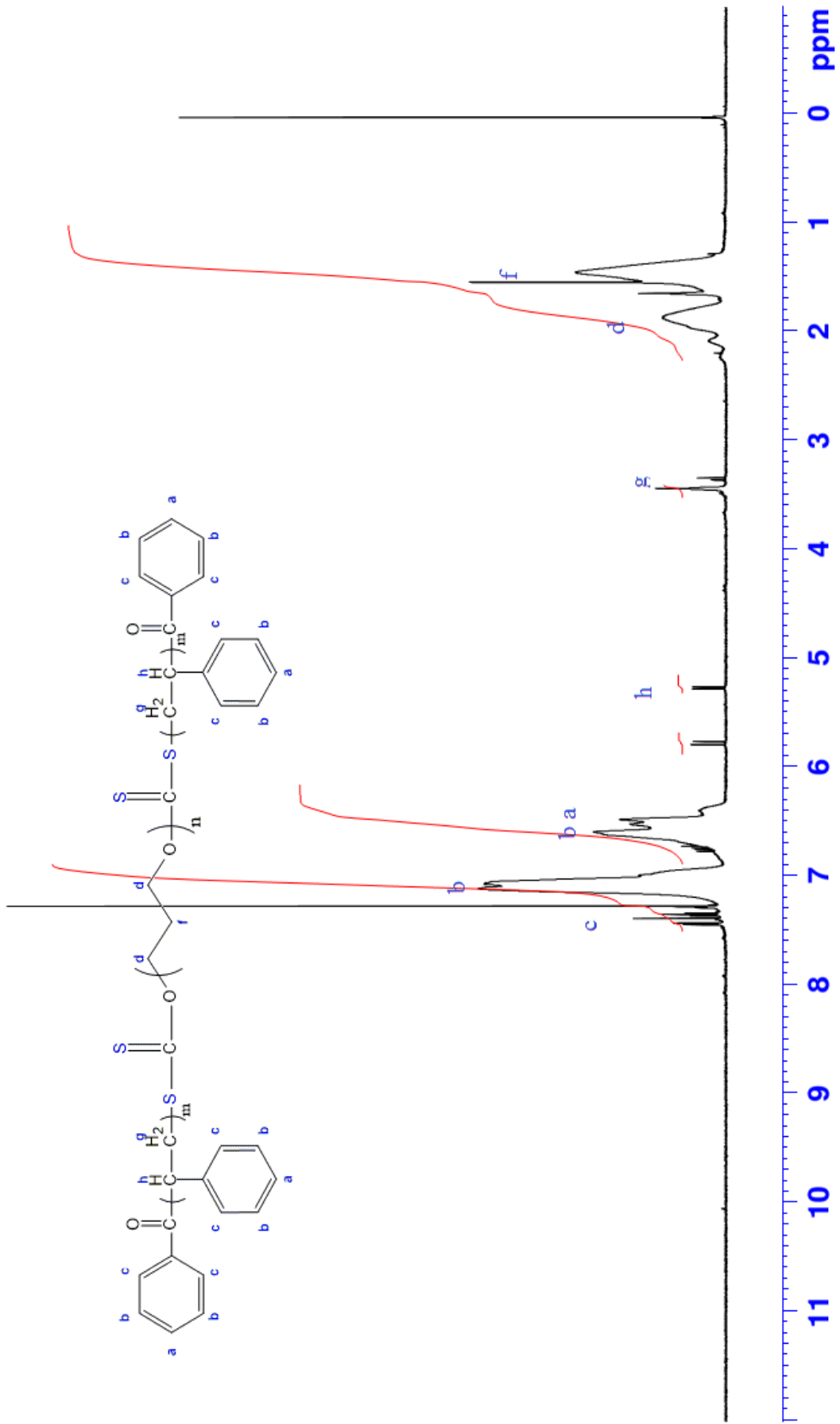
Ek Şekil 36. PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer¹H-NMR Spektrumu



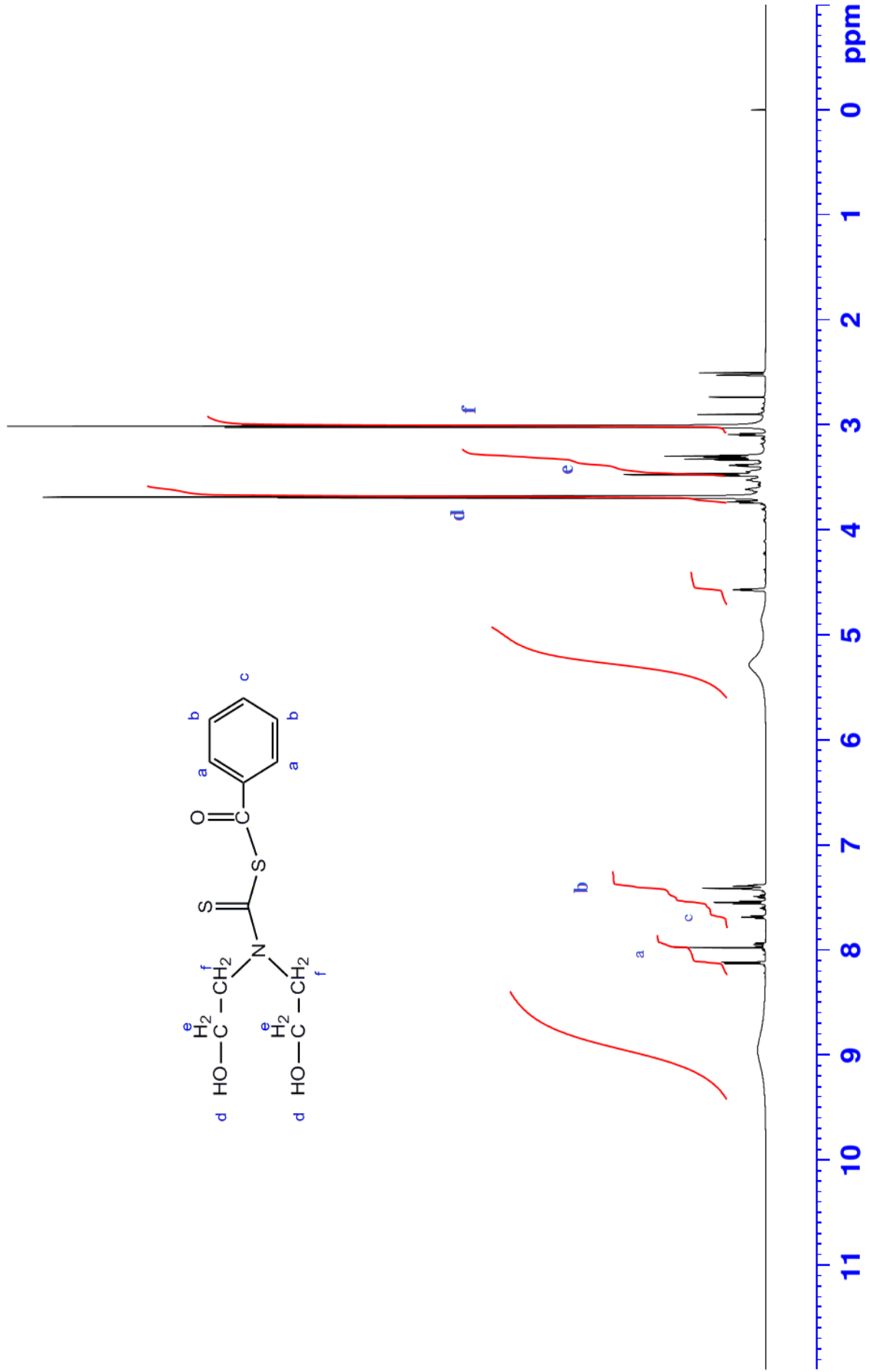
Ek Şekil 37. Politetrahydrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajani(A5) ¹H-NMR Spektrumu



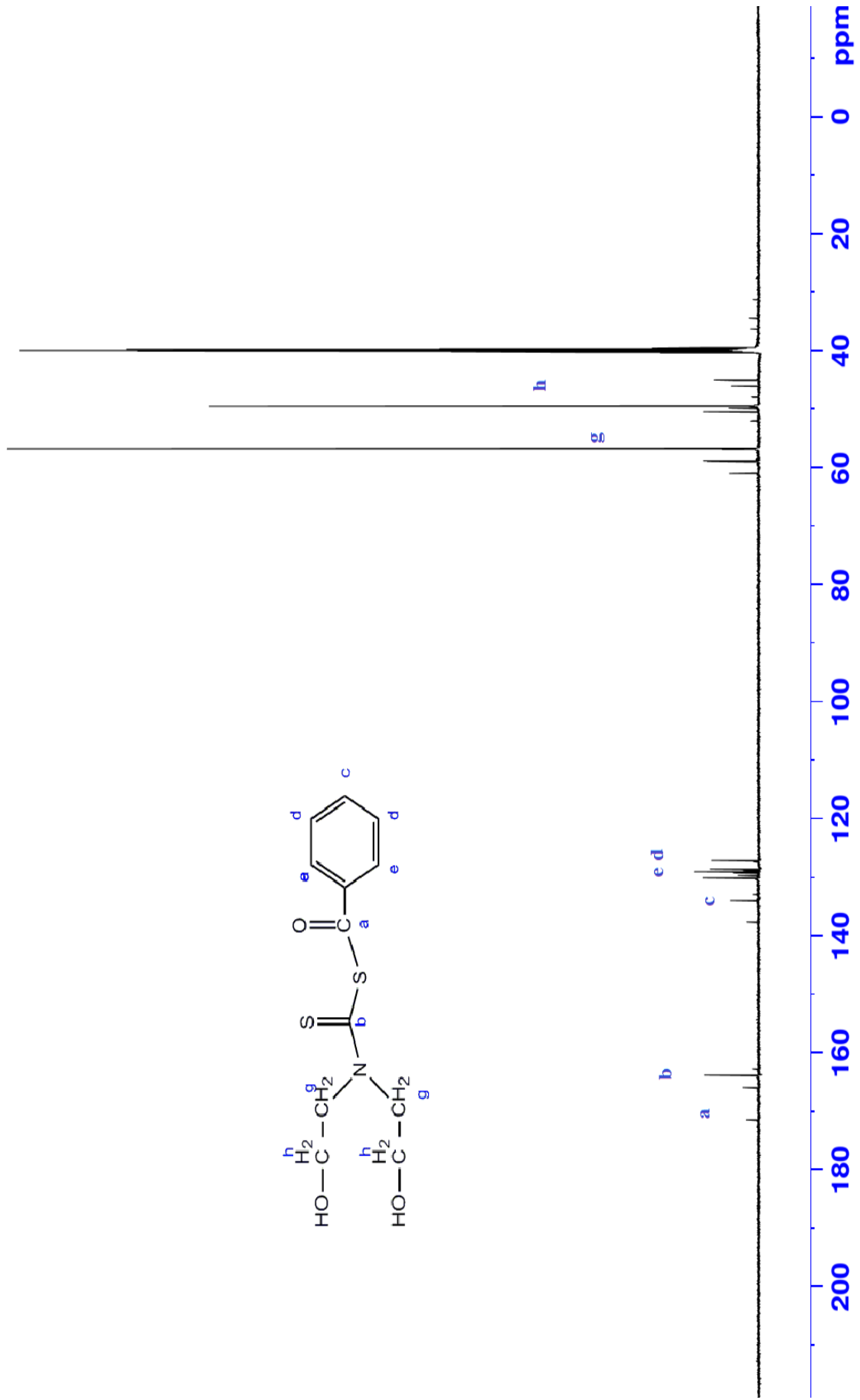
Ek Şekil 38. Politetrahydrofuran (PTHF) Makro RAFT Ajanı (A5) ¹³C-NMR Spektrumu



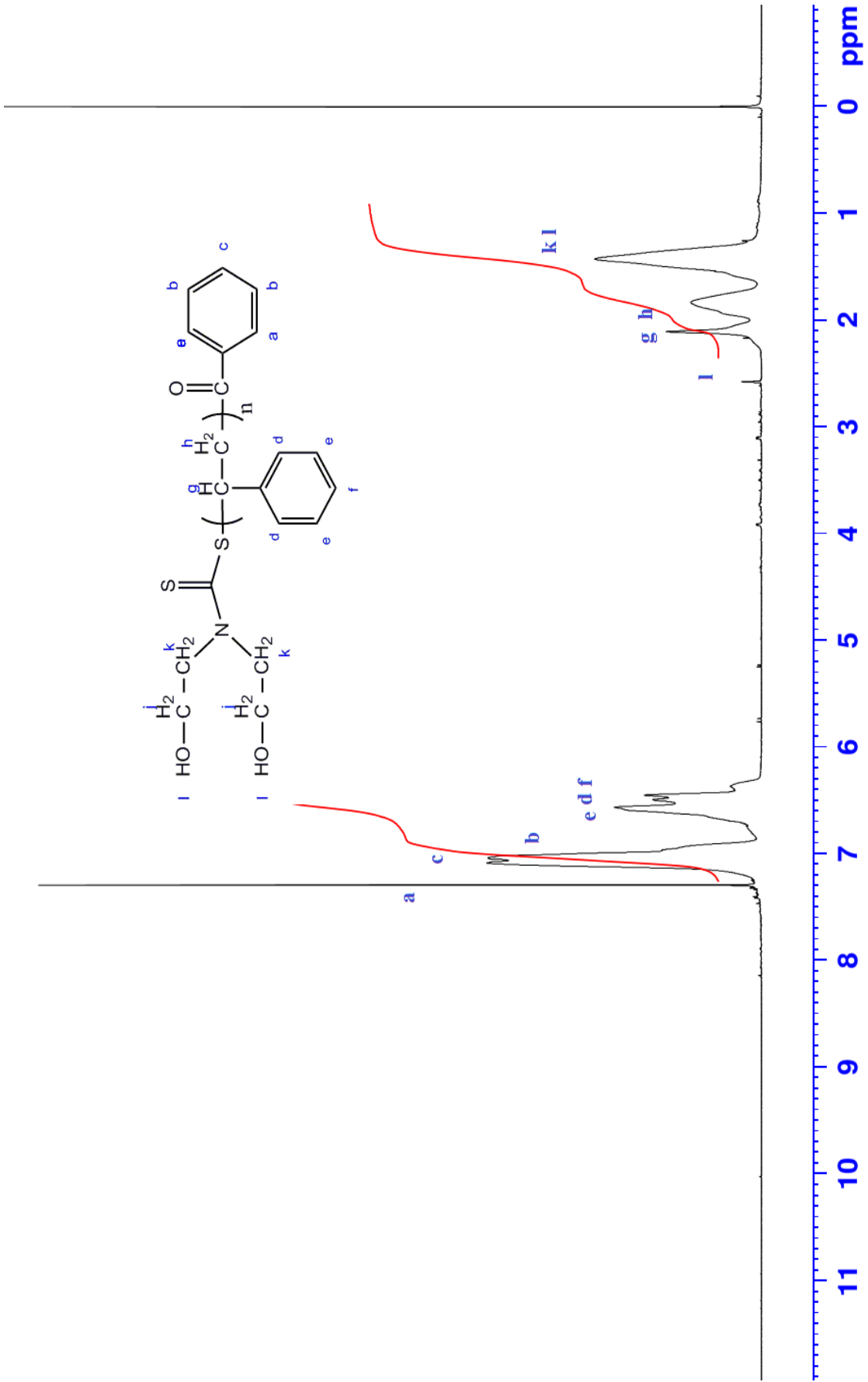
Ek Şekil 39. PTHF 1000 P5 kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer¹H-NMR Spektrumu



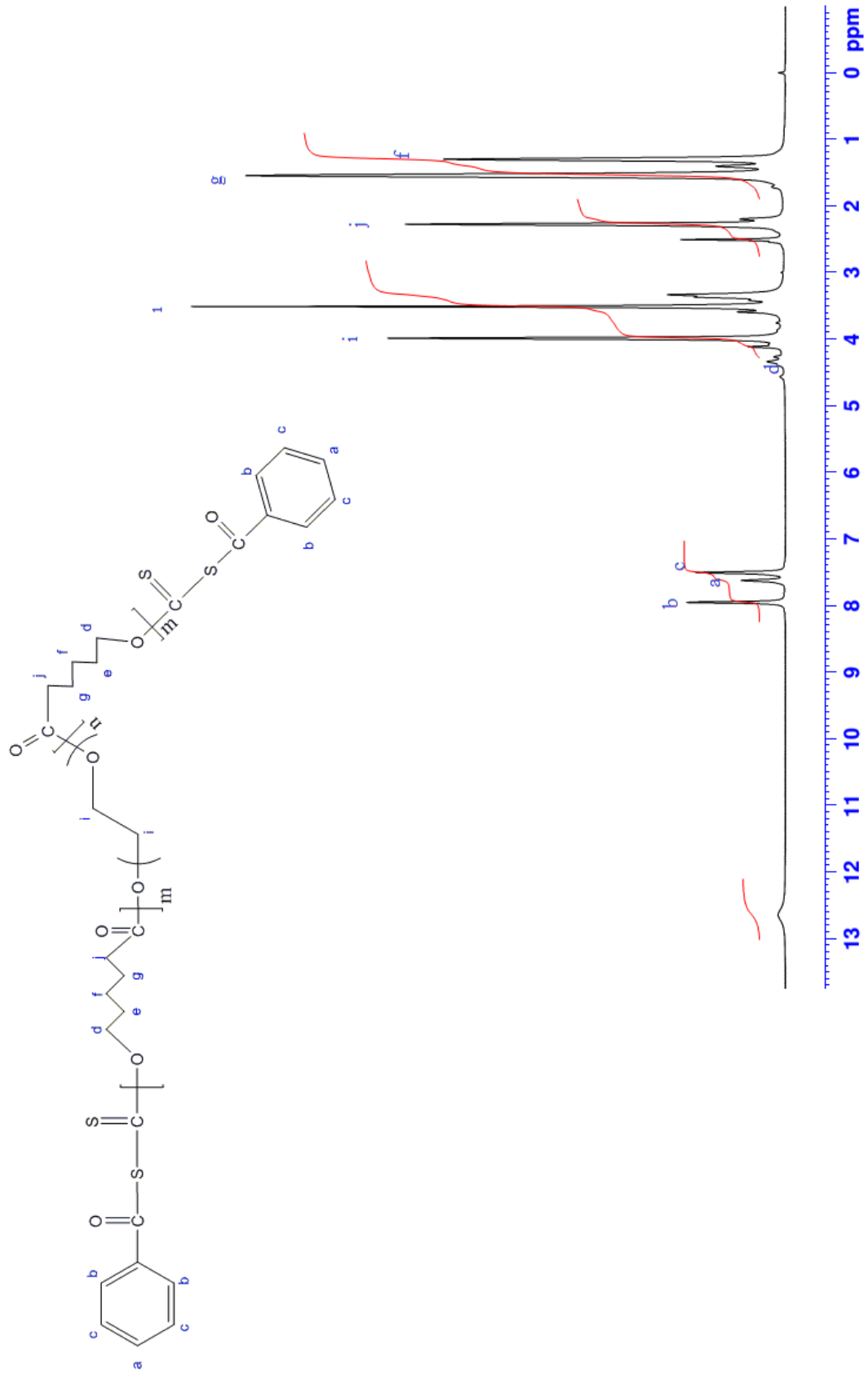
Ek Şekil 40. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ¹H-NMR Spektrumu



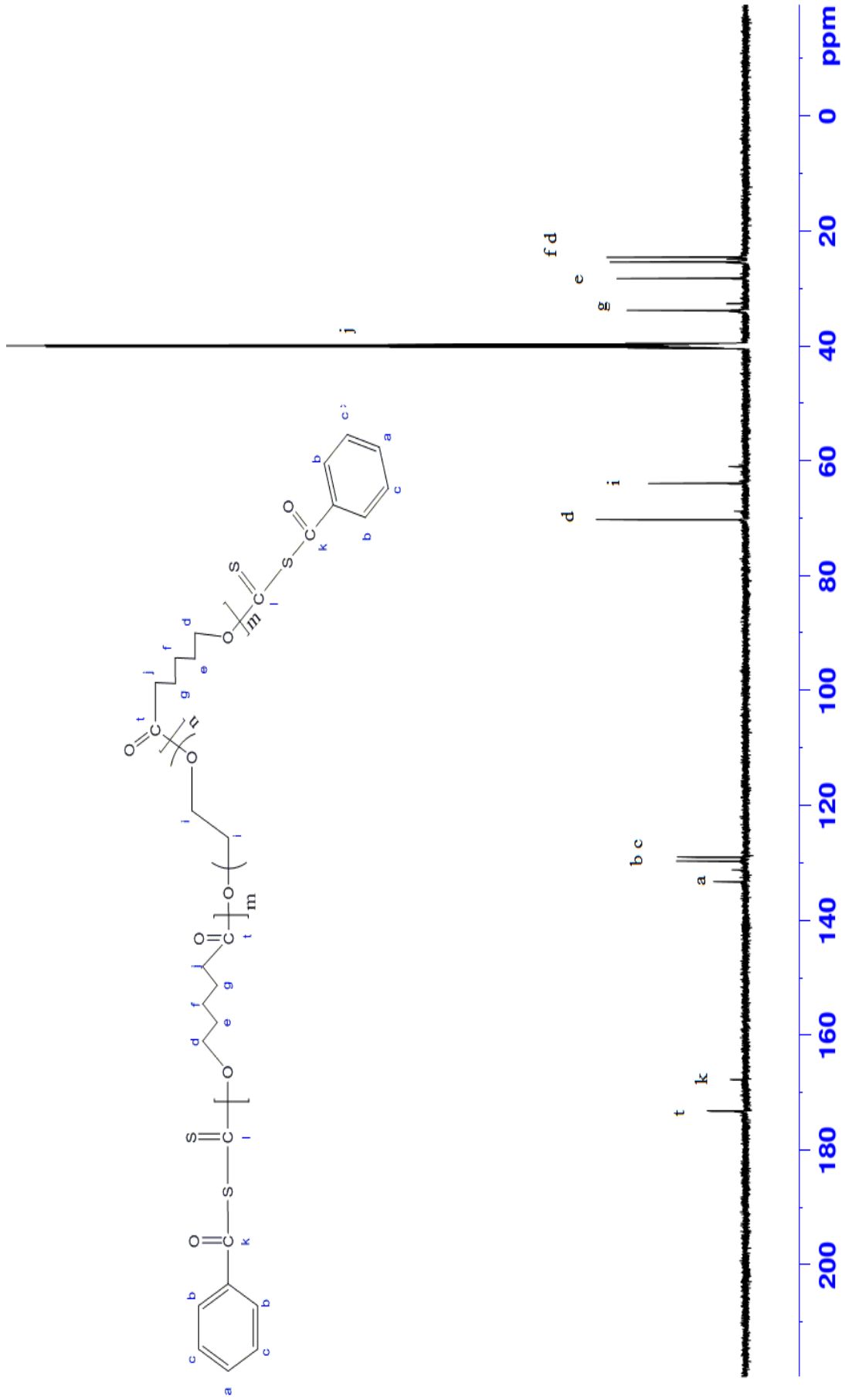
Ek Şekil 41. Dietanolamin Ditiyokarbomat RAFT Ajanı (A6) ^{13}C -NMR Spektrogramu



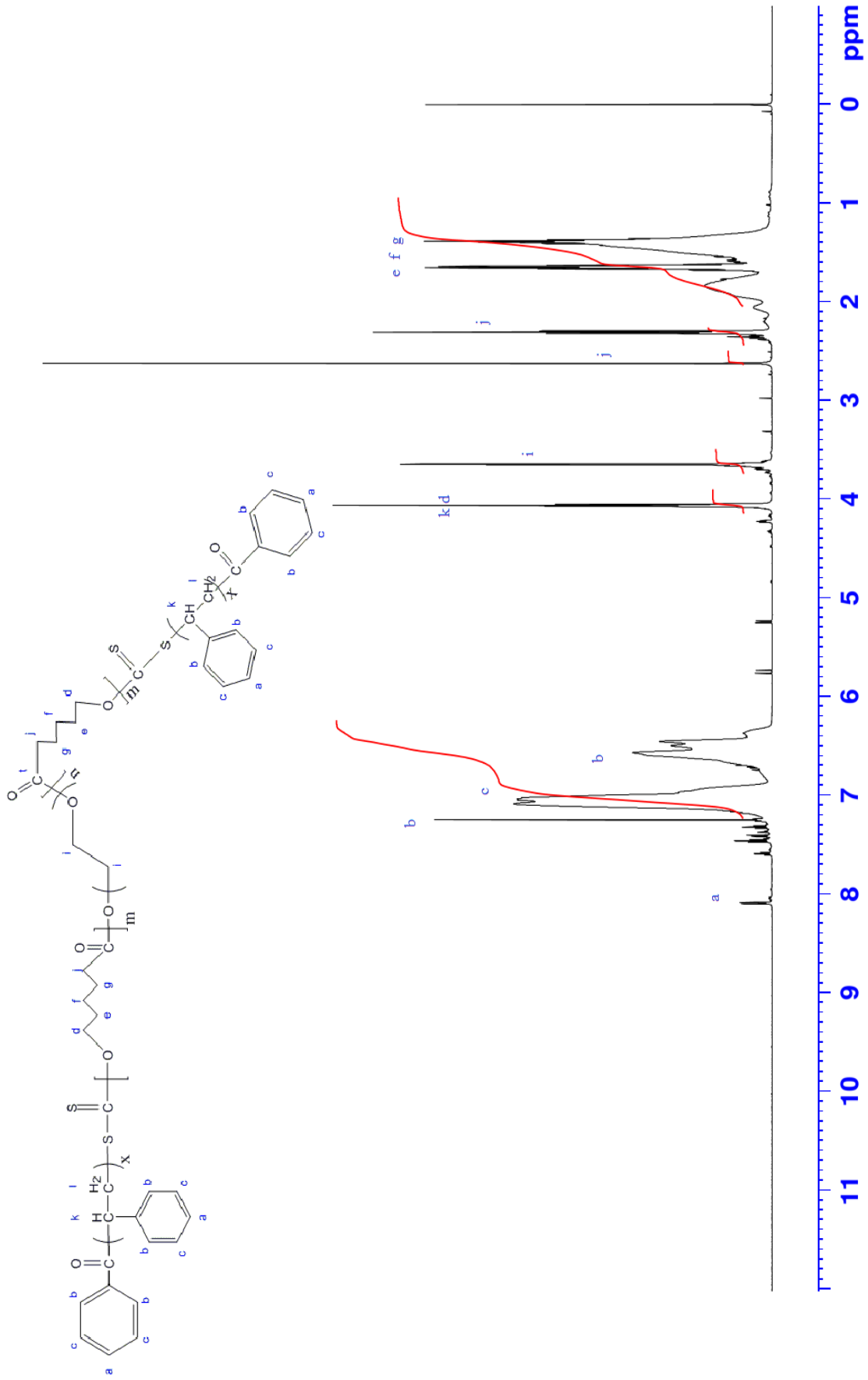
Ek Şekil 42. P6 kodlu PS polimer $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



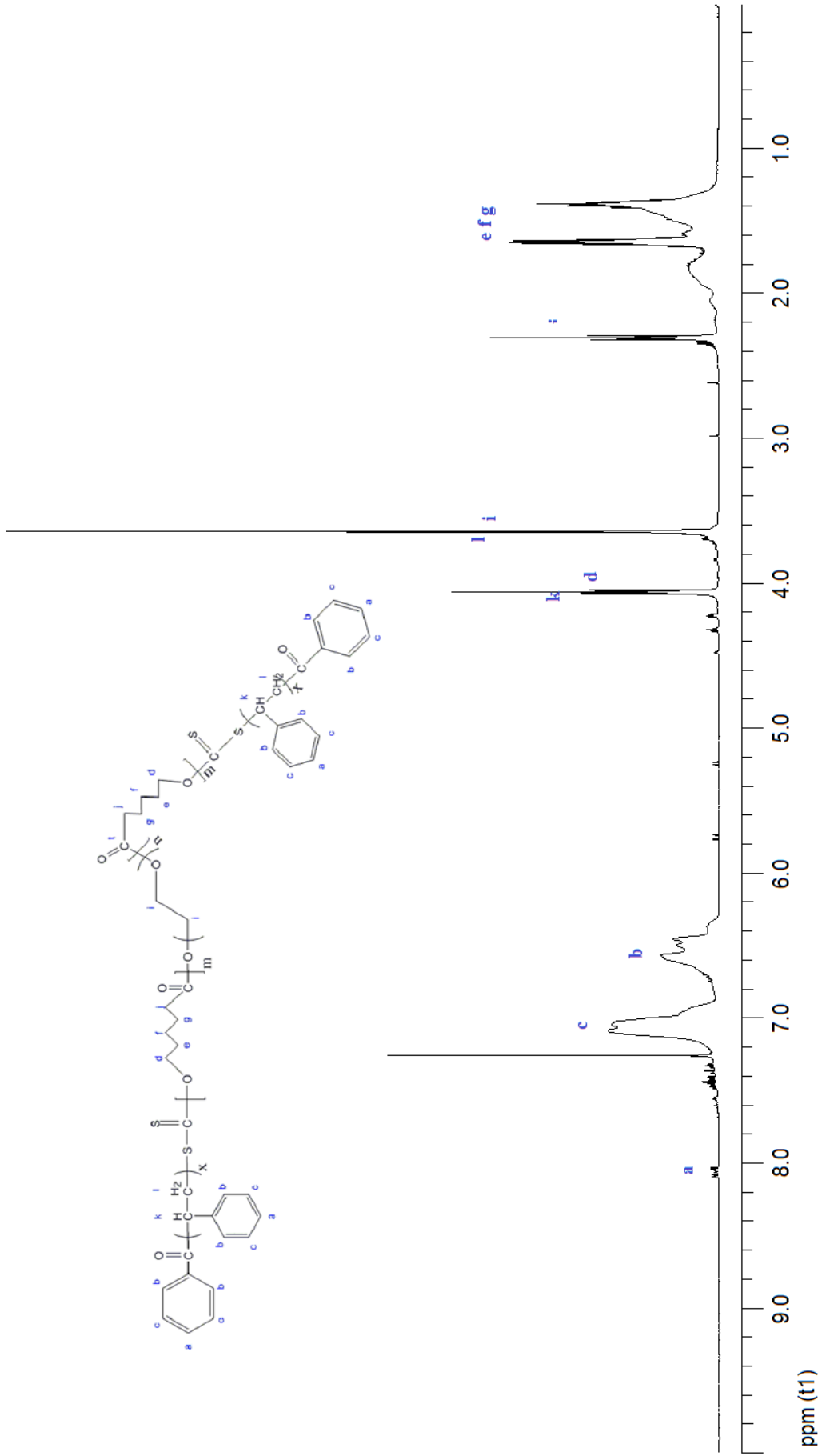
Ek Şekil 43. PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) ¹H-NMR Spektrumu



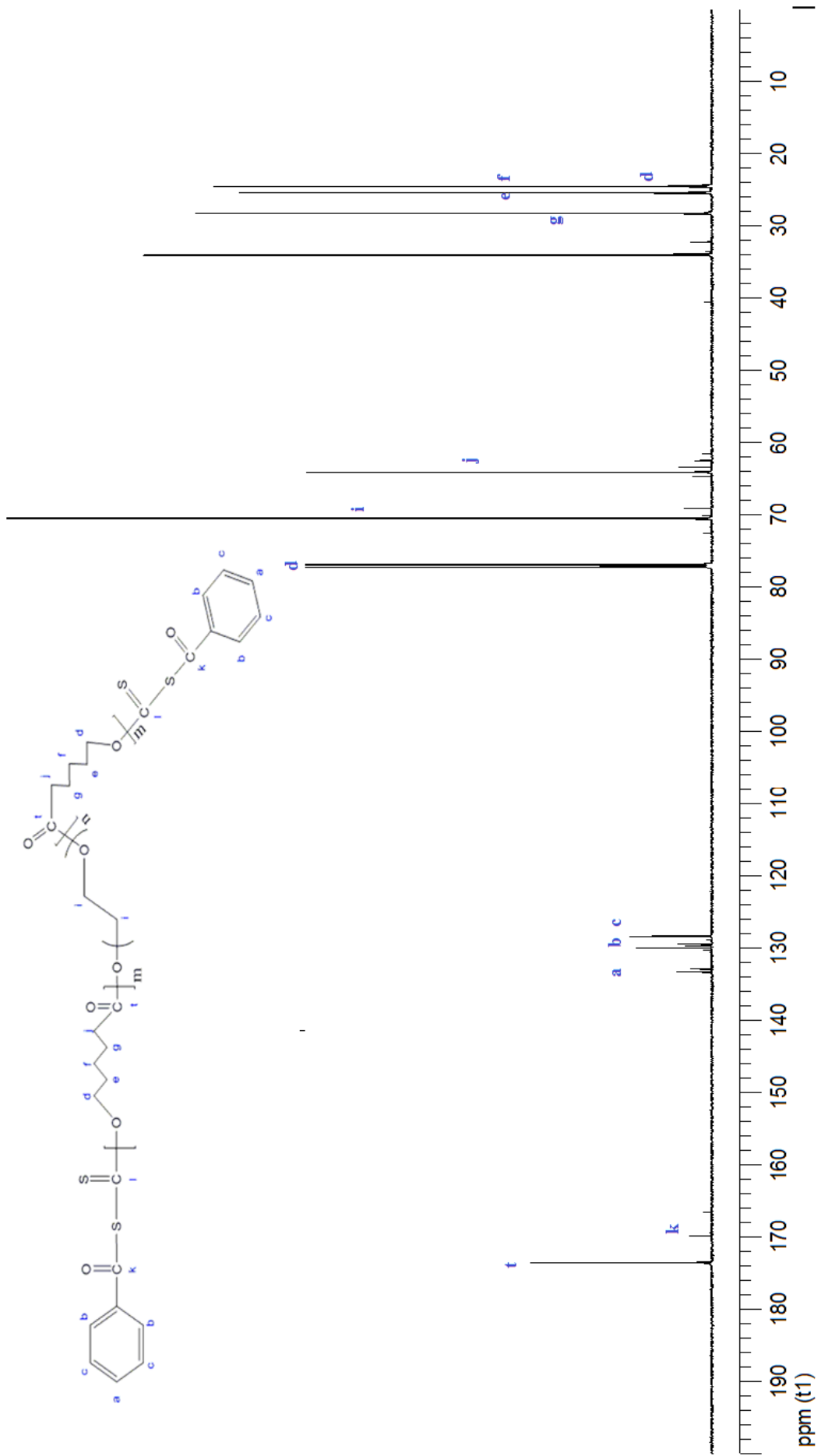
Ek Şekil 44. PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) ¹³C-NMR Spektrumu



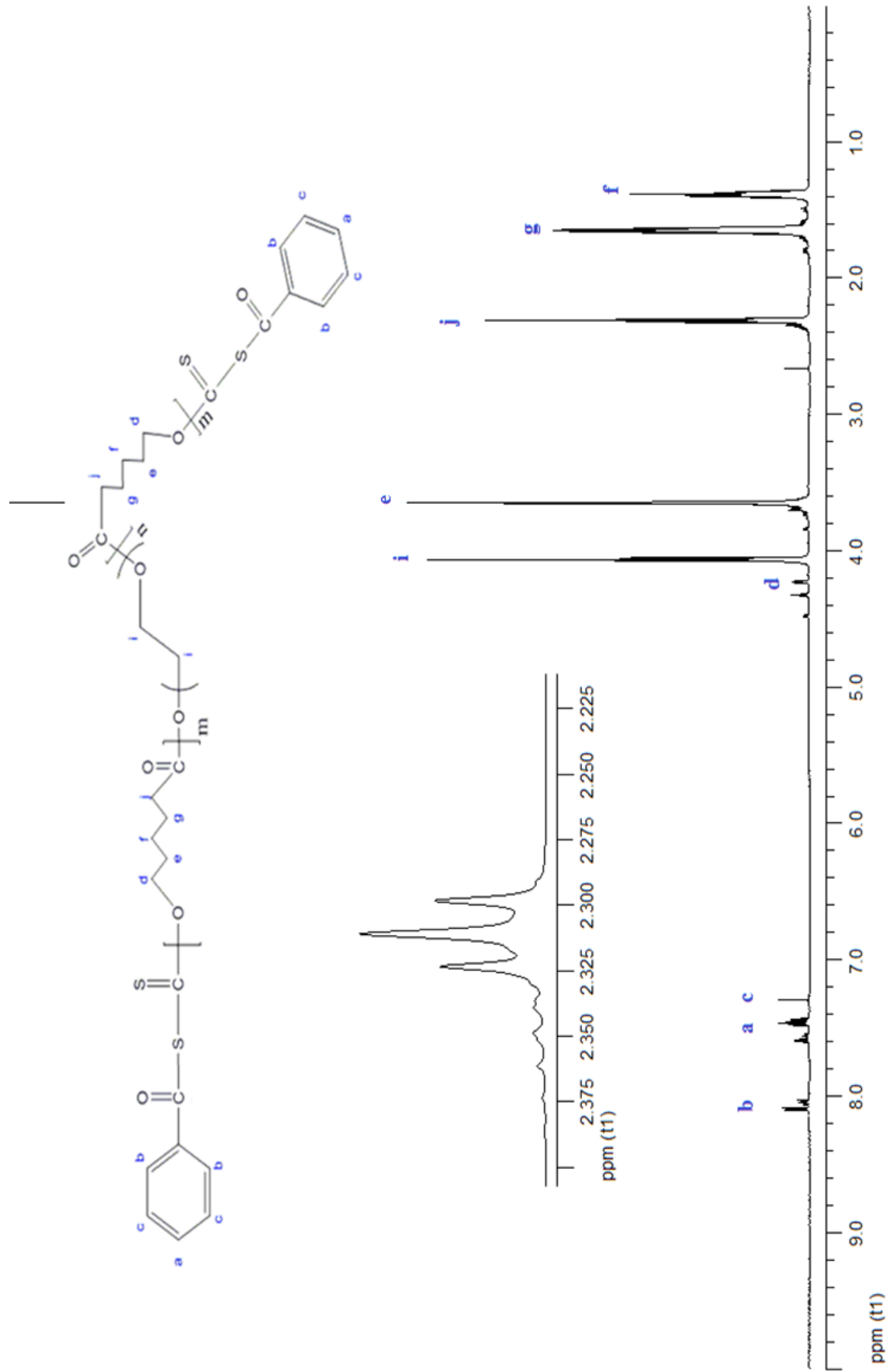
Ek Şekil 45. P7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹H-NMR Spektrumu



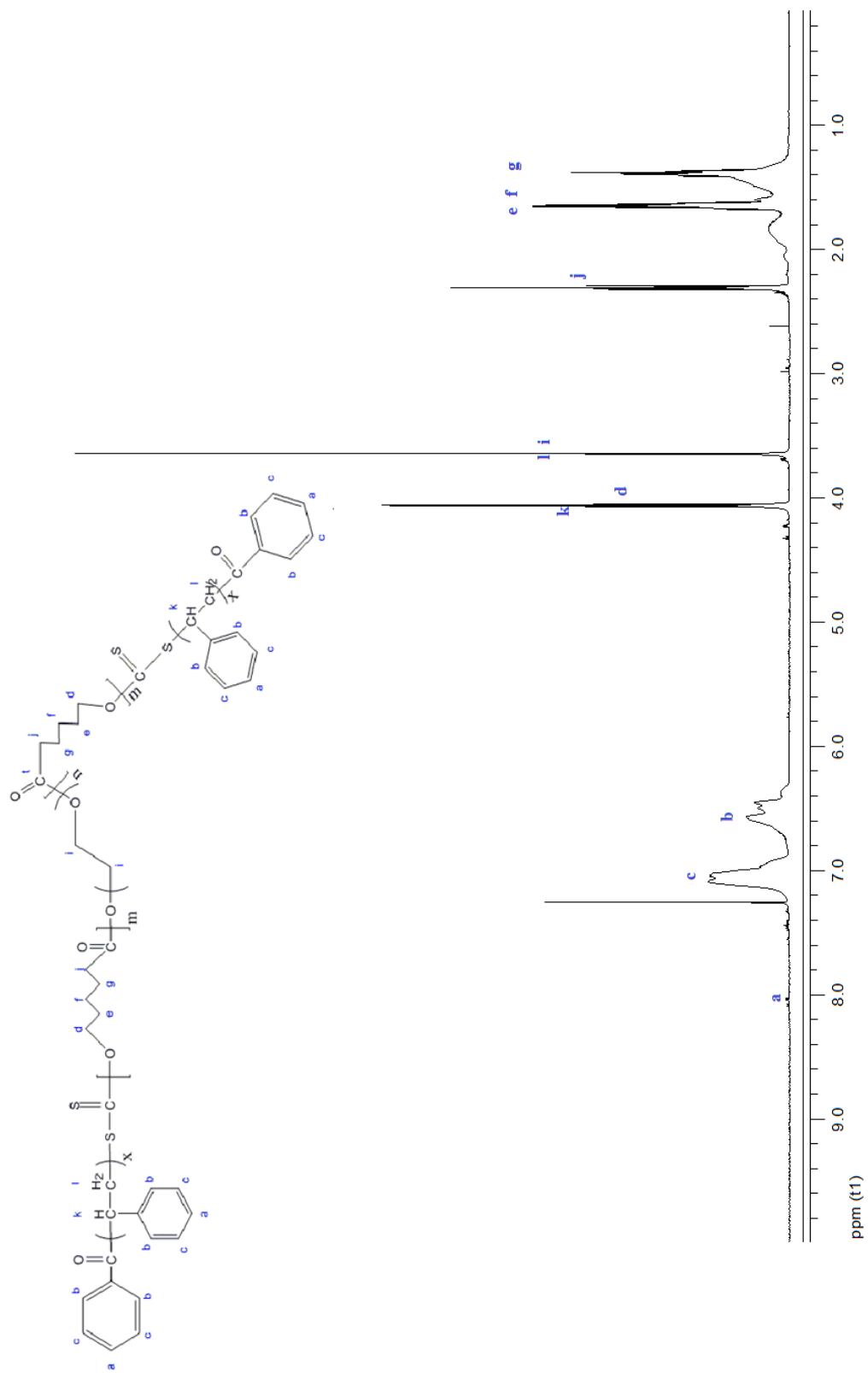
Ek Şekil 46. P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹H-NMR Spektrumu



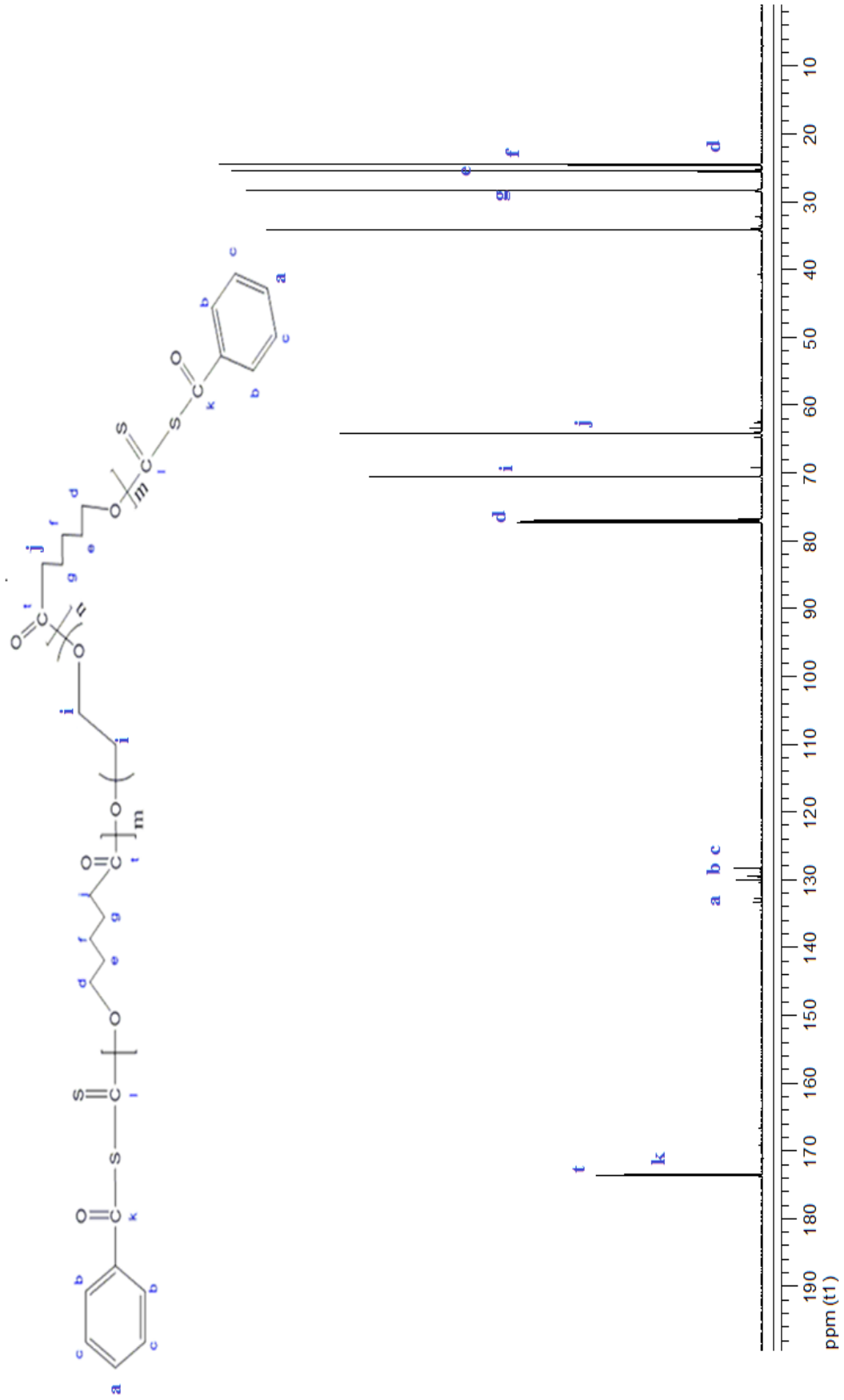
Ek Şekil 47. PEG 1000 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A8) 1C-NMR Spektrumu



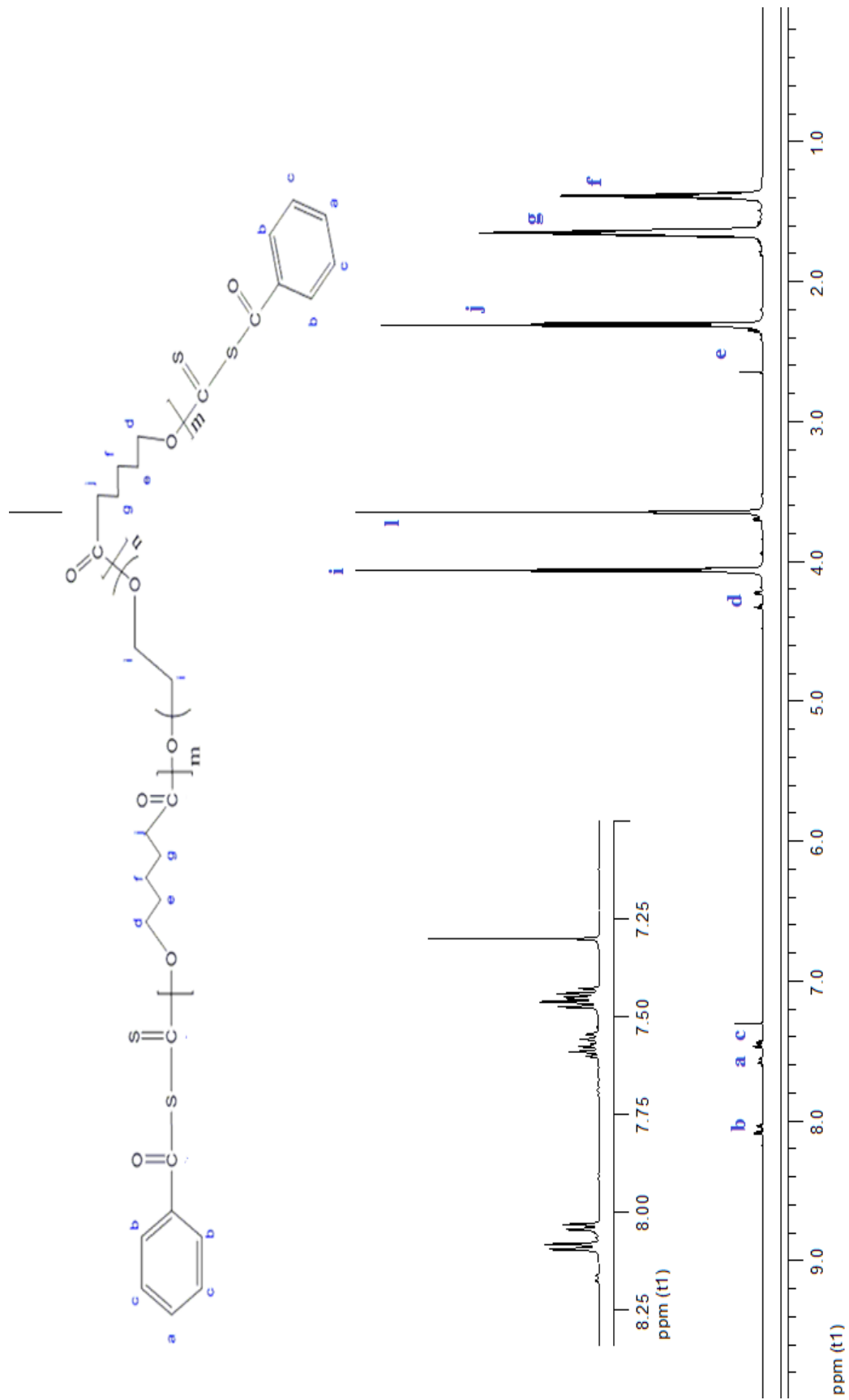
Ek Şekil 48. PEG 1000 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A8) ¹H-NMR Spektrumu



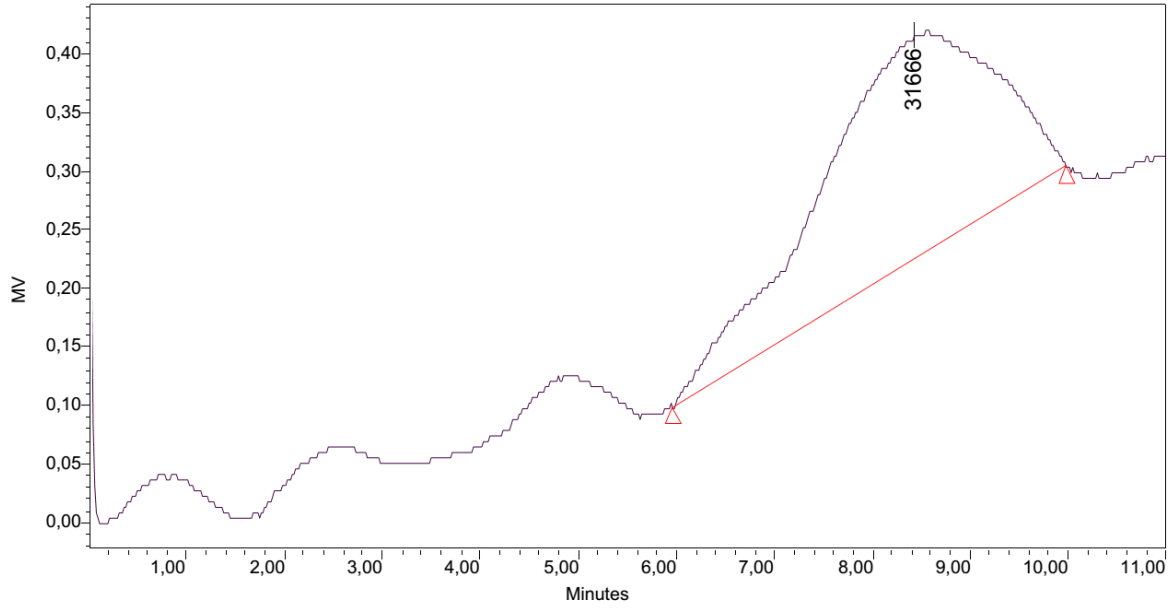
Ek Şekil 49. P9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer ¹H-NMR Spektrumu



Ek Şekil 50. PEG 1500 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A9) 13C-NMR Spektrumu



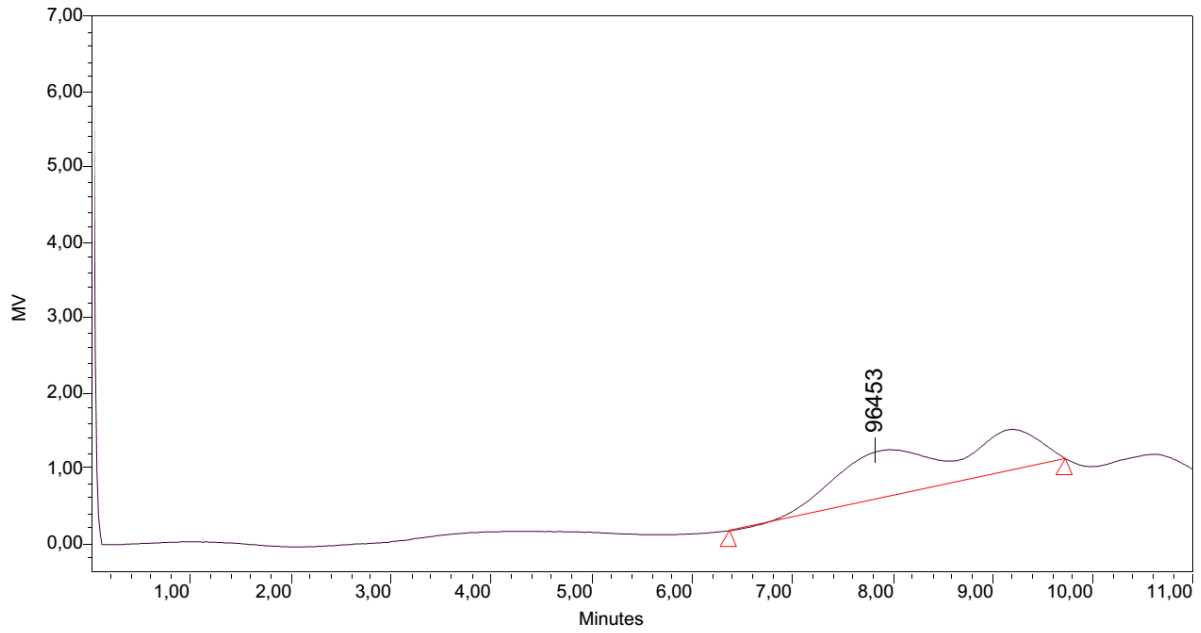
Ek Şekil 51. PEG 1500 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A9) ¹H-NMR Spektrumu



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,417	8,417	8,417	30651	44459	31666	63506	80852	1,428423

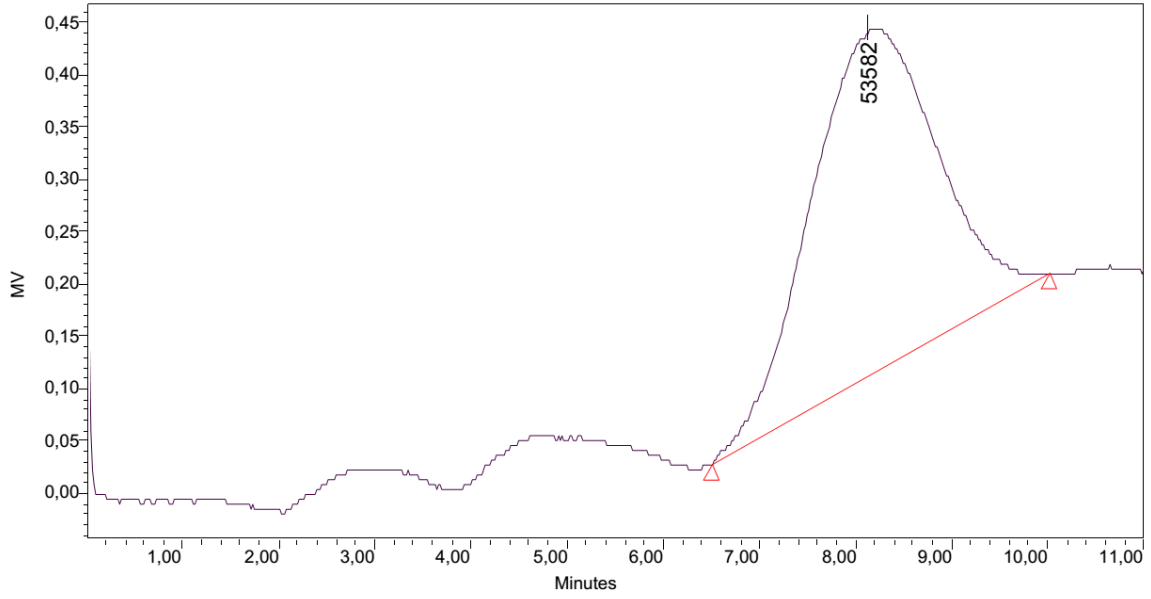
Ek Şekil 52. P1-1, PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,817	7,817	7,817	32600	50870	96453	71637	86865	1,408218

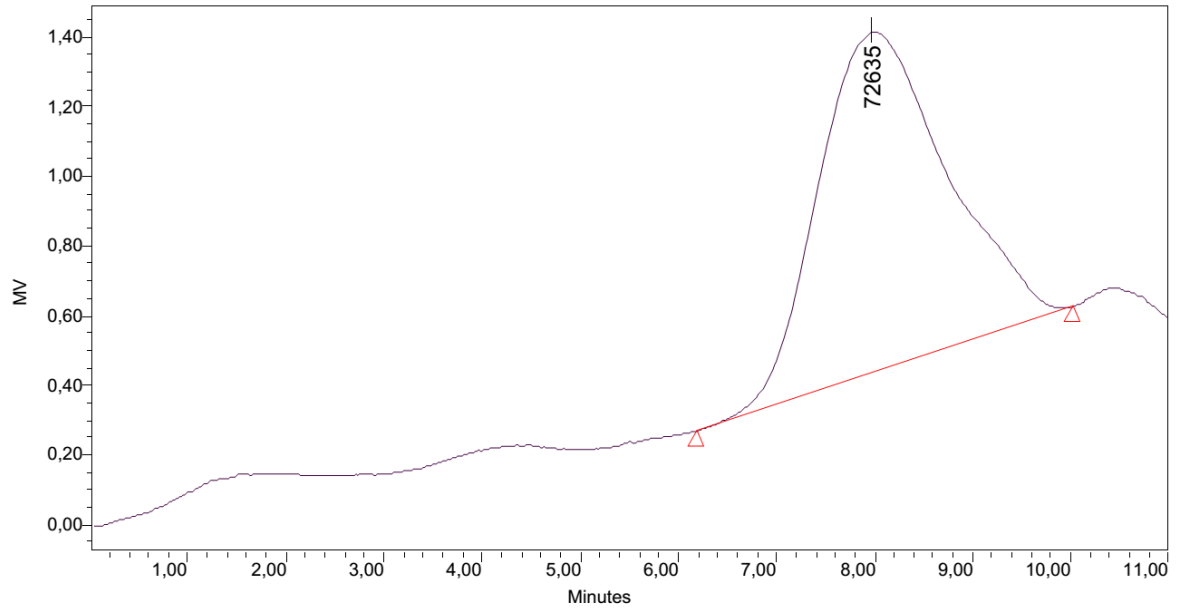
Ek Şekil 53. P1-2, PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,133	8,133	8,133	34816	49431	53582	67158	82448	1,358616

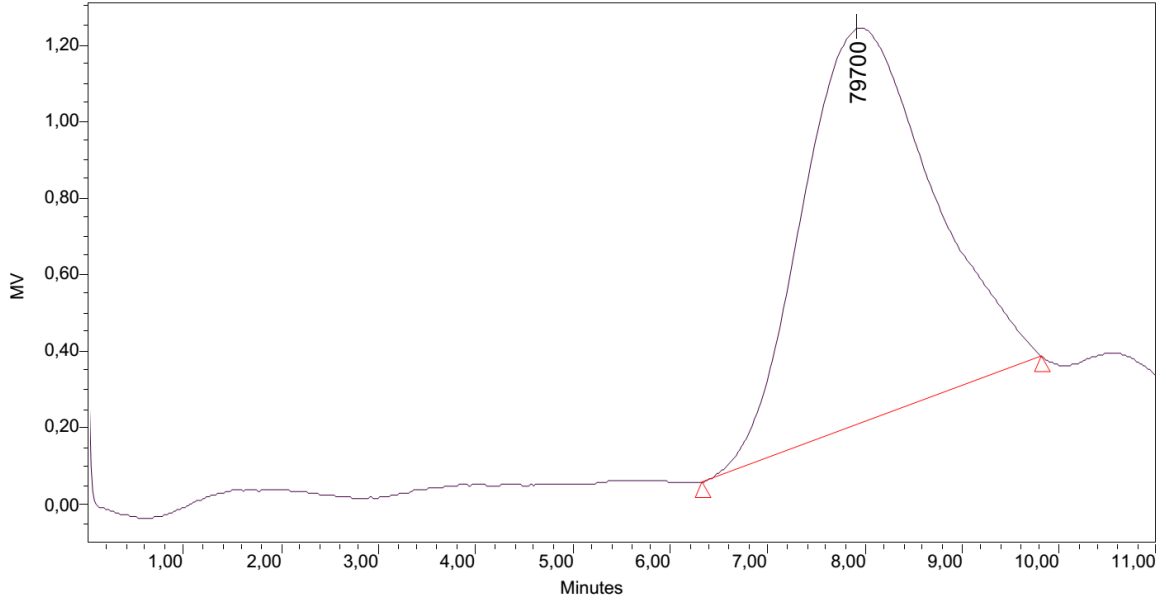
Ek Şekil 54. P1-7, PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,969	7,969	7,969	36862	52992	72635	70963	85375	1,339128

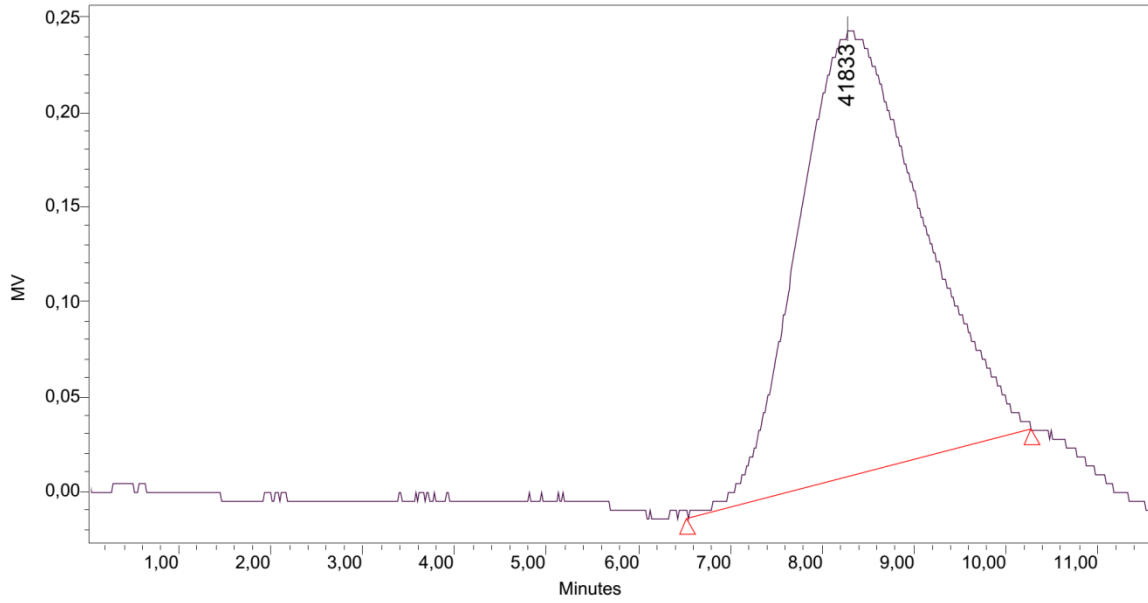
Ek Şekil 55. P1-9, PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,919	7,919	7,919	37371	53716	79700	71694	85968	1,334682

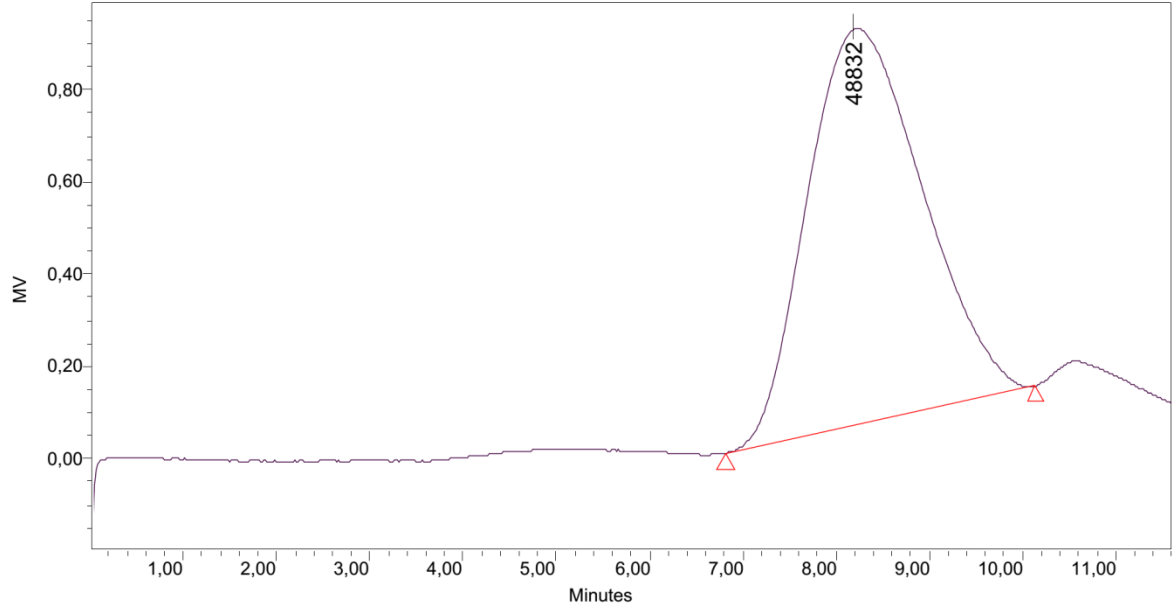
Ek Şekil 56. P1-10, PEG 600 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,267	8,267	8,267	31403	44385	41833	61829	78192	1,393011

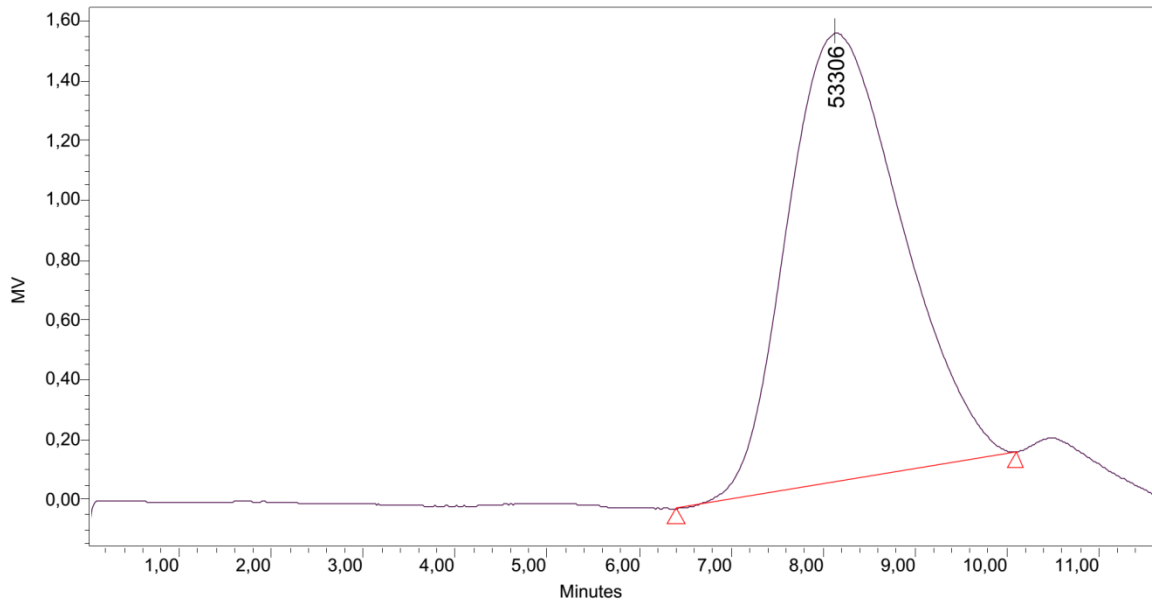
Ek Şekil 57. P2-PEG 1000 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,183	8,183	8,183	33076	46820	48832	64309	80033	1,373531

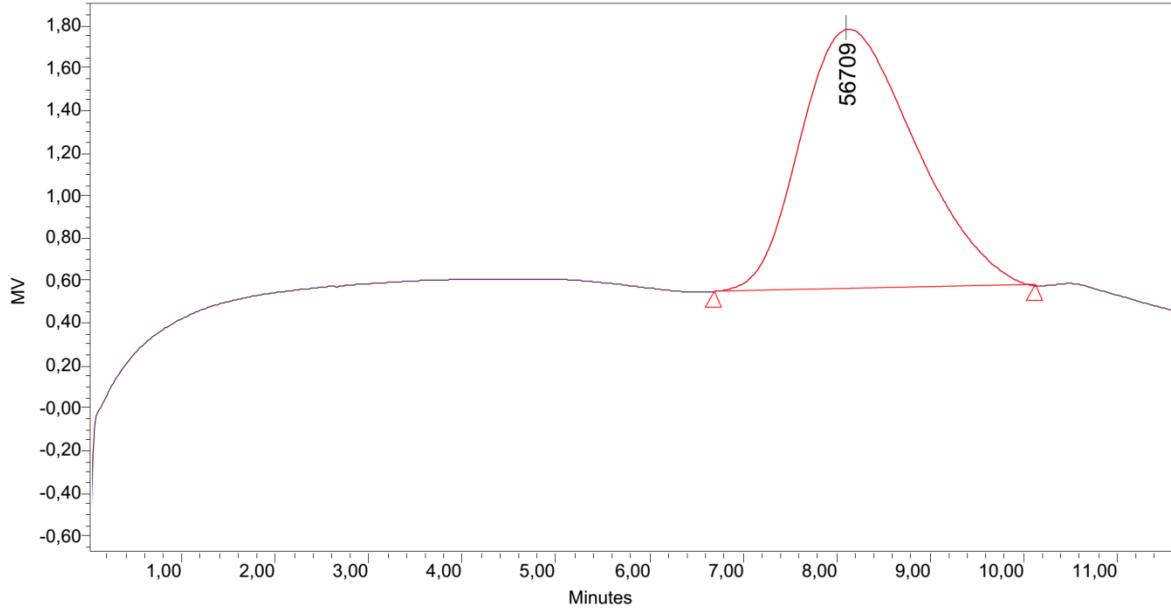
Ek Şekil 58. P2-PEG 1000 P5 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,136	8,136	8,136	34407	48949	53306	66632	81907	1,361247

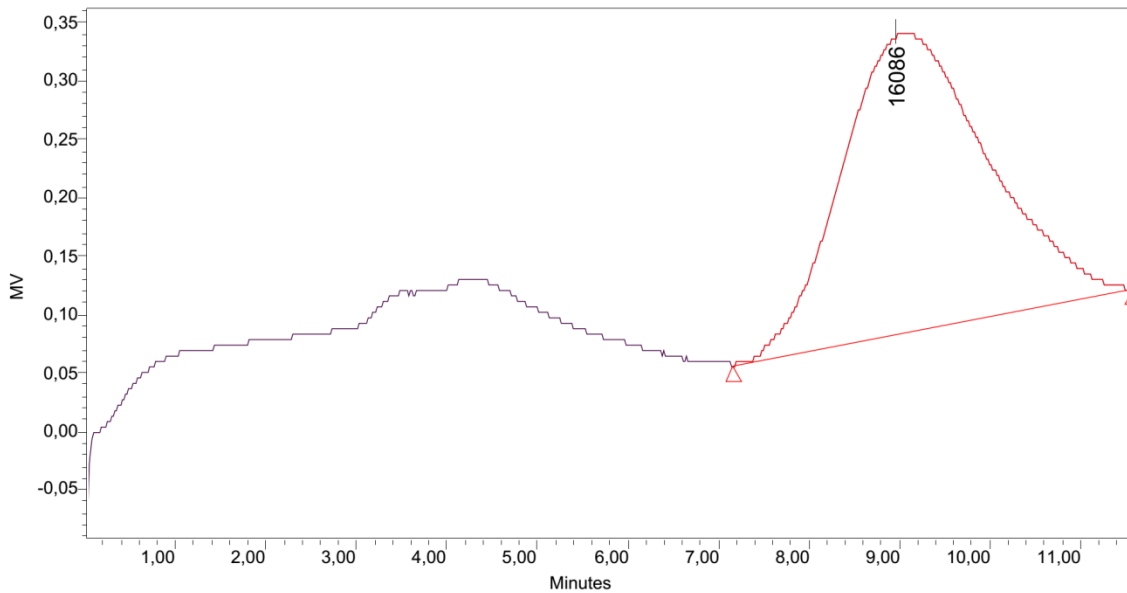
Ek Şekil 59. P2-PEG 1000 P7 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,103	8,103	8,103	34507	49034	56709	66631	81824	1,358895

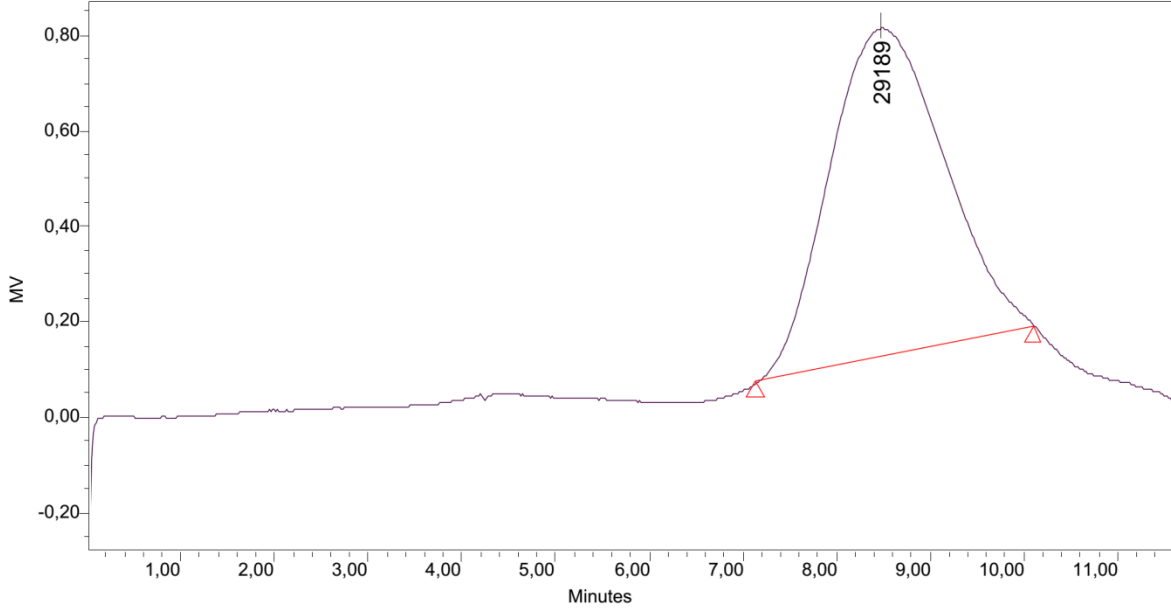
Ek Şekil 60. P2-PEG 1000 P9 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,967	8,967	8,967	23354	30083	16086	42861	60978	1,424745

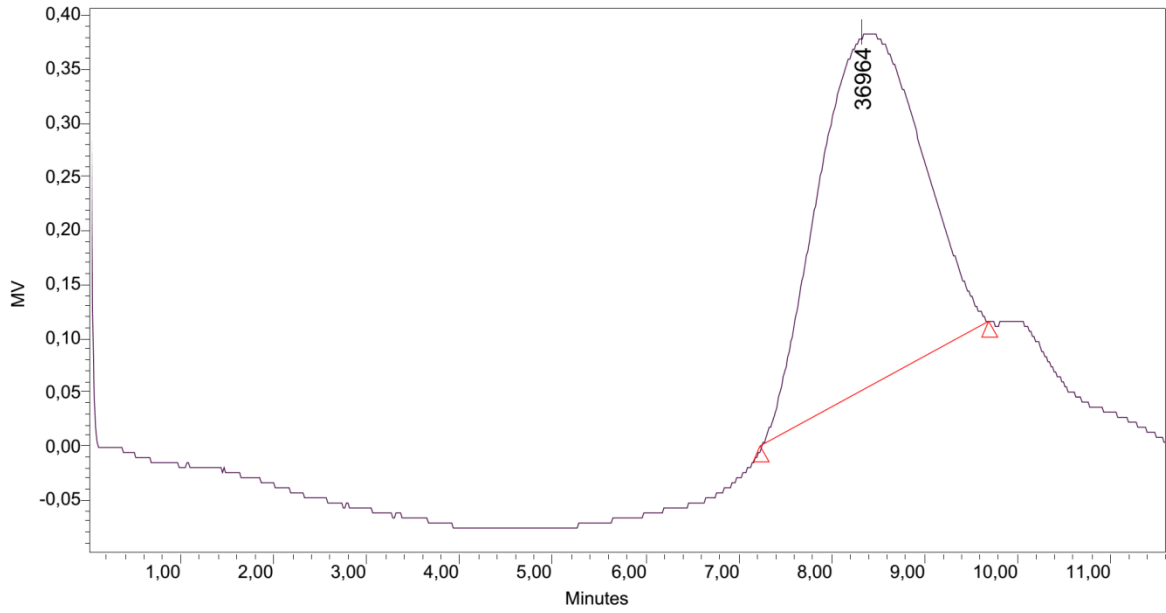
Ek Şekil 61. P3-PEG 1500 P1 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,471	8,471	8,471	29046	39951	29189	56004	72785	1,401834

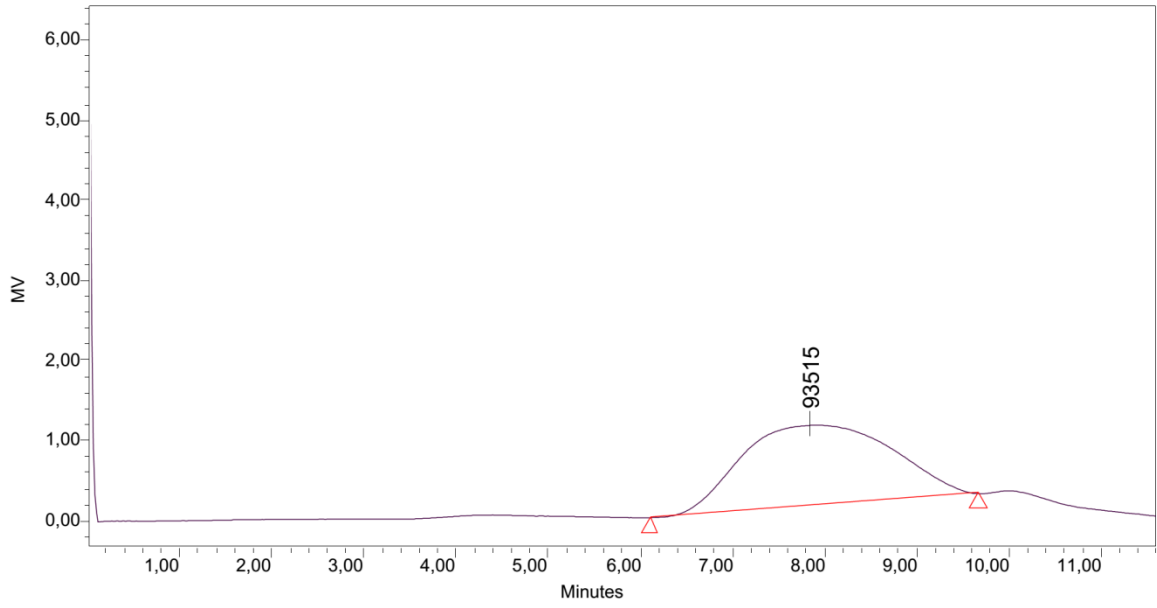
Ek Şekil 62. P3-PEG 1500 P2 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,333	8,333	8,333	31136	43206	36964	59764	75942	1,383234

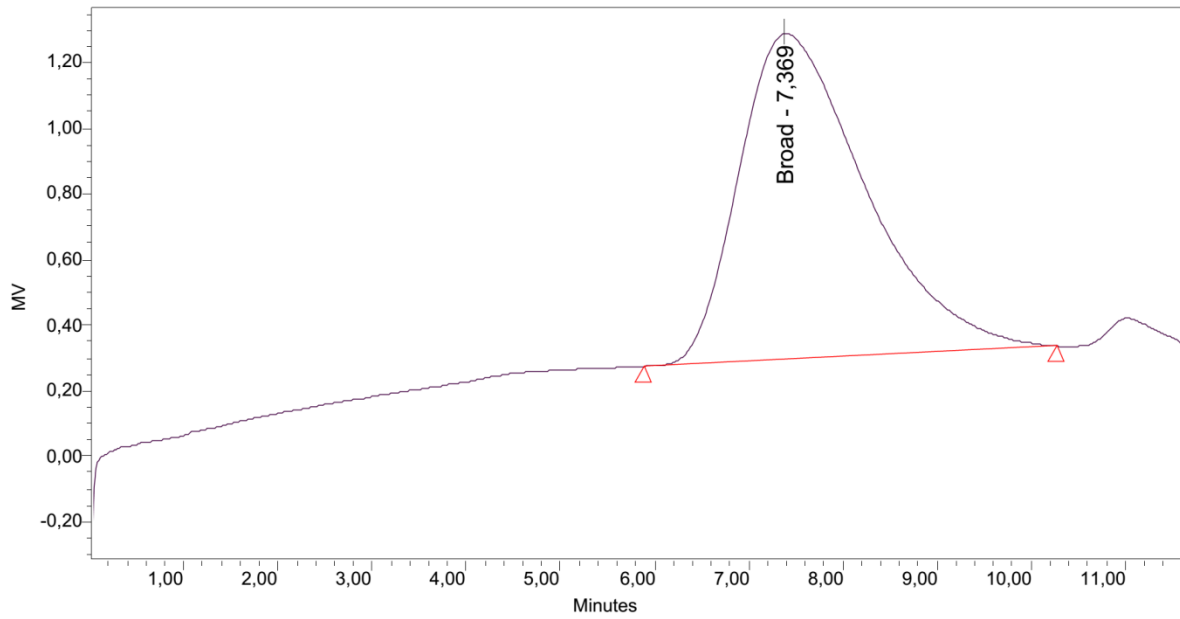
Ek Şekil 63. P3-PEG 1500 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,833	7,833	7,833	35664	51610	93515	70319	85562	1,362489

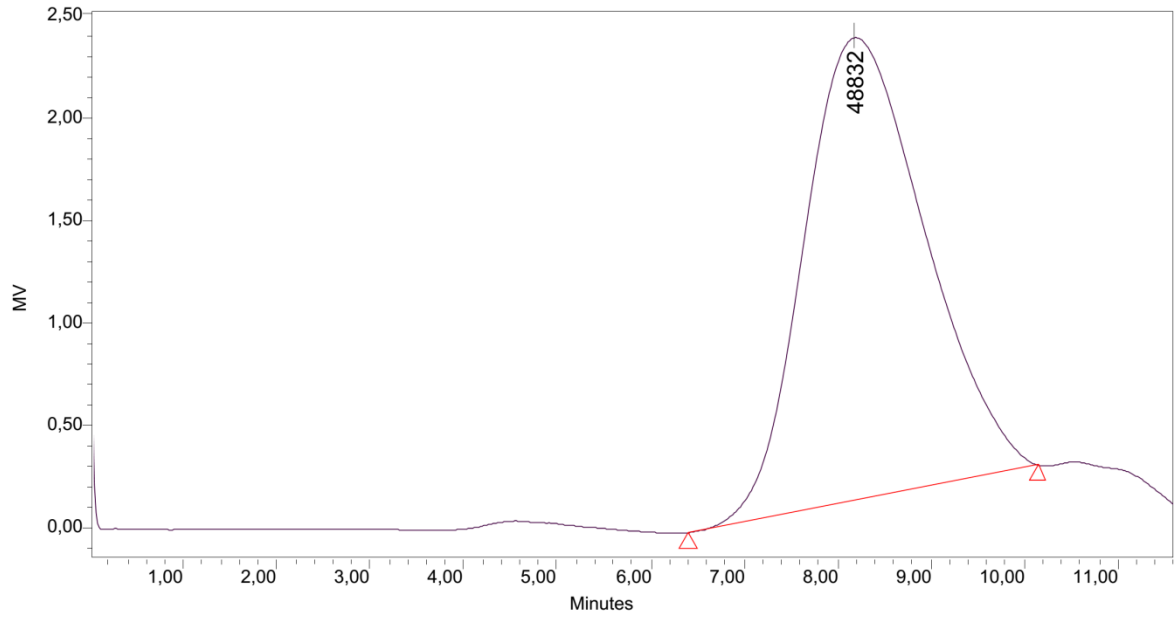
Ek Şekil 64. P3-PEG 1500 P7 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,369	7,369	7,369	42041	60304		77938	90701	1,292428

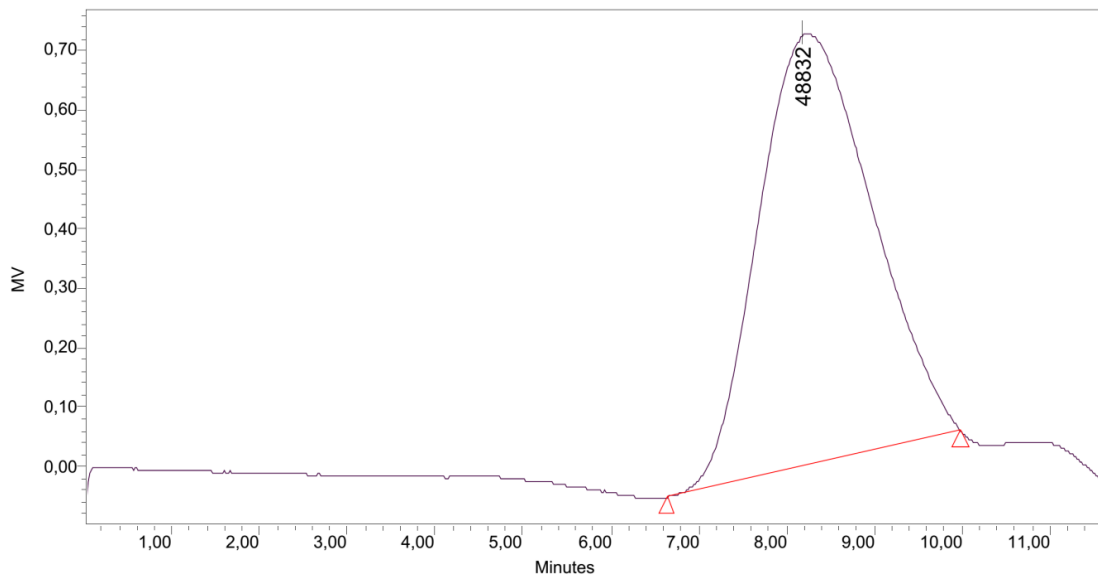
Ek Şekil 65. P3-PEG 1500 P10 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,183	8,183	8,183	33299	47373	48832	65078	80746	1,373726

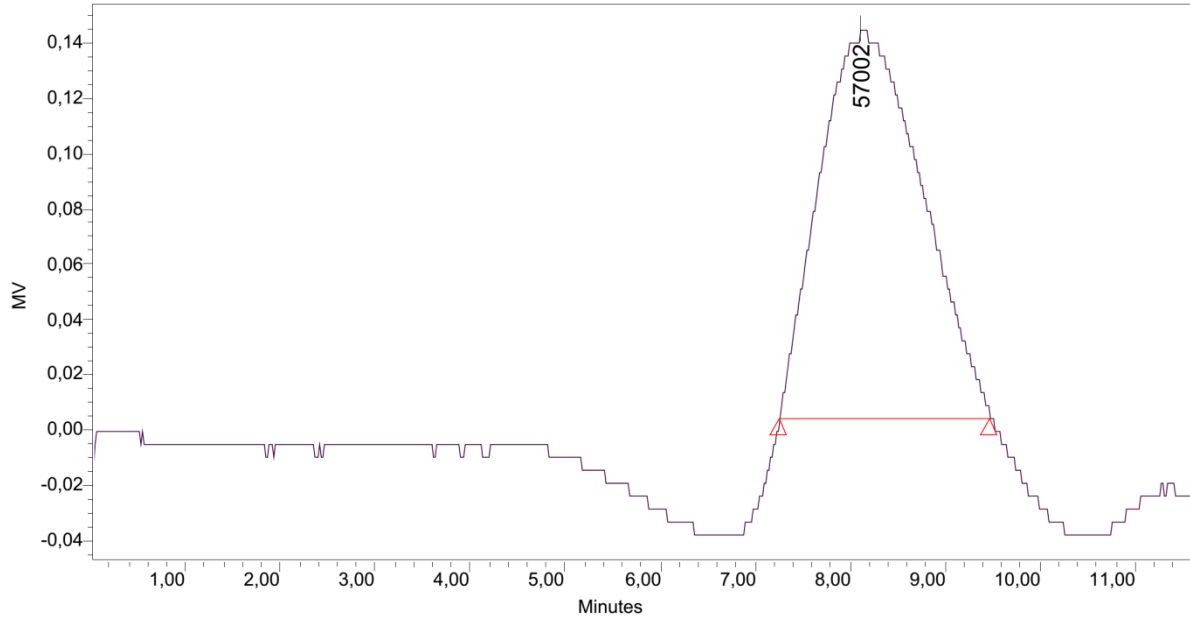
Ek Şekil 66. P4-1, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,183	8,183	8,183	32538	46209	48832	63868	79831	1,382142

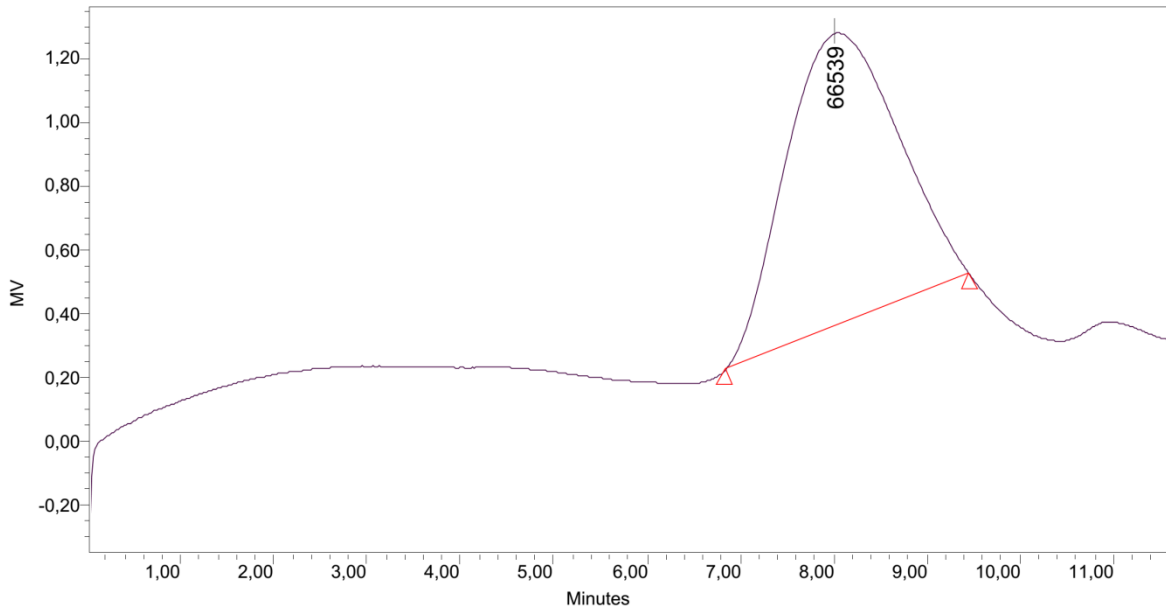
Ek Şekil 67. P4-2, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,100	8,100	8,100	35091	49286	57002	66407	81350	1,347389

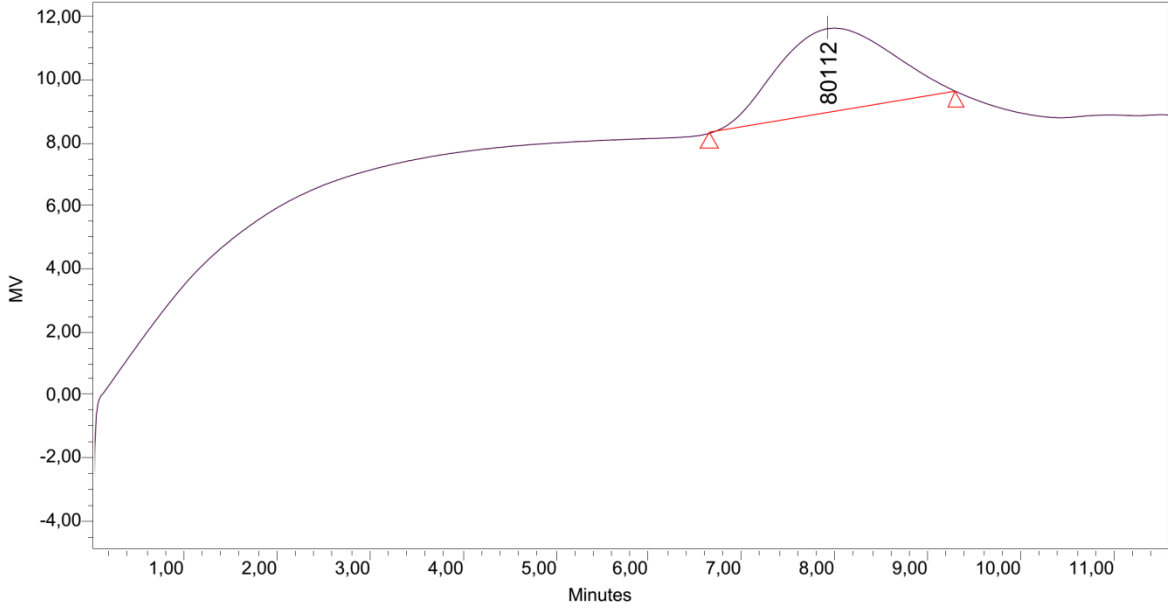
Ek Şekil 68. P4-3, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,017	8,017	8,017	37161	52662	66539	70221	84656	1,333438

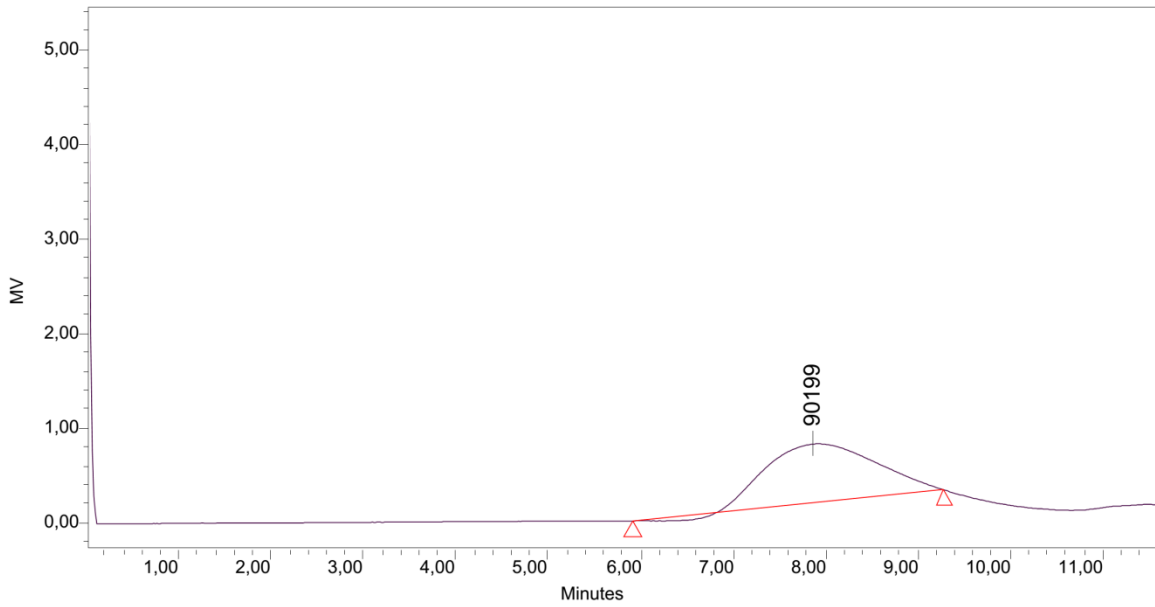
Ek Şekil 69. P4-5, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,917	7,917	7,917	39064	54903	80112	72167	86064	1,314445

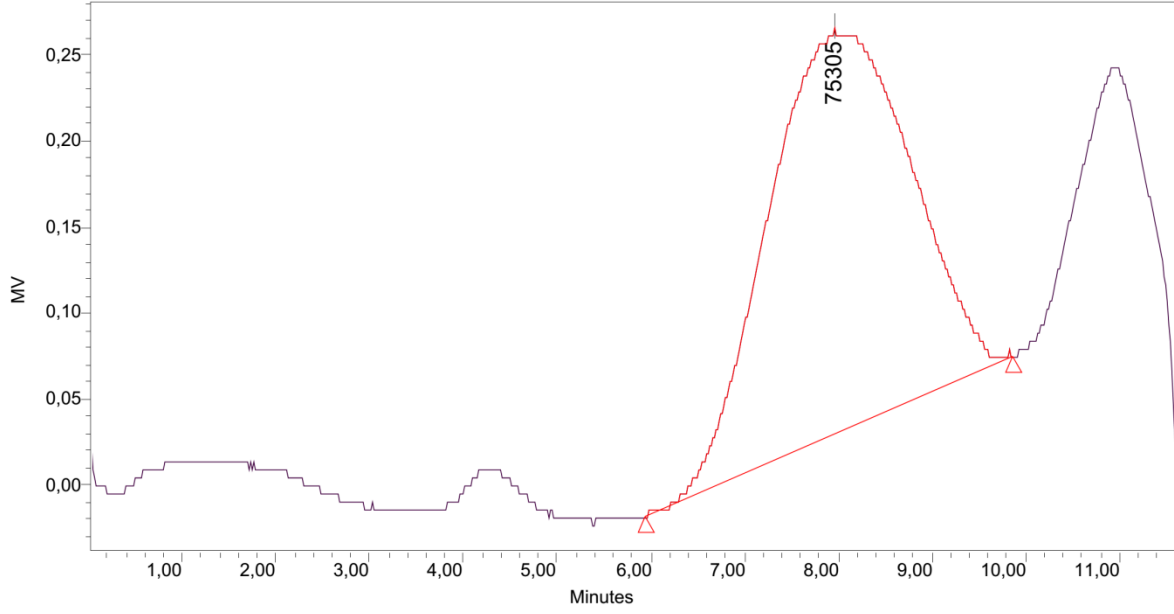
Ek Şekil 70. P4-8, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,853	7,853	7,853	40209	56372	90199	73480	87001	1,303499

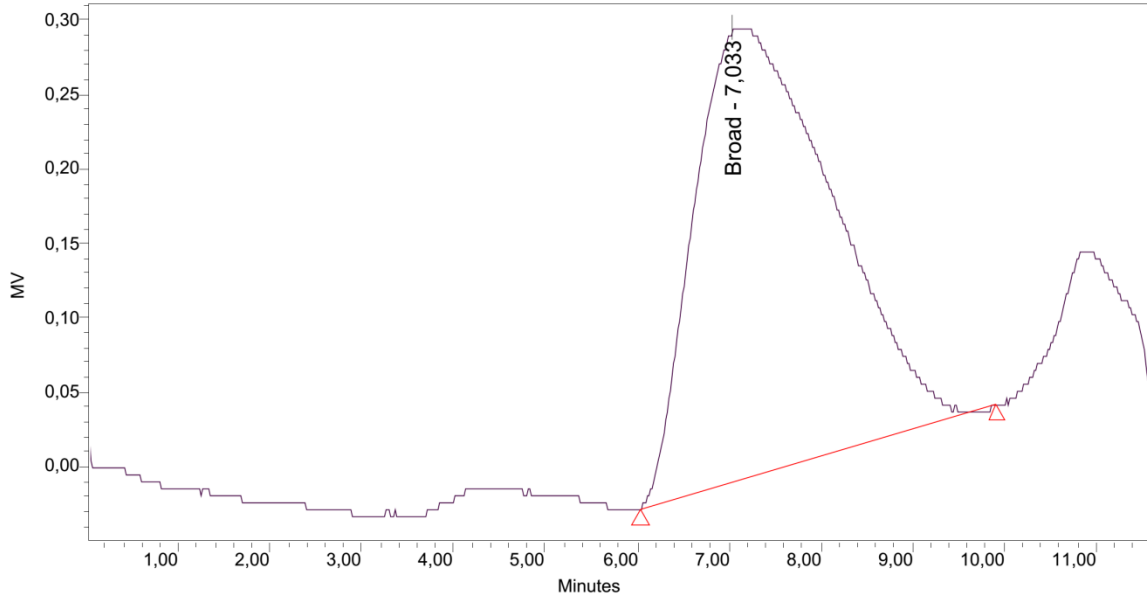
Ek Şekil 71. P4-9, PEG 3000 P4 kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,950	7,950	7,950	35591	51322	75305	69803	84989	1,360113

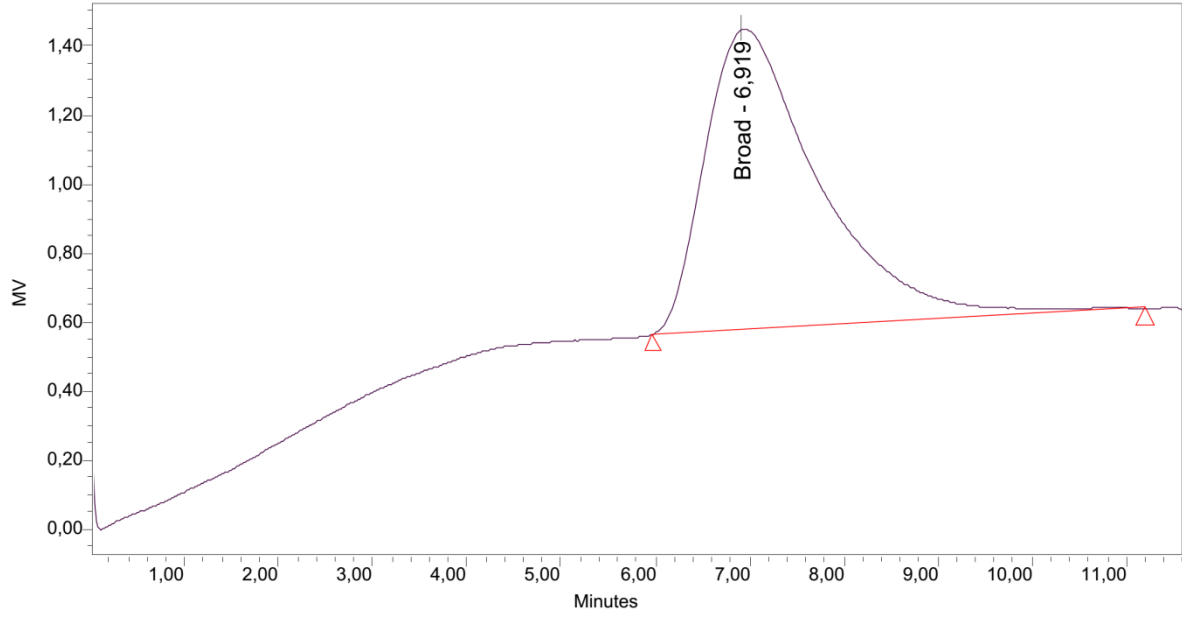
Ek Şekil 72. P5-2, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,033	7,033	7,033	41752	59312		76807	89835	1,294965

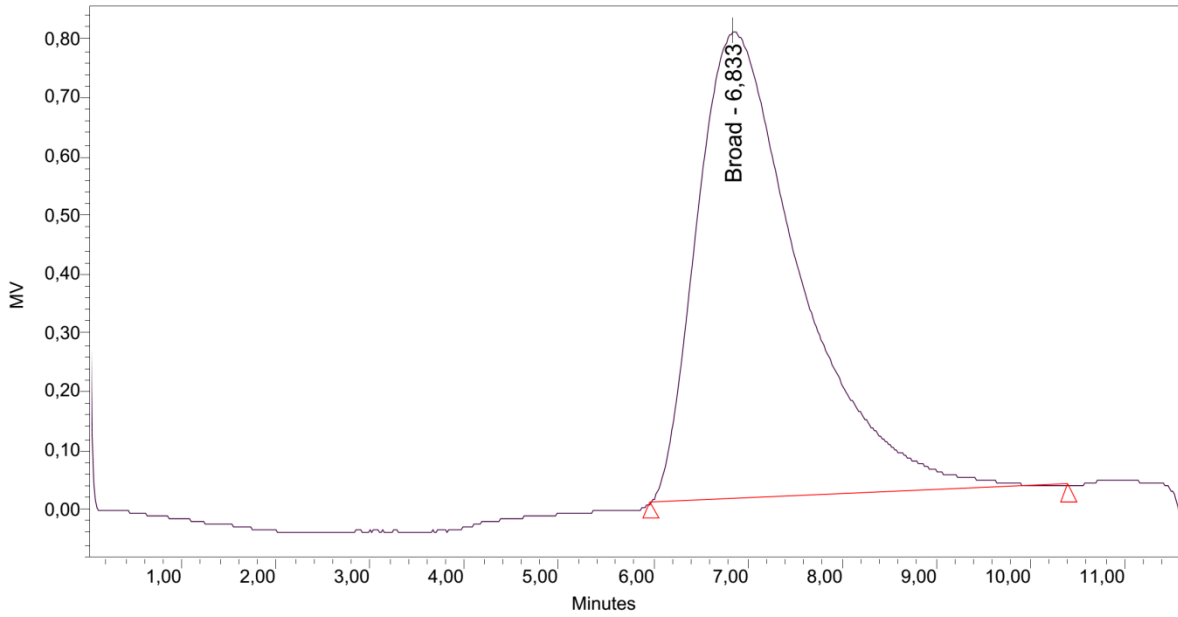
Ek Şekil 73. P5-3, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6,919	6,919	6,919	43500	62446		80007	92338	1,281229

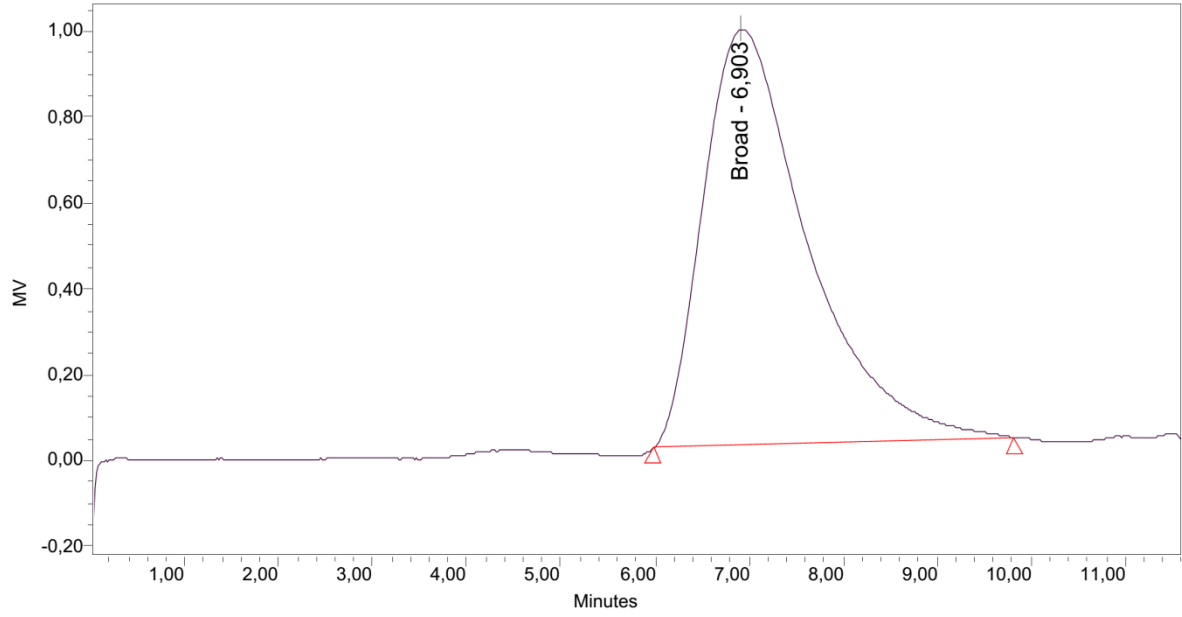
Ek Şekil 74. P5-4, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6,833	6,833	6,833	45142	64329		81479	93310	1,266595

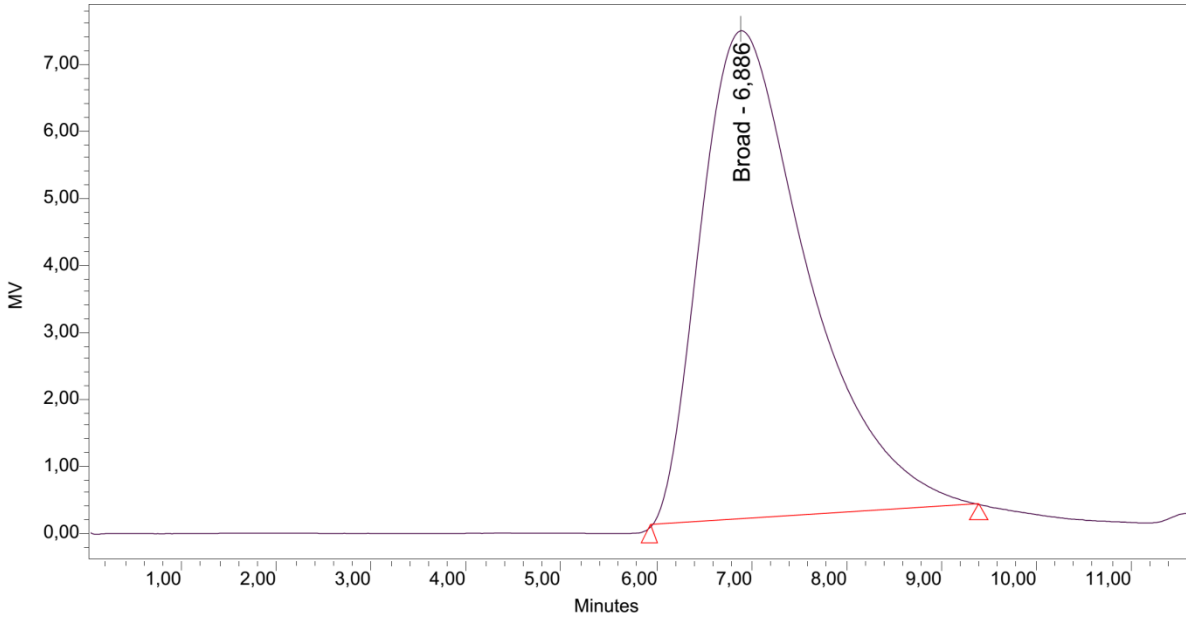
Ek Şekil 75 P5-5, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6,903	6,903	6,903	46230	65410		82226	93770	1,257087

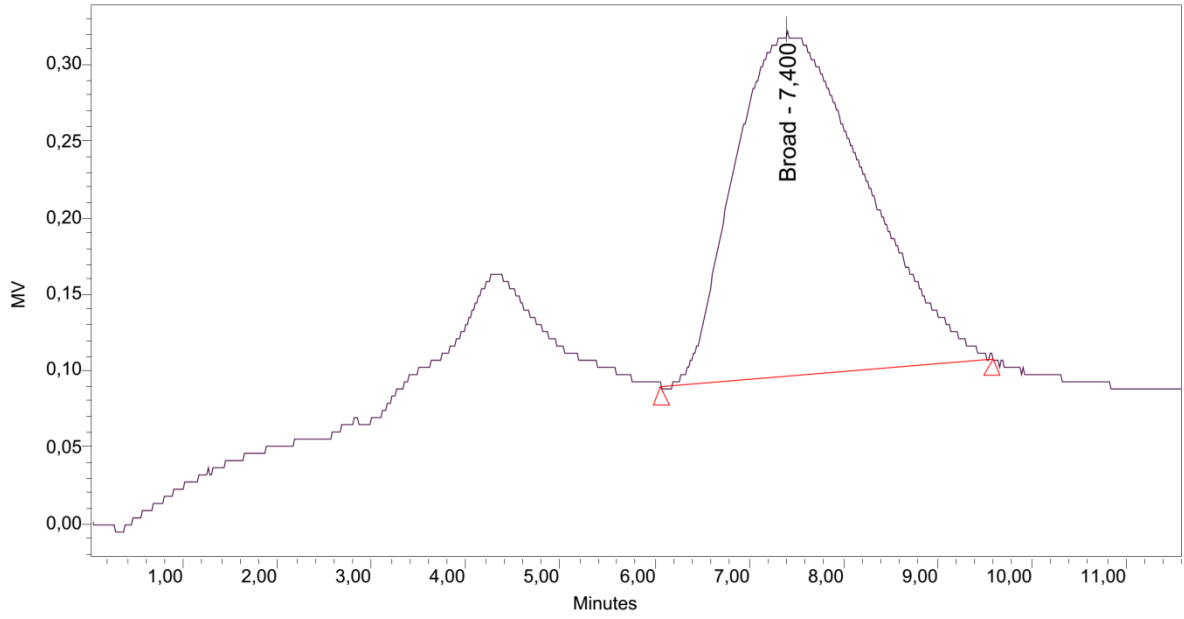
Ek Şekil 76. P5-6, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6,886	6,886	6,886	48507	67000		82961	94060	1,238238

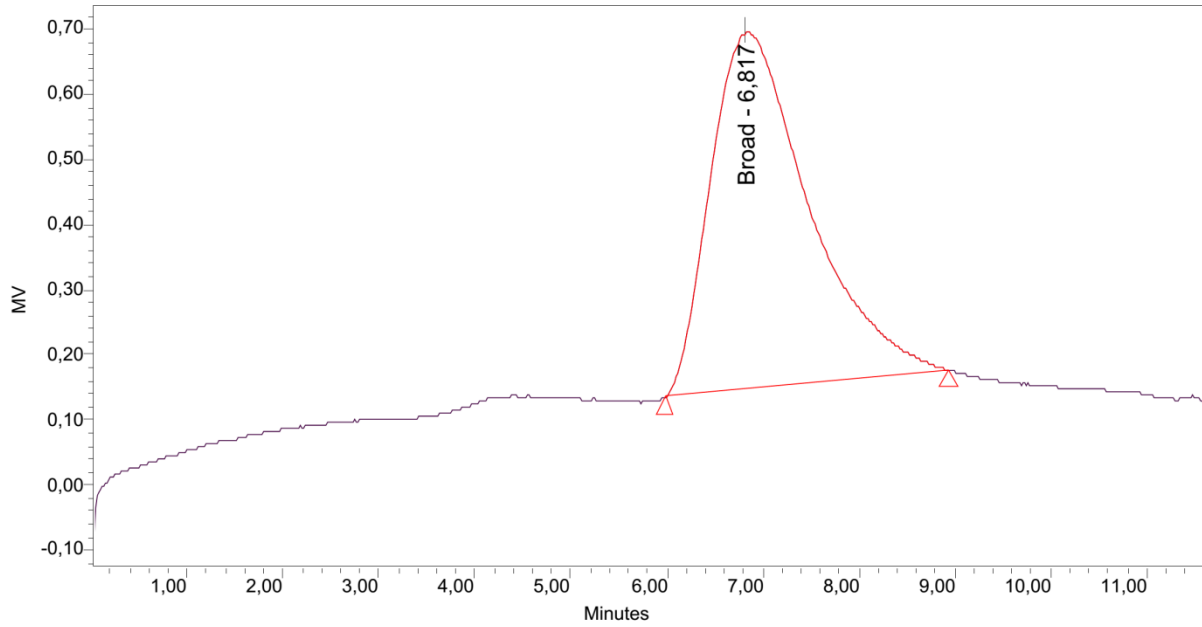
Ek Şekil 77. P5-7, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,400	7,400	7,400	41968	59751		77274	90199	1,293267

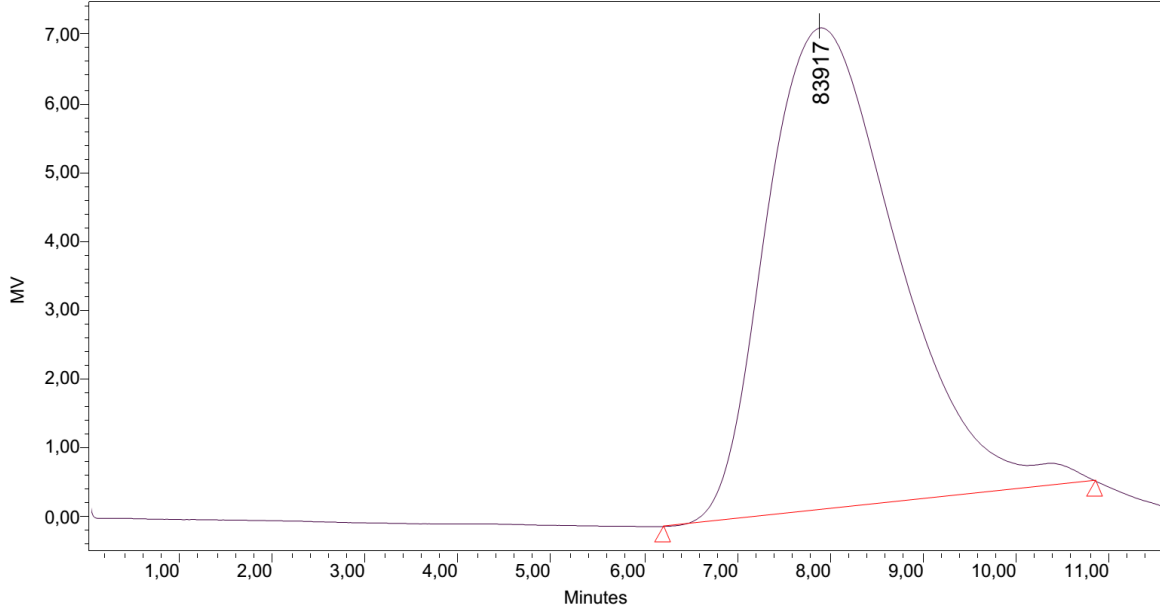
Ek Şekil 78. P5-8, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	6,817	6,817	6,817	57199	72450		85545	95198	1,180742

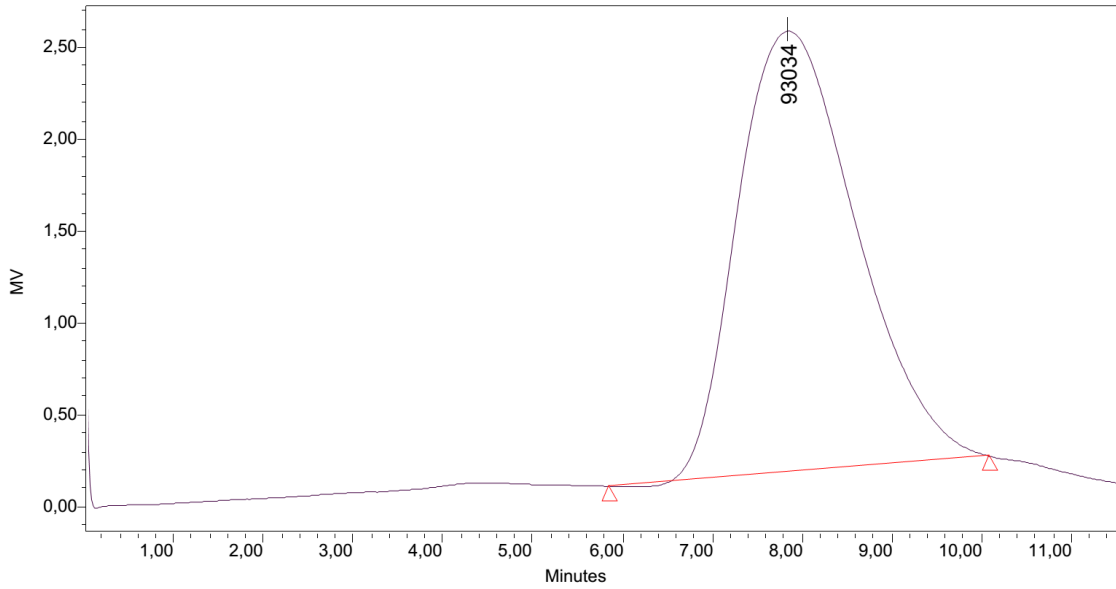
Ek Şekil 79. P5-9, PTHF 1000 P5 Kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,892	7,892	7,892	37113	53463	83917	71631	86073	1,339825

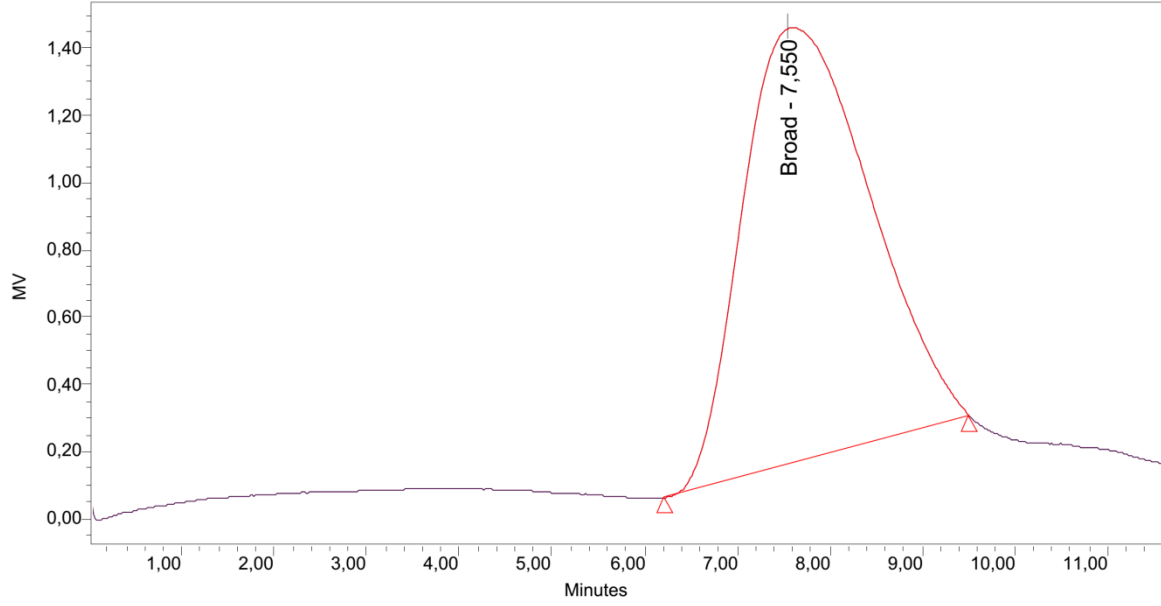
Ek Şekil 80. P6-1, Dietanol amin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,836	7,836	7,836	38687	55309	93034	73094	86993	1,321547

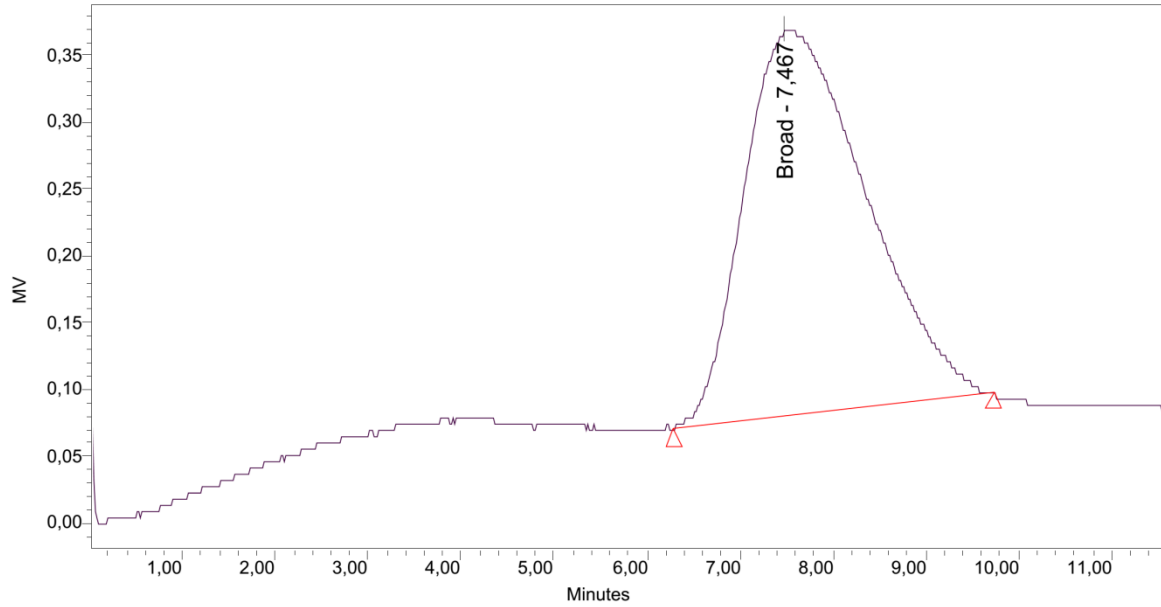
Ek Şekil 81. P6-2, Dietanol amin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,550	7,550	7,550	40462	57598		75214	88621	1,305836

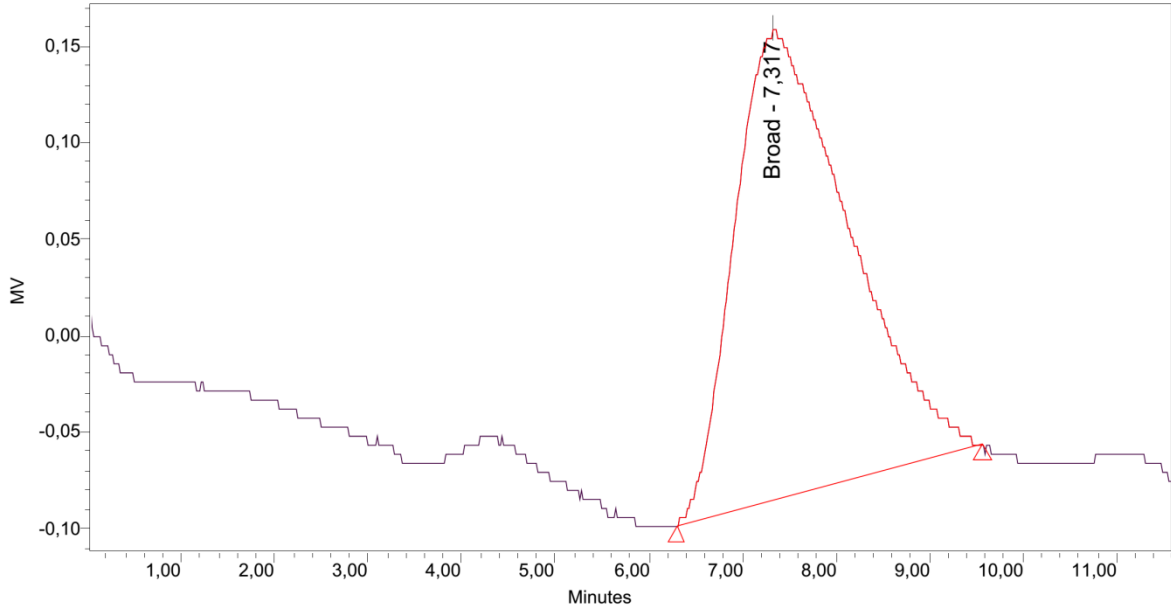
Ek Şekil 82. P6-4, Dietanol amin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,467	7,467	7,467	41193	58729		76322	89467	1,299571

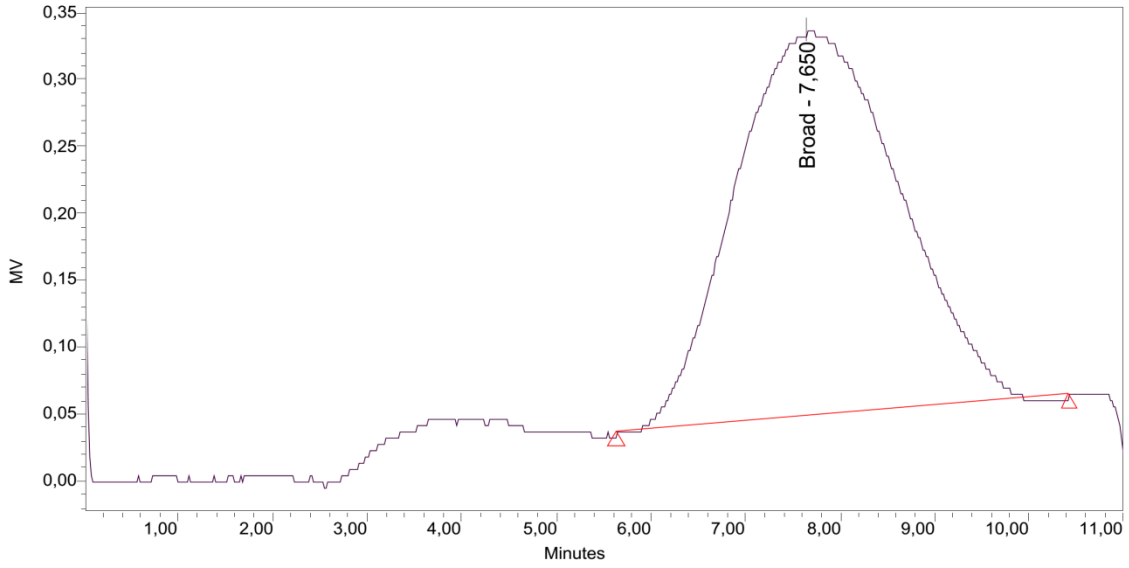
Ek Şekil 83. P6-5, Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,317	7,317	7,317	43183	61128		78320	90853	1,281260

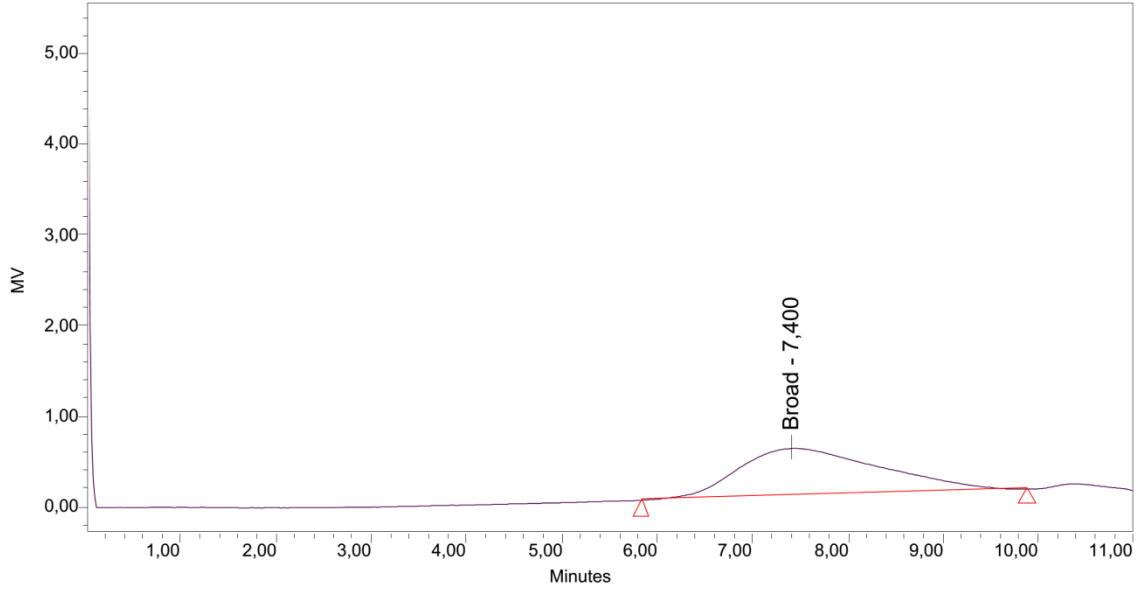
Ek Şekil 84. P6-7, Dietanolamin P6 kodlu PS polimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,650	7,650	7,650	37085	53763		72312	86896	1,345009

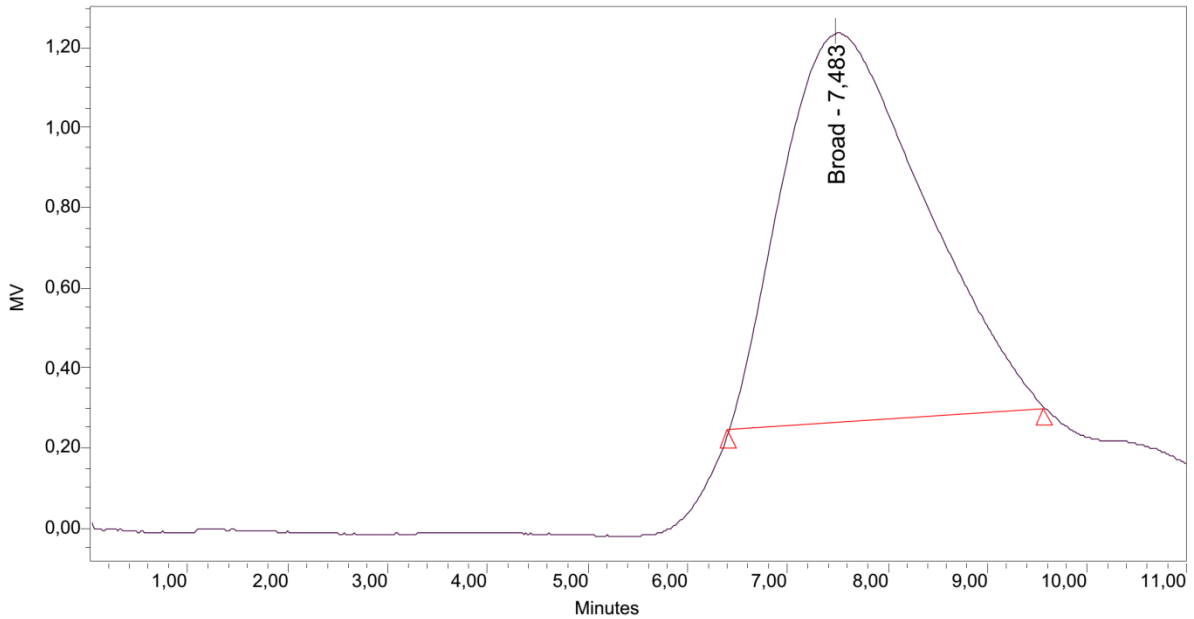
Ek Şekil 85. P7-1, PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,400	7,400	7,400	38821	56524		75171	89151	1,329882

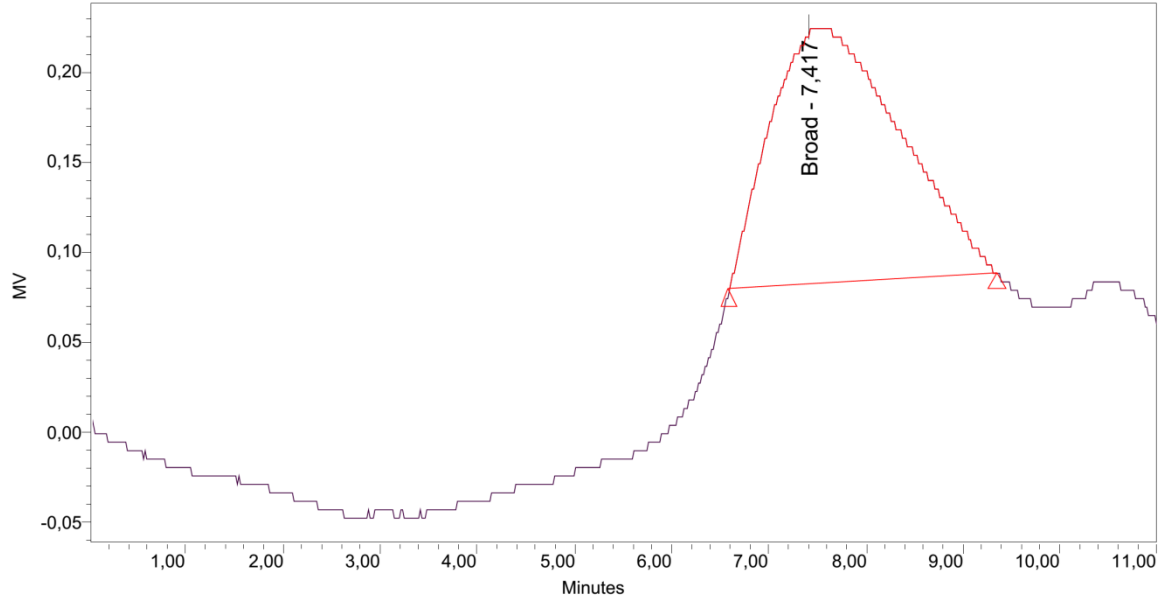
Ek Şekil 86. P7-2, PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,483	7,483	7,483	39493	57141		75445	89152	1,320329

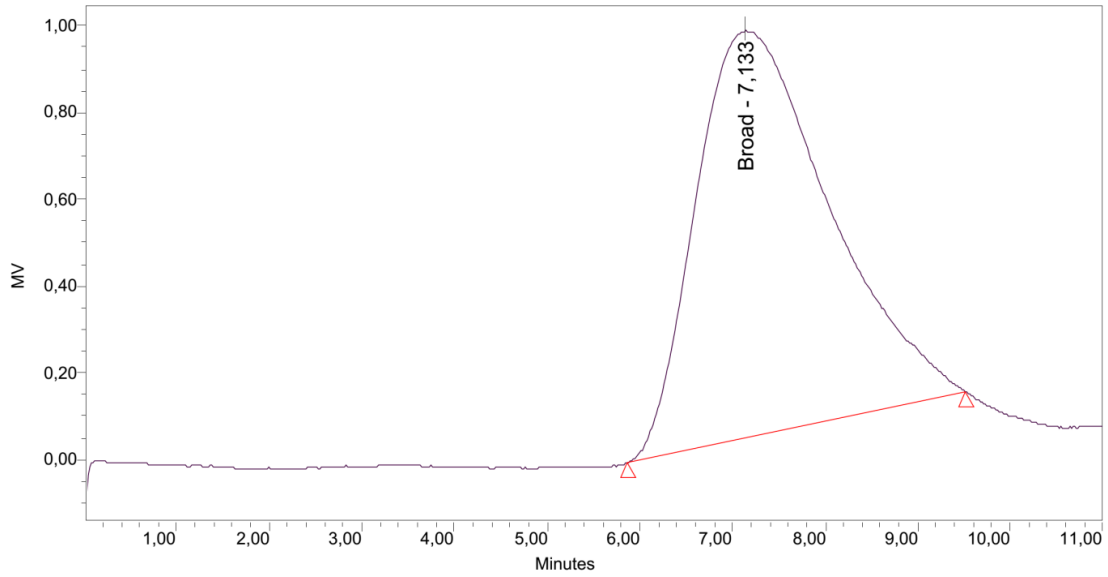
Ek Şekil 87. P7-3, PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,417	7,417	7,417	40777	58111		75859	89237	1,305407

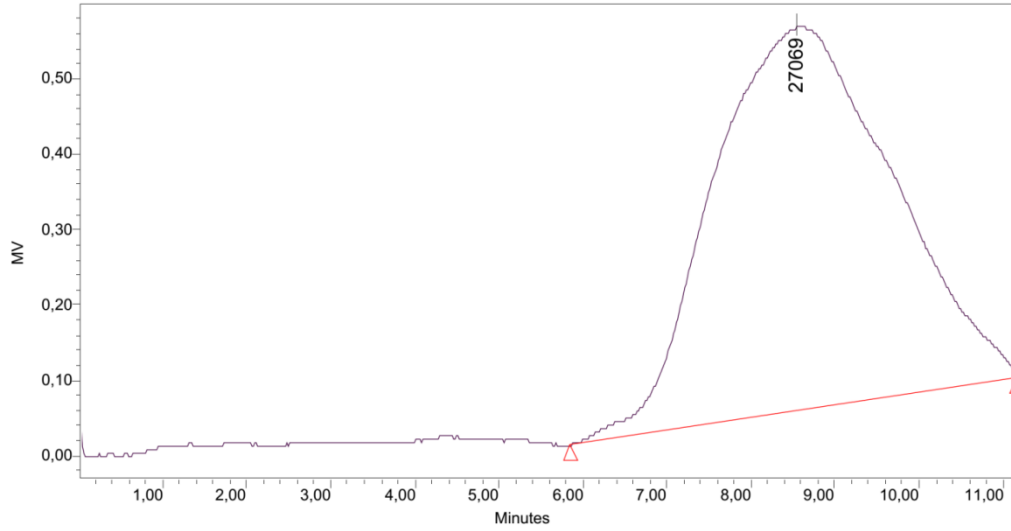
Ek Şekil 88. P7-4, PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,133	7,133	7,133	41925	60302		78168	91059	1,296278

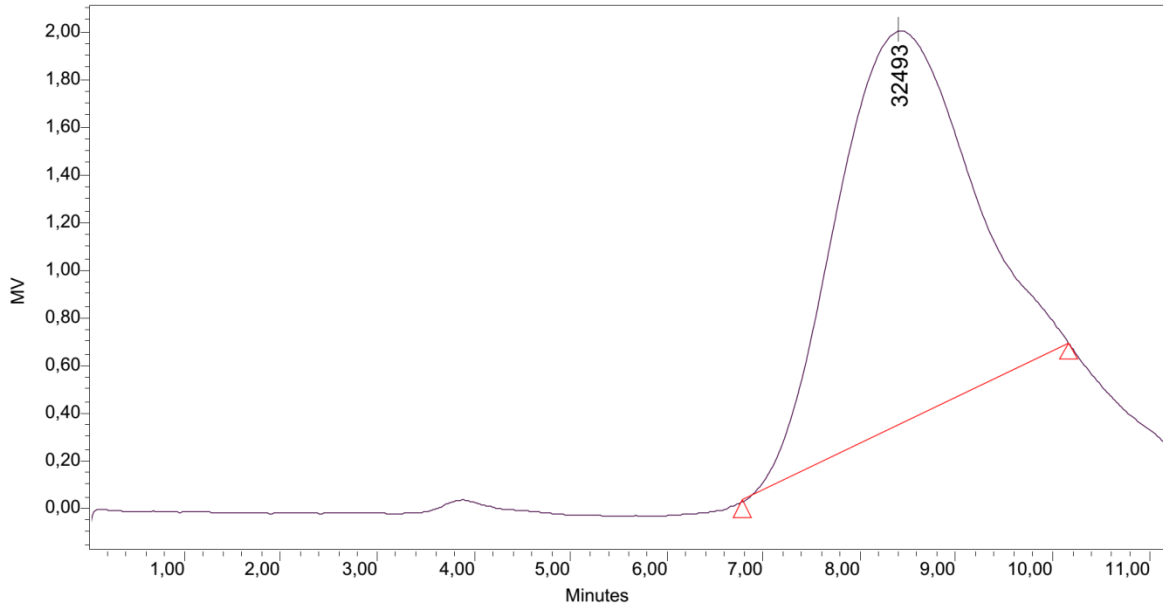
Ek Şekil 89. P7-7, PEG -600- PCLP7 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,533	8,533	8,533	29612	43199	27069	62655	80610	1,450393

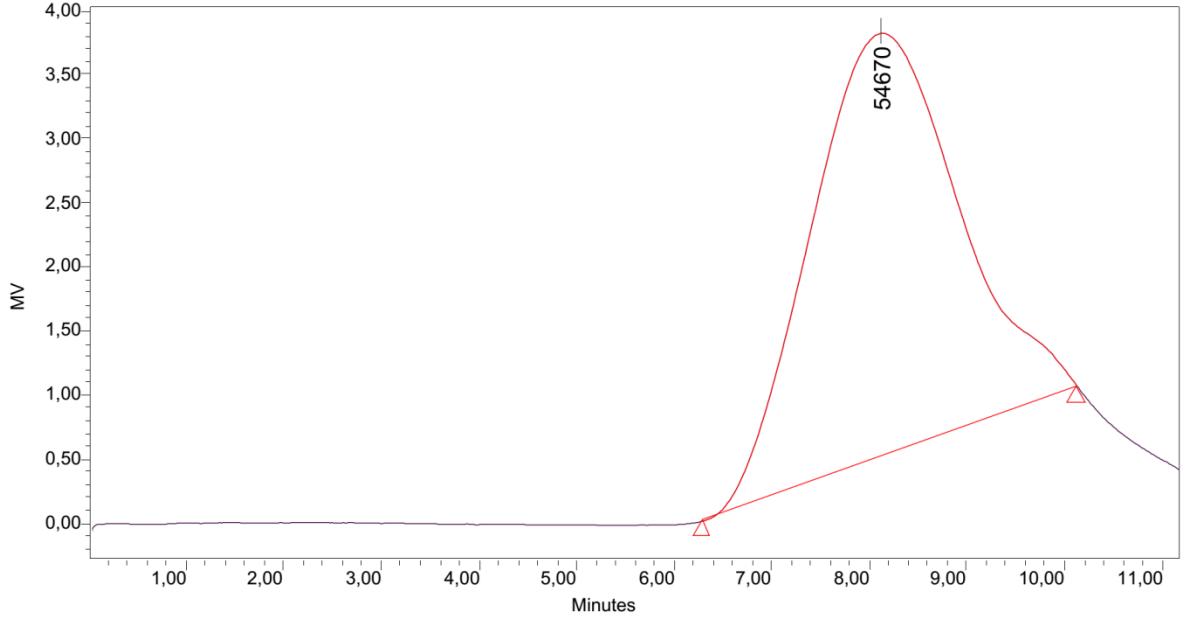
Ek Şekil 90. P8-3, PEG -1000- PCL P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,403	8,403	8,403	30745	43550	32493	61260	78089	1,406658

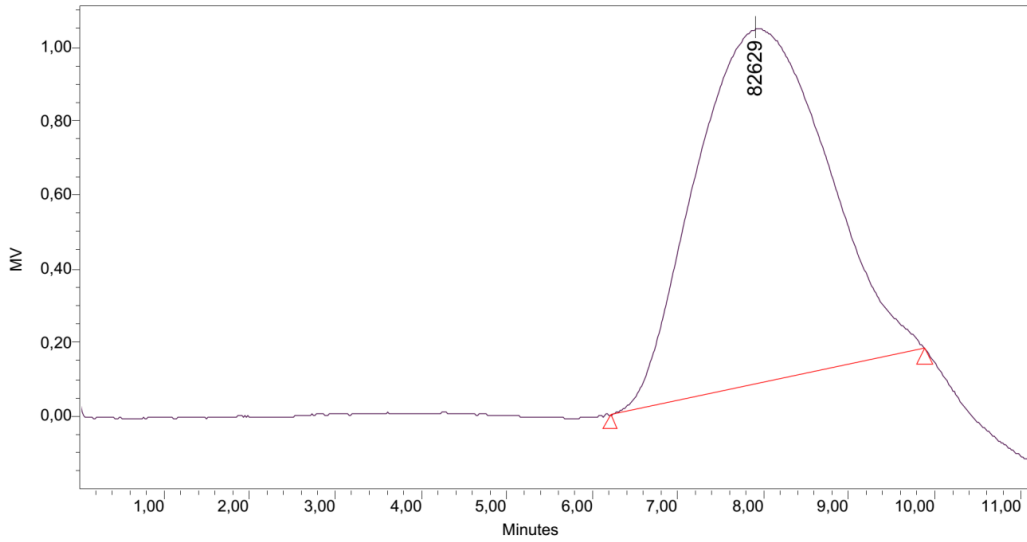
Ek Şekil 91. P8-6, PEG -1000- PCL P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		8,122	8,122	8,122	34543	49651	54670	67958	83442	1,368705

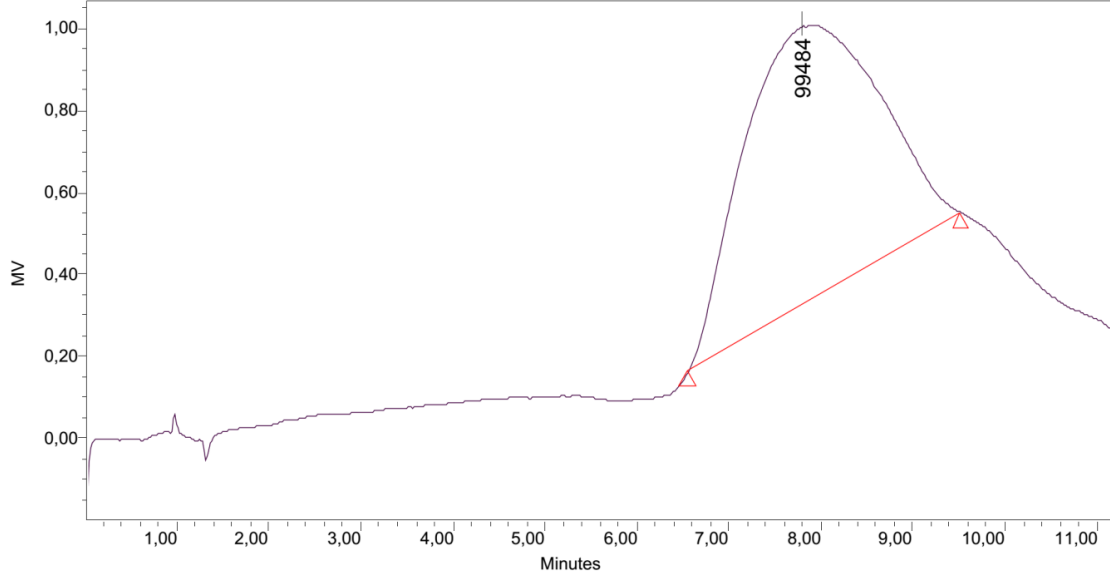
Ek Şekil 92. P8-7, PEG -1000- PCL P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,900	7,900	7,900	36108	52059	82629	70468	85414	1,353620

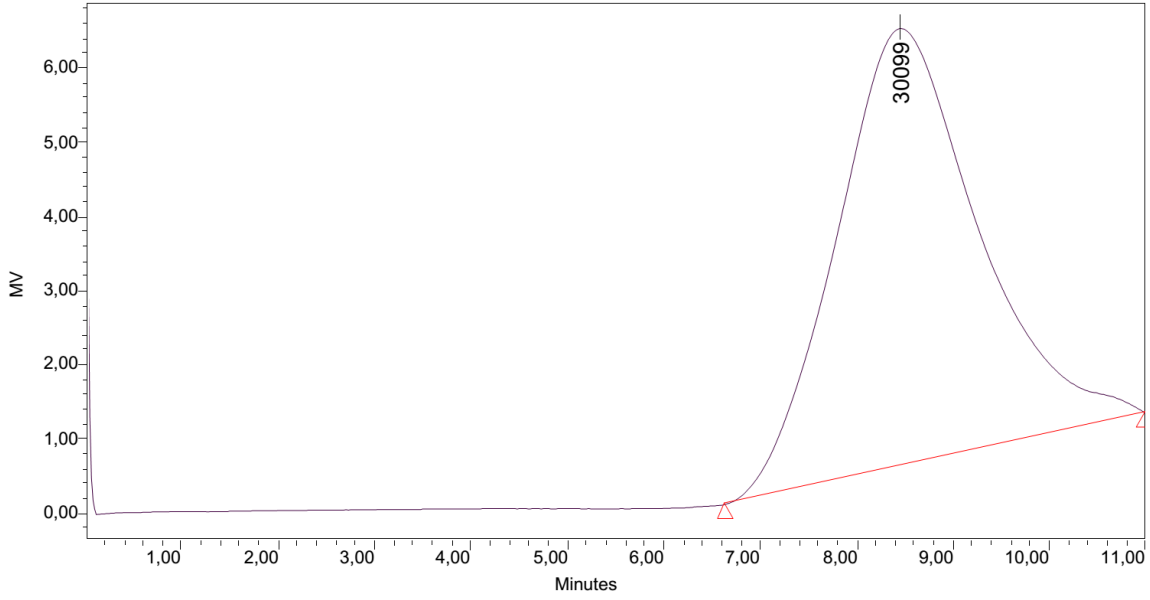
Ek Şekil 93. P8-8, PEG -1000- PCL P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,800	7,800	7,800	37400	53792	99484	72102	86632	1,340385

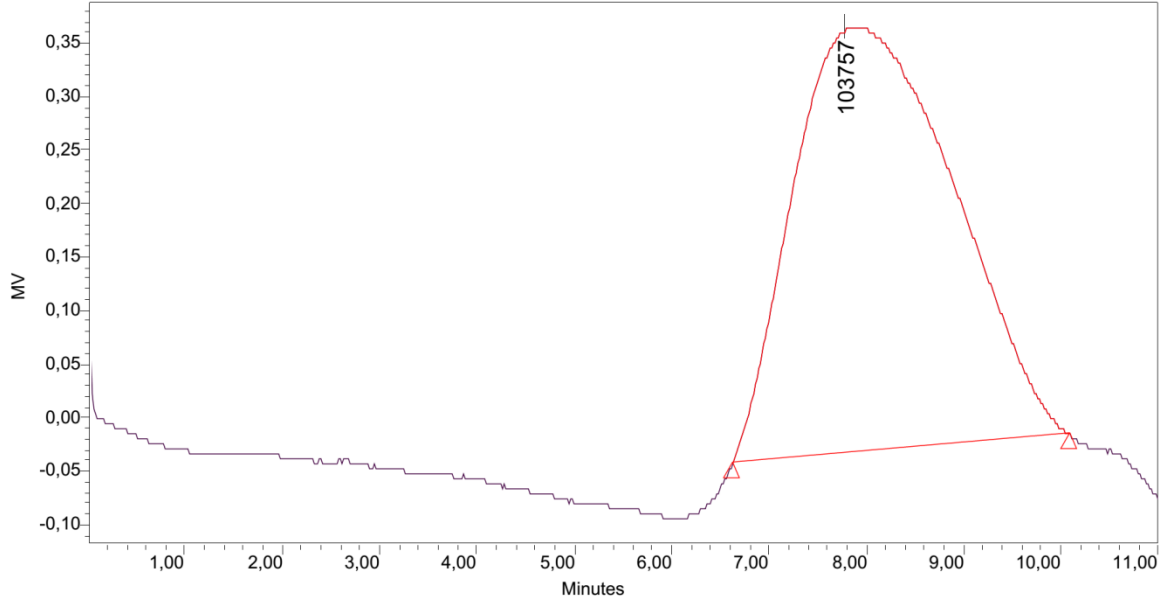
Ek Şekil 94. P8-9, PEG -1000- PCL P8 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,445	8,445	8,445	29692	41640	30099	58951	76250	1,415725

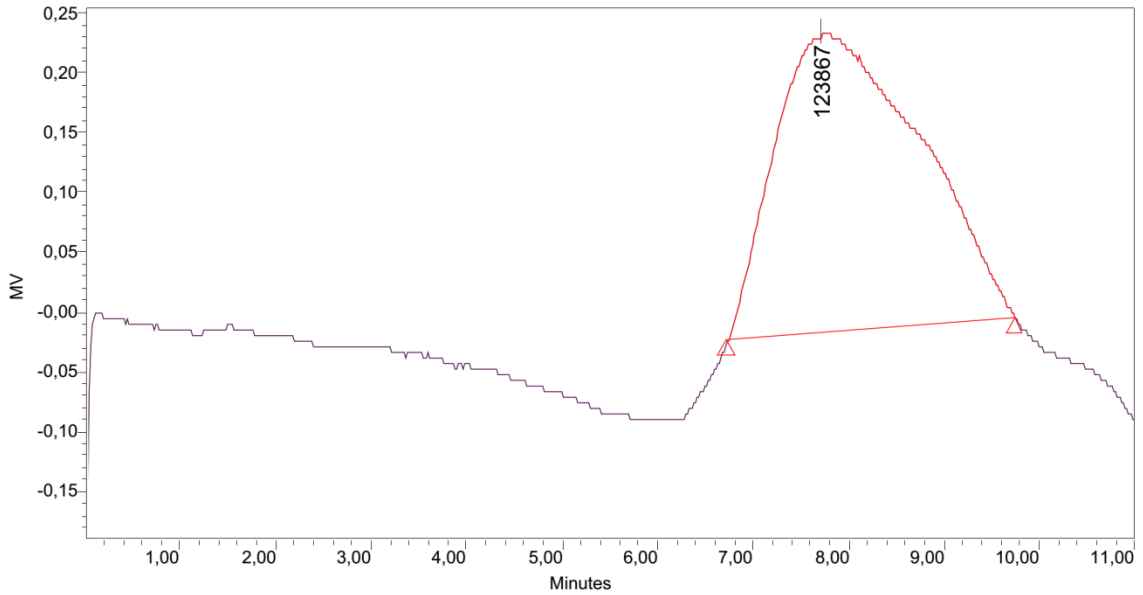
Ek Şekil 95. P9-1, PEG -1500- PCLP9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,783	7,783	7,783	33884	49743	103757	69056	84917	1,388247

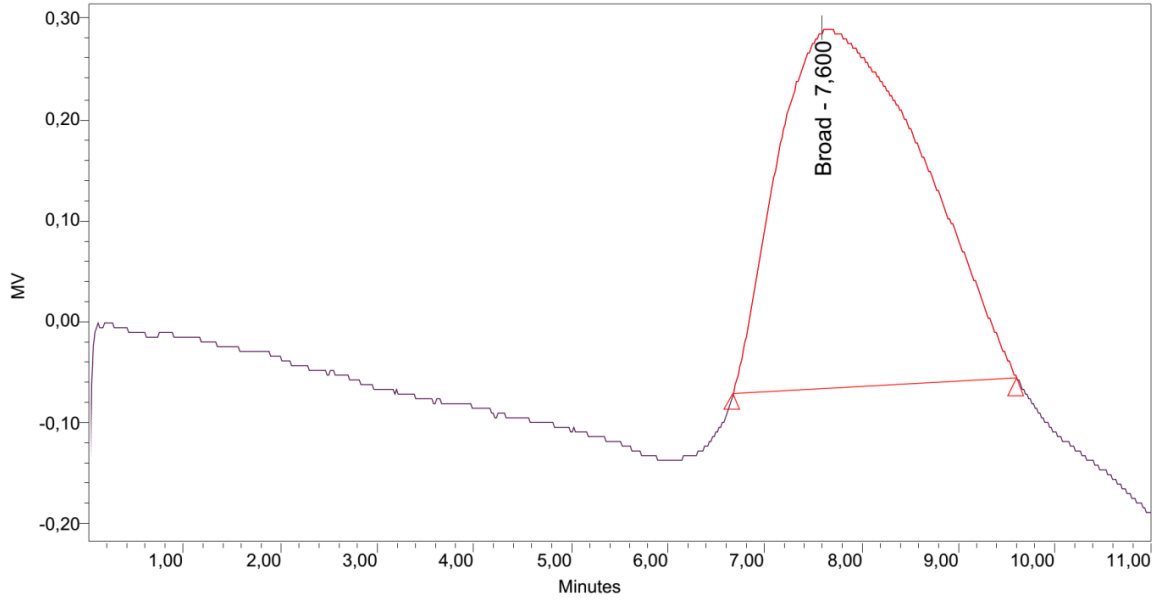
Ek Şekil 96. P9-2, PEG -1500- PCLP9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,717	7,717	7,717	34383	50978	123867	70625	86209	1,385393

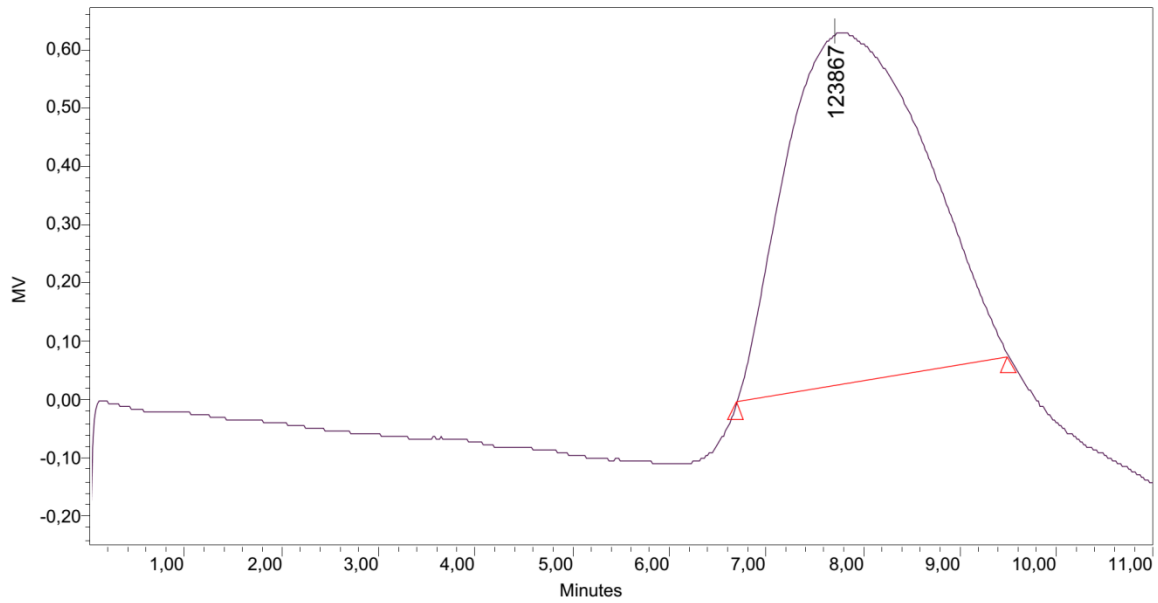
Ek Şekil 97. P9-3, PEG -1500- PCLP9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,600	7,600	7,600	35748	52259		71342	86524	1,365175

Ek Şekil 98. P9-4, PEG -1500- PCLP9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı



GPC Results

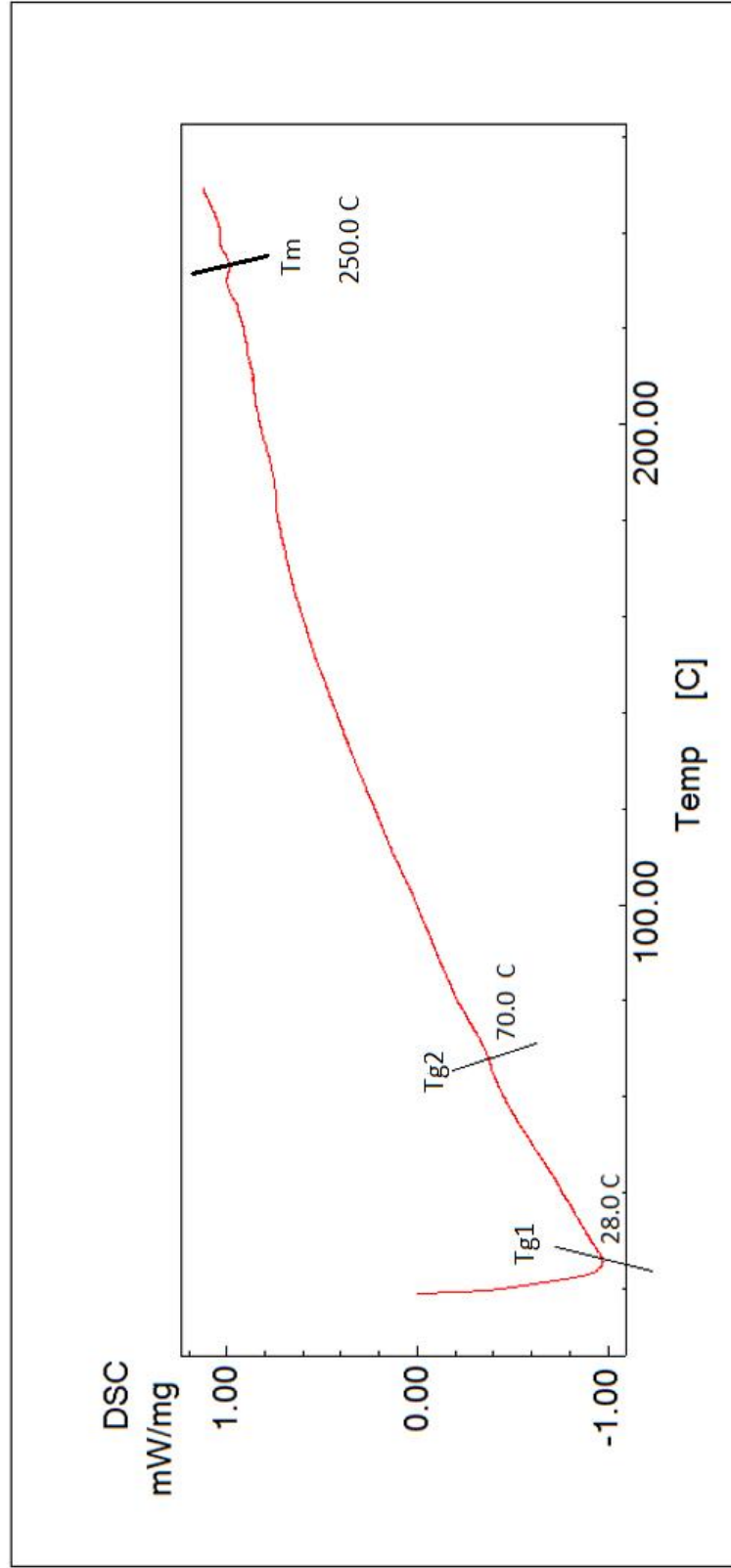
Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,717	7,717	7,717	36552	52854	123867	71450	86322	1,351838

Ek Şekil 99. P9-5, PEG -1500- PCL P9 kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer GPC kromatoğramı

File Name: P6P.tad
 Detector: DSC-60
 Acquisition Date: 14/05/27
 Acquisition Time: 08:52:03(+0200)
 Sample Name: P6P
 Sample Weight: 1.600[mg]
 Operator: okan

[Temp Program]
 Temp Rate [C/min] 10.00
 Hold Temp [C] 250.0
 Hold Time [min] 0
 Gas 1

— P6P.tad DSC

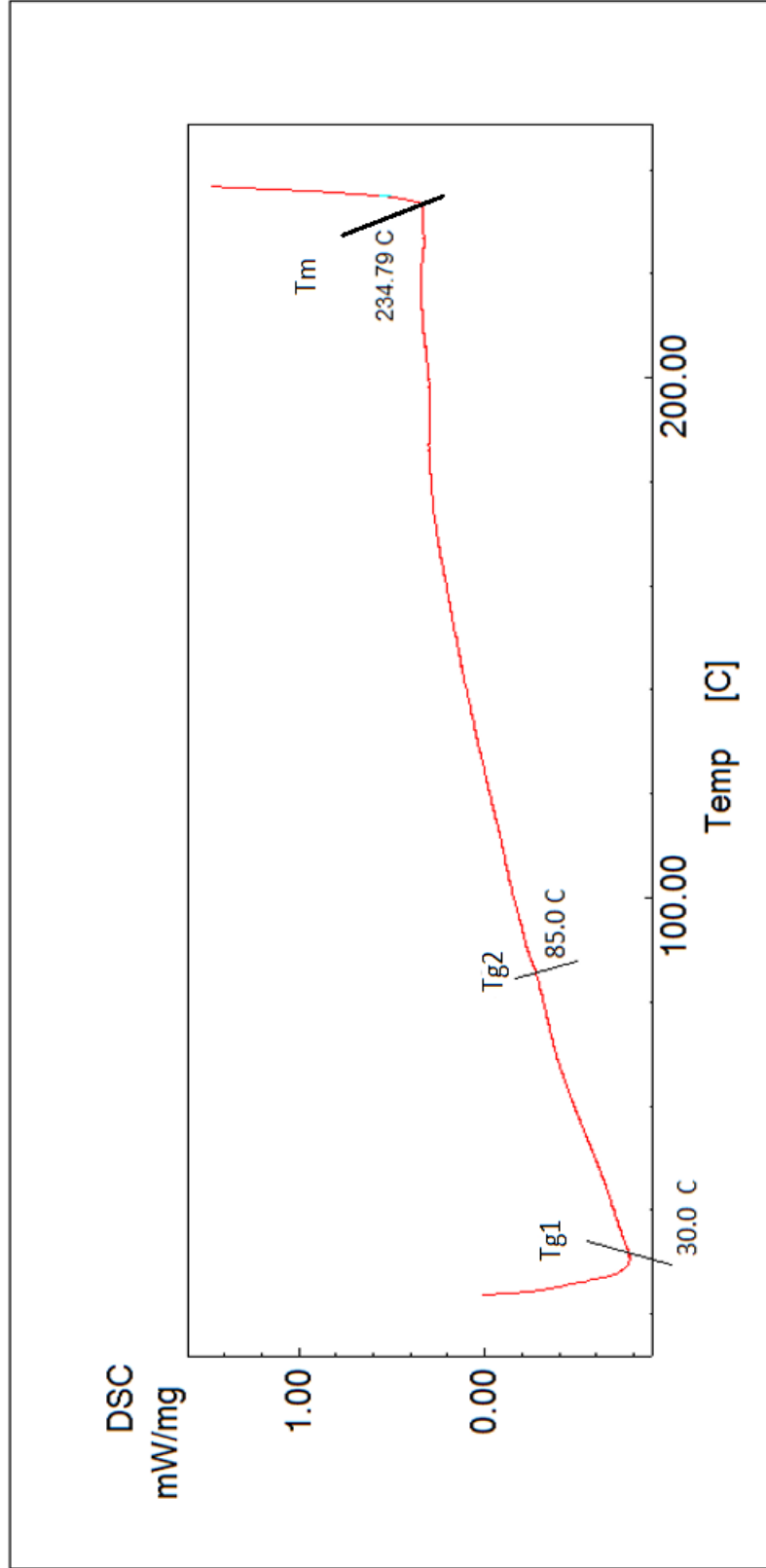


Ek Şekil 100. PEG 600 (P1) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: P10P.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/22
Acquisition Time: 15:22:00(+0200)
Sample Name: P10P
Sample Weight: 2.200[mg]
Operator: okan

— P10P.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 1
Gas 1

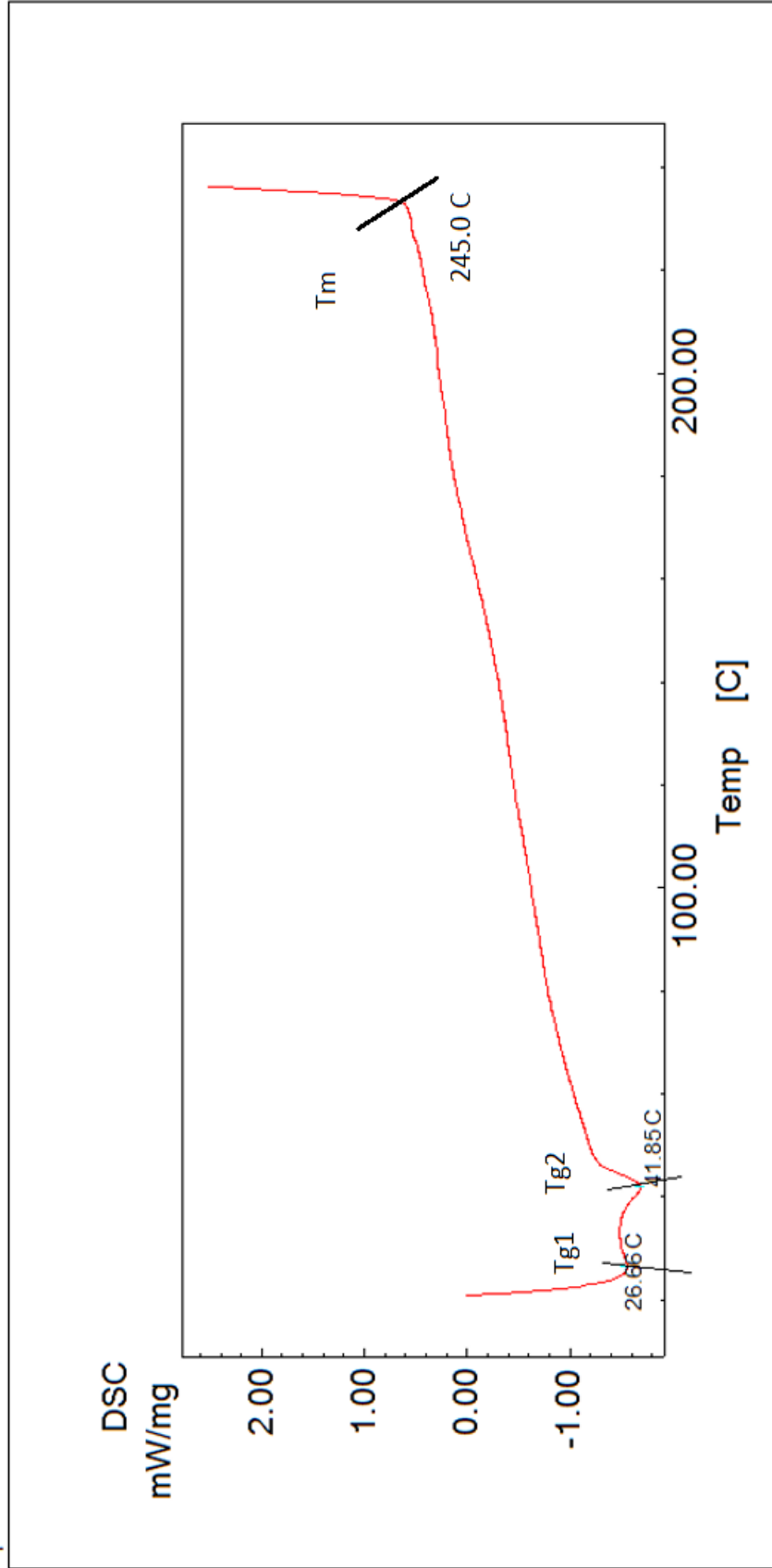


Ek Şekil 101. PEG 1000 (P2) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: P15P.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/22
Acquisition Time: 11:37:52(+0200)
Sample Name: P15P
Sample Weight: 1.600[mg]
Operator: okan

— P15P.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 1
Gas 1

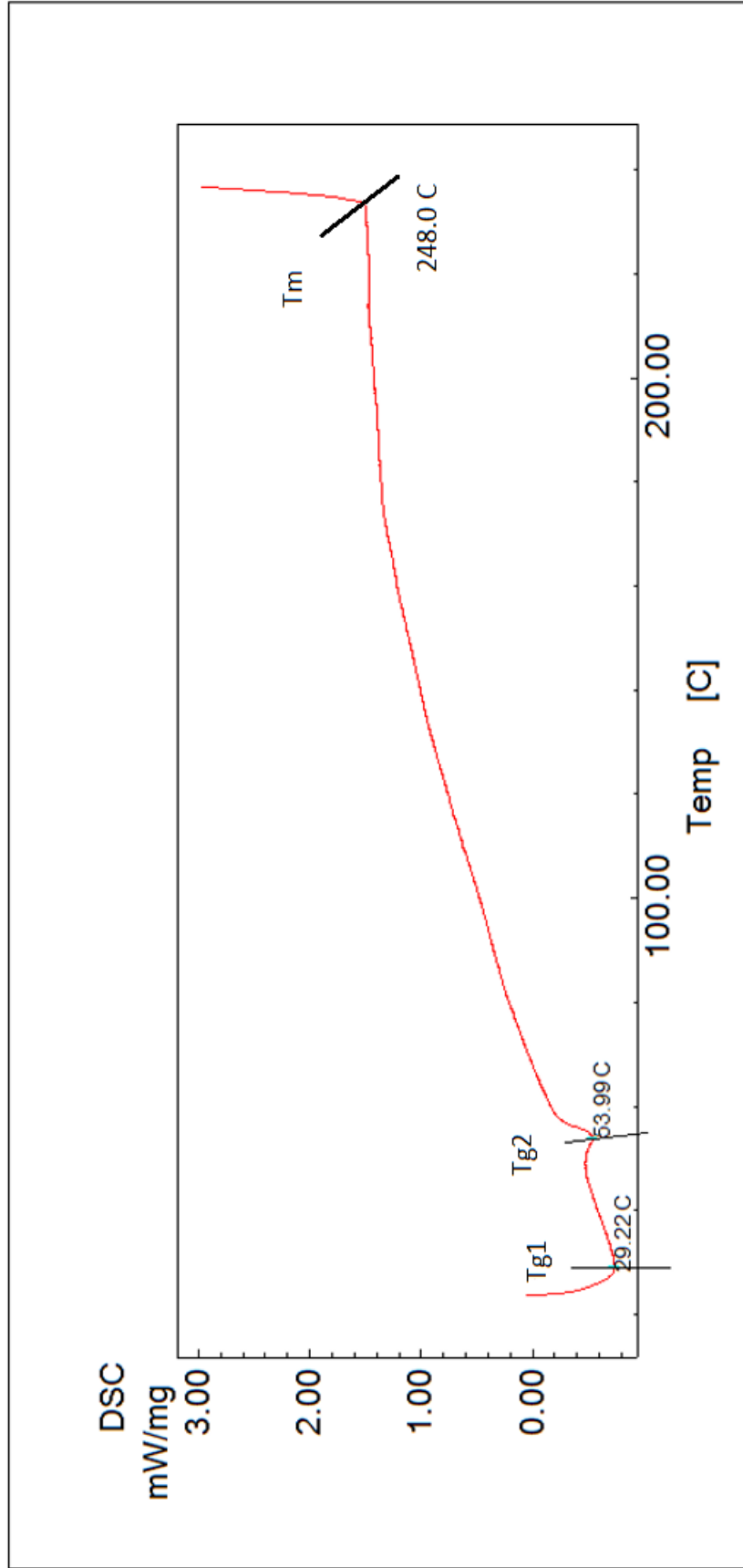


Ek Şekil 102. PEG 1500 (P3) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: P30P.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/22
Acquisition Time: 14:16:23(+0200)
Sample Name: P30P
Sample Weight: 1.400[mg]
Operator: okan

— P30P.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 1
Gas 1

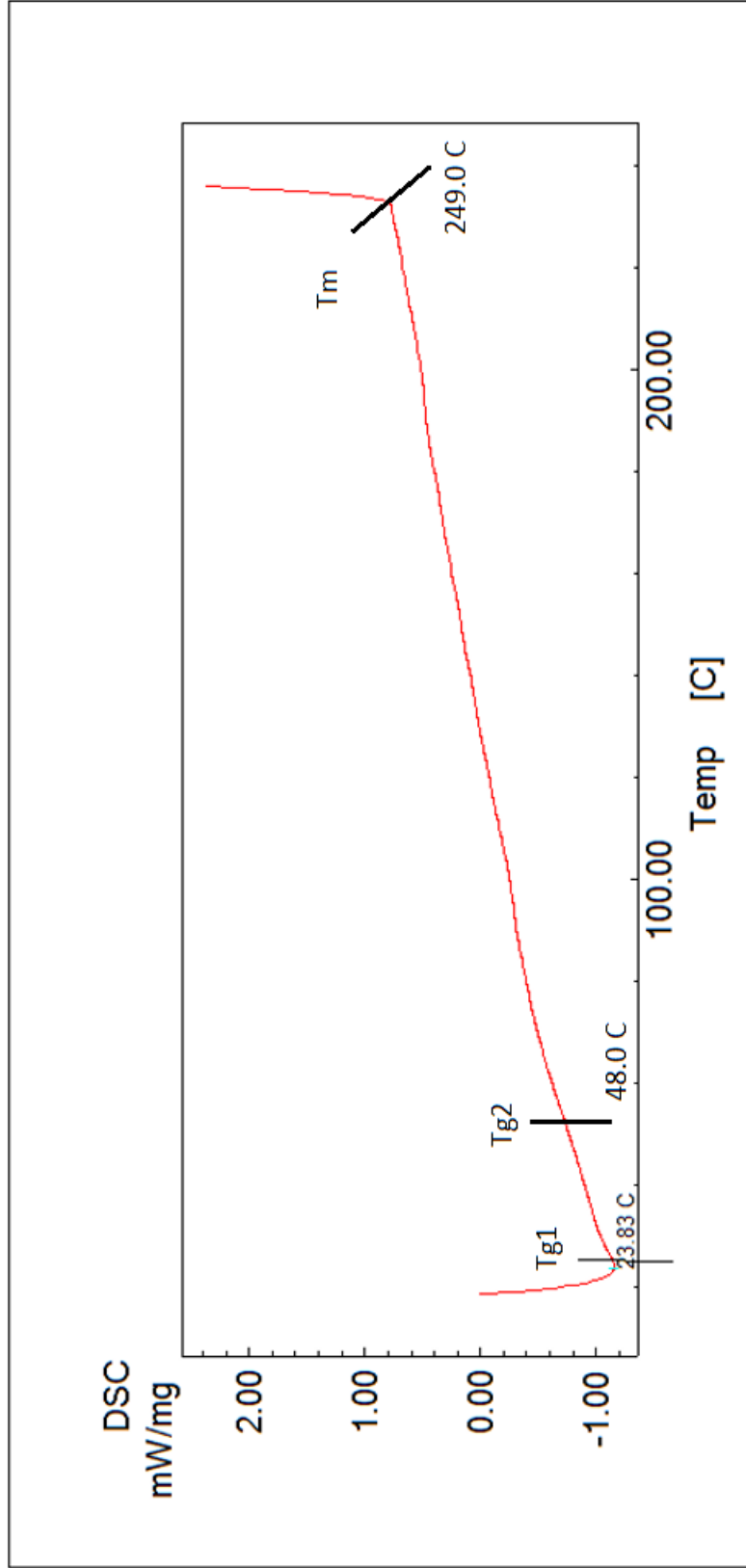


Ek Şekil 103. PEG 3000 (P4) kodlu PS-PEG-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: PTHB.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/22
Acquisition Time: 09:53:01(+0200)
Sample Name: PTHB
Sample Weight: 1.800[mg]
Operator: okan

— PTHB.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 1
Gas 1

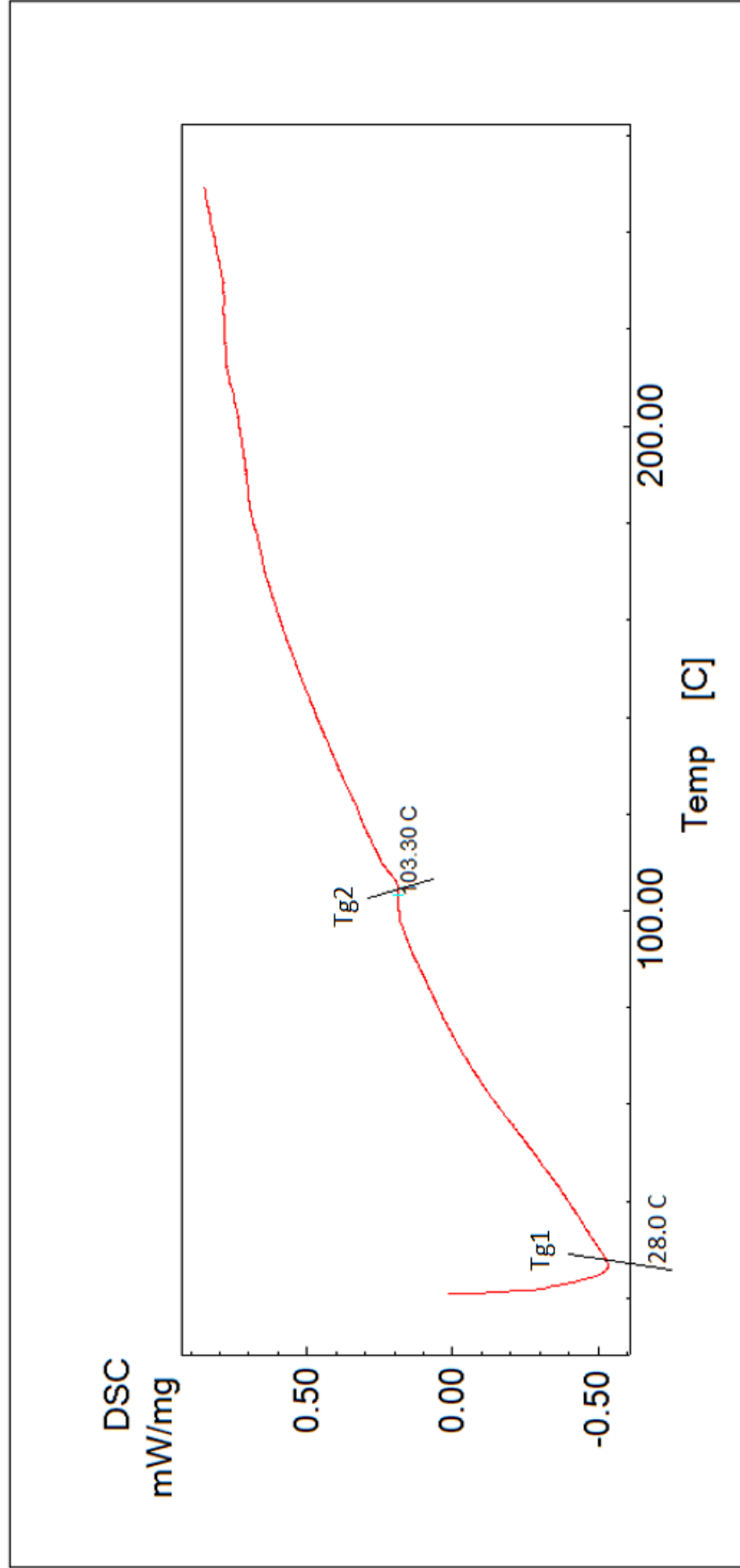


Ek Şekil 104. PTHF 1000 (P5) kodlu PS-PTHF-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: PMP.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/26
Acquisition Time: 15:08:23(+0200)
Sample Name: PMP
Sample Weight: 2.500[mg]
Operator: okan

— PMP.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 0
Gas 1

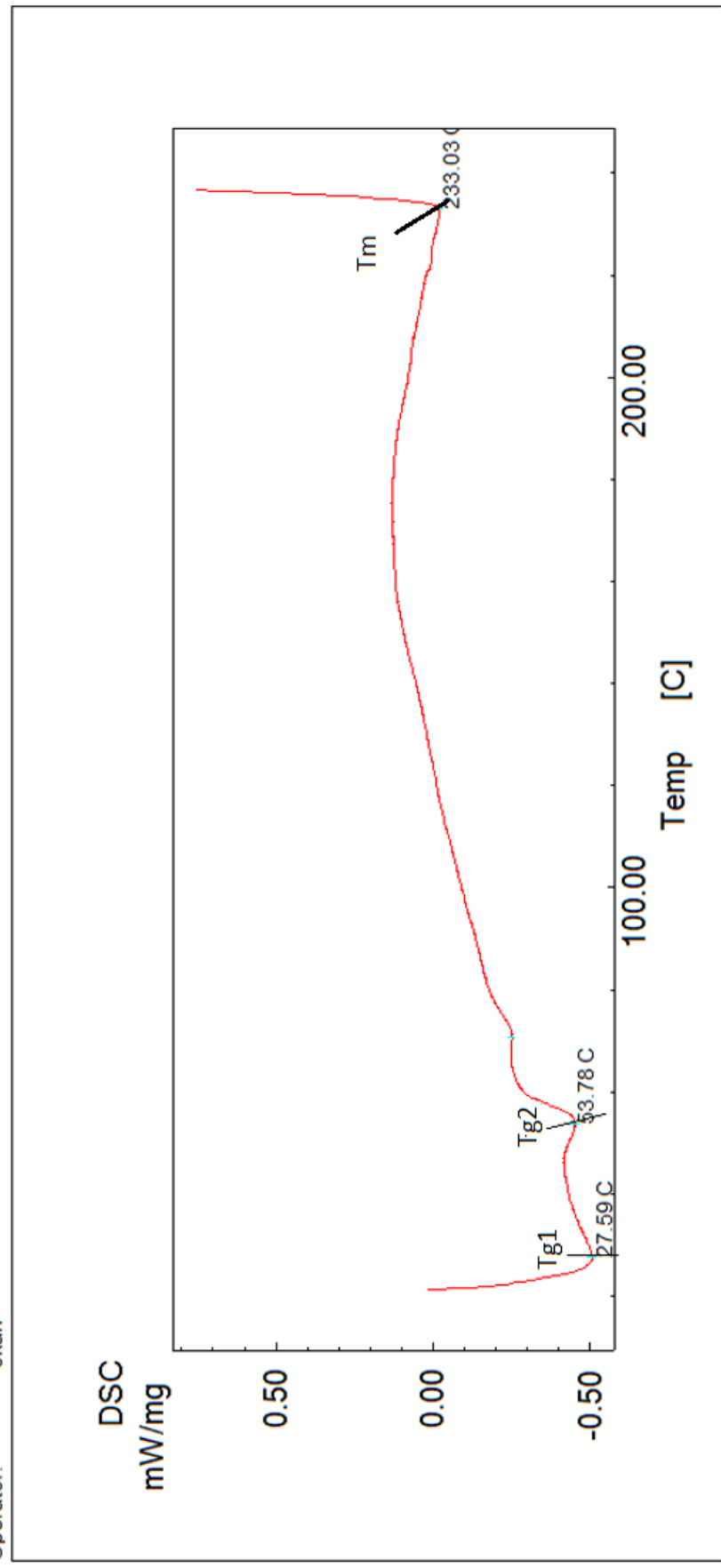


Ek Şekil 105. Dietanolamin (P6) kodlu PS polimer DSC Analizi

File Name: PE6P.tad
Detector: DSC-60
Acquisition Date: 14/05/22
Acquisition Time: 13:12:14(+0200)
Sample Name: PE6P
Sample Weight: 3.300[mg]
Operator: okan

PE6P.tad DSC

[Temp Program]
Temp Rate [C/min] 10.00
Hold Temp [C] 250.0
Hold Time [min] 1
Gas 1

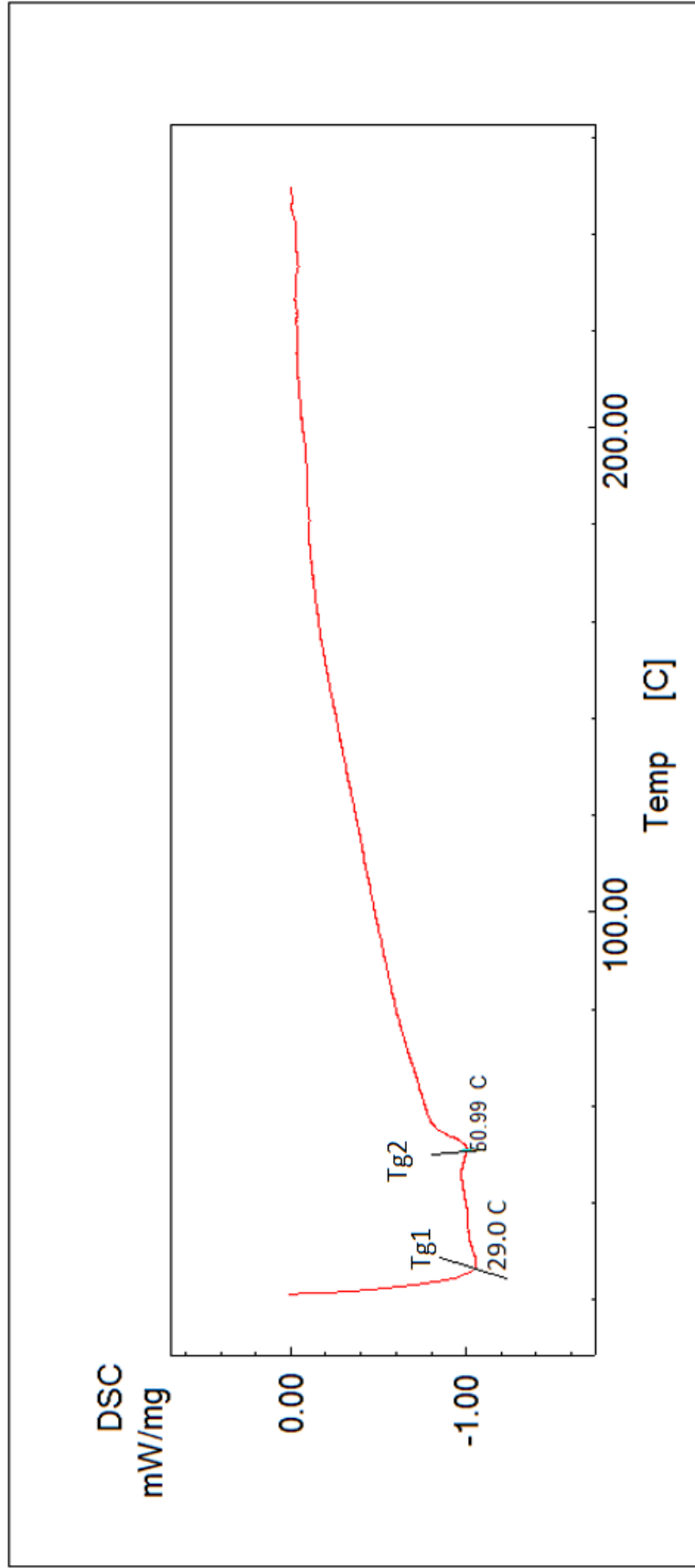


Ek Şekil 106. PEG -600- PCL (P7) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: PE10P.tad
 Detector: DSC-60
 Acquisition Date: 14/05/27
 Acquisition Time: 12:13:21(+0200)
 Sample Name: PE10P
 Sample Weight: 1.800[mg]
 Operator: okan

PE10P.tad DSC

[Temp Program]
 Temp Rate [C/min] 10.00
 Hold Temp [C] 250.0
 Hold Time [min] 0
 Gas 1

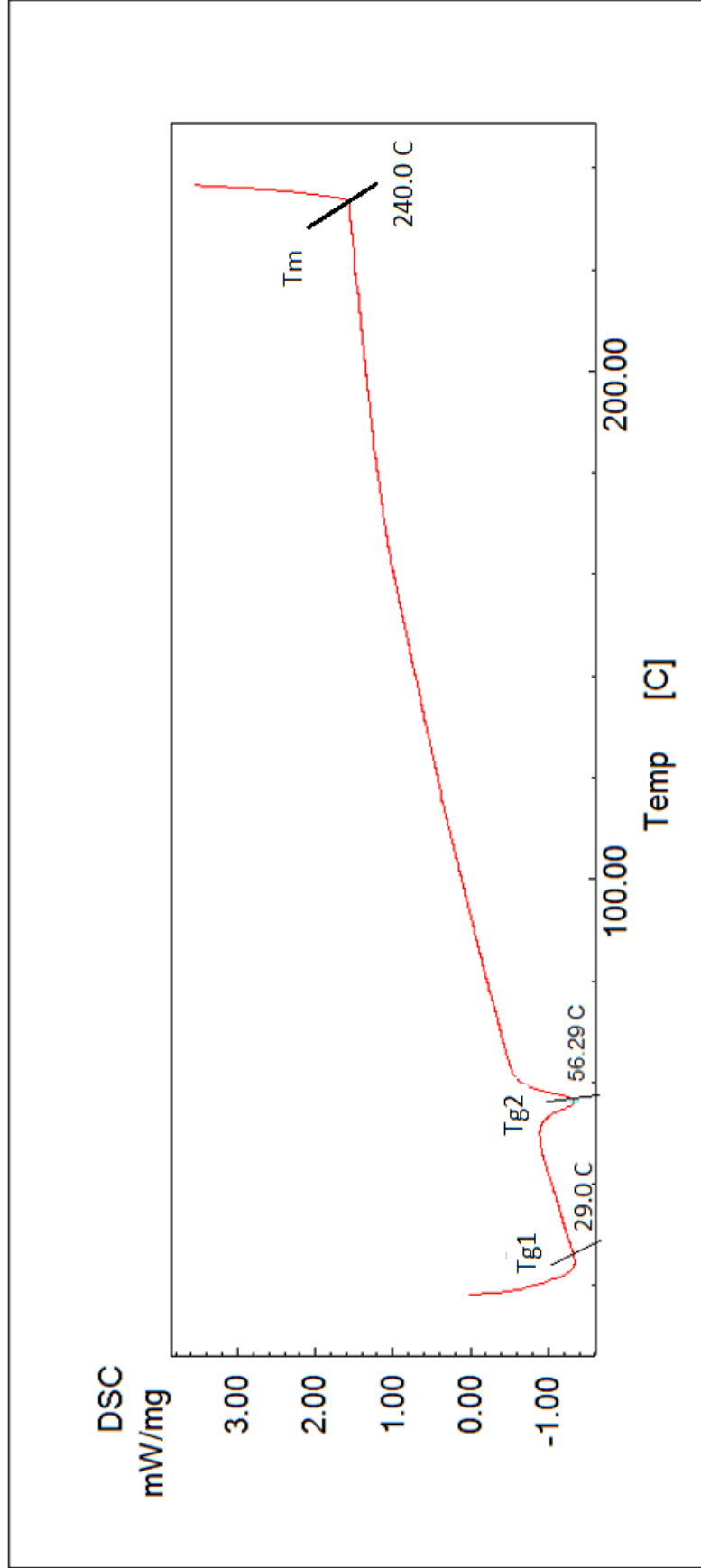


Ek Şekil 107. PEG -1000- PCL (P8) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi

File Name: PE15P.tad
 Defector: DSC-60
 Acquisition Date: 14/05/26
 Acquisition Time: 08:54:05(+0200)
 Sample Name: PE15P
 Sample Weight: 1.100[mg]
 Operator: okan

PE15P.tad DSC

[Temp Program]			
Temp Rate	Hold Temp	Hold Time	Gas
[C/min]	[C]	[min]	
10.00	250.0	1	1



Ek Şekil 108. PEG -1500- PCL (P9) kodlu PS-PCL-PEG-PCL-PS blok kopolimer DSC Analizi



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL VE TEKNOLOJİ
MERKEZ ARAŞTIRMA LABORATUVARI
İnönü Üniversitesi, Kampüs 44280 MALATYA
Tel: (0.422) 377 49 50
Faks: (0.422) 3410319
<http://ibtam.inonu.edu.tr>

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Örnek Tanıma Kodu
P6A

Analizi istenen elementler : C,H,O,S,N
Örneğin kapalı formülü : $C_{80}H_{134}O_{32}S_4N_2$
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54,48	%7,6	%1,59	%7,2	%29,06	Üniversite
Analiz Sonuçları	56,89	7,298	0,580	0,478		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Analiz ücretinin yatırılacağı
hesap No:
T.C. Ziraat Bankası İnönü
Ünv. Şubesi
Hesap no:
TR 8800 0100 1490
40323297-5005

İmza

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/ 1164	14. 12. 2017	14. 12. 2017	

Analizi yapanın imzası :

Laboratuvar Müdürünün imzası :

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.
- Kağıt paket veya alüminyum folyo içinde getirilecek numuneler kabul edilmeyecektir.

Ek Şekil 109. PEG 600 - MAI- RAFT Ajanı (A1) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL VE TEKNOLOJİ
MERKEZ ARAŞTIRMA LABORATUVARI
İnönü Üniversitesi, Kampüs 44280 MALATYA
Tel: (0.422) 377 49 50
Faks: (0.422) 3410319
http://ibtam.inonu.edu.tr

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

P10A

Analizi istenen elementler : C,H,O,S,N

Örneğin kapalı formülü : C₁₁₆H₂₀₆O₅₀S₄N₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54	%8,06	%0,01	%5	%31,32	Üniversite
Analiz Sonuçları	54.31	7.863	1.207	1.362		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin

Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Analiz ücretinin yatırılacağı hesap No:

T.C. Ziraat Bankası İnönü Üniv. Şubesi

Hesap no:

TR 8800 0100 1490
40323297-5005

İmza

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BITİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
gen/1165	19.12.2017	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :	Laboratuvar Müdürünün imzası :		

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.
- Kağıt paket veya alüminyum folyo içinde getirilecek numuneler kabul edilmeyecektir.
- Element analiz ücretlerini web adresimizden öğrenebilirsiniz.(www.inonu.edu.tr/mal)



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL VE TEKNOLOJİ
MERKEZ ARAŞTIRMA LABORATUVARI
İnönü Üniversitesi, Kampüs 44280 MALATYA
Tel: (0.422) 377 49 50
Faks: (0.422) 3410319
http://ibtam.inonu.edu.tr

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

P15A

Analizi istenen elementler : C,H,O,S,N

Örneğin kapalı formülü : C₁₆₀H₂₉₄O₇₂S₄N₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54,51	%8,34	%0,79	%3,6	%32,7	Üniversite
Analiz Sonuçları	54.54	8.072	0.859	0.648		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin

Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.

GSM: 0541 718 14 26

İmza

Analiz ücretinin yatırılacağı hesap No:

T.C. Ziraat Bankası İnönü

Ünv. Şubesi

Hesap no:

TR 8800 0100 1490

40323297-5005

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/ 1164	19.12.2017	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :	Laboratuvar Müdürünün imzası :		

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.
- Kağıt paket veya alüminyum folyo içinde getirilecek numuneler kabul edilmeyecektir.

Ek Şekil 111. PEG 1500 - MAI-RAFT Ajansı (A3) Ajansının Elementel Analiz Sonuçları



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL VE TEKNOLOJİ
MERKEZ ARAŞTIRMA LABORATUVARI
Inönü Üniversitesi, Kampüs 44280 MALATYA
Tel: (0.422) 377 49 50
Faks: (0.422) 3410319
<http://ibtam.inonu.edu.tr>

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Örnek Tanıma Kodu
P30A

Analizi istenen elementler : C,H,O,S,N

Örneğin kapalı formülü : C₂₉₆H₅₆₆O₁₄S₄N₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54,53	%8,69	%0,43	%1,97	34,39	Üniversite
Analiz Sonuçları	54.10	8.467	0.454	0.341		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Analiz ücretinin yatırılacağı
hesap No:
T.C. Ziraat Bankası İnönü
Ünv. Şubesi
Hesap no:
TR 8800 0100 1490
40323297-5005

İmza

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
500/1164	19.12.2017	19.12.2017	

Analizi yapanın imzası :

Laboratuvar Müdürünün imzası :

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.
- Kağıt paket veya alüminyum folyo içinde getirilecek numuneler kabul edilmeyecektir.

Ek Şekil 112 PEG 3000 - MAI-RAFT Ajanı (A4) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları



İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL VE TEKNOLOJİ
MERKEZ ARAŞTIRMA LABORATUVARI
İnönü Üniversitesi, Kampüs 44280 MALATYA
Tel: (0.422) 377 49 50
Faks: (0.422) 3410319
http://ibtam.inonu.edu.tr

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

PEPA

Analizi istenen elementler : C,H,O,S

Örneğin kapalı formülü : C₈₀H₁₂₆O₂₈S₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler	%57,76	%7,58	-	%7,7	%26,95
Analiz Sonuçları	62,19	7,805	-	0,137	

Üniversite

Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin

Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK

Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen-Edebiyat Fak. Kim. Böl.
GSM: 0541 718 14 26

Analiz ücretinin yatırılacağı hesap No:

T.C. Ziraat Bankası İnönü Üniv. Şubesi

Hesap no:

TR 8800 0100 1490
40323297-5005

İmza

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
5001 / 1164	19.12.2013	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :	Laboratuvar Müdürünün imzası :		

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.
- Kağıt paket veya alüminyum folyo içinde getirilecek numuneler kabul edilmeyecektir.

İki nüsha doldurunuz.
UYGUNDUR

Ek Şekil 113. PEG 600 -PCL Ksantat diblok makro RAFT Ajanı(A7) Ajanının Elementel Analiz Sonuçları

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ümit YILDIKO
Doğum Yeri : Kars
Doğum Tarihi : 24.12.1978
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce (KPDS 57)

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kars Cumhuriyet Lisesi 1992-1995
Lisans : Erciyes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
1995-1999
Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı, Anorganik Kimya 2004-2007
Doktora: Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı, Fizikokimya 2009 -2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Gülhayran Köyü İlköğretim Okulu Müdürü 1999-2003
Merkez Başkaya İlköğretim Okulu Müdürü 2003-2005
Kars Anadolu İmam Hatip Lisesi Müdür Yrd. 2005-2013
Kars Anadolu İmam Hatip Lisesi Müdür Başyrd. 2012-
Kars Anadolu İmam Hatip Lisesi Uzman öğretmenlik 2012-

Yayımları (SCI ve diğer):

1. Synthesis of new phthalocyanines substituted with four 1H-benzoimidazol-2-ylsulfanyl and 2-(1H-benzo[d]imidazol- 2-ylthioethoxy) groups, Journal of Porphyrins and Phthalocyanines *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2006; **10**: 117-121, M. Salih AĞIRTAŞ, Ümit YILDIKO ve Ayfer YILAN
2. Synthesis of new phthalocyanines substituted with four benzo[d]thiazol-2-ylthio groups, Journal of Coordination Chemistry Vol. 61, No. 17, 10 September 2008, 2781–2786 M. Salih AĞIRTAŞ, Ümit YILDIKO

3. Study of Solution Polymerization of Styrene In the Presence of Poly(ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives, BARIS KARTAL, UMIT YILDIKO, SONER OZTURK, AHMET C. ATA and ISMAIL ÇAKMAK* Journal of Macromolecular Science, Article in press

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler :

1. Azo Başlatıcı ve Ksantat Grubu İhtiva Eden RAFT Ajanlarının Sentezi Ve Kontrollü Radikal Polimerizasyonunda Kullanımı, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli 2014, s 77
Ümit YILDIKO, Soner ÖZTÜRK ve İsmail ÇAKMAK
2. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro Raft Ajanları İle Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli 2014, s 78
Ümit YILDIKO, Barış KARTAL, Soner ÖZTÜRK ve İsmail ÇAKMAK
3. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Graft Makro Raft Ajanları İle Kontrollü Graft Kopolimerlerin Sentezi, IV. Fiziksel Kimya Kongresi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli 2014, s 79
Ümit YILDIKO, Ahmet Çağrı ATA, Soner ÖZTÜRK ve İsmail ÇAKMAK