

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

**POLİVİNİL ALKOL ESASLI BENZOİL TÜREVLERİNİ İHTİVA
EDEN MAKRO RAFT AJANLARI İLE KONTROLLÜ GRAFT
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

Ahmet Çağrı ATA
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman
Prof. Dr. İSMAİL ÇAKMAK

Mayıs-2014

KARS

Bu tez çalışması 112T716 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

T.C.

**KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİVİNİL ALKOL (PVA) ESASLI BENZOİL TÜREVLERİNİ
İHTİVA EDEN MAKRO RAFT AJANLARI İLE KONTROLLÜ GRAFT
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

Ahmet Çağrı ATA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman


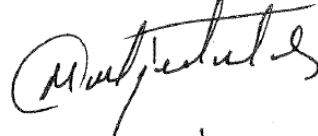
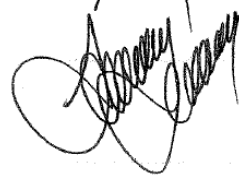
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

Mayıs-2014

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ahmet Çağrı ATA'nın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında yüksek lisanstezi olarak hazırladığı "**Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevlerini İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Graft Kopolimerlerin Sentezi**" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

26 / 05 / 2014

	Adı ve Soyadı	imza
Başkan	: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK (Tez danışmanı)	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Mehtap EJDER KORUCU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Efdal ÇİMEN	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun/....../2014 gün ve/
.....sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışması 112T716 numaralı **“Tersinir Katılma / Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyon ile Polivinil Alkol Esaslı Benzoil Türevlerini İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Sentezi ve Stiren'in Graft Kopolimerizasyonu”** adlı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir. RAFT, kontrollü radikal polimerizasyonunun yeni bir kullanım alanıdır. RAFT tiyokarboniyo bileşiklerinin aracılığıyla RAFT ajanlarının hazırlanması ve polimerizasyonunu içeren mimarileri farklı olan yapıların sentezinde eşsiz bir konuma sahip bir yöntemdir. Diğer kontrollü radikallere göre daha avantajlı ve birçok monomerin polimerizasyonunda kullanılabilmesi, düşük PDI değerlerine sahip olmasından dolayı, RAFT kontrollü radikal polimerizasyonu yöntemleri içerisinde son zamanlarda en çok çalışılan yöntemlerden birisidir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini ve vaktini esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışmanım Hocam Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Ümit YILDIKO'ya, yüksek lisans öğrencisi Ertuğrul ÇİFTÇİ'ye şükranlarımı sunuyorum. GPC analizlerini almamızda yardımcı olan çalışma arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Soner ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Ayrıca FT-IR spektrumu çekiminde yardımcı olan Uz. Murat BEYTUR'a teşekkür ederim.

Her zaman her koşulda desteğini esirgemeyen tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmamı sağlayan ve ellerinden geleni yapan değerli aileme en derin sevgi ve saygılarımı sunuyorum.

Kars-2014

Ahmet Çağrı ATA

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xiii
GRAFİKLER DİZİNİ	xiv
SEMBOLLER DİZİNİ	xv
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Kopolimer Türleri	2
1.2.1. Rastgele Kopolimer	2
1.2.2. Ardışık Kopolimer	3
1.2.3. Blok Kopolimer	3
1.2.4. Aşı Kopolimer	4
1.3. Polimer Sentezi	5
1.3.1. Basamaklı Polimerizasyon	5
1.3.1.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu	7
1.4. Serbest Radikal Polimerizasyonu	9
1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	13
1.5.1. Yaşayan Radikal Polimerizasyon	13
1.5.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)	14
1.5.3. Tek-Elektron-Transfer Yaşayan Radikal Polimerizasyon (SET-LRP)	15
1.5.4. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP)	16
1.5.5. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	17
1.5.5.1. RAFT Ajanının Dizaynı	20
1.5.5.2. RAFT Ajanları	21

1.5.5.3. RAFT Ajan Sentezi	24
1.6. RAFT Polimerizasyon Koşulları	27
1.6.1. Sıcaklık	27
1.6.2. Basınç	28
1.6.3. Çözücü Seçimi	28
1.6.4. Başlatıcı Seçimi	28
1.7. RAFT ve Diğer Polimerizasyon Tekniklerinin Birleşimi Yoluyla Graft Polimerler	29
1.7.1. Tamamen Bir RAFT Ajanın Bağlanma Yoluyla Graft Polimerler	30
1.7.2. R Grubunun Girişimi Üzerinden Graft Polimerler	30
1.7.3. Z Grubunun Girişimi Üzerinden Graft Polimerler	32
1.7.4. Tamamen Bir Başlatıcının Bağlanması Yoluyla Graft Polimerler	35
1.7.5. Graft Polimerde Kullanılan Makro-Monomerler	36
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	37
2.1. Kullanılan Maddeler	37
2.2. Kullanılan Aletler	37
2.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı	37
2.2.2. Vakumlu Etüv	37
2.2.3. Mantolu Isıtıcı	37
2.2.4. Yağ Banyosu	38
2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC)	38
2.2.6. FT-IR Spektrofotometre	38
2.2.7. NMR Spektrofotometre	38
2.2.8. Elementel Analiz	38
2.2.9. Diferansiyel Taramalı Spektrometre (DSC)	38
2.2.10. Rotary Evaporator	38
2.3. Deneylerin Yapılışı	39
2.3.1. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezi	39
2.3.2. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	40
2.3.3. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezi	41

2.3.4. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	42
2.3.5. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezi	43
2.3.6. PVA-6000 4-Kloro BenzoilKsantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	43
3. BULGULAR	45
3.1. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Sentezi	45
3.2. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyon	48
3.2.1. PVA-6000 BenzoilKsantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	48
3.2.2. PVA-6000 4-Metil BenzoilKsantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	51
3.2.3. PVA-6000 4-kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	54
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	57
5. KAYNAKLAR	59
6. EKLER	68
ÖZGEÇMİŞ	110

ÖZET

Bu çalışmada yeni bir tersinir katılma-parçalanma zincir transfer (RAFT) başlatıcısı kullanılarak stiren (St) RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilerek graft kopolimerler sentezlendi. Bu amaçla polivinil alkol (PVA), potasyum hidroksit, karbon disülfür ve benzoil klorür türevleri reaksiyona sokularak yeni RAFT ajanları sentezlendi. Elde edilen RAFT ajanları kullanılarak çeşitli parametreler (başlatıcı, monomer miktarı ve zaman) değiştirilerek PVA-g-St graft kopolimerler sentezlendi. Graft kopolimerlerin molekül ağırlık dağılımları zamanla artmış ve buna bağlı olarak polidispersite üzerine etkisi aynı zamanda incelenmiştir. Ayrıca elde edilen RAFT ajan graft kopolimerlerin molekül ağırlıklarına göre reaksiyonu kontrol ettiği görülmüştür. Graft kopolimerler FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GPC, DSC ve Elementel Analiz teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2014, 110 sayfa

**Anahtar Kelimeler : KontrollüRadikal Polimerizasyon, RAFT, Graft Kopolimer,
Poli Vinil Alkol**

ABSTRACT

In this study, a new Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) initiator is used polyvinyl alcohol. Polyvinyl-g-styrene graft copolymers were synthesized by performing RAFT polymerization. For this purpose, polyvinyl alcohol (PVA), potassium hydroxide, carbon disulfide and derivatives of benzoyl chloride are reacted then new RAFT agent were synthesized. Obtained RAFT agent are used and different parameters (initiator, amount of monomer and time) are changed PVA-g-St graft copolymers were synthesized. Graft copolymers molecular weight distribution increased time to time and depend on that over the polydispersity effects are observed. In addition RAFT agents also obtained by looking at the molecular weight of the polymer has been found to control the reaction. Graft copolymers by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GPC, DSC and elemental analysis were characterized using techniques.

2014, 110 pages

**Key Words: Controlled Radical Polymerization, RAFT, Graft Copolymer,
Polyvinly Alcohol.**

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar	1
Şekil 2. Stiren ve Akrilonitril'in kopolimerizasyonu	2
Şekil 3. Aşı kopolimerlere örnek yapılar	4
Şekil 4. Etilen Glikol ile Teraftalik Asidin polikondensasyon reaksiyonu	6
Şekil 5. Hekzametilen Amin ile Adipik Asidin polikondensasyon tepkimesi	6
Şekil 6. Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınarak radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	8
Şekil 7. Başlatıcı dibenzoil peroksidin parçalanma reaksiyonu	10
Şekil 8. Benzoil radikalinin yapısı	10
Şekil 9. Başlama basamağında başlatıcının vinil monomerdeki çift bağa saldırısıyla oluşan ilk monomerik aktif merkez	10
Şekil 10. İlk monomerik aktif merkeze çok sayıda monomer katılarak aktif veya canlı polimer zinciri oluşturulur	11
Şekil 11. Örneğin; aktif poliakrilamid zincirleri kısaca R· ile gösterilmiş olan benzoil oksi radikalleriyle birleşerek sonlanmış polimer zinciri haline geçerler	11
Şekil 12. Serbest radikal polimerizasyonunda aktif zincirler arasında sonlanma tepkimeleri.	12
Şekil 13. ATRP'nin genel mekanizması	15
Şekil 14. SET-LRP genel mekanizması	15
Şekil 15. NMP genel mekanizması	16
Şekil 16. 2,2,5-Trimetil-4-fenil-3-azoheksan-3-nitroksit (TIPNO) ve N-tert-butil-N-(1-dietilfosfon-2,2-dimetil)-N-oksil (DEPN ve SG1) yapıları	16
Şekil 17. RAFT polimerizasyonunda genel reaksiyonu	18
Şekil 18. RAFT polimerizasyonun mekanizması	19
Şekil 19. Ara radikal ve Tiyokarboniltiyo RAFT ajanının yapısal özellikleri radikal katılma üzerinden oluşur	20
Şekil 20. Ditiyo esterler (Z = aril) bazı RAFT ajanlarının yapıları	21
Şekil 21. Ditiyo esterler (Z = alkil ya da araalkil) bazı RAFT ajanları yapıları	21

Şekil 22. Tritiyokarbonatlar ($Z = \text{tiyoalkil}$) bazı RAFT ajanlarının yapıları	22
Şekil 23. Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) ($Z = \text{alkoksi, ariloksi}$) bazı RAFT ajanlarının yapıları	23
Şekil 24. Ditiyokarbomatlar ($Z = \text{N} <$) bazı RAFT ajanlarının yapıları	23
Şekil 25. Alkillenmiş ajan ile karboditiyoat tuzunun reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi	24
Şekil 26. 1,1'-tiyokarbonilbisimidazot'dan dibenzil tritiyokarbonat ve benzil 1H-imidazot-1-karboditiyat'ın sentezi	25
Şekil 27. Bir ditiyoasidin bir çift bağa katılarak kümül benzoat'ın sentezi	25
Şekil 28. Simetrik olmayan tritiyokarbonat'ın sentezi	26
Şekil 29. Tiyolesterin sülfürlenmesi ile tert-butil ditiyobenzoat'ın sentezi	26
Şekil 30. Ester değişimi uyarılmış-radikal tarafından siyanoizopropil ditiyobenzoat'ın sentezi	26
Şekil 31. Tiyol değişimi ile Benzil Ditiyoatı'ın sentezi	27
Şekil 32. RAFT yoluyla Graft Polimerler'in sentezi	35
Şekil 33. Ksantat Makro RAFT Ajanların Genel Sentez Reaksiyonu	40
Şekil 34. PVA-g-PS Graft Kopolimerlerin Genel Oluşum Reaksiyonu	41
Ek Şekil 1. PVA-6000 FT-IR Spektrumu	69
Ek Şekil 2. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	70
Ek Şekil 3. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	71
Ek Şekil 4. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat MakroRAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	72
Ek Şekil 5. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	73
Ek Şekil 6. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	74
Ek Şekil 7. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	75
Ek Şekil 8. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu	76

Ek Şekil 9. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	77
Ek Şekil 10. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	78
Ek Şekil 11. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	79
Ek Şekil 12. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	80
Ek Şekil 13. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	81
Ek Şekil 14. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	82
Ek Şekil 15. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	83
Ek Şekil 16. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	84
Ek Şekil 17. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-1) GPC Kromotogramı	85
Ek Şekil 18. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-4) GPC Kromotogramı	86
Ek Şekil 19. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-6) GPC Kromotogramı	87
Ek Şekil 20. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-7) GPC Kromotogramı	88
Ek Şekil 21. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-9) GPC Kromotogramı	89
Ek Şekil 22. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-Blank) GPC Kromotogramı	90
Ek Şekil 23. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-5) GPC Kromotogramı	91
Ek Şekil 24. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-7) GPC Kromotogramı	92
Ek Şekil 25. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-10) GPC Kromotogramı	93
Ek Şekil 26. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-11) GPC Kromotogramı	94
Ek Şekil 27. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-13) GPC Kromotogramı	95
Ek Şekil 28. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-15) GPC Kromotogramı	96
Ek Şekil 29. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-16) GPC Kromotogramı	97
Ek Şekil 30. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-Blank) GPC Kromotogramı	98
Ek Şekil 31. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-3) GPC Kromotogramı	99
Ek Şekil 32. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-11a) GPC Kromotogramı	100
Ek Şekil 33. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-15) GPC Kromotogramı	101

Ek Şekil 34. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-16) GPC Kromotogramı	102
Ek Şekil 35. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-Blanka) GPC Kromotogramı	103
Ek Şekil 36. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi	104
Ek Şekil 37. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi	105
Ek Şekil 38. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi	106
Ek Şekil 39. Polivinil Alkol Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): [(Bulunan % S) / (Teorik % S)] x 100 = % S 22,24.	107
Ek Şekil 40. Polivinil Alkol 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): [(Bulunan % S) / (Teorik % S)] x 100 = % S 17,44.	108
Ek Şekil 41. Polivinil Alkol 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): [(Bulunan % S) / (Teorik % S)] x 100 = % S 20,54.	109

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 1. Basamaklı polimerler ve karakteristik bağların gösterimi	7
Tablo 2. Bazı katılma polimerleri	9
Tablo 3. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevlerinin Ksantat Makro RAFT Ajan sentezlerinin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR Verileri	45
Tablo 4. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat Makro RAFT Ajanlarının sentezde elde edilen Elementel Analiz Sonuç Verileri	47
Tablo 5. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevleri İhtiva Eden Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezlerinin Deneysel Sonuç Verileri	48
Tablo 6. PVA-6000 Benzoil Ksantat MakroRAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	49
Tablo 7. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	52
Tablo 8. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	54
Tablo 9. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu FT-IR, ¹ H-NMR ve DSC Verileri	56

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa No
Grafik 1. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman Grafiği	50
Grafik 2. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	50
Grafik 3. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun M_n -Zaman Grafiği	51
Grafik 4. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman Grafiği	52
Grafik 5. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	53
Grafik 6. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun M_n -Zaman Grafiği	53
Grafik 7. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M]$ – Zaman Grafiği	55
Grafik 8. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	55
Grafik 9. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun M_n -Zaman Grafiği	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACP	Azobis(2-siyanopentanoik asid)
AIBN	2,2'-Azobisizobutironitril
AMS	A-metilstiren
ATRP	Atom Transfer Radikal polimerizasyon
BPO	Benzoil peroksit
CaSO ₄	Kalsiyum Sülfat
C-NMR	Karbon NMR Spektroskopisi
CS ₂	Karbon Disülfür
CTA	Zincir Transfer Ajanı
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Spektrometre
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	Graft
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEA	2-hidroksietil metakrilat
HEMA	2-hidroksietil akrilat
H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
KOH	Potasyum Hidroksit
LRP	Yaşayan Radikal Polimerizasyon
MA	Metakrilat
MMA	Metilmetakrilat

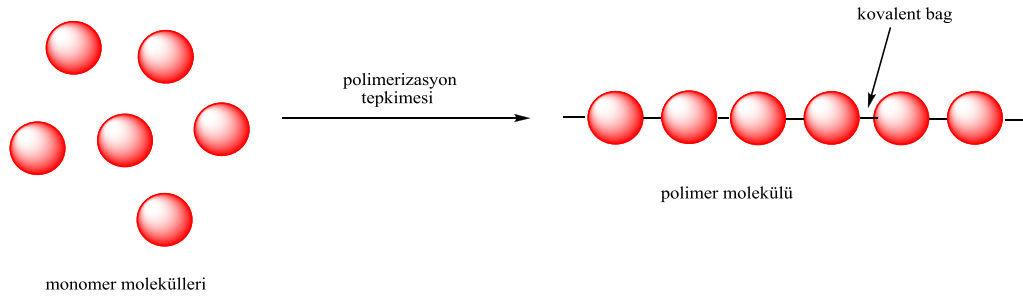
mL	Mililitre
Naylon 6-6	Poli (hekzamerilen adipamit)
NIPAAm	N-izopropil akrilamid
NMP	nitroksit aracılığıyla polimerizasyon
PDI	Polidispersite İndeksi
PDMS	Poli (dimetilsilan)
PEGMA	Poli (etilen glikol) metakrilat
PEGMAMA	Poli (etilen glikol) metilmetakrilat
PET	Poli (etilen teraftalat)
PNIPAAm	Poli (N-izopropil akrilamid)Polimerizasyon
PVA	Polivinil alkol
PVAc	Poli (vinil asetat)
RAFT	Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir
SET-LRP	Tek-Elektron-Transfer Yaşayan Radikal Polimerizasyon
St	Stiren
tBMA	Tert-butil metakrilat
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidiniloksi
THF	Tetra Hidro Furan
VAc	Vinil Asetat

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. **Polimer** ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Monomer molekülleri Şekil 1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir [1].



Şekil 1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluştururlar.

Homopolimer, kopolimer

Homopolimer, tek tür monomerden çıkarılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin; saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloroetilen, poli(vinil klorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu (kopolimerizasyon), zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı aşağıdaki kopolimeri verir [2] .



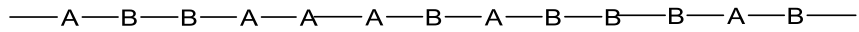
Şekil 2. Stiren ve akrilonitril'in kopolimerizasyonu.

1.2. Kopolimer türleri

Uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması, A ve B türü iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini etkileyebilmektedir. A ve B birimleri rastgele, ardışık veya bloklar halinde ana zincirlerde yer alabilirler.

Bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerleştirilmesiyle veya iki farklı homopolimer kullanılarak, kopolimerlerin başka türü olan *aşı kopolimerler* hazırlanabilirler [2].

1.2.1. Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Olefinlerin radikalik kopolimerizasyonu genelde rastgele kopolimerler verir. Rastgele kopolimerlerin çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.



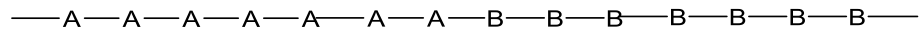
Rastgele kopolimer

1.2.2. Ardışık kopolimer: A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A ve bir B şeklinde sıralanmışlardır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.

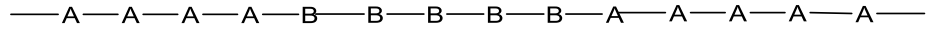


Ardışık kopolimer

1.2.3. Blok kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimerlere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı arttırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır [2,3].

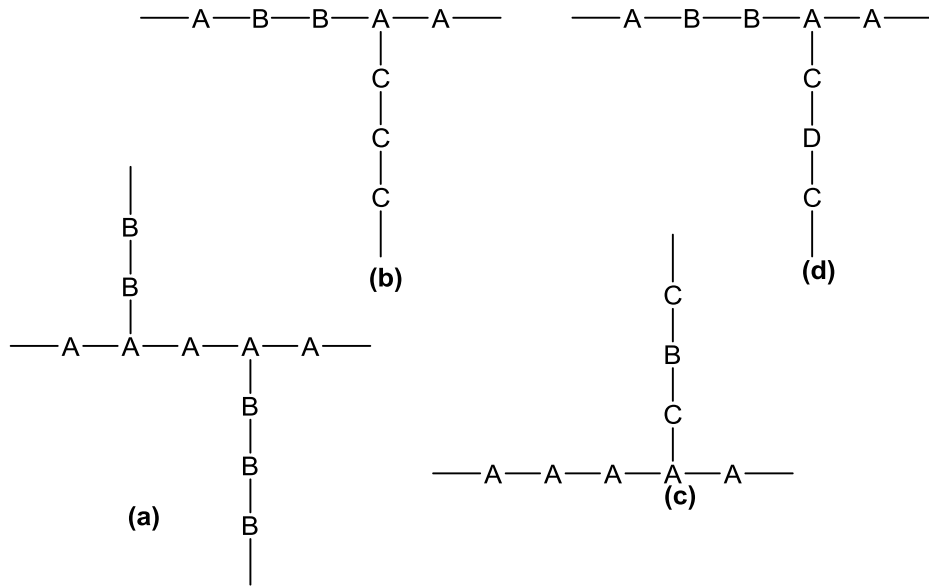


iki bloklu kopolimer



üç bloklu kopolimer

1.2.4. Graft (Aşı) kopolimer: Aşı kopolimerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir. Aşı kopolimerlerin özellikleri, genelde, homopolimerlerinin özellikleri arasına düşer. Bazı aşı kopolimerlerine aşağıda örnek verilmiştir [1,2].



Şekil 3. Aşı kopolimerlerlere örnek yapılar,

- a)** ana zincir ve aşılınmış zincirler homopolimer
- b)** ana zincir kopolimer, aşılınmış zincirler homopolimer
- c)** ana zincir homopolimer, aşılınmış zincirler kopolimer
- d)** ana zincir ve aşılınmış zincirler kopolimer.

1.3. Polimer Sentezi

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Basamaklı polimerizasyonu
- Katılma polimerizasyonu

olarak iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zaman içinde davranışının bilinmesi aranan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir.

1.3.1. Basamaklı Polimerizasyon

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

Basamaklı polimerler; Kondensasyon, Michael katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu gibi organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygun olanı kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri tanımı da kullanılmaktadır [4].

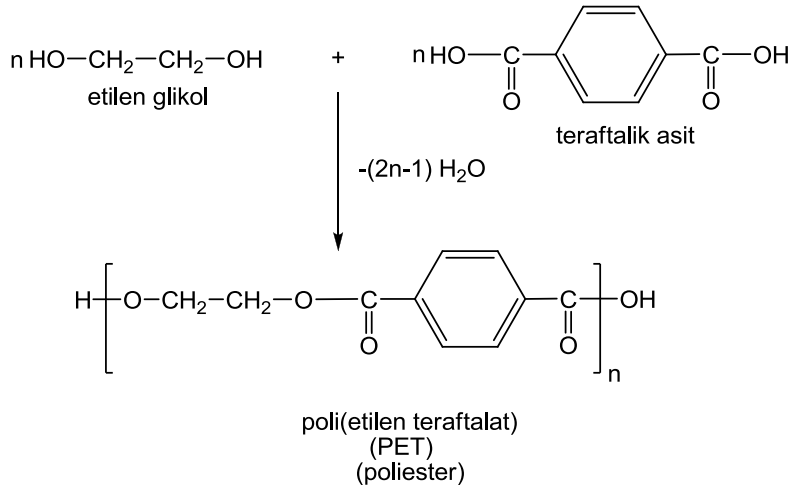
1.3.1.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

Kondensasyon polimerizasyonlarının genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün tepkimeye girerek küçük bir molekülün ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde –OH, –COOH, –NH₂ türü

fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır [4].

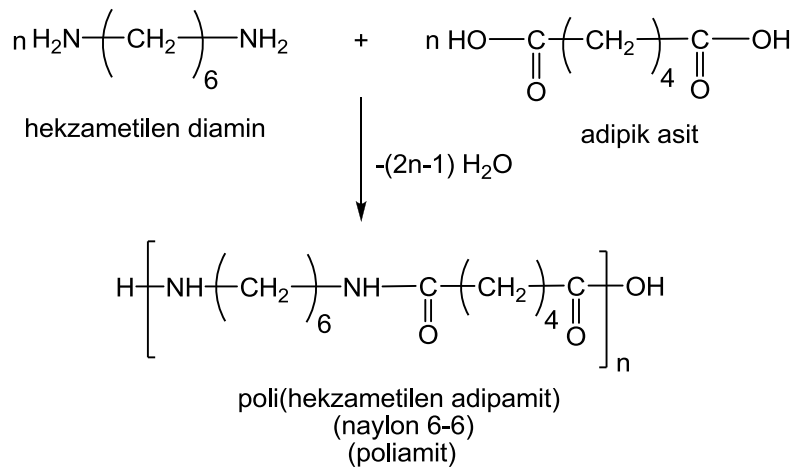
Polimer eldesine uygun kondensasyon polimerizasyonlarına örnekler;

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



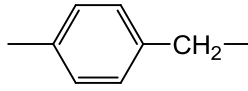
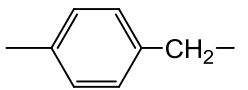
Şekil 4. Etilen glikol ile tereftalik asidin polikondensasyon reaksiyonu.

- 2) Poliamitler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir [1].



Şekil 5. Heksametilen amin ile adipik asidin polikondensasyon tepkimesi.

Tablo 1. Basamaklı polimerler ve karakteristik bağların gösterimi.

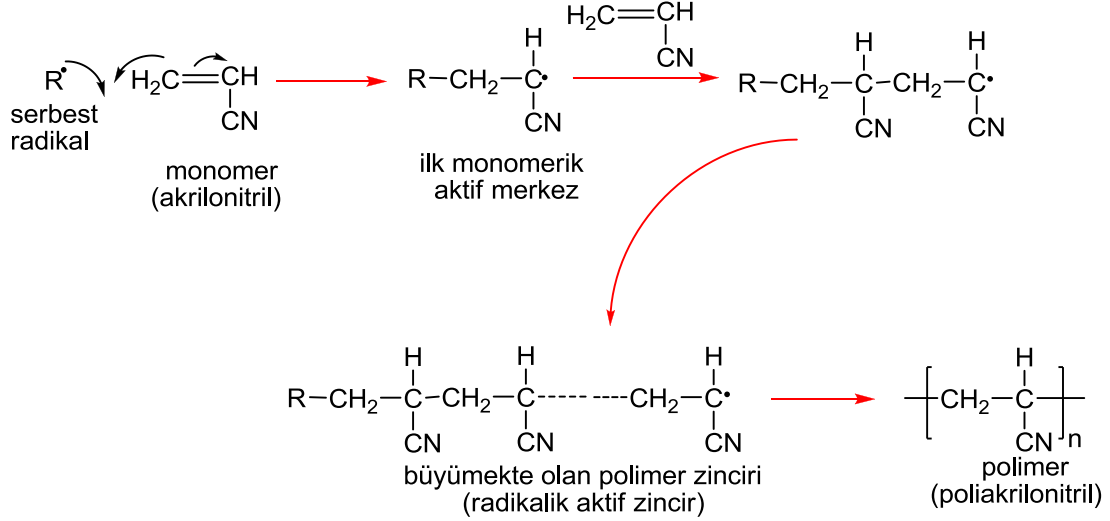
polimer	karakteristik bag
poliester	—O—C— $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
poliamit	—NH—C— $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
poliüretan	—NH—C—O— $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
poliasetal	$\text{—CH}_2\text{—O—R—O—}$
fenol-formaldehit	
melamin-formaldehit	$\text{—NH—CH}_2\text{—}$
selüloz	—O—C—
polikarbonat	—O—C—O— $\quad \quad \quad \parallel$ $\quad \quad \quad \text{O}$
poliarilen	
polisiloksan	—Si—O—

1.3.2. Katılma Polimerizasyon

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda ve hızla katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimer oluşur tepkime süresince ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur [5].

Katılma polimerizasyonu başlatma yöntemleri olarak serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktadır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşabilir. Örneğin; benzoil peroksit (BPO), azobisisobutironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Isı, ışık ve yüksek enerjili ışınlar gibi fiziksel etkenler kullanıldığında ilk radikaller; monomer çözücü ya da polimerizasyon ortamında bulunan bir başka maddeden de oluşur. Elektrokimyasal yöntem, radikal üretmenin bir diğer yoludur [4,5].



Şekil 6. Akrlonitrilin polimerizasyonu örnek alınarak radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkez üzerinden de gerçekleştirilebilir. İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon ortamında bir vinil monomer yanında HA şeklinde gösterilen bir protonik asit bulunursa, tepkimesiyle monomere bir proton aktarılır ve ilk katyonik aktif merkez oluşur.

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu etkin başlatılabilen bileşiklerden birisi n-butil lityumdur. n-butil lityumun butil kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur [2].

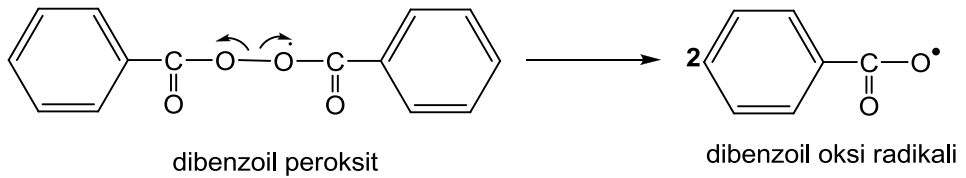
Tablo 2. Bazı katılma polimerleri.

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

1.4. Serbest Radikal Polimerizasyon

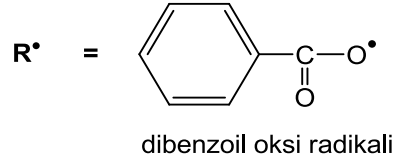
Başlama

Başlama basamağında, başlatıcının parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller monomer molekülleriyle etkileşir. Benzoil peroksidin uygun bir çözücünde hazırlanan çözeltisi ısıtıldığında,

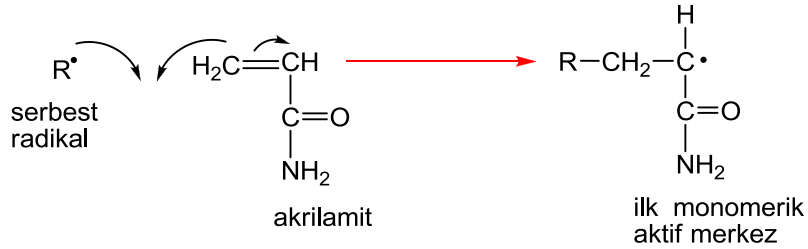


Şekil 7. Başlatıcı dibenzoil peroksidin parçalanma reaksiyonu.

benzoil oksid radikalleri oluşur. Başlatıcıların bozunmasıyla oluşan ilk serbest radikal türlerine **başlatıcı radikal** ya da **birincil radikal** denir. Benzoil peroksidin birincil radikali kısaca aşağıdaki gibi **R•** Şekil 8’de gösterilir [1,5].



Şekil 8. Benzoil radikalının yapısı.

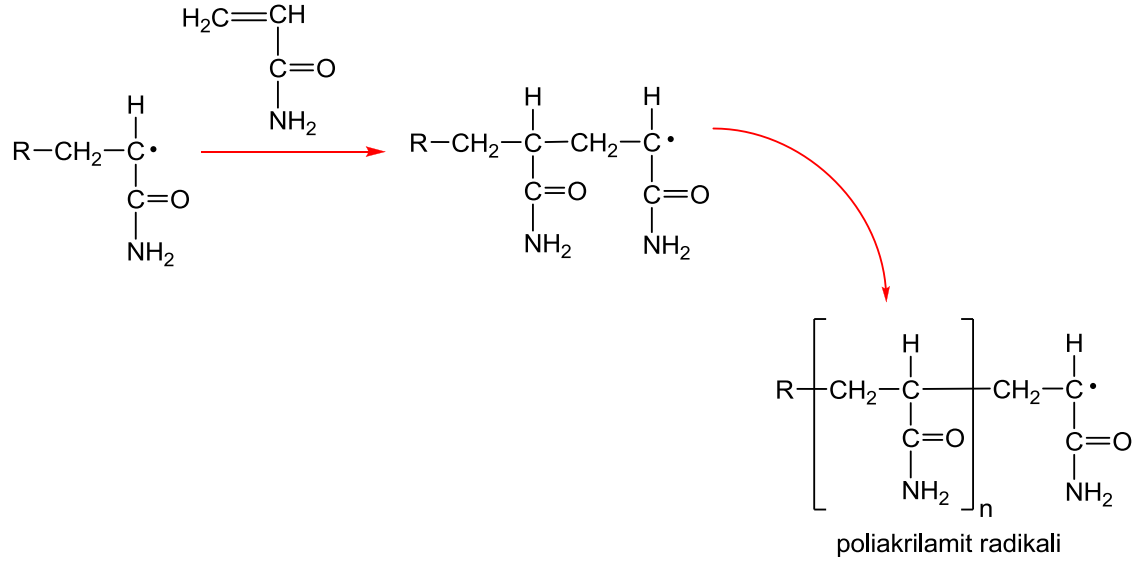


Şekil 9. Başlama basamağında başlatıcının vinil monomerdeki çift bağa saldırısıyla oluşan ilk monomerik aktif merkez.

şeklinde yazılır. Benzoil oksid radikali, akrilamidin p-bağı elektronlarıyla etkileşerek monomere katılır ve ilk monomerik aktif merkez oluşur (Şekil 9). Benzoil peroksidin ileri bozunmasıyla oluşan fenil radikalleri de yukarıdaki tepkimeye benzer şekilde polimerizasyonu başlatılabilir [3].

Büyüme

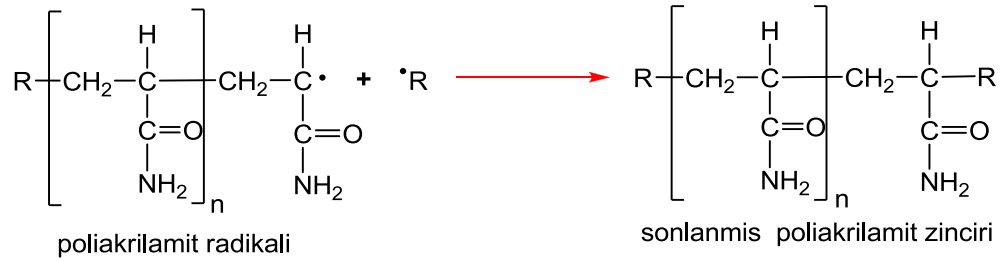
Büyüme adımında, aktif radikalik merkezlerine hızla monomer molekülleri katılarak zinciri büyütürler. Örnek olarak incelenen akrilamid polimerizasyonunda, akrilamid molekülleri ile monomerik aktif merkezlere aşağıdaki gösterildiği şekilde ard arda katılırlar.



Şekil 10. İlk monomerik aktif merkeze çok sayıda monomer katılarak aktif veya canlı polimer zinciri oluşum şeması.

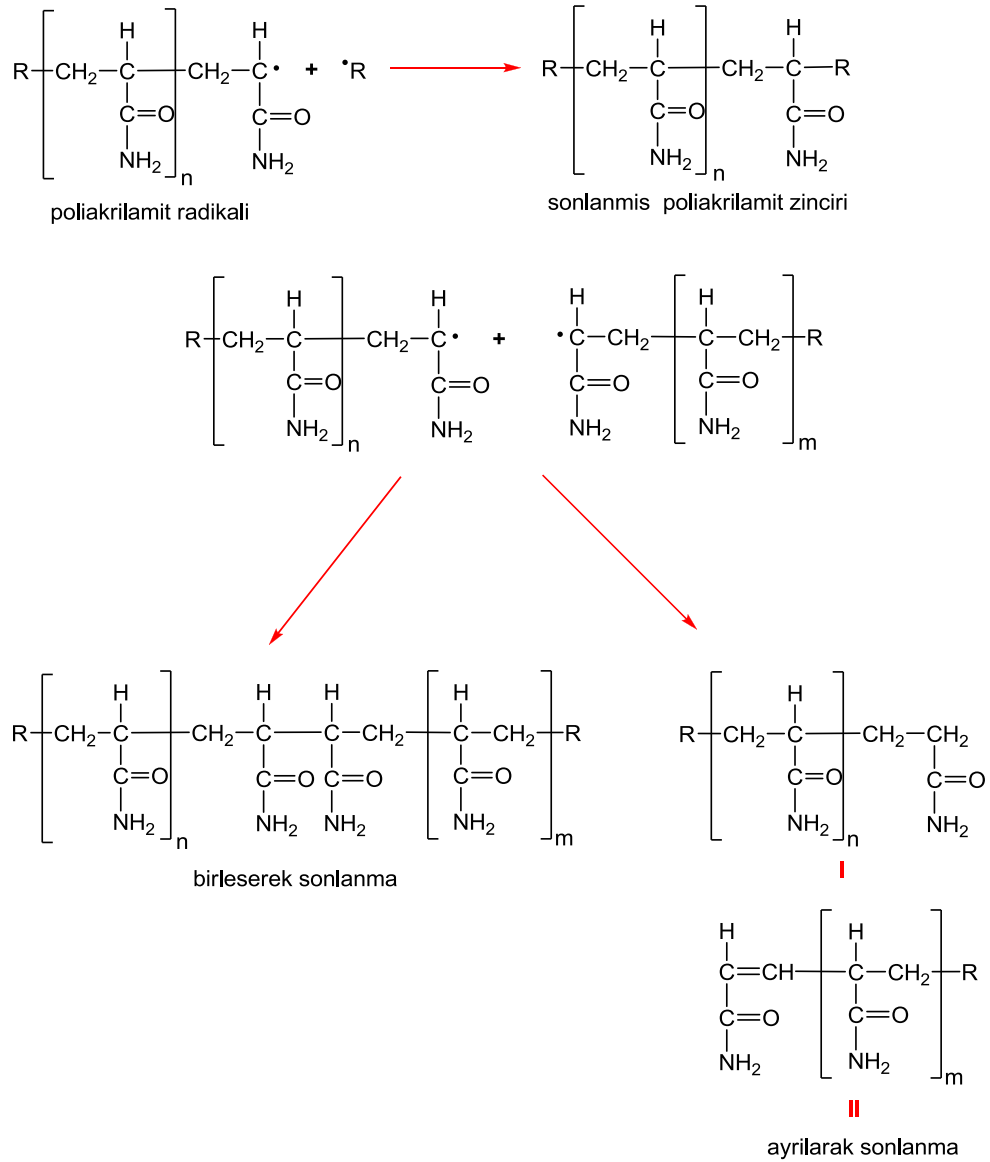
Sonlanma

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. En basit sonlanma tepkimelerinden birisi, başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin aktif polimer zincirleriyle birleşmesidir.



Şekil 11. Aktif poliakrilamid zincirleri kısaca $\text{R}\cdot$ ile gösterilmiş olan benzoil oksidatif radikalleriyle birleşerek sonlanmış polimer zinciri haline geçme şeması.

Zincir sonlanmalarına neden olan etkin tepkimeler, aktif polimer zincirlerinin birbirleri arasında ilerler. Yinelenen birim sayıları n+1 ve m+1 olan iki aktif zincir birleşerek sonlanabilir (birleşerek sonlanma) ve kendinden daha uzun bir polimer zincirine dönüşebilirler. Zincirlerin birleşme noktalarında baş-başa düzeninde yapılar ortaya çıkar. İki aktif zincir arasında ilerleyen bir diğer sonlanma tepkimesinde ise bir zincirden diğerine bir atom (genellikle β-hidrojeni) aktarılır. Bu tür sonlanma da tepkimeye katılan zincirler ilk bağlarını korurlar (ayrı-ayrı sonlanma). Monomerin yapısı ve polimerizasyon sıcaklığı sonlanma tipini etkileyebilmektedir [1,3].



Şekil 12. Serbest radikal polimerizasyonunda aktif zincirler arasında gözlenebilecek sonlanma tepkimeleri.

1.5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

1.5.1. Yaşayan Radikal Polimerizasyon

Yaşayan radikal polimerizasyon uygulaması içinyeni tekniklerin son zamanlarda ortaya çıkması bir dizi aletlerle olmuştur ve geleneksel radikal polimerizasyonun çeşitliliğini daha çok tutmasına rağmen polimerizasyon işleminde çok hassas kontrol edilmesini sağlamıştır [7,8]. Yeni potansiyellere sahip materyaller polimer endüstrisinin büyük bir kısmı olarak görünmeye başladı. Mümkün olan uygulama alanları yeni yüzey, dağıtıcılar, kaplama, yapıştırıcılar, biyomalzemeler, membranlar, ilaç dağıtım, medya ve materyaller aracılığıyla mikroelektroniktir.

Yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri; Nitroksit aracılığıyla polimerizasyon (NMP) ve Atom Transfer Radikal polimerizasyon (ATRP) dir [9]. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transferi (RAFT) büyük ilgi görmüştür. NMP tekniği 1980'lerin başında CSIRO tarafından bulunmuştur. Onlar polimerik materyal olarak iyi tanımlanmış bileşimlerdir ve bunlar molekül ağırlığı, düşük dağılımları ve karmaşık mimarileri dikkat çekmiştir [10]. Son yıllarda akrilatlar, stirenin blok kopolimerleri ve dar molekül ağırlık dağılımı homopolimerlerin sentezi için yaygın olarak kullanılmıştır [11]. Son gelişmeler ışığında daha geniş bir NMP uygulanabilir monomerlerin kullanım aralığı sınırlıdır.

ATRP oldukça çok yönlüdür [12]. Fakat onun bazı polimerizasyon ortamı ile kötü uyumluluğu alışılmamış başlatıcı sistemleri gerektirir. Yine de önemli avantajları giderilmesi sağlanmıştır. RAFT polimerizasyonu ayrıca CSIRO tarafından geliştirilmiş olan, yeni girenlerden biri, hatta en uygun ve çok yönlü olanıdır [13].

Serbest radikal polimerizasyonu genellikle polimerlerin geniş bir aralığının üretimi için endüstride kullanılır. Bu reaksiyonun sağlamlığından kaynaklanmaktadır. Farklı monomerlerin bir çeşidinde polimerizasyon olabilir veya reaksiyon nispeten su ve oksijene karşı duyarsızdır. Fakat başlıca dezavantajlarından biri polimerizasyonda kontrol eksikliğidir. 20. Yüzyılın son yıllarından bu yana kontrollü ya da yaşayan radikal polimerizasyon (LRP) bir takım teknikler ortaya çıkmıştır. Rizzardo ve arkadaşları 1985'de Nitroksit kararlı radikal üzerine çalışma yapmışlardır [12].

Georges ve arkadaşları Nitroksit-aracılığıyla polimerizasyon (NMP) sayesinde sentezlenen ilk düşük polidispersite indeksi (PDI) polimerleri NMP'den sonra, LRP'de yeni bir yöntem çalışmışlardır [14].

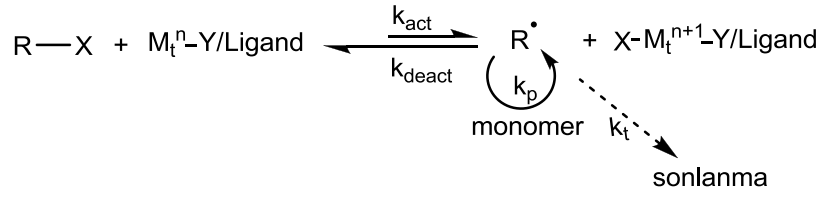
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)
- Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer Polimerizasyon (RAFT)
- Tek-Elektron-Transfer Yaşayan Radikal Polimerizasyon (SET-LRP)

Bilim adamları LRP'nin tanıtımı için vinil monomerlere dayanan makromoleküler mimarilerinin genişletilmiş bir aralığını temelini kurmak için bir çok çalışma yapmışlardır.

1.5.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

ATRP ilk kez Sawamoto ve arkadaşları ile aynı zamanda Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [15,16]. Sawamoto, Rutenyum-aracılığıyla polimerizasyonu ve Matyjaszewski ATRP'nin günümüzde en popüler olan bakır-katalizörlü versiyonunu çalışmışlardır [17]. ATRP'nin genel mekanizması Şekil 13'de gösterilmiştir. Aşağıdaki kimyasallar tipik ATRP reaksiyonu için gereklidir. Başlatıcı alkil halojenür, monomer, metal (I) halojenür (MI ya da MII oksidasyon durumunda bir elektron değişimi sürece kullanılabilir ve kaydedilir) ve bir ligand kullanılır. Şema 13'de gösterildiği gibi metal kompleks homolitik olarak başlatıcıdan halojeni koparır, başlatıcı bir radikal artı metal II kompleksini oluşturur. Başlatıcı-türevli primer radikal monomere katılarak bir çoğalma zinciri üzerinden başlatır. Çoğalan zincir P_n-X hareketsiz zincir ve metal I kompleksi üreten metal II kompleksi tarafından devre dışı bırakılır. Bu reaksiyonun denge süresince hareketsiz zincirlere karşı ağır bir şekilde kaydırılır, reaksiyon karışımının varlığında çoğalan radikallerin konsantrasyonu düşüktür. Bu sınırlar polimerizasyon üzerinde elde edilir [18].

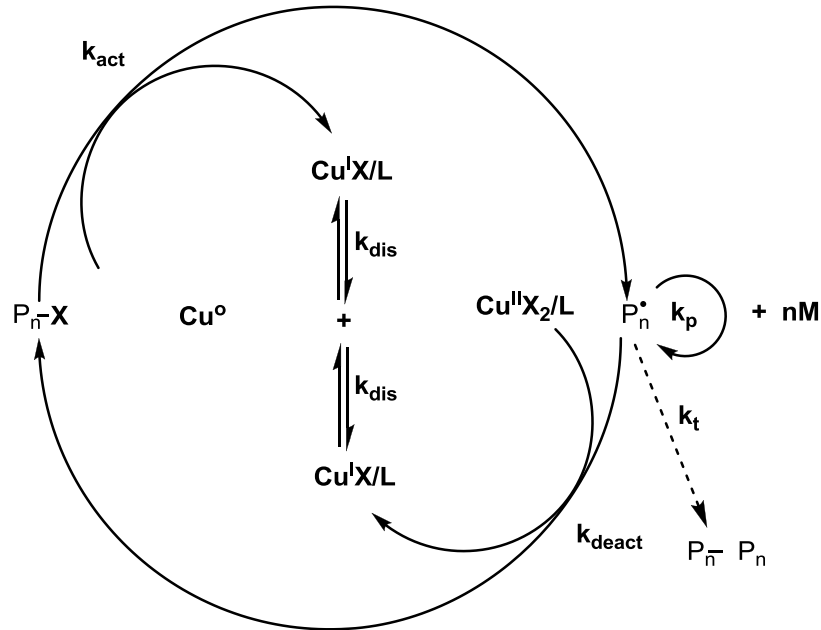
ATRP'nin en önemli dezavantajı havaya karşı metal kompleksinin hassasiyetidir ve aslında son ürün önemli miktarda metal içerir.



Şekil 13. ATRP'nin genel mekanizması.

1.5.3. Tek-Elektron-Transfer Yaşayan Radikal Polimerizasyon (SET-LRP)

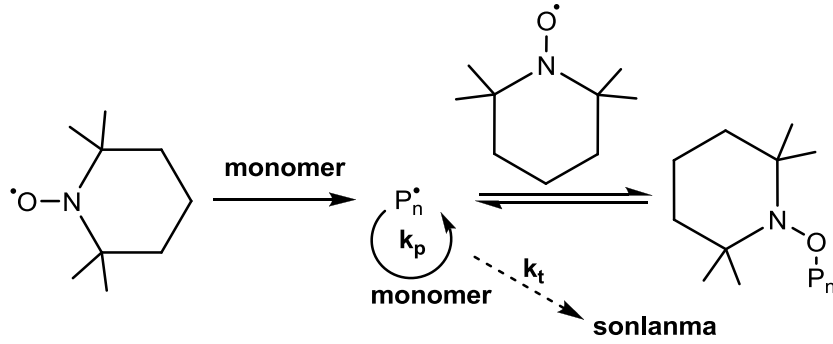
Tek Elektron Transfer (SET-LRP) Percec ve arkadaşları tarafından tanıtıldı. Bilim adamları SET-LRP oldukça reaktif Cu^0 tarafından katalizlenmiş tek elektron transferi ile oluşmuş dış-küre düşük aktivasyon enerjisi ile olduğunu bildirmişlerdir. Bu reaksiyon Cu^{II} türleri benzer işlemlerle deaktifleştirilir ya da kontrol altına alınır (Şekil 14). SET-LRP oda sıcaklığında çok etkilidir ve oldukça yüksek molekül ağırlıkları düşük bir PDI ile bağlantılı elde edilebilen polimerler rapor edilmiştir. Fenol gibi tipik radikal başlatıcıların varlığında bile, SET-LRP yüksek bir reaksiyon hızı sergiler ve moleküler ağırlık dağılımı üzerinden kontrolünü gösterir [19].



Şekil 14. SET-LRP genel mekanizması.

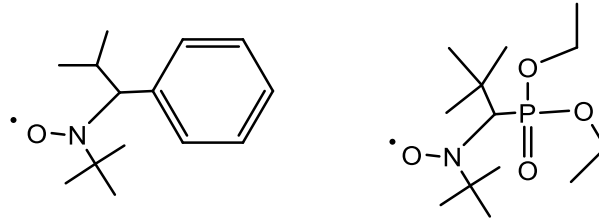
1.5.4. Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP)

NMP nitroksit radikal merkezlidir. En yaygın olan ilk türü nitroksit (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi serbest radikal) TEMPO'dur [20]. TEMPO bir stirenin polimerizasyonuna katıldığı zaman, dengede yayılan radikal ya da bir başlatıcı radikale bağlı TEMPO molekülünden oluşan bir alkoksiamin ve bir serbest radikal TEMPO arasında elde edilir. Bağ çoğalan bir radikal veya TEMPO arasında oluşur ve tersinirdir (Şekil 15). Ancak, yüksek sıcaklıklarda ($> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) geçici ve kalıcı bir TEMPO bileşiğinin içine alkoksiamin bölmek gerekir.



Şekil 15. NMP genel mekanizması.

TEMPO polimerizasyon için gerekli olan yüksek sıcaklık tarafından sunulan problemlerin üstesinden gelir, ikinci ürün alkoksiaminde tanıtıldı [21]. İkinci ürün alkoksiaminler $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ altındaki sıcaklıklarda kullanılabilir. Buna ek olarak, ikinci ürün alkoksiaminler akrilatlar ve stirenin yanında dienlerin polimerizasyonunda kullanılabilir. İkinci ürün alkoksiaminlere örnek şekil 16'da gösterilmiştir.



Şekil 16. 2,2,5-Trimetil-4-fenil-3-azoheksan-3-nitroksit (TIPNO) ve N tert-butil-N-(1-diethylfosfon-2,2-dimetil)-N-oksil (DEPN ve SG1) yapıları.

1.5.5. Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transfer (RAFT)

RAFT-aracılığıyla polimerizasyon ilk olarak 1998’de Rizzardo ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. RAFT zincir transfer ajanı (CTA) olarak tiyokarbonil tiyo türleri olarak kullanılmaktadır. Tipik olarak RAFT-aracılığıyla polimerizasyonu için aşağıdaki bileşikler gerekmektedir. CTA, monomer ve radikal kaynağıdır. Bu radikal kaynak AIBN; genellikle termal olarak bozulan başlatıcıdır [22,23]. Aynı zamanda gama ve UV radyasyonunun kullanımında çalışılmıştır (Şekil 17).

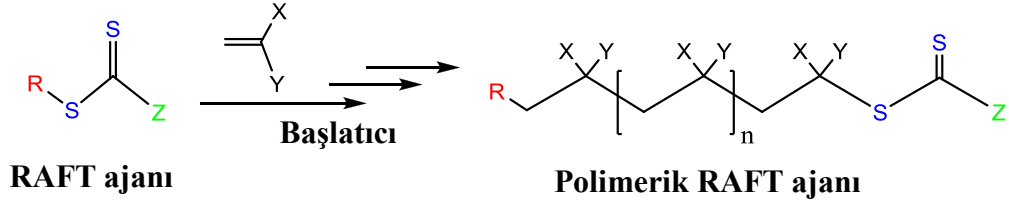
Gösterildiği gibi, bir başlatıcı-türevli primer radikal bir polimer zincirini başlatır ve büyüyen zincirden CTA’ya eklenir ve ara bir radikal oluşur. Ara radikalın parçalanması ya da ayrılan R grubunun polimerizasyonu (zincir transfer) yeniden başlatabilmesi yeni bir radikal üretir ya da çoğalan radikali serbest bırakır [24].

Zincir dengelenme basamağı başlıca dengedir. Bu basamak polimerizasyonun kontrolü için aktif polimer zincir radikalleri arasında (makro) zincir transfer ajanları ve aktif büyüyen zincirler (radikaller) arasında stokiometri’den dolayı hareketsiz CTA uç-başlıklı durumundaki çoğu zincirleri korurlar. RAFT-aracılığıyla polimerizasyon sağlam bir vinil monomerlerin geniş bir aralığı LRP için kullanılan bir tekniktir [25].

Radikal polimerizasyonu yüksek molekül ağırlıklı polimerleri üretmek için en yaygın olarak kullanılan işlemlerden biridir [26]. Radikal polimerizasyonun önde gelen başlıca faktörleri aşağıdaki gibidir.

- Monomerlerin büyük bir çeşitliliği ile kullanılabilir.
- Reaksiyon koşulları ve fonksiyonel grupların geniş bir aralığı toleranslıdır.
- Polimer bileşimi ve mimarisi klasik prosesle moleküler ağırlık dağılımında kontrolün derecesi ile bazı önemli sınırlamalara sahiptir. Bununla beraber, teknolojilerde rekabet, ucuz ve uygulaması kolaydır.
- RAFT polimerizasyonundaki moleküler ağırlık aşağıdaki eşitlik kullanılarak tahmin edilebilir [27].

$$\overline{M}_n(\text{cal}) = \frac{\text{Harcanan monomer}}{\text{Başlatılan zincirler}} \approx \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} m_M$$

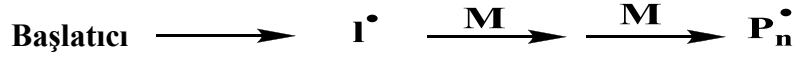


Şekil 17. RAFT polimerizasyonunda genel reaksiyonu.

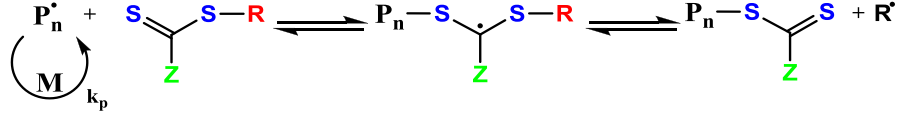
Burada $[M]_0 - [M]_t$ harcanan monomerdir ve m_M monomerin molekül ağırlığıdır.

- Dar molekül ağırlık dağılımlarına ulaşılabilirler.
- Blok, star ve kompleks mimariler elde edilebilir [28].

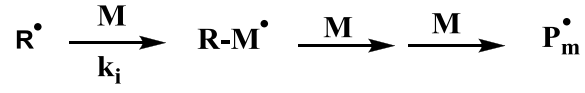
1. Başlama



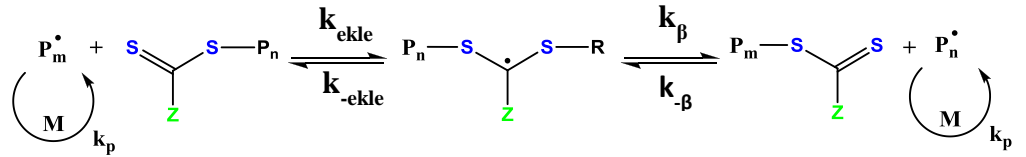
2. Tersinir zincir transfer



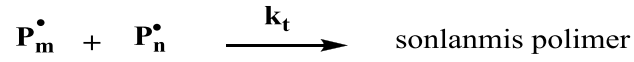
3. Yeniden Başlama



4. Dengelenme



5. Sonlanma



Şekil 18. RAFT polimerizasyonun mekanizması.

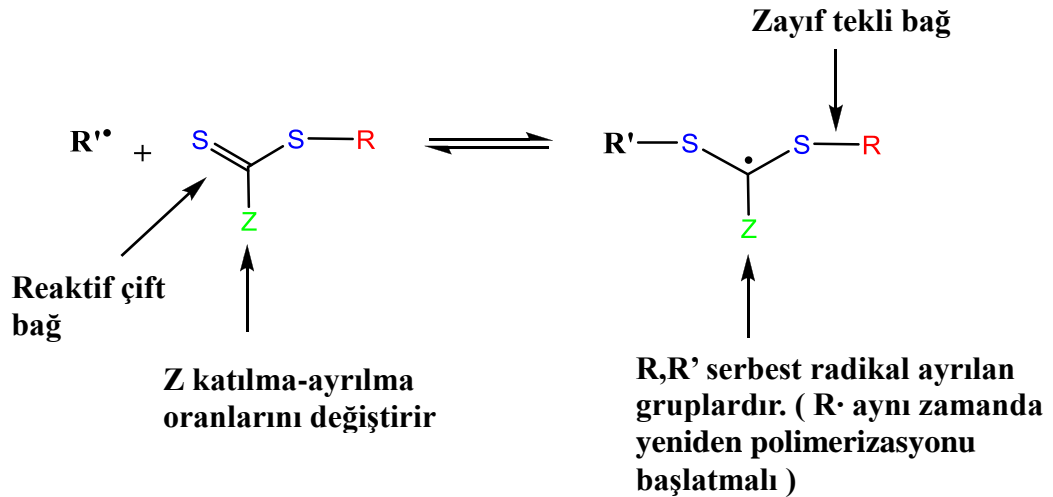
1.5.5.1. RAFT Ajanının Dizaynı

Tiyokarboniltiyo RAFT ajanlarının geniş bir yelpazede ($Z(C=S)SR$) çalışılmıştır. Başlangıçta RAFT polimerizasyonunda diğer ditiyoesterler ve ditiyobenzoatın ($Z=Ph$) konusu çalışılmıştır [29]. Fakat daha sonra yapılan bir çok makalede gösterilmektedir ki tiyokarboniltiyo bileşikleri geniş bir alanda kullanılabilir [30,31].

Bunlardan bazıları tiyokarbonatlar, ksantatlar, ditiyokarbamatlar ve diğer bileşikler içermektedirler [32]. RAFT ajanının etkinliği monomere bağlı polimerizasyon serbest radikalin ayrılan R ve Z grubunun özelliklerinin kuvvetine bağlıdır.

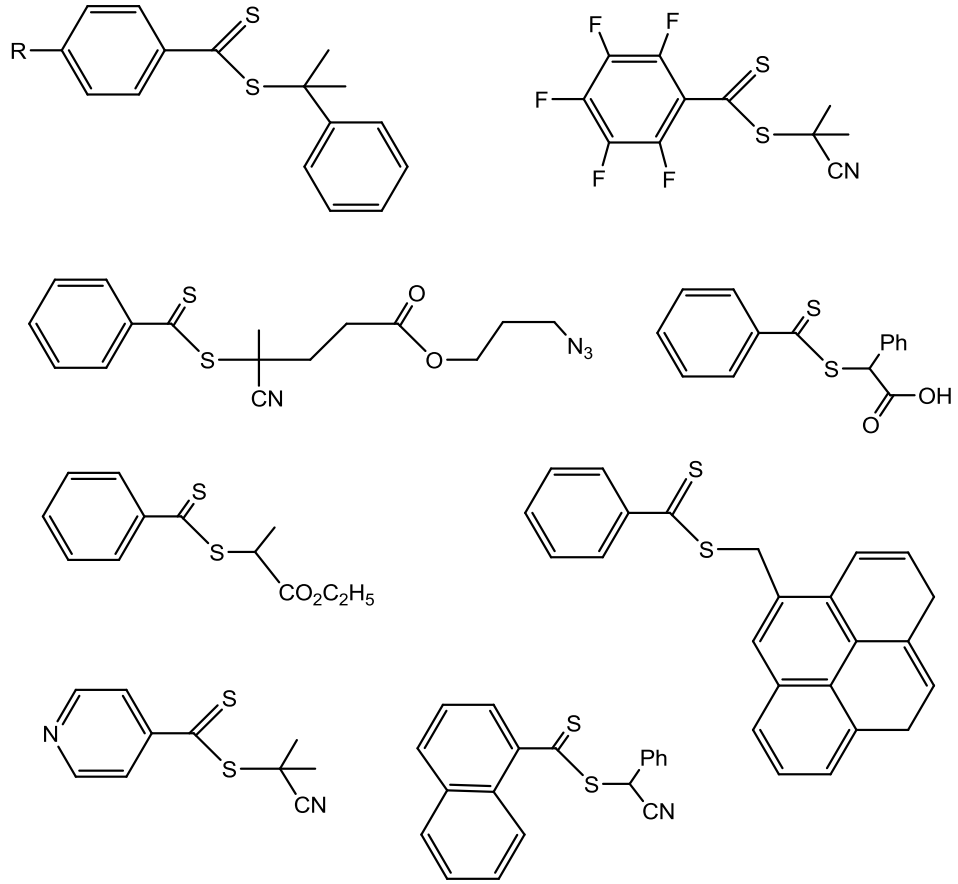
Ara radikallerin kararlılığını değiştirmek tiyokarbonil çift bağına devre dışı bırakmak veya etkinleştirmek seçilebilir [33]. Etkili bir RAFT polimerizasyonu için [34] ;

- RAFT ajanları 1 ve 3 reaktif C = S (yüksek, k_{kat}) çift bağına sahip olmalıdır.
- Ara radikaller 2 ve 4 hızlıca parçalanmalı (yüksek k_{β} , zayıf S-R bağı) ve yan reaksiyonlar vermemeli.
- Ara 2 ürünlerin ($k_{\beta} \geq k_{kat}$) lehine ayırması gerekir.
- Çıkan R· radikaller etkili bir şekilde polimerizasyonu yeniden başlatmalı.

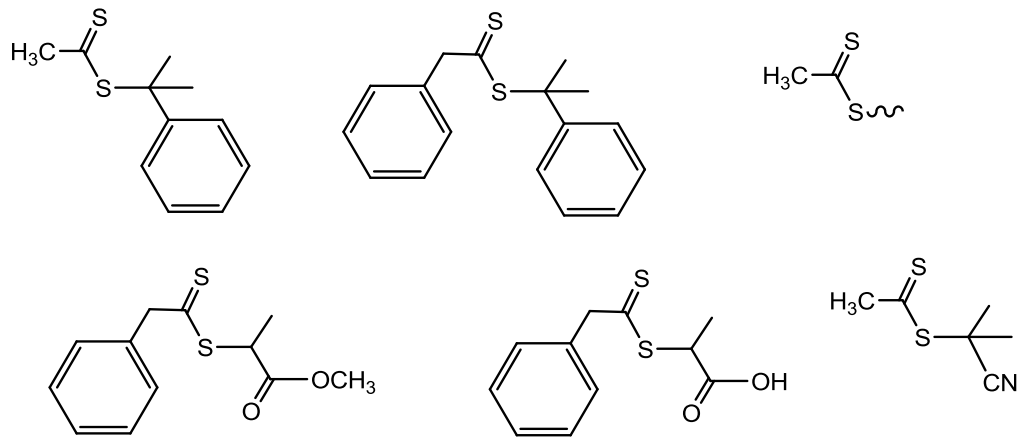


Şekil 19. Ara radikal ve tiyokarboniltiyo RAFT ajanının yapısal özellikleri radikal katılma üzerinden oluşur.

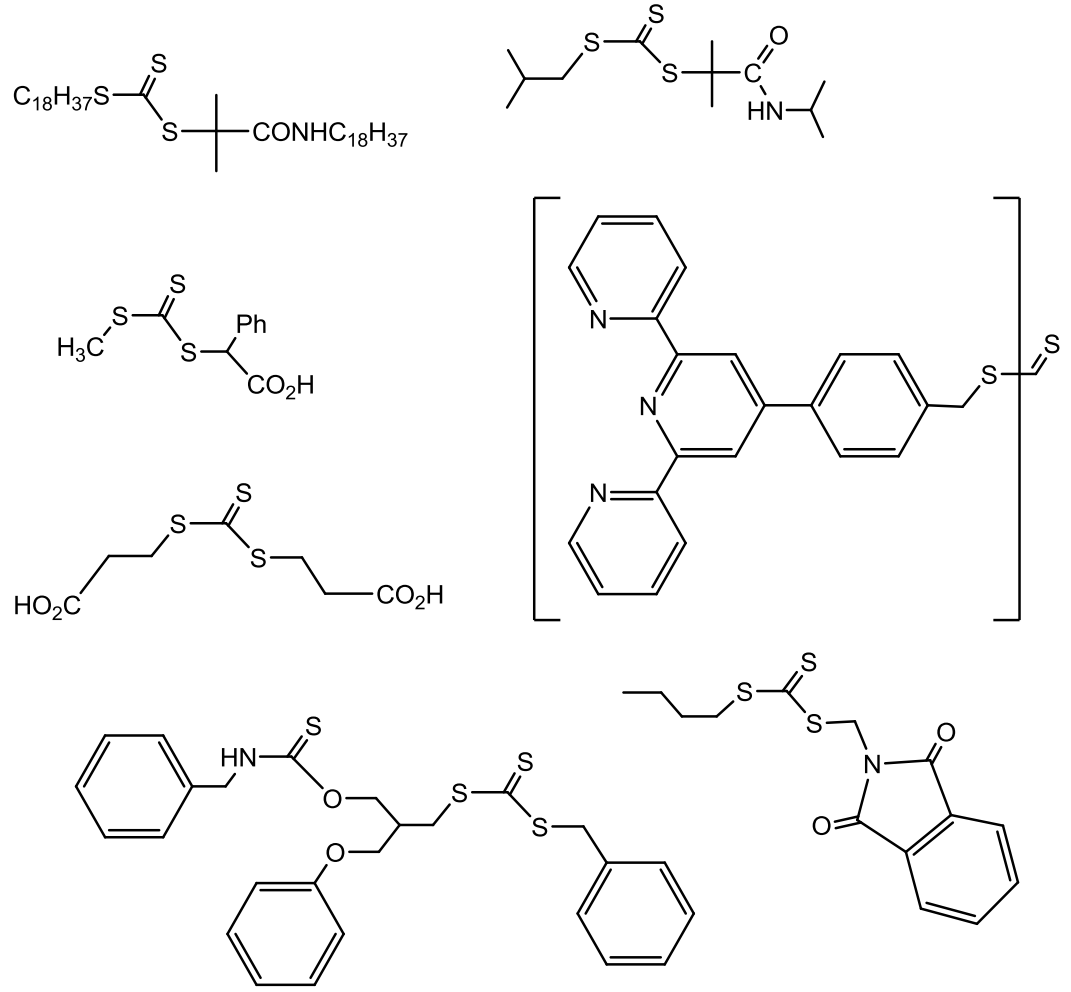
1.5.5.2. RAFT Ajanları



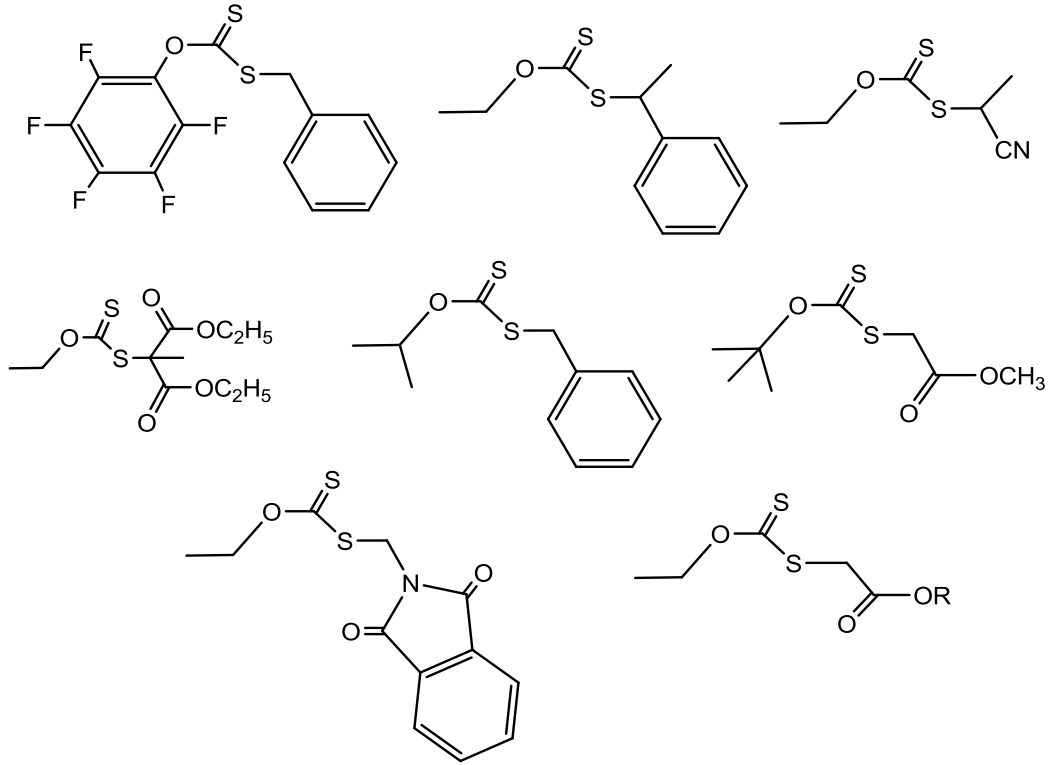
Şekil 20. Ditiyo esterler (Z = aril) bazı RAFT ajanlarının yapıları.



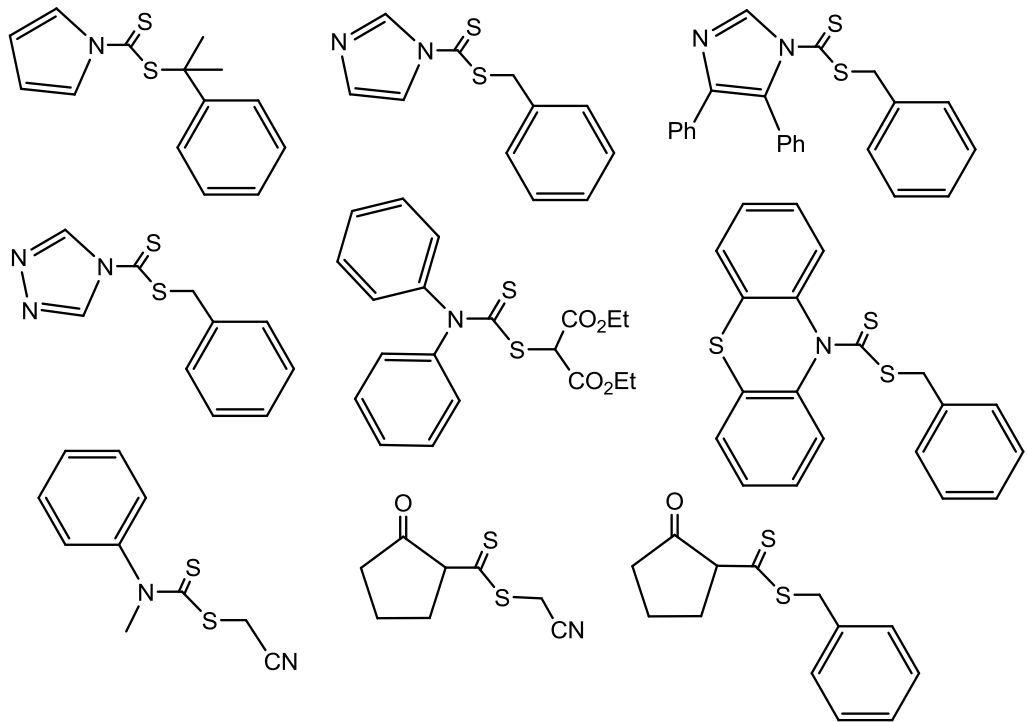
Şekil 21. Ditiyo esterler (Z = alkil ya da araalkil) bazı RAFT ajanları yapıları.



Şekil 22. Tritiyokarbonatlar (Z = tiyoalkil) bazı RAFT ajanlarının yapıları.



Şekil 23. Ksantatlar (Ditiyokarbonatlar) ($Z = \text{alkoksi, ariloksi}$) bazı RAFT ajanlarının yapıları.



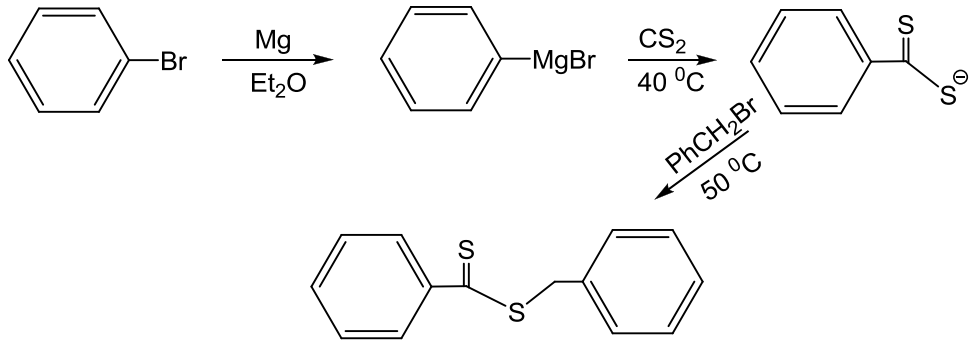
Şekil 24. Ditiyokarbomatlar ($Z = \text{N} <$) bazı RAFT ajanlarının yapıları.

1.5.5.3. RAFT Ajan Sentezi

RAFT ajanları metotlarının çeşitliliği orta derecede mevcuttur ve sentezi genellikle basittir [35,36].

En yaygın olarak yararlanılan yöntemler şunlardır ;

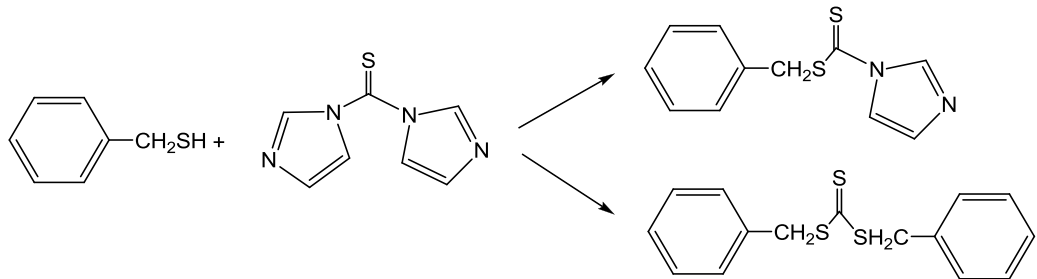
1. Bir alkilendirmiş ajan ile bir tuz karboditiyoatın reaksiyonudur. Çoğu zaman one-pot reaksiyonu alkilleyici ajan ve karbondisülfür (CS_2) ile anyonik türlerinin sonraki işlemleri ile gerçekleşir [30,37,38].



Şekil 25. Alkilenmiş ajan ile karboditiyoat tuzunun reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi.

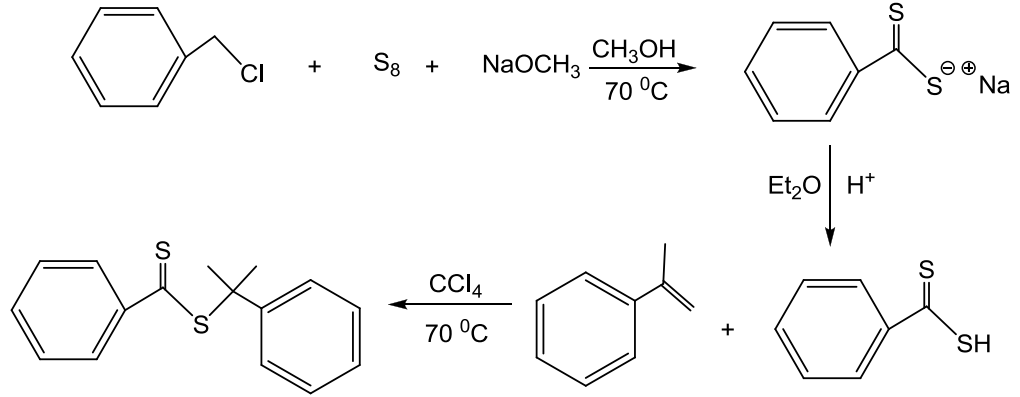
Benzer kimya simetrik olmayan tritiyokarbonatların sentezinde kullanılır. Verimleri genellikle (> % 70) birincil ve ikincil alkil halojenürlerin yer değiştirmesi yüksek ama tersiyer halojenürler (% 5-40) düşük olabilir.

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



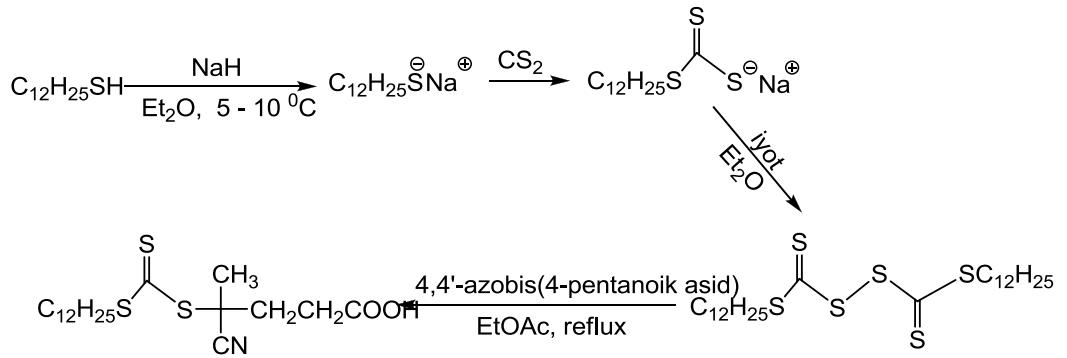
Şekil 26. 1,1'-tiyokarbonilbisimidazot'dan dibenzil tritiyokarbonat ve benzil 1H imidazot-1-karboditiyat'ın sentezi.

2. Bir ditiyo asidin olefinik çift bağına katılması bu işlem kumul ditiyobenzoat hazırlanmasında kullanılmıştır [37]. Elektronca zengin olefinlerin (Stiren, Vac, isookten, AMS) istenen Markovnikov katılmasını verir (Yer değiştirme konumundaki kükürt). Bununla beraber, benzer reaksiyonlar ile elektronca fakir olefinler (MMA, MA, AN) malesef Michael gibi katılma (Yer değiştirme konumunda olmayan kükürt) verir. Bu yüzden kullanışlı RAFT ajanını vermez.



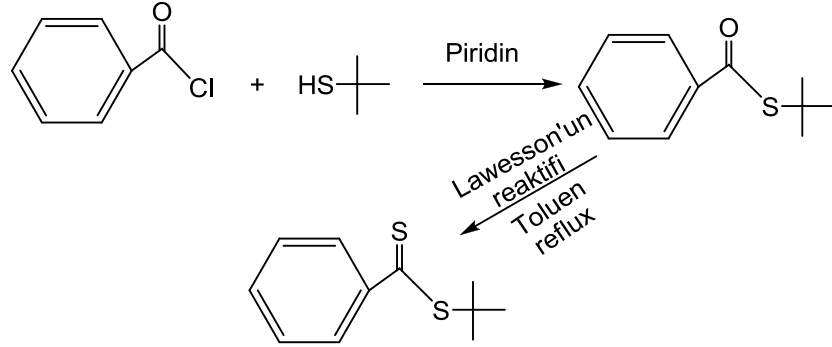
Şekil 27. Bir ditiyoasidin bir çift bağa katılarak kumul benzoat'ın sentezi.

3. Uyarılmış-radikal bis(tiyoaçıl) disülfürün bozunması bu muhtemelen üçüncül R grupları gerektiren RAFT ajanları sentezi için en çok kullanılan yöntemdir [33,39].



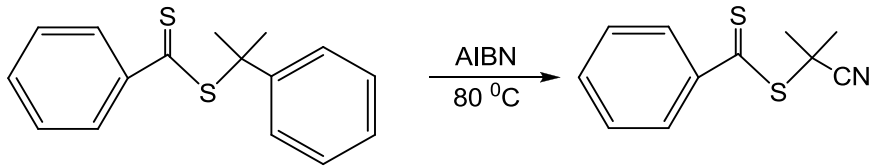
Şekil 28. Simetrik olmayan tritiyokarbonat'ın sentezi.

4. Tiyoloesterin sülfürlenmesi, bir alkol ile karboksilik asidin karışımı, halojenür veya olefin ile P_4S_{10} Davey veya Lawesson'ın reaktifleri kullanılmaktadır [40].



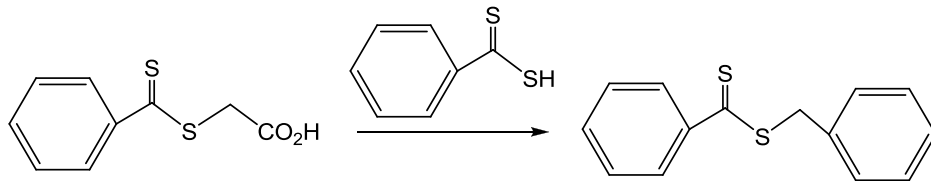
Şekil 29. Tiyolesterin sülfürlenmesi ile tert-butil ditiyobenzoat'ın sentezi..

5. Uyarılmış-radikal ester değişimi [8]. Bu yöntem için öncü RAFT ajanının R grubunun etkisinin olduğu ve iyi bir serbest ayrılan radikalın grubu ile ilişkili RAFT ajanının üretimi gereklidir.



Şekil 30. Ester değişimi uyarılmış-radikal tarafından siyanoizopropil ditiyobenzoat'ın sentezi.

6. Transesterifikasyon (Tiyol değişimi; Bir tiyol ile bir ditiyoesterin reaksiyonu). Bununla beraber, onlar diğer tiyoller ile basit reaksiyona uğrar. Yeni bir ditiyoesterin oluşumu sağlar [41].



Şekil 31. Tiyol değişimi ile benzil ditiyoat'ın sentezi.

1.6. RAFT Polimerizasyon Koşulları

Polimerizasyon koşullarının yönleri monomere özgü bölümlerde ifade edilmiştir. Bu bölümde (organik) çözelti veya yığında polimerizasyon koşullarının yönleri genel olarak tartışılmıştır.

1.6.1. Sıcaklık

Sıcaklıklar RAFT polimerizasyonu için ortamda 140 °C kadar bir aralıkta açıklanmıştır. Ditiyobenzoatlar yavaşlama basamağı kanıtlandığı zaman, yüksek sıcaklıklarda daha azdır ve bu verileri de daha dar molekül ağırlık dağılımı gösterir ve yüksek sıcaklıklarda daha iyi gerçekleştirilebilir [42]. RAFT ara parçalanma hız sabitleri uygundur ve RAFT ajanlarının transfer sabitleri üzerinde reaksiyon sıcaklığı ile artar. Bununla birlikte, MMA polimerizasyon ile tritiyokarbonat 60-90 °C da gözlenen molekül ağırlık dağılımı veya molekül ağırlığı üzerinde sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı görünür [13]. Daha yüksek sıcaklıkta daha yüksek verimde dönüşüme izin verir, belirli bir dönüşüm daha kısa bir süre içinde elde edilmesini sağlar.

Polar monomer (MMA, MA) RAFT polimerizasyonu önemli ölçüde mikrodalga sıcaklığıyla hızlandırılabilir şekilde çalışılmıştır. Stiren polimerizasyonu için hiç bir benzer hızlanma gözlenmedi. Monomerler ile yüksek bir dielektrik sabiti mikrodalga ışını ile sıcaklığın etkisiyle daha fazla olacağı beklenmektedir. Bununla beraber, MA, MMA ile etkisi sadece sıcaklığın etkisi için beklenenden daha fazladır. Mikrodalga etkisi için bir açıklama sağlanmadı [43].

Kumil ditiyobenzoat benzil veya 1-fenil etil benzoattan önemli ölçüde daha az kararlı görünüyor ve sıcaklıkta (> 100 °C) hızlıca düşüyor. Kararsız ditiyobenzoik asit ve AMS oluşturmak için tersinir ayrışma bağlandı. Yüksek sıcaklık polimerizasyonun başarısı (Örneğin; Stiren) Aslında RAFT ajanları bağlandı hızlıca tüketildi ve daha kararlı polimerik RAFT ajanlarına dönüştürüldü. Aynı zamanda öne sürülen yüksek sıcaklıklarda (≥ 120 °C) RAFT ajanları ditiyobenzoat ile PMMA'nın zayıf kontrolünde gözlenen ditiyobenzoatın son grubunun değişkenliğine bağlandı [44].

1.6.2. Basınç

Stiren ile kumil ditiyobenzoat'ın RAFT polimerizasyonu çok yüksek basınç (5 kbar) altında kaydedilmiştir [45]. Çok yüksek basınçta, radikal-radikal sonlanma yavaşladı ve yüksek molekül ağırlık polimerlerin oluşumuna izin verilirken polimerizasyonunda yüksek oranlara basınç ortamında ulaşılabilir.

1.6.3. Çözücü Seçimi

Genellikle, çözelti ya da yığın RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları klasik radikal polimerizasyonuna benzerdir. RAFT prosesi yaygın tüm organik çözücüler içeren reaksiyon ortamının geniş bir aralığı ile uyumludur. Örneğin; alkoller ve su gibi protik çözücüler ve az geleneksel çözücüler iyonik sıvılar ve süper kritik karbondioksittir. RAFT ajanı reaksiyon ortamında önemlidir ve çözünürlük için seçilmelidir. RAFT ajanları polar ortamda ve lewis asitlerinin varlığında hidrolitik duyarlılık gösterebilir. RAFT ajanının kabaca aktivitesi bu şekildedir. (ditiyobenzoatlar > tritiyokarbonatlar > alifatikditiyoesterler) [46].

1.6.4. Başlatıcı Seçimi

RAFT prosesinin en iyi kontrolü için başlatıcının konsantrasyonu ve seçimi gibi faktörlere dikkat etmek önemlidir. RAFT polimerizasyonu genellikle geleneksel radikal başlatıcı ile gerçekleşir. Prensipte olarak serbest radikallerin herhangi bir kaynak olarak kullanılabilir [47]. Ama çoğunlukla termal başlatıcılar (AIBN, ACP, $K_2S_2O_8$) kullanılmaktadır. Stirenin polimerizasyonu termal olarak 100-120 °C arasında başlatılabilir. Başlatılan polimerizasyonlar da UV ışınları, gama kaynağı veya plazma alanında kaydedilmiştir.

Sonraki polimerizasyonlar da radikaller RAFT ajanından doğrudan elde edilebilir ve bunlar başlamadan sorumlu olabilirler. Başlangıçta Pan ve arkadaşları tarafından ileri sürüldü [48]. UV'de molekül ağırlığı kontrolü için mekanizma gama ile başlatılan prosesler sadece tersinir bağlanma içerebilir ve ditiyokarbamat fotobaslatıcıların kimyası açıklamak Otsu tarafından önerilene benzer olabilir [49]. Quinn ve arkadaşlarında gösterdir ki polimerizasyonlarda gözlenen yaşayan davranışları standart RAFT mekanizmasına bağlanabilir [50].

Başlatıcının konsantrasyonu ve RAFT polimerizasyonunda üretilen radikallerin oranı sonlanmış zincirlerin (radikal-radikal sonlanma) uygun bir düzeyde ve polimerizasyonun oranını bir denge sağlayacak şekilde seçilmelidir. Koşullarda yararlı bir kaynak seçilmelidir ki hedef molekül ağırlığının yaklaşık % 10 dur. Sanıldığı gibi dar molekül ağırlık dağılımını elde etmek için polimerizasyonun çok düşük oranda kullanmak gerekir. Bazı durumlarda polimerizasyonda yüksek bir oran kullanılarak ve buna uygun olarak kısa bir reaksiyon süresi mükemmel sonuçlar (dar molekül ağırlık dağılım) sağlayabilir [51]. Fakat RAFT işlevselliğini tutması önemli olduğundan reaksiyon sürelerini uzun kullanmaları çok önemli değildir. Monomer tamamen dönüştürüldükten sonra radikal üretimi devam eden moleküler ağırlık dağılımını değiştirmek olmayabilir, ama RAFT son grubunun kaybına ve sonlanmış zincirlerin oluşumuna yol açabilir.

RAFT ajanı ile başlatıcı türevleri radikaller veya başlatıcının yan reaksiyonları mümkündür. Bununla beraber, bu her zaman kolayca ayırt edilebilir ya da bir öneme sahip değildir yüksek RAFT ajan / başlatıcı oranlarından dolayı iyi tasarlanmış deneylerde kullanılır.

1.7. RAFT ve Diğer Polimerizasyon Tekniklerinin Birleşimi Yoluyla Graft Polimerler

Son birkaç yılda çalışma fırsatının üzerinde önemli bir yapı RAFT polimerizasyonu ile diğer tekniklerin birleşmesiyle graft polimerlerin sentezlendi. Yaklaşımlar arasında bir ortak reaktif bir yapının ATRP yoluyla graft polimer zincirleri kullanılmasıyla hazırlanmasıdır. RAFT ile yapılmış polimerler ile hidroksil fonksiyonları sık sık ROP için başlatıcı olarak kullanılmıştır [52].

Polimerler HEMA [53-55] ya da HEA'dan [56] hazırlandı, genellikle aşılama yoğunluklarını kontrol edebilmek için diğer monomerlerle kopolimerizasyon elde edilebilir. Yapıdaki hidroksil grupları ϵ – kaprolakton [53-55] ya da laktatın halka açılma polimerizasyonunu başlatmak için kullanıldı [56].

Benzer bir yaklaşım THF'in halka açılma polimerizasyonu tarafından poli(tetrametilen oksit) dalları üretmek için uygulandı. Rastgele iyi-tanımlanmış bir yapı tarafından başlatılan Stiren ve klorometil stiren kopolimerizasyonu elde edildi. Her iki polimerizasyon tekniğini ortogonalitesi aynı zamanda her iki reaksiyonun eş zamanlı uygulamasına izin veren ϵ – kaprolakto'nun halka açılma polimerizasyonu ve eş zamanlı HEMA'nın RAFT polimerizasyonunda gösterildi. Graft polimer için çok alışılmadık bir yaklaşım bir sonraki polimerizasyon işlemindeki RAFT işlevselliğinin doğrudan katılımıdır. Pirrolil-kaplı PNIPAAm, 1-pirroliditirokarboditiyoat elde edilmiş ve polipirrol yükseltgenmiştir [57].

1.7.1. Tamamen Bir RAFT Ajanın Bağlanma Yoluyla Graft Polimerler

Yıldız polimerlerin sentezine benzer şekilde, RAFT polimerizasyonu benzersiz zincir transfer ajanın Z ve R grubuyla üzerinden gerçekleşir ve buna bağlanmasıyla ilgilidir [58]. Her şeyden önce iki yaklaşımın mekanizmasıyla ilgili tartışılan avantajları ve dezavantajları geçerlidir. Ayrıca, genellikle bir yapının üzerinde önemli ölçüde daha fazla RAFT ajanının varlığının problemleri gibi yan reaksiyonların meydana gelmesindeki artış görülebilir.

1.7.2. R Grubunun Girişimi Üzerinden Graft Polimerler

İlk graft polimer RAFT polimerizasyonu yolu ile tanımlanmış, bu durumda temel olarak bir tarak polimer, RAFT işlevleri değiştirilmiş poli (vinil benzil klorür'e) dayanmaktadır. RAFT son işlevleri ile doğrusal polimerin bir fraksiyonu yıldız polimer benzer şekilde görünen molekül ağırlık dağılımındaki temel olarak gözlenmiştir [59].

Bu olay önemli tarak-tarak sonlanma olayları yüksek dönüşümlerinde bile çözünmeyen ağ polimerlere yol açanların gölgesinde kaldı. Bu deneysel sonuçlar yıldız polimer sentezi bölümündeki özetlenen teorik yüklemeler ile uyum içindedir. Bir yıldız polimer ile karşılaştırıldığında graft polimerdeki dalların genellikle daha fazla sayıda sonlanma reaksiyonlarında görülür [60]. Stiren'in RAFT polimerizasyonu, yavaşça çoğalan bir monomer, yıldız'ın sentezi için zor olarak kabul edilir ve yan reaksiyonlar için graft polimerler hazırlanıp çalışıldığı zaman daha fazla yatkın olur.

Teorik olarak, örneğin VAc hızlı çoğalan monomerler kullanarak en iyi tanımlanmış graft polimerleri elde etmek daha kolay olmaktadır. Sonuçta, PVAc yıldızlı polimerler ile dört kollunun sentezi kolay görünmektedir. [61]. Reaktif yapılar ile 20, 100 ve 200 ditiyoksantat grupları PVAc graft polimerlerin sentezi için kullanıldı. Beklendiği gibi, tarak-tarak sonlanmanın miktarı dalların sayılarına göre arttığı gözlenmiştir.

Aynı zamanda doğrusal makro-RAFT ajanın miktarı önemli derece de dağılımı bu yan ürünler tarafından kontrol edildiği yere kadar artmıştır [62]. Şu an yan ürünlerin büyük miktarı teoriye aykırıdır, sonuç zincir dinamiklerine yol açan ve bir yapı boyunca RAFT ajanların yüksek konsantrasyonu oluşumunu ek olarak engeller. Bu ilk sonuçlardan sonra, son yıllarda bir çok çalışmada öğrenildiği gibi yukarıda tanımlanan sorunlara göre uygun şekilde ele alındı. Bir yapıdan büyüyen Poli (butil (metakrilat)) dalları en iyi tanımlanmış ürünler küçük dalların uzunluğunu koruduğuna yol açtığı görüldü. Molekül ağırlık dağılımları monomodal olmasına, rağmen dikkate edilmesi gereken tercih edilen metakrilat sonlanma biçimi ile uyumsuzluğudur. Tarak-tarak bağlantısı doğal olarak yoktur. Oysa ki polimer üzerinde halen bazı sonlanmış dalları olabilir [63,64]. RAFT polimerizasyonu yoluyla graft polimerin alanında PNIPAAm dalları tarafından hakim olmuştur. Nispeten hızlı çoğalan kombinasyondaki polimerin ısı-duyarlı karakteri bu polimerin perspektif bir materyal olarak ilgi çekici ve aynı zamanda bir prepatif perspektiftir. Gözlemlerin ardından sonlanmalar yüksek RAFT ajan konsantrasyonları tarafından bastırılır, iyi-tanımlanmış PNIPAAm graft polimerlerin bir aralığı elde edilir. Ortak PNIPAAm dalları ($N \ll 100$) hepsine sahiptir. Karmaşık PNIPAAm graft polimerlerin bir aralığı olan klik reaksiyonunu kullanarak yapının üzerine RAFT ajanının immobilizasyonu elde edildi. Sonra RAFT ajanları konsantrasyonu ve düşük monomerleri amaçlıyordu [65]. Biraz değiştirilmiş bir yaklaşım kullanarak, oldukça hidroksil işlevleri her bir noktada dallanmış ek işlevlerin immobilizasyonunu sağlayan her bir RAFT ajanına komşu oluşturulmuştur. Yüksek RAFT ajan konsantrasyonlarının varlığında NIPAAm'in polimerizasyonu iyi-tanımlanmış yoğun graft polimerler ile 30 civarında kısa PNIPAAm dalları ya da PS-b-PNIPAAm dalları sonuçlandı [66]. Geriye kalan yaklaşık 30 hidroksil işlevleri piren ya da PEO ile değiştirilmiştir.

Düşük molekül ağırlık dağılımını hedefleyen graft polimerler PNIPAAm sadece başarılar getirdi. Aynı zamanda graft polimer PAA dalları sentezlemek için doğası gereğince RAFT polimerizasyonu tarafından PS ve poli (4-(3-butenil)stiren) dallarını sentezlendi. Küçük molekül ağırlık dağılımı ile graft polimerler başka yollarla oluşturulmak için radikal konsantrasyonun azaltılmasını içerir. Daha önce esinlenerek geniş molekül ağırlık dağılımları ile PVAc graft polimerlerden kaynaklanmış, önemli gelişmeler reaksiyon sıcaklığı düşürülerek radikal flux düşürülmesiyle elde edilmiştir.

Polimerizasyonun oranı düşük olmasına rağmen ödül olarak düşük molekül ağırlık dağılımları PVAc graft polimerleridir [67]. Daha önceki çalışmalarda sonlanma olaylarının oluşumu teoriğinden beklenenden daha fazla belirgin olduğunu göstermiştir. Nedenlerinden biri yapı üzerinde RAFT ajanının yüksek lokal konsantrasyonu olabilir, ya da çevreleyen monomer fazı RAFT gruplarındaki zayıflıktır. Daha iyi kontrol etmek için yüksek RAFT ajan konsantrasyonlarını korumak amacıyla geçici düşük molekül ağırlığı için RAFT ajanı eklenir. Daha fazla doğrusal polimere yol açacaktır. Fakat en iyi-tanımlanmış graft polimerlerdir [68].

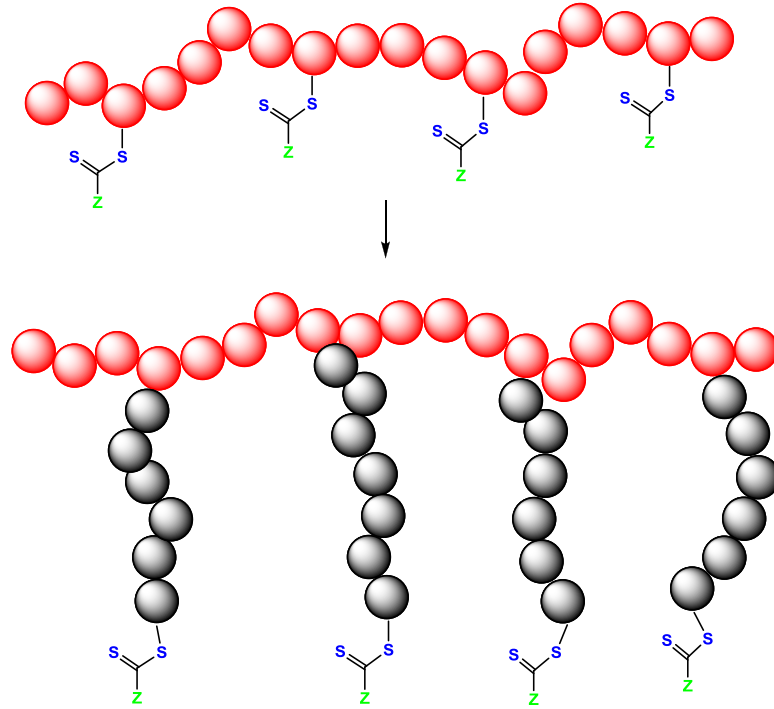
Gittikçe sentez işlemleri polimerlerin son uygulamalara karşı uyarlanmış dikkat çekicidir. Giderek artan popüler polisakkaritlerden örneğin selüloz ve pulluon grafttır. Genellikle R-grubunun bir yaklaşımı RAFT son gruplar ile dalları oluşturmak için bilinçli bir şekilde seçilmiştir. RAFT gruplarının türü ya da daha çok Z-grubunun türü son fonksiyonellerinin belirleyici parçasıdır. PNIPAAm fırçaların LCST etki edebilir ya da RAFT grupları diğer reaksiyonlar için aminolyzed elde edilebilir [67,70].

1.7.3 Z Grubunun Girişimi Üzerinden Graft Polimerler

Graft polimerlerde Z grubunun yaklaşımı yıldız polimer sentezine benzer zorluklarla karşı karşıyadır [71]. Örneğin steriği korumaya yol açan iki makro doğrusal radikallerin sonlanma reaksiyonları geçtiğinde artmıştır. PS dalları monomodal dağılımlarından kaynaklanan selülozden büyütülmüştür. Dalların hidrolizi her dalın büyümesi beklenen değerinden daha ileri de sapması yıldız polimer sentezi sırasında ortaya çıkmıştır. Bazı dallar zaten önemli bir uzunluğa ulaşmış, diğer RAFT ajanları hala hareketsiz kalmıştır.

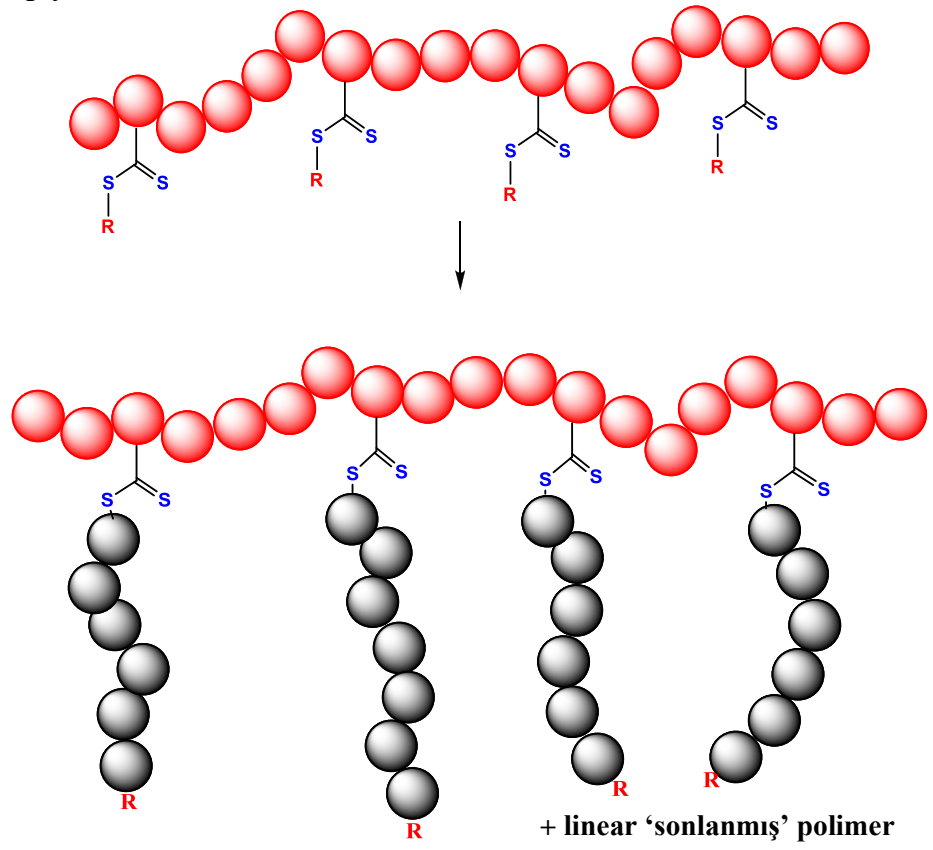
Z-grup yaklaşımı ile graft polimerlerin sentezi daha az popüler gibi görünüyor ve bir polikarbonat yapısından hazırlanan graft polimer bir tek PNIPAAm olarak çalışılmıştır [68]. İşlemin mekanizmasındaki bir adım ileri UV/Vis, HPLC ve 2-boyutlu kromatografinin bir bileşimi kullanılarak detaylı araştırılması sağlanmıştır. Selüloz VAc ile polimerizasyon için makro-RAFT ajanı olarak ksantatlar değiştirilmiştir. PVAc graft polimerin yanında sonlanmış polimerin varlığında da görüntülenmiştir [72].

R- grup yaklaşımı

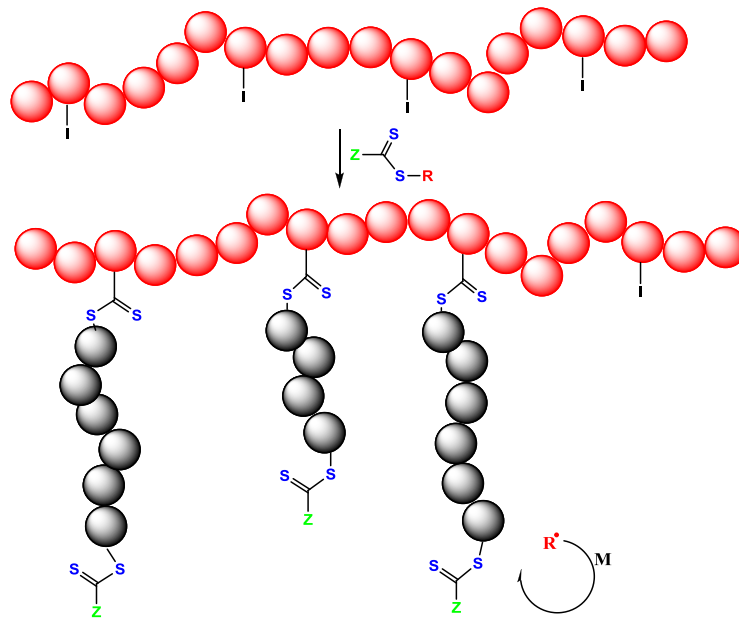


+ linear polimer ile RAFT songrup tarak-tarak sonlanma

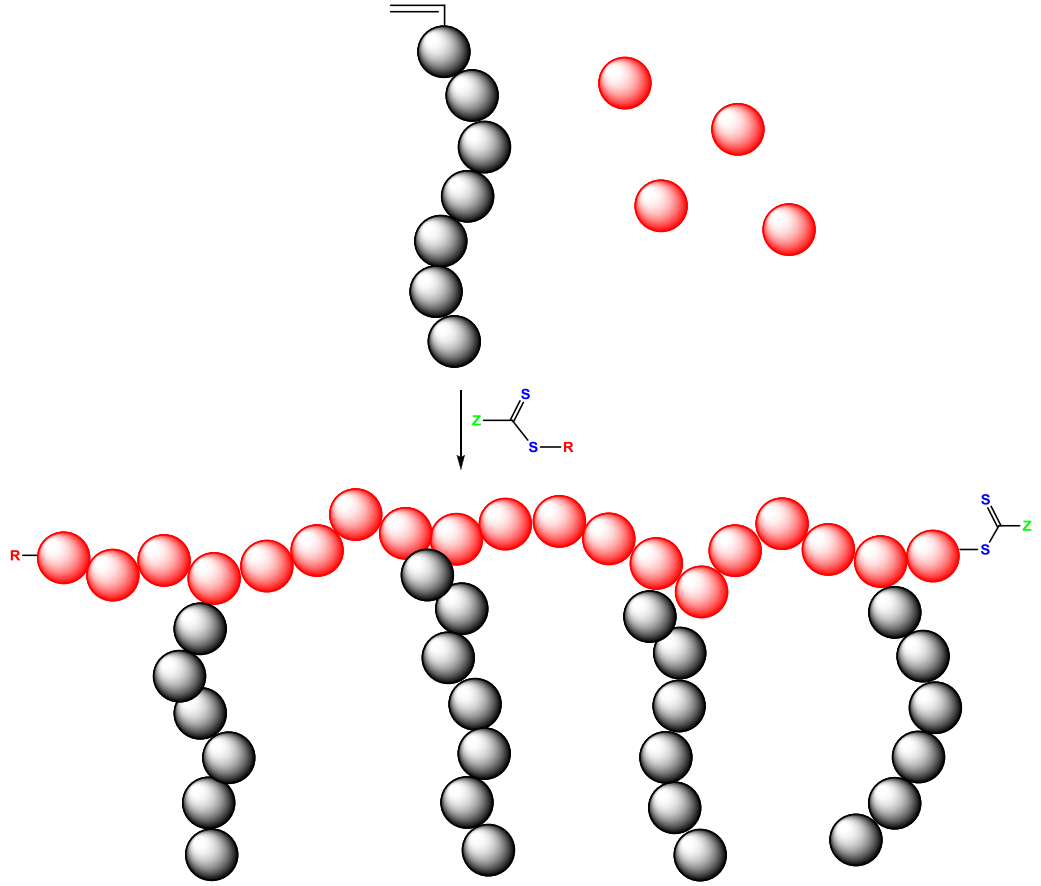
Z- grup yaklaşımı



Yapı üzerinde radikal başlatıcının immobilizasyonu



Makromonomer teknikleri



Şekil 32. RAFT yoluyla graft polimerlerin sentezi.

1.7.4. Tamamen Bir Başlatıcının Bağlanması Yoluyla Graft Polimerler

Graft polimerler aynı zamanda bir RAFT ajanının yerine tamamen başlatıcının bağlanmasıyla elde edilmiştir. Graft zincirin uzunluğu RAFT ajanının eklenmesiyle kontrol edilir. Dallanmanın büyümesi başlatıcının bozunma oranıyla görülür. Olası yan-ürünler RAFT ajanının ayrılan R grubundan linear makro-RAFT ajanı oluşmuştur. PEGMA dalları florlanmış poliimidler [73] ve bir poli (vinildin florur) yapılarından oluşturulmuştur [74]. Bu yaklaşım RAFT reaksiyonunun bulunduktan hemen sonra yapılmış ama ilerleyen süreçte bu uygulama izlenmemiştir.

1.7.5. Graft Polymerde Kullanılan Makro-Monomerler

Hazırlanan graft polimerlere uzun yan zincirler ile monomerlerin kullanımı çoğunlukla uygulanmıştır. Ticari olarak kullanılabilir PEGMA ya da PEGMEMA, PEO yan zincirler ile makro-monomerler çok popülerdir. PEGMA / PEGMEMA'in molekül ağırlığı genellikle 600 g.mol^{-1} altındadır. Bu tür ticari makro-monomerlerin polimerizasyonu kaynaklarda makro-monomerlerin çoğu popüler sınıfı üzerindeki raporlarının sadece bir an görülmesini temsil eder [75,76]. Uzun yan zincirler ile makro-monomerler ile ilgili kaynaklar ya da farklı bir yapının yan zincirleri daha sınırlıdır. PEO esaslı makro-monomer ile $M_n = 2000 \text{ g mol}^{-1}$ molekül ağırlığı poli (PEO-akrilat) oluşan fırça ve el yardımıyla bir blok PS diş fırçasına benzer yapılar hazırlamak için PS makro-RAFT ajanı zincir uzaması için kullanılmıştır. MMA ile PDMS esaslı metakrilatların (PDMS-MA, $M_n = 2370 \text{ g mol}^{-1}$) graft polimer rastgele bir dağılım ile kopolimerizasyonu sonuçlanmıştır. Reaktivite oranları reaksiyon sıcaklığı hem de RAFT işlemi muhtemelen makro-monomer ve makro-radikal arasındaki uyumsuzluktan dolayı biraz etkilenmiştir. Bir metakrilat ile bir PDMS yan zincirin molekül ağırlığı (> 4000) tBMA ile kopolimerizasyon edilmiştir. Reaktivite oranları $r_{\text{tBMA}} \approx r_{\text{PDMS-MA}} \approx 1$ olduğu belirlenmiştir. Son zamanlarda uyarı-yanıt nanoyapılar poli (ϵ – kaprolakton) metakrilat ($M_n = 2370 \text{ g mol}^{-1}$) ile NIPAAm kopolimerizasyonu ya da oligo (2- etil-2-oksazolin) metakrilat ($M_n \approx 700 \text{ g mol}^{-1}$) ile MMA kopolimerizasyonu hazırlanmıştır [77].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

Polivinil alkol (PVA) 6000 % 78 Across ürünü, Potasyum Hidroksit (KOH) % 85 Aldrich ürünü, Karbon disülfür (CS₂) % 99 Merck ürünü, Benzoil klorür (C₆H₅COCl) % 99 Aldrich ürünü, p-tollil klorür (C₇H₈COCl) Aldrich ürünü, 4-kloro benzoil klorür (C₆H₅COCl₂) % 99 Aldrich ürünü, Dimetil sülfoksit (DMSO) Aldrich ürünü, Stiren (St), Aldrich ürünü olup destillenerek kullanıldı. 2,2'- azobisizobutironitril (AIBN) % 99 Aldrich ürünü olup toluende kristallendirilerek kullanıldı. Argon gazı saflaştırma işleminde geçirilmede kullanıldı. Dietil eter % 99,5 Riedel-de Haen ürünü, petrol eteri % 99 Riedel-de Haen ürünü, sodyum karbonat (Na₂SO₄) % 99,5 Sigma ürünü, dimetilsülfoksit (DMSO) % 99 Sigma ürünü, metanol % 99 (CH₃OH), Emboy ürünü olarak 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 polimerizasyonda 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 vardı. Silikon yağı kullanıldı.

2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi GPC:

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

2.2.6. FT-IR Spektrofotometre:

Kafkas Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Alpha-p Bruker modeli olup sentezlenen makro RAFT ajanlarının ve graft kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.7. NMR Spektrofotometre:

İnönü Üniversitesi analizi yapıldı. ¹H-NMR Bruker Avance III HD 600.134 Mhz modeli olup organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

İnönü Üniversitesi analizi yapıldı. ¹³C-NMR Bruker Avance III HD 150.918 Mhz modeli olup organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

2.2.8. Elementel Analiz:

İnönü Üniversitesi analizi yapıldı. LECO 932 CHNS modeli olup 1-10 mg olarak tartılan maddeleri yakma yoluyla C, H, N ve S element yüzdelerini yüksek hassasiyette tayin edebilmektedir.

2.2.9. Diferansiyel Taramalı Spektrometre DSC

İnönü Üniversitesi analizi yapıldı. DSC "shimadzu 60 diferansiyel taramalı kalorimetre" modeli olup DSC analizleri 10 mL / dk akış hızında azot atmosferinde gerçekleşti.

2.2.10. Rotary Evaporator

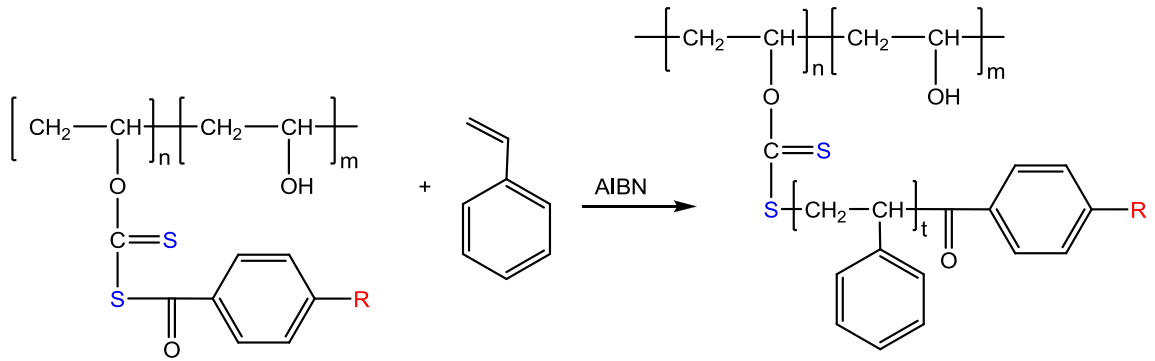
BUCHI R-200 modeli olup, çözücü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.3. Deneyin Yapılışı

2.3.1. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajan Sentezi

500 ml'lik cam balon magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 5 g ($8,33 \times 10^{-4}$ mol) PVA-6000 konuldu. Üzerine 25 mL DMSO ilave edilip PVA-6000 çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti üzerine 3,73 g (0,066 mol) KOH eklenerek karakteristik sarı renk gözleninceye kadar oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Sistem soğutulduktan sonra 4 mL (0,066 mol) CS₂ yavaş yavaş ilave edildi (Renk sarıdan turuncuya döndü). Bu aşamadan sonra elde edilen PVA-potasyum ksantat tuzu üzerine benzoil klorürden 7.8 mL (0,066 mol) eklenerek karıştırma işlemine 24 saat süreyle devam edildi. 3'üncü renk dönümü (saman sarısı) gözlemlenince reaksiyon durduruldu. Oluşan tuzu adi süzgeç kağıdı yardımı ile süzülerek çözeltilerden uzaklaştırıldı. Elde edilen süzüntü içerisindeki çözücü (DMSO) süzüntüden bertaraf edilinceye kadar, vakum altında döner buharlaştırıcı ile süzüntüden uçuruldu. Bu işlemler dizini sonucunda elde edilen makro RAFT ajanı 500 mL beher içerisindeki 50 mL ve 1:1 (v/v) oranındaki dietiler-petrol eteri karışımında çöktürülerek buzdolabında 24 saat bekletildi. Daha sonra çökelti üzerindeki süzüntü dekante edilerek vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar 45-50 °C'de ve 200 mBar'da kurutuldu. Verimi 4,1148 g (% 82,296) elde edildi. Polivinil Alkol Ksantat Makro RAFT ajanının sentez aşamaları aşağıda gösterilmiştir.

Elimizde kör deneme ile birlikte elde ettiğimiz 10 numune ultrasonik banyoda yaklaşık on dakika bekletildi ve daha sonra içerisinde argon gazı geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Bu aşamadan sonra rodajlı polimerizasyon tüplerinin ağzı kapatılarak mümkün olan tüm maruziyetleri minimuma indirmek için etrafı parafilm ile kaplanarak daha önce sıcaklığı 60 °C'de sabitlenmiş silikon yağı banyosuna konularak polimerizasyon başlatıldı. 24 saat'lik periyodik aralıklarla metanol içerisine dökülerek PVA-g-PS graft kopolimerler çöktürüldü. Metanol dekante edilerek graft kopolimerler vakum etüvünde 45 °C'de 200 mBar'da kurumaya bırakıldı. Reaksiyon aşamaları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 34. PVA-g-PS Graft Kopolimerlerin Genel Oluşum Reaksiyonu.

2.3.3. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajan Sentezi

500 ml'lik cam balon magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 5 g ($8,33 \times 10^{-4}$ mol) PVA-6000 konuldu. Üzerine 25 mL DMSO ilave edilip PVA-6000 çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti üzerine 3,73 g (0,066 mol) KOH eklenerek karakteristik sarı renk gözleninceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Sistem soğutulduktan sonra 4 mL (0,066 mol) CS₂ yavaş yavaş ilave edildi (Renk sarıdan turuncuya döndü). Bu aşamadan sonra elde edilen PVA-potasyum ksantat tuzu üzerine 4-metil benzoil klorür 8,9 mL (0,066 mol) eklenerek karıştırma işlemine 24 saat süreyle devam edildi. 3'üncü renk dönümü (portakal sarısı) gözlemlenince reaksiyon durduruldu. Oluşan tuzu adi süzgeç kağıdı yardımı ile süzülerek çözeltilen uzaklaştırıldı.

Elde edilen süzüntü içerisindeki çözücü (DMSO) süzüntüden bertaraf edilinceye kadar, vakum altında döner buharlaştırıcı ile süzüntüden uçuruldu. Bu işlemler dizini sonucunda elde edilen makro RAFT ajanı 500 mL beher içerisindeki 50 mL ve 1:1 oranındaki dietileter-petrol eteri karışımında çöktürülerek buzdolabında 24 saat bekletildi. Daha sonra çökelti üzerindeki süzüntü dekante edilerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar 45-50 °C'de ve 200 mBar'da kurutuldu. Verim 2,5170 g (% 50,34) elde edildi. Şekil 33'de Polivinil Alkol Ksantat Makro RAFT ajanının sentez aşamaları gösterilmiştir.

2.3.4. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PVA-6000 4-Metil benzoil Ksantat Makro RAFT ajanı ile Stiren'in RAFT polimerizasyonu gerçekleştirildi. Monomer / RAFT ajanı / AIBN oranları 1000 / 8 / 1.6 (mol / mol / mol) olarak alındı. Polimerizasyon işlemi bir stok çözelti hazırlanıp deney tüplerine bölünmesiyle gerçekleştirildi. Bu amaçla; 50 mL beherde 20 mL (0,0874 mol) stiren konularak üzerine 20 mL DMSO eklendi. Elde edilen karışımın üzerine 0,04586 g ($1,3984 \times 10^{-4}$ mol) AIBN ilave edilerek çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen çözeltilerden 2 mL alınarak kör deneme için ayrıldı. Geriye kalan çözeltilerin içerisine 0,3188 g ($6,9907 \times 10^{-6}$ mol) PVA-6000 4-metil benzoil ksantat RAFT Ajanı tartılarak ilave edildi. Elde edilen 28 mL çözelti 2 mL'lik olarak, 19 rodajlı polimerizasyon tüpüne taksim edildi. Elimizde kör deneme ile birlikte elde ettiğimiz 20 numune ultrasonik banyoda yaklaşık on dakika bekletildi ve daha sonra içerisinden argon gazı geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Bu aşamadan sonra rodajlı polimerizasyon tüplerinin ağzı kapatılarak mümkün olan tüm maruziyetleri minimuma indirmek için etrafı parafilm ile kaplanarak daha önce sıcaklığı 60 °C'de sabitlenmiş silikon yağı banyosuna konularak polimerizasyon başlatıldı. 2 saat'lik periyodik aralıklarla metanol içerisine dökülerek PVA-g-PS graft kopolimerler çöktürüldü. Metanol dekante edilerek graft kopolimerler vakum etüvünde 45 °C'de 200 mBar'da kurutuldu. Şekil 34'de PVA-g-PS Graft kopolimerlerin genel oluşum reaksiyonu gösterilmiştir.

2.3.5. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajan Sentezi

500 ml'lik cam balon magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek içine 5 g ($8,33 \times 10^{-4}$ mol) PVA-6000 konuldu. Üzerine 25 mL DMSO ilave edilip PVA-6000 çözününceye kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Elde edilen çözelti üzerine 3,73 g (0,066 mol) KOH eklenerek karakteristik sarı renk gözleninceye kadar oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Sistem soğutulduktan sonra 4 mL (0,066 mol) CS₂ yavaş yavaş ilave edildi (Renk sarıdan turuncuya döndü). Bu aşamadan sonra elde edilen PVA-potasyum ksantat tuz çözeltisi üzerine 4-kloro benzoil klorürden 8,55 mL (0,066 mol) eklenerek karıştırma işlemine 24 saat devam edildi. 3'üncü renk dönümü (kahverengi) gözlemlenince reaksiyon durduruldu. Oluşan tuzu adi süzgeç kağıdı yardımı ile süzülerek çözülden uzaklaştırıldı. Elde edilen süzüntü içerisindeki çözücü (DMSO) süzüntüden bertaraf edilinceye kadar, vakum altında döner buharlaştırıcı ile süzüntüden uçuruldu. Bu işlemler dizini sonucunda elde edilen makro RAFT ajanı 500 mL beher içerisindeki 50 mL ve 1:1 oranındaki dietileter-petrol eteri karışımında çöktürülerek buzdolabında 24 saat bekletildi. Daha sonra çökelti üzerindeki süzüntü dekante edilerek vakum etüvünde sabit tartıma gelene kadar 45-50 °C'de ve 200 mBar'da kurutuldu. Verim 4,8765 g (% 97,53) elde edildi. Şekil 33'de Polivinil Alkol Ksantat Makro RAFT ajanının sentez aşamaları gösterilmiştir.

2.3.6. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PVA-6000 Benzoil ksantat ile RAFT ajanı ile Stiren'in RAFT polimerizasyonu gerçekleştirildi. Monomer / RAFT ajanı / AIBN oranları 1000 / 8 / 1.6 (mol / mol / mol) olarak alındı. Polimerizasyon işlemi bir stok çözelti hazırlanıp deney tüplerine bölünmesiyle gerçekleştirildi. Bu amaçla; 50 mL beherde 20 mL (0,0874 mol) stiren konularak üzerine 20 mL DMSO eklendi. Elde edilen karışımın üzerine 0,04586 g ($1,3984 \times 10^{-4}$ mol) AIBN ilave edilerek çözününceye kadar karıştırıldı. Elde edilen çözülden 2,5 mL alınarak kör deneme için ayrıldı. Geriye kalan çözeltinin içerisine 0,355 g ($6,9907 \times 10^{-6}$ mol) PVA-6000 4-Kloro Benzoil Marko Ksantat RAFT Ajanı tartılarak ilave edildi.

Elde edilen 28 mL çözelti 2 ml'lik olarak, 19 rodajlı polimerizasyon tüpüne taksim edildi. Elimizde kör deneme ile birlikte elde ettiğimiz 20 numune ultrasonik banyoda yaklaşık on dakika bekletildi ve daha sonra içerisinde argon gazı geçirilerek ortamın inert olması sağlandı. Bu aşamadan sonra rodajlı polimerizasyon tüplerinin ağzı kapatılarak mümkün olan tüm maruziyetleri minimuma indirmek için etrafı parafilm ile kaplanarak daha önce sıcaklığı 60 °C'de sabitlenmiş silikon yağı banyosuna konularak polimerizasyon başlatıldı. 2 saat'lik periyodik aralıklarla metanol içerisine dökülerek PVA-g-PS graft kopolimerler çöktürüldü. Metanol dekante edilerek graft kopolimerler vakum etüvünde 45 °C'de 200 mBar'da kurutuldu. Şekil 34'de PVA-g-PS Graft kopolimerlerin genel oluşum reaksiyonu gösterilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Sentezi

RAFT ajanları bölüm 2.3.1’de anlatıldığı gibi PVA’nın CS₂ ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PVA-ksantat tuzlarının aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir.

Makro RAFT ajanları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrokopisi ve elementel analiz ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Tablo 3. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevlerinin Ksantat Makro RAFT Ajan Sentezlerinin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR Verileri.

FT-IR	RAFT ajanlarının; Ek Şekil 2-4’de görülen FT-IR spektrumları Ek şekil 1’deki PVA-6000’in FT-IR spektrumu ile mukayese edildiğinde PVA-6000’e ait 3500-3200 cm ⁻¹ ’de görülen –OH grupları, RAFT ajanlarının FT-IR spektrumlarında tamamen kaybolmaması RAFT ajanın çöktürülmesi sırasında reaksiyona girmeyen PVA’ında çökmesi ve çöken PVA’nın bilinen yöntemlerle birbirinden ayırmamızın mümkün olmamasıdır, RAFT ajanlarının FT-IR spektroskopisinde 1200-1010 cm ⁻¹ ’de görülen C=S grupları, 1715-1675 cm ⁻¹ ’de C=O grupları pikleri görülmektedir.
¹H-NMR (CDCl₃)	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 8-10 ‘da görülen ¹ H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm’de –CH ₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH ₃ protonları, 2,7 pm’de –OH ait protonlar, 3.6-5 ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir.
¹³C-NMR (CDCl₃)	RAFT ajanlarının; Ek Şekil 14-16’da görülen ¹³ C-NMR spektrumlarında 40 ppm’de –CH ₂ 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.

RAFT ajanları; PVA'nın CS₂ ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PVA-ksantat tuzlarının aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir. Ksantat tuzu ve RAFT ajanı 1:1 (v/v) oranındaki dietil eter ve petrol eteri karışımında çöktürülmüştür. Bu çöktürme esnasında reaksiyona girmeyen PVA'da çökmektedir. RAFT ajanı ve PVA aynı karışımında olup bilinen tekniklerle birbirinden ayırmak mümkün değildir. Makromoleküllerin karakterizasyonunda ortalama molekül ağırlığı verilmektedir. Bunlar M_n sayıca, M_w ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarıdır. M_n ve M_w değerlerinin birbirine yakın olması halinde zincir uzunlukları eşit olmaktadır. Dolayısıyla ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak hesaplanan teorik % C, % H, % S ve diğer elementlerin oranında tam değerde değildir. Çalışmamızda kullandığımız PVA-6000 ticari adıyla bilinen poli(vinil alkol) yapısındaki polimerin etiketi üzerindeki molekül ağırlığı, 6000 g/mol olarak verilmektedir. Biz çalışmamızda ortalama mol kütlelerini 6000 olarak aldık ve teorik % bileşenlerini buna göre belirledik.

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 sonuçlarına ait % karbon (C), % hidrojen (H) oranları ile teorik olarak hesaplanan % karbon (C) ve % hidrojen (H) oranları birbiri ile örtüştüğü görülür iken aynı durum kükürt (S) elementi için söz konusu değildir.

Bunun sebebinin reaksiyon basamaklarında biri olan CS₂'ün reaksiyona girmesi esnasında CS₂ tam olarak reaksiyona girmediğinden ileri geldiği düşünülmektedir. Bunun sebebinin reaksiyon sırasında oluşan suyu ortamdan uzaklaştırmadığımızdan ileri geldiği ve ek olarak sterik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçları ile teorik olarak hesap edilen % karbon (C) ve % hidrojen (H) oranlarının örtüşmesi yapıdan bilinen tekniklerle uzaklaştıramadığımız Makro RAFT ajanı ile bir arada bulunan etkileşmeye girmemiş poli vinil alkolden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında gözlemediğimiz % kükürt (S) oranı ile Makro RAFT ajanlarına ait fonksiyonalite hesap edilerek Makro RAFT ajanının etkinliği gözlenebilir. Literatür taraması sonucu karşılaştığımız bazı çalışmalarda benzer durumlar söz konusudur.

1996'da Kroeze ve arkadaşlarının "Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a "Living" Copolymerization with Macro-Photoiniferters"[78] adlı çalışmasında ve 1998'de Çakmak, İ. e ait "Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl methacrylate"[79] adlı çalışmalarda elementel analiz sonuçlarının benzer şekilde olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda da makro ajanların kükürt elementi üzerinden fonksiyonallitesi hesaplanmıştır. Çalışmalarda kükürt üzerinden hesaplanan fonksiyonallite bize makro ajanlarına kükürtün % kaç oranında yapıya katıldığını söylemektedir. Çalışmamız için hesaplanan Teorik % karbon (C), hidrojen (H), kükürt (S) oranları, deneysel % karbon (C), hidrojen (H), kükürt (S) oranları ve yapıya katılan % kükürt (S) oranları Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezlerinin Elementel Analiz Sonuç Verileri.

KOD	Karbon(C)		Hidrojen(H)		Kükürt(S)		
	Teorik % C	Sonuç % C	Teorik % H	Sonuç % H	Teorik % S	Sonuç % S	Yapıya katılan % S oranı*
PVB-6000	53.68	56.36	4.23	6.394	25.11	5.584	22,24
PVP-6000	55.34	51.04	4.87	7.191	23.80	4.151	17.44
PVK-6000	47.23	51.27	3.48	4.401	22.09	4.538	20.54

- Yapıya bağlanan %S [(Bulunan %S) / (Teorik %S)] x 100
- PVB = PVA Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi
- PVP = PVA 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi
- PVK = PVA 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi

Ksantat Makro RAFT Ajanların eldesinde kullanılan madde miktarları, elde edilen RAFT ajan miktarları ve % verimleri Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. PVA Esaslı Benzoil Klorür ve Türevleri İhtiva Eden Ksantat Makro RAFT Ajanı Sentezlerinin Deneysel Sonuç Verileri

KOD	Benzoil klorür ve türevlerinin mik.	RAFT ajan miktarı (g)	Sentezlenen RAFT Verim %
PVB	7.8 mL (0,066 mol)	4.1148	82.29
PVP	8.9 mL (0,066 mol)	2.5170	50.34
PVK	8.5 mL (0,066 mol)	4,8765	97,53

PVA miktarı: 5 g ($8,33 \times 10^{-4}$ mol), KOH miktarı: 3.73 g (0,066 mol), CS₂ miktarı: 4 mL (0,066 mol).

3.2. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyon

Bütün polimerizasyon verileri için çizilen M_n - Zaman Grafiği, $\ln [M]_0 / [M]$ - Zaman Grafiği, Monomer dönüşümü - Zaman Grafikleri SigmaPlot 10.0 programı ile çizilmiştir.

RAFT ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımının oldukça dar olduğu gözlemlenmiştir. Monodispers dağılımın PDI değerinin 1 olduğu düşünülürse, RAFT ile elde edilen 1.23 ile 1.47 arasında değişen PDI değerleri oldukça başarılıdır. $f = M_{\text{teorik}} / M_{\text{nGPC}}$ değerlerine bakılarak polimerizasyonun kontrolünün sağlanıp sağlanmadığı teyit edilmiştir.

3.2.1. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

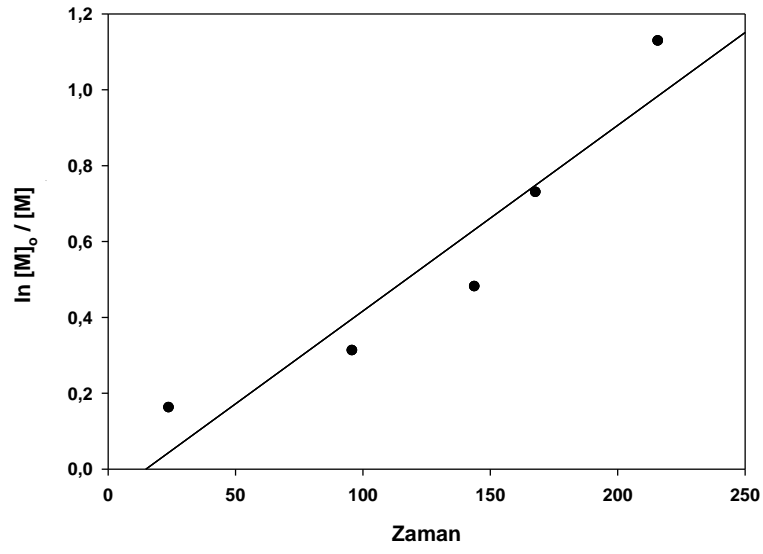
PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonunun sentezi bölüm 2.3.2’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 5’de verilmiştir. Ek Şekil 2’de FT-IR, Ek Şekil 11’de ¹H-NMR, Ek Şekil 17-22 GPC, Ek Şekil 36’da DSC sonuçları verilmiştir.

Sentezlenen graft kopolimerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Tablo 5’de verildi. Tablo 5’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 3.) zamanla arttığı görülmektedir. Aynı zamanda \bar{M}_w / \bar{M}_n oranının zamanla azaldığı görüldü. \bar{M}_w / \bar{M}_n değerleri 1.3-1.45 arasındadır. Reaksiyonların kinetik takibi zamana göre $\ln [M]_o / [M]$ değerleri alınarak grafik oluşturulmuştur (Grafik 1.). Elde edilen $\ln [M]_o / [M]$ – Zamana karşı grafiğine (Grafik 1.) göre lineer bir artışın olduğu görülmektedir. Reaksiyon hız sabiti $k = 7.7 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{s}^{-1}$ hesaplanmıştır. Monomer Dönüşümü’nün zamana karşı grafiğine (Grafik 2.) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PVA-g-PS graft kopolimeri için oluşturulan tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolü sağlandığı görülmektedir.

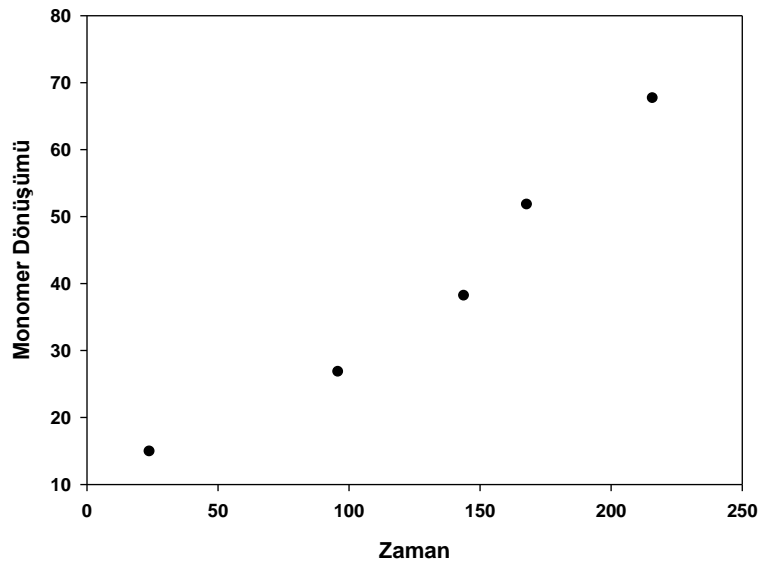
Tablo 6. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri.

KOD	$\ln [M]_o/[M]$	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	M_w/M_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
S-1	0.1610	39594	22163	1.45	24	0.1352	14,87	0,55
S-4	0.3115	40744	26181	1.45	96	0.2433	26,76	0,64
S-6	0.4801	43303	32164	1.38	144	0.3466	38,12	0,74
S-7	0.7287	44283	42098	1.40	168	0.4704	51,74	0,95
S-9	1.1277	51842	57480	1.31	216	0.6147	67,62	1,10
S-Blank	1.8023	54567	-	1.28	216*	0.7591	83,50	-

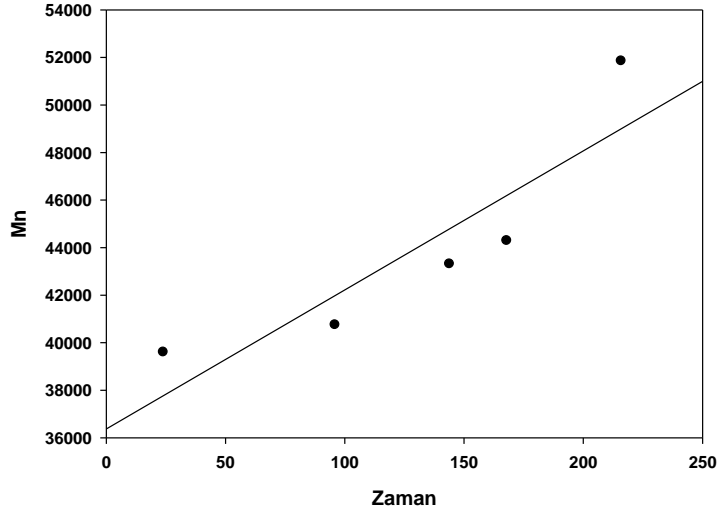
Sıcaklık = 60 °C, DMSO = 1,5 mL, RAFT Ajanı = 0,01594 g, St = 0,909 g, AIBN = 0,002293 g, * RAFT Ajansız.



Grafik 1. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonunla $[M]_0 / [M]$ - Zaman Grafiği.



Grafik 2. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği.



Grafik 3. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun M_n – Zaman Grafiği.

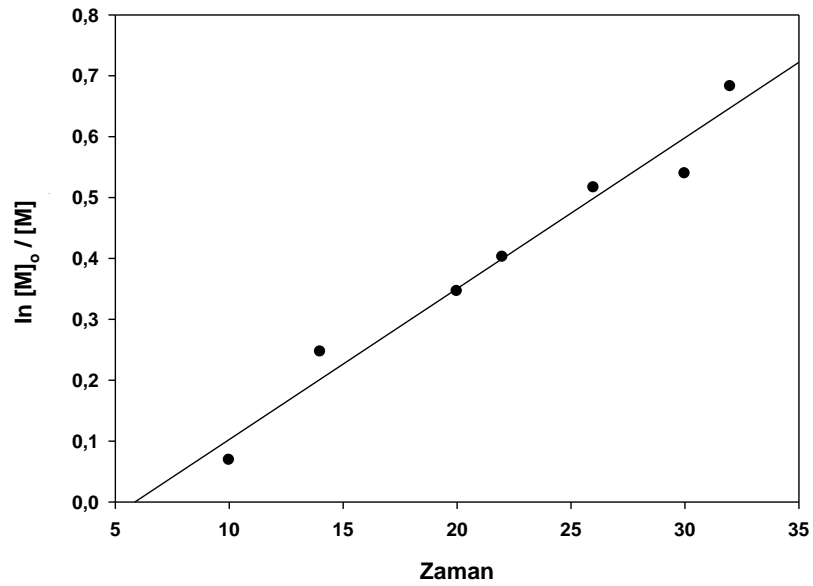
3.2.2. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonunun sentezi bölüm 2.3.4’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 6’de verilmiştir. Ek Şekil 3’de FT-IR, Ek Şekil 12’de $^1\text{H-NMR}$, Ek Şekil 23-30 GPC, Ek Şekil 37’de DSC sonuçları verilmiştir. Sentezlenen graft kopolimerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Tablo 6’da verildi. Tablo 6’ya baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 6.) zamanla arttığı görülmektedir. Aynı zamanda M_w / M_n oranının zamanla azaldığı görüldü. M_w/M_n değerleri 1.2-1.47 arasındadır. Reaksiyonların kinetik takibi zamana göre $\ln [M]_o / [M]$ değerleri alınarak grafik oluşturulmuştur (Grafik 4.). Elde edilen $\ln [M]_o / [M]$ – Zamana karşı grafiğine (Grafik 4.) göre lineer bir artışın olduğu görülmektedir. Reaksiyon hız sabiti $k = 1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{s}^{-1}$ hesaplanmıştır. Monomer Dönüşümü’nün zamana karşı grafiğine (Grafik 5.) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PVA-g-PS graft kopolimeri için oluşturulan tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolü sağlandığı görülmektedir.

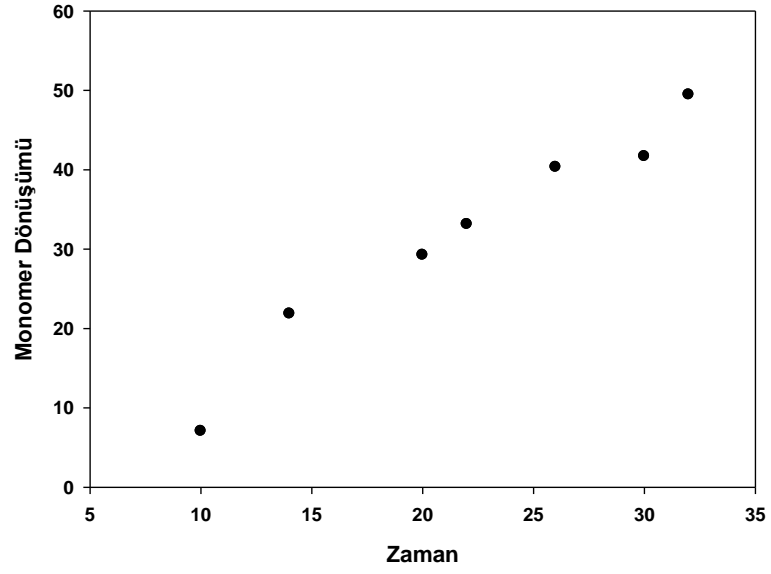
Tablo 7. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri.

KOD	$\ln [M]_0/[M]$	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	M_w/M_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f^{**}
AS-5	0,0685	37532	21892	1,47	10	0,0602	7,06	0,58
AS-7	0,2465	42337	25360	1,43	14	0,1986	21,84	0,59
AS-10	0,3458	45779	28427	1,38	20	0,2658	29,24	0,62
AS-11	0,4021	48482	30386	1,34	22	0,3010	33,11	0,62
AS-13	0,5161	50066	34678	1,33	26	0,3665	40,31	0,69
AS-15	0,5390	52674	35581	1,29	30	0,3788	41,67	0,67
AS-16	0,6822	55327	41330	1,27	32	0,4495	49,44	0,74
AS- Blank	1,1267	60249	-	1,22	38*	0,6144	67,59	-

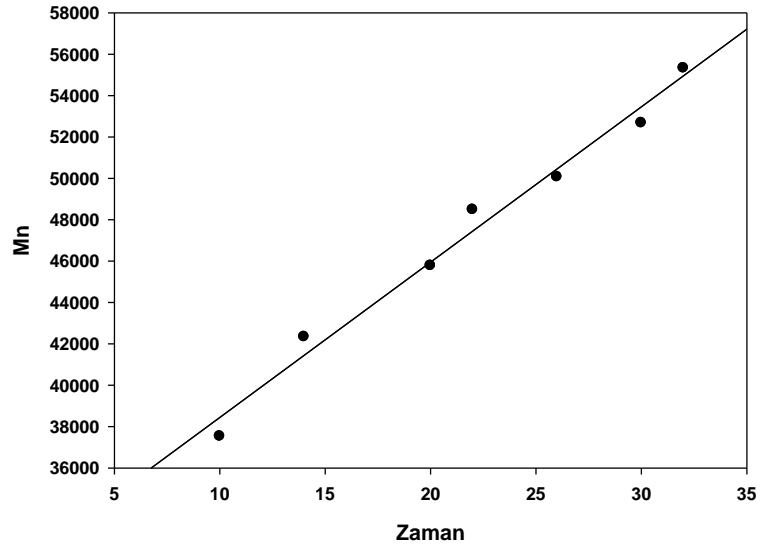
Sıcaklık = 60 °C, DMSO = 1,5 mL, RAFT Ajanı = 0,01594 g, St = 0,909 g, AIBN = 0,002293 g, * RAFT Ajansız.



Grafik 4. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği.



Grafik 5. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği.



Grafik 6. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun M_n - Zaman Grafiği.

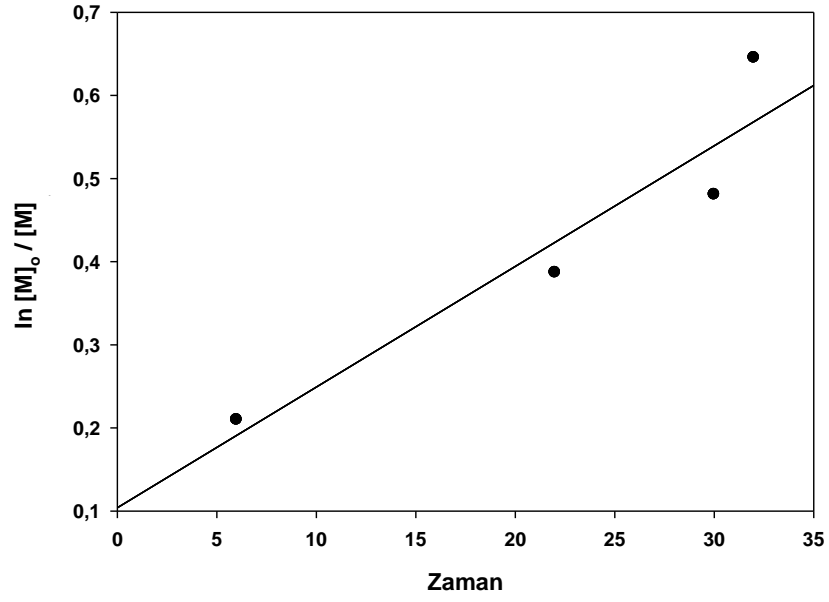
3.2.3. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ile stiren'in polimerizasyonunun sentezi bölüm 2.3.6'da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Ek Şekil 4'de FT-IR, Ek Şekil 13'de ¹H-NMR, Ek Şekil 31-35 GPC, Ek Şekil 38'de DSC sonuçları verilmiştir. Sentezlenen graft kopolimerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Tablo 7'de verildi. Tablo 7'ye baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 9.) zamanla arttığı görülmektedir. Aynı zamanda M_w/M_n oranının zamanla azaldığı görüldü. M_w/M_n değerleri 1.2-1.40 arasındadır. Reaksiyonların kinetik takibi zamana göre $\ln [M]_o / [M]$ değerleri alınarak grafik oluşturulmuştur (Grafik 7.). Elde edilen $\ln [M]_o / [M]$ – Zamana karşı grafiğine (Grafik 7) göre lineer bir artışın olduğu görülmektedir. Reaksiyon hız sabiti $k = 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol} / \text{s}^{-1}$ hesaplanmıştır. Monomer Dönüşümü'nün zamana karşı grafiğine (Grafik 8) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PVA-g-PS graft kopolimeri için oluşturulan tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolü sağlandığı görülmektedir.

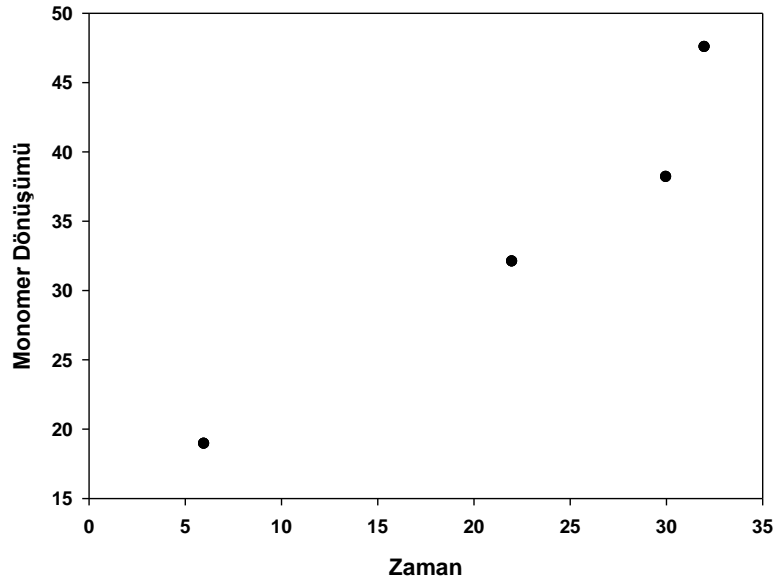
Tablo 8. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri.

KOD	$\ln [M]_o/[M]$	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	M_w/M_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
A-3	0.2097	39742	26033	1.40	6	0.1720	18,92	0,65
A-11	0.3868	46404	31477	1.39	22	0.2916	32,07	0,67
A-15	0.4806	58628	34947	1.23	30	0.3469	38,16	0,59
A-16	0.6452	59695	41473	1.23	32	0.4322	47,54	0,69
A-Blank	1.1352	40731	-	1.45	38*	0.6169	67,86	-

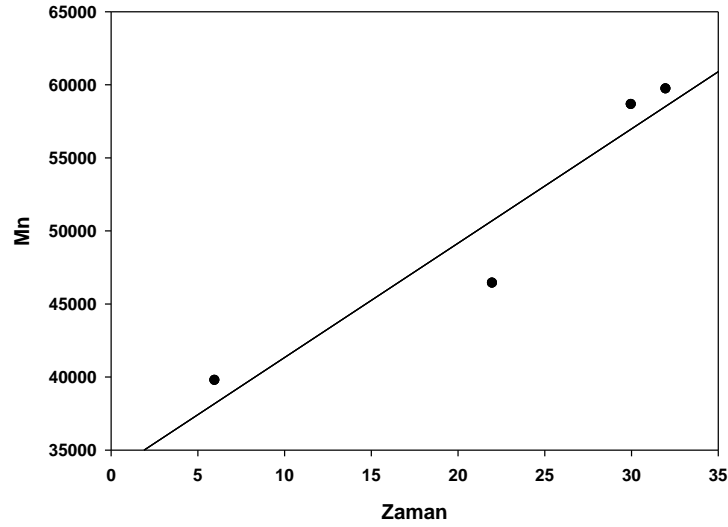
Sıcaklık = 60 °C, DMSO = 1,5 mL, RAFT Ajanı = 0,01594 g, St = 0,909 g, AIBN = 0,002293 g, * RAFT Ajansız.



Grafik 7. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği.



Grafik 8. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği.



Grafik 9. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanı Stiren ile Polimerizasyonun M_n – Zaman Grafiği.

Tablo 9. Polivinil Alkol (PVA) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve DSC Verileri.

FT-IR	FT-IR spektroskopisinde $3067\text{-}2088\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen $-\text{C}=\text{CH}$ bağı yapının aromatik halka grupları, $2000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen overtanlara ait pikler, $1200\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen $\text{C}=\text{S}$ grupları, $1715\text{-}1675\text{ cm}^{-1}$ 'de $\text{C}=\text{O}$ grupları pikleri görülmektedir.
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	PVA-g-St graft kopolimerler $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, Ek Şekil 11-13'de $1\text{-}1,5\text{ ppm}$ 'de görülen $-\text{CH}_2$ protonları, $2,9\text{ ppm}$ 'de $-\text{CH}$ protonları, $6,2\text{-}7,3\text{ ppm}$ 'de aromatik halkaya ait protonları, $7,4\text{ ppm}$ 'de Stiren yapısına ait aromatik halkadaki $-\text{CH}$ protonlarının, Ek Şekil 12 $2,7\text{ ppm}$ 'de p-tollil'inin yapısında aromatik halkaya bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarına ait pikler görülmektedir.
DSC	PVA-6000 Benzoil Ksantat için $T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m=131\text{ }^\circ\text{C}$ Ek Şekil 36, PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat için $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m=154\text{ }^\circ\text{C}$ Ek Şekil 37, PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat için $T_g = 110\text{ }^\circ\text{C}$, $T_m=157\text{ }^\circ\text{C}$ Ek Şekil 38.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığı elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından oluşur. Bu sayede polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir. RAFT polimerizasyonu kontrollü radikal proseslerinin en yenilerinden birisidir. Zincir sonuna eklenebilecek farklı fonksiyonellikte gruplar ile polimerin fiziksel özellikleri uyumlanabilir. Moleküler ağırlığının önceden belirlenmesi ve poli dispersitenin (PDI) değerinin 1 yakın değerler alması polimerik materyallerin üretiminde önemli bir husustur. Bu tez kapsamında RAFT tekniği ile polivinil alkol polimeri alınarak graft ksantat makro RAFT ajanları sentezlenmiştir. Zincir sonu fonksiyonelliği açısından benzoil klorür türevleri bağlanmıştır. RAFT polimerizasyonun başarısı sentezlenen RAFT ajanının etkinliğine bağlıdır. RAFT ajanı yapısında Z ve R gruplarının etkinliği polimerizasyonun başarısını gösterir. Çalışmamız kapsamında benzoil klorür türevleri R grubu olarak alınmıştır. R grubu ön ve ana denge basamağında tekrar polimerizasyon başlaması gerekir. Elde ettiğimiz verimler benzoil klorür türevlerinin etkin bir şekilde tersinir ayrılarak tekrar birleştiği sonucuna varılmıştır. Poli dispersite oranları 1,2-1,4 arasında değişmektedir. Bu oranlar kontrollü radikal polimerizasyonda moleküler ağırlık dağılımının tek tipe yakın olduğunu göstermektedir. Carlos ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları polimerlerin PDI değerlerinin 1,2 civarında olması kontrollü polimerizasyonda moleküler ağırlık dağılımının iyi düzeyde olduğu tespit edilmiştir [80].

PVA benzoil ksantat kullanılmadan yapılan kör denemelerde molekül ağırlığı Tablo 3'de 54567 g / mol, Tablo 4'de 60249 g / mol, Tablo 5'de 40731 g / mol iken RAFT ajanı kullanılarak yapılan deneylerde molekül ağırlığının zamanla değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durum RAFT ajanının polimerizasyonu kontrol ettiğini göstermektedir. Molekül ağırlığı dağılımının geniş olması graft kopolimerizasyonun bir sonucudur. Çünkü RAFT ajanı olmayan yapılan kör denemelerde heterojenlik indeksi daha düşük olduğu gözlenmiştir. Graft kopolimerizasyon sonucunda ana zincirin PVA üzerine PS zincirleri oluştuğundan heterojenlik indeksinin yüksek çıkması doğaldır.

Sentezlenen Makro PVA RAFT ajanları kullanılarak kontrollü ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polivinil alkol - graft - polistiren (PVA-g-PS) graft kopolimeri sentezlendi. Yapı aydınlatmada birçok spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Bu analiz yöntemlerinde polimer sentezi açısından en önemli olan Jel Geçirgen Kromatografisidir. Bulgular ve Ek Şekil 17, Ek Şekil 23, Ek Şekil 31’de GPC analizleri molekül ağırlığı ve yapı aydınlatmada kullanılmıştır.

Sentezlenen RAFT ajanları ve polimerlerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve kararlı bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. FT-IR, DSC ve GPC ile karakterize edilmiştir. 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.

Sonuç olarak elde edilen polimerik malzemenin endüstri dahil, bir çok alanda kullanılması ve literatüre zenginlik katması açısından önemlidir. Literatürde polivinil alkol (PVA) makro RAFT ajanları kullanılarak graft kopolimer için RAFT polimerizasyonu ile az sayıda çalışma bulunmaktadır. Sentez çalışmaları ile literatüre katkı sağlanması beklenmektedir. Hazırlanan graft kopolimerler yüksek ekonomik getirisi olan yeni nesil sağlık ve kozmetik ve nanoteknolojik materyallerin hazırlanmasında alt yapı oluşturarak ülkemizde bu çalışmayı temel alarak yeni çalışmaların ortaya çıkmasına olanak sağlaması beklenmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Saçak, M., ‘ Polimer Kimyası’, ISBN: 978-975-8640-27-0, Gazi Kitabevi Tic. Ltd.Şti., Ankara, (2002).
- [2]. Kelly, A., Matyjaszewski, D.K., ‘ Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations’, ISBN: 3-540-43244-2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (2002).
- [3]. Akbulut, M, A., Redoks Yöntemi ile poli(metil metakrilat) makrofotobaşlatıcısının sentezi, karakterizasyonu ve blok kopolimer eldesinde kullanılması, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2008).
- [4]. Chanda, M., ‘Advanced Polymer Chemistry A Problem Solving Guide ’, ISBN: 0-8247-0257-3, India (2000).
- [5]. Beşergil B., ‘Polimer Kimyası’, ISBN: 978-975-8640-35-5, Gazi Kitabevi Tic. Ltd.Şti., Ankara, (2008).
- [6]. Akçay, A., Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Stiren Esaslı Yeni Makroperoksibaşlatıcı Sentezi, Karakterizasyonu; Bu Başlatıcı ile Blok ve Graft Kopolimerlerin Eldeleri, Karadiz Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, (2008)
- [7]. Moad, G., Solomon, D. H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd edn, Elsevier, Oxford, 451–585, (2006).
- [8]. Alberti, A., Benaglia, M., Laus, M., Sparnacci, K., A New Facile Synthesis of Tertiary Dithioesters *J. Org. Chem.*, 67, 7911–7914, (2002).
- [9]. Aydın, S., ATRP yoluyla sentezlenmiş poli (ter-butyl akrilat-b-metil metakrilat) kopolimerinin ikinci dereceden termal geçişlerinin ve termodinamik etkileşim parametrelerinin ters gaz kromatografisi metodu ile belirlenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).
- [10]. He, S.-J., Zhang, Y., Cui, Z.-H., Tao, Y.-Z., Zhang, B.-L., Controlled radical polymerization of cholesteryl acrylate and its block copolymer with styrene via the RAFT process, *European Polymer Journal* 45, 2395–2401, (2009).
- [11]. Chong, Y. K., Ercole, F., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., Anderson, A. G., Imidazolidinone Nitroxide-Mediated Polymerization *Macromolecules*, 32, 6895–6903, (1999).

- [12]. Moad, G., Rizzardo, E., Solomon, DH., Selectivity of the reaction of free radicals with styrene, *Macromolecules*, 15, 909–14, (1982).
- [13]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process *Aust. J. Chem.*, 58, 379–410, (2005).
- [14]. Georges, MK., Veregin, RPN., Kazmaier, PM., Hamer, GK., Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26:2987–8, (1993).
- [15]. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Higashimura, T., Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride / dichlorotris (triphenylphosphine) ruthenium (II) methylaluminum bis (2,6-di-tert-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules* 28, 1721–3 (1995).
- [16]. Wang, J-S., Matyjaszewski K., Controlled/”living” radical polymerization. Transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc* 117, 5614–5 (1995).
- [17]. Wang, J-S., Matyjaszewski K., Controlled/”living” radical polymerization. Transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc* ,117:5614–5, (1995).
- [18]. Zhang, H., Controlled/“living” radical precipitation polymerization: A versatile polymerization technique for advanced functional polymers, *European Polymer Journal* 49,579–600,(2013).
- [19]. Lligadas, G., Percec, V., SET-LRP of acrylates in the presence of radical inhibitors. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 46, 3174–81 (2008).
- [20]. Sawada, S., Suzuki, A., Terai, T., Maekawa, Y., TEMPO addition into pre-irradiated fluoropolymers and living-radical graft polymerization of styrene for preparation of polymer electrolyte membranes *Radiation Physics and Chemistry* 79 471–478, (2010).
- [21]. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R., Hawker, CJ,. Development of a universal alkoxyamine for “living” free radical polymerizations. *J Am Chem Soc*;121:3904–20, (1999).
- [22]. Kamigaito, M., Ando, T., Sawamoto M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization *Chem. Rev.*, 101, 3689–3745, (2001).

- [23]. Quinn, JF., Barner, L., Rizzardo, E., Davis, TP., Living free-radical polymerization of styrene under a constant source of gamma radiation. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 40, 19–25, (2001).
- [24]. Koiry, B, P., Moukwab, M., Singha, N, K., Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate (HFBA) *Journal of Fluorine Chemistry* 153,137–142, (2013).
- [25]. Kodama, Y., Barsbay, M., Güven, O., Radiation-induced and RAFT-mediated grafting of poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) from cellulose surfaces *Radiation Physics and Chemistry* 94, 98–104, (2014).
- [26]. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina J., Jeffery J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., *Macromolecules*, 31, 5559–5562 (1998).
- [27]. Barner-Kowollik C., *Handbook of RAFT Polymerization*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-31924-4 (2008).
- [28]. Kitano, H., Liu, Y., Tokuwa, K-i., Li, L. , Iwanaga, S., Nakamura, M., Kanayama, N., Ohno, K., Saruwatari, Y., Polymer brush with pendent glucosylurea groups constructed on a glass substrate by RAFT polymerization, *European Polymer Journal* 48,1875–1882, (2012).
- [29]. Zhou, N., Zhang, Z., Zhang, W., Zhu, J., Zhu, X., RAFT polymerization of styrene mediated by naphthalene-containing RAFT agents and optical properties of the polymers, *Polymer* 50, 4352–4362, (2009).
- [30]. Le, T. P., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., Polymerization with living characteristics with controlled dispersity, polymers prepared thereby, and chain-transfer agents used in the same E. I. Du Pont De Nemours and Co., USA. WO 9801478, (1998).
- [31]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., E. I. Du Pont De Nemours and Company, USA; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation. WO9931144, (1999)
- [32]. Barsbay, M., Güven, O., RAFT mediated grafting of poly(acrylic acid) (PAA) from polyethylene/ polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric via pre irradiation *Polymer* 54, 4838-4848 (2013).

- [33]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A., Thang, S. H., Thiocarbonylthio Compounds (SC(Z)S–R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z *Macromolecules* **36**, 2273–2283 (2003).
- [34]. Davis, T. P., Matyjaszewski, K., Eds., *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2002.
- [35]. Matyjaszewski, K., Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization *Chem. Rev.*, **101**, 2921–2990, (2001).
- [36]. Demirci, S., Kinali-Demirci, S., Caykara, T., A new selenium-based RAFT agent for surface-initiated RAFT polymerization of 4-vinylpyridine *Polymer* **54**, 5345–5350, (2013).
- [37]. Chong, Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad G., Postma A., E. Rizzardo, Thang, S. H., Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S–R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R) *Macromolecules*, **36**, 2256–2272, (2003).
- [38]. Meijer J., Vermeer, P., Brandsma, L., A simple preparative method for dithioesters *Recueil*, **92**, 601–604, (1973).
- [39]. Moad, G., Chong, Y. K., Rizzardo, E., Postma, A., Thang, S. H. Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups *Polymer*, **46**, 8458–8468, (2005).
- [40]. Davy, H., A direct conversion of carboxylic acids into dithioesters *Chem. J. Soc., Commun, C.*, 457–458 (1982).
- [41]. Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C. O., Charleux, B., Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) *Polymer*, **44**, 4101–4107, (2003).
- [42]. Chiefari, J., Rizzardo, E., In *Handbook of Radical Polymerization*, Davis, T. P., Matyjaszewski, K., Eds., John Wiley & Sons, Hoboken, NY, pp. 263–300, (2002).

- [43]. Brown, S. L., Rayner, C. M., Perrier, S., Microwave-Accelerated RAFT Polymerization of Polar Monomers *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 478–483, (2007).
- [44]. Xu, J., He J., D. Fan, Tang, W., Y. Yang, Thermal Decomposition of Dithioesters and Its Effect on RAFT Polymerization , *Macromolecules* 39, 3753–3759 (2006).
- [45]. Monteiro, M. J., Bussels, R., Beuermann, S., Buback, M., High Pressure 'Living' Free-Radical Polymerization of Styrene in the Presence of RAFT *Aust. J. Chem.*55, 433–437 (2002).
- [46]. Albertin, L., Stenzel, M. H., Barner-Kowollik, C., Davis, T. P., Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water *Polymer*47, 1011–1019 (2006).
- [47]. Chen, Y.W., Ying, L., Yu, W.H., Kang, E.T., Neoh, K.G., Poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(ethylene glycol) side chains via the RAFT-mediated process and pore size control of the copolymer membranes. *Macromolecules* 36, 9451–7 (2003).
- [48]. Otsu, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Iniferter concept and living radical polymerization Chem.* 38, 2121–2136 (2000).
- [49]. Cortez, C., Quinn, J.F., Hao, X., Gudipati, C.S., Stenzel, M.H., Davis, T.P., Caruso, F.. Multilayer buildup and biofouling characteristics of PSS-b-PEG containing films. *Langmuir* 26:9720–7 (2010).
- [50]. Bai, R. K., You, Y. Z., Pan, C. Y., ⁶⁰Co γ -Irradiation-Initiated “Living” Free-Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate *Macromol. Rapid Commun.*22, 315–319 (2001).
- [51]. Quinn, J. F., Barner, L., Barner- Kowollik, C., Rizzardo, E., Davis, T. P., Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer Polymerization Initiated with Ultraviolet Radiation *Macromolecules*35, 7620–7627 (2002).
- [52]. Kiehl, J., Delaite, C., Bistac, S., Schuller, A.S., Farge, H., Synthesis of graft copolymers of poly(methacrylic acid)-g-poly(ϵ -caprolactone) by coupling ROP and RAFT polymerizations *Polymer* 53,694-700, (2012).

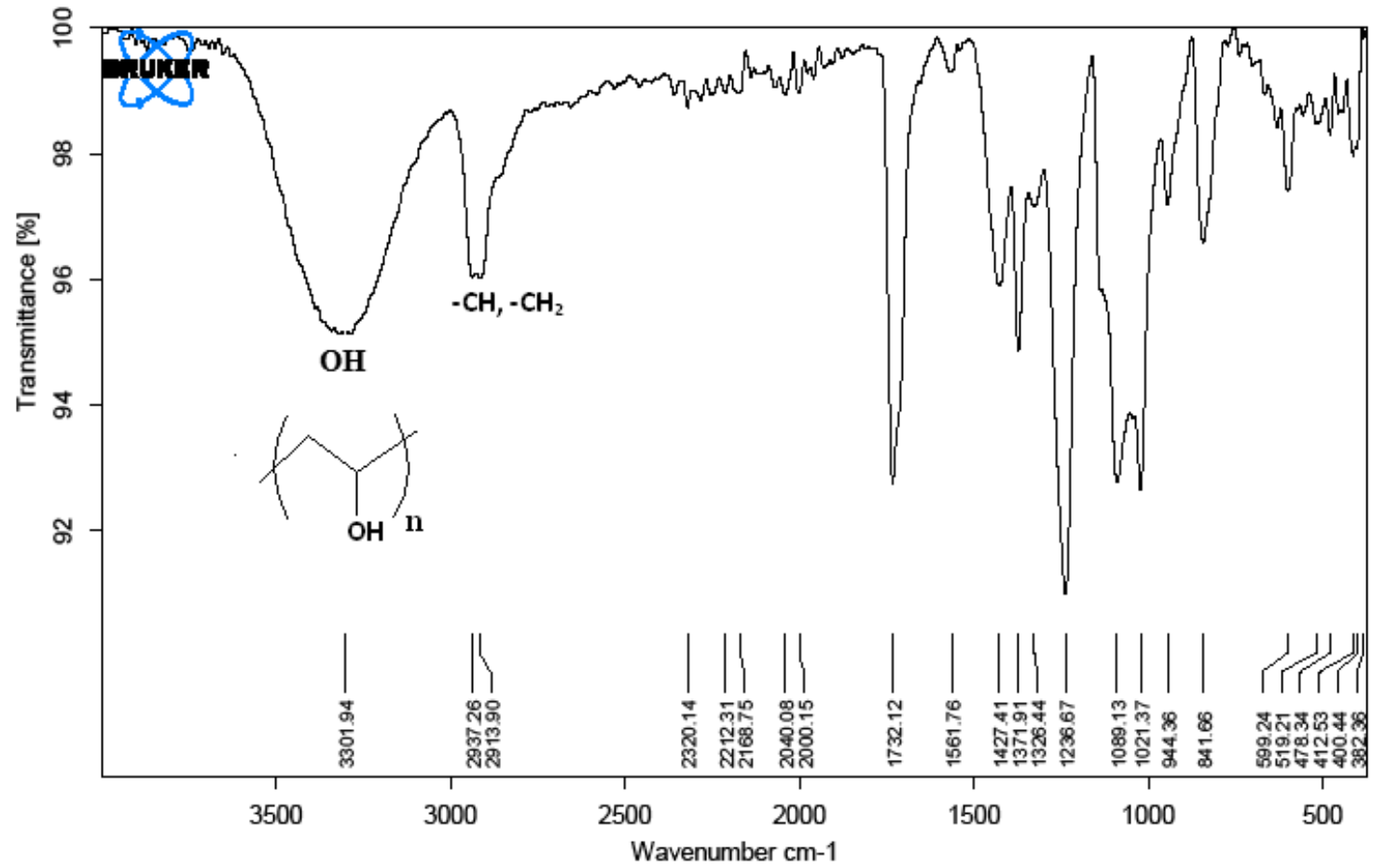
- [53]. Xu, X.W., Huang, J.L., Synthesis and characterization of amphiphilic copolymer of linear poly(ethylene oxide) linked with poly(styreneco- 2-hydroxyethyl methacrylate)graft-poly(epsilon-caprol actone) using sequential controlled polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 44, 467–76 (2006).
- [54]. Le, H.M., Lefay, C., Davis, T.P., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C., Simultaneous reversible addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 46, 3058–67 (2008).
- [55]. Kakwere, H., Perrier S., Facile synthesis of star-shaped copolymers via combination of RAFT and ring opening polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 47, 6396–408 (2009).
- [56]. Sun, X-L., He, W-D., Li, J., He, N., Han, S-C., Li, L-Y., Preparation of polypyrrole-graft-poly(N-isopropylacrylamide)/silver nanocomposites from pyrrolyl-capped macromonomer by AgNO₃ and their stimuli responsibility of light emission. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 46, 6950–60 (2008).
- [57]. Keddie, D. J., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., RAFT Agent Design and Synthesis, *Macromolecules*, 45, 5321–5342, 2012
- [58]. Beija, M., Martya, J.-D., Destarac, M., RAFT/MADIX polymers for the preparation of polymer/inorganic nanohybrids, *Progress in Polymer Science* 36 845–886, (2011).
- [59]. Bernard, J., Favier, A., Davis, T.P., Barner-Kowollik, C., Stenzel, M.H., Synthesis of poly(vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization. *Polymer* 47, 1073–80 (2006).
- [60]. Zengin, A., Karakose, G., Caykara, T., Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to pH, *European Polymer Journal* 49, 3350–3358, (2013).
- [61]. Bernard, J., Favier, A., Davis, TP., Barner-Kowollik, C., Stenzel, MH., Synthesis of poly(vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization. *Polymer* 47,1073–80, (2006).

- [62]. Morimoto, N., Qiu, X-P, Winnik, F.M., Akiyoshi. K., Dual stimuli-responsive nanogels by self-assembly of polysaccharides lightly grafted with thiol-terminated poly(N-isopropylacrylamide) chains. *Macromolecules* 41, 5985–7 (2008).
- [63]. Vosloo, JJ., Tonge, MP., Fellows, CM., D’Agosto, F., Sanderson, RD., Gilbert, RG., Synthesis of comblike poly(butyl methacrylate) using reversible addition-fragmentation chain transfer and an activated ester. *Macromolecules*, 37, 2371–82, (2004).
- [64]. Vosloo, JJ., Van Zyl AJP, Nicholson. TM., Sanderson, RD., Gilbert, RG., Thermal and viscoelastic structure–property relationships of model comb-like poly(n-butyl methacrylate). *Polymer*, 48, 205–19, (2007).
- [65]. Wu D, Song X, Tang T, Zhao H. Macromolecular brushes synthesized by “grafting from” approach based on “click chemistry” and RAFT polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 48: 443–53, (2010).
- [66]. Bernard, J., Favier, A., Zhang, L., Nilasaroya, A., Davis, TP., Barner-Kowollik, C., Stenzel, MH., Poly(vinyl ester) star polymers via xanthate-mediated living radical polymerization: from poly(vinyl alcohol) to glycopolymer stars. *Macromolecules*, 38, 5475–84, (2005).
- [67]. Chen, YW., Ying, L., Yu, WH., Kang, ET., Neoh, KG., Poly(vinylidene fluoride) with grafted poly(ethylene glycol) side chains via the RAFT-mediated process and pore size control of the copolymer membranes. *Macromolecules*, 36, 9451–7, (2003).
- [68]. Mespouille, L., Nederberg, F., Hedrick, JL., Dubois, P., Broadening the scope of functional groups accessible in aliphatic polycarbonates by the introduction of RAFT initiating sites. *Macromolecules*, 42: 6319–21, (2009).
- [69]. Hua, D., Tang, J., Cheng, J., Deng, W., Zhu, X., A novel method of controlled grafting modification of chitosan via RAFT polymerization using chitosan-RAFT agent. *Carbohydr Polym* 73, 98–104 (2008).
- [70]. Chen, Y.W., Chen, L., Nie, H.R., Kang, E.T., Vora, R.H., Fluorinated polyimides grafted with poly(ethylene glycol) side chains by the RAFT-mediated process and their membranes. *Mater Chem Phys* 94, 195–201 (2005).

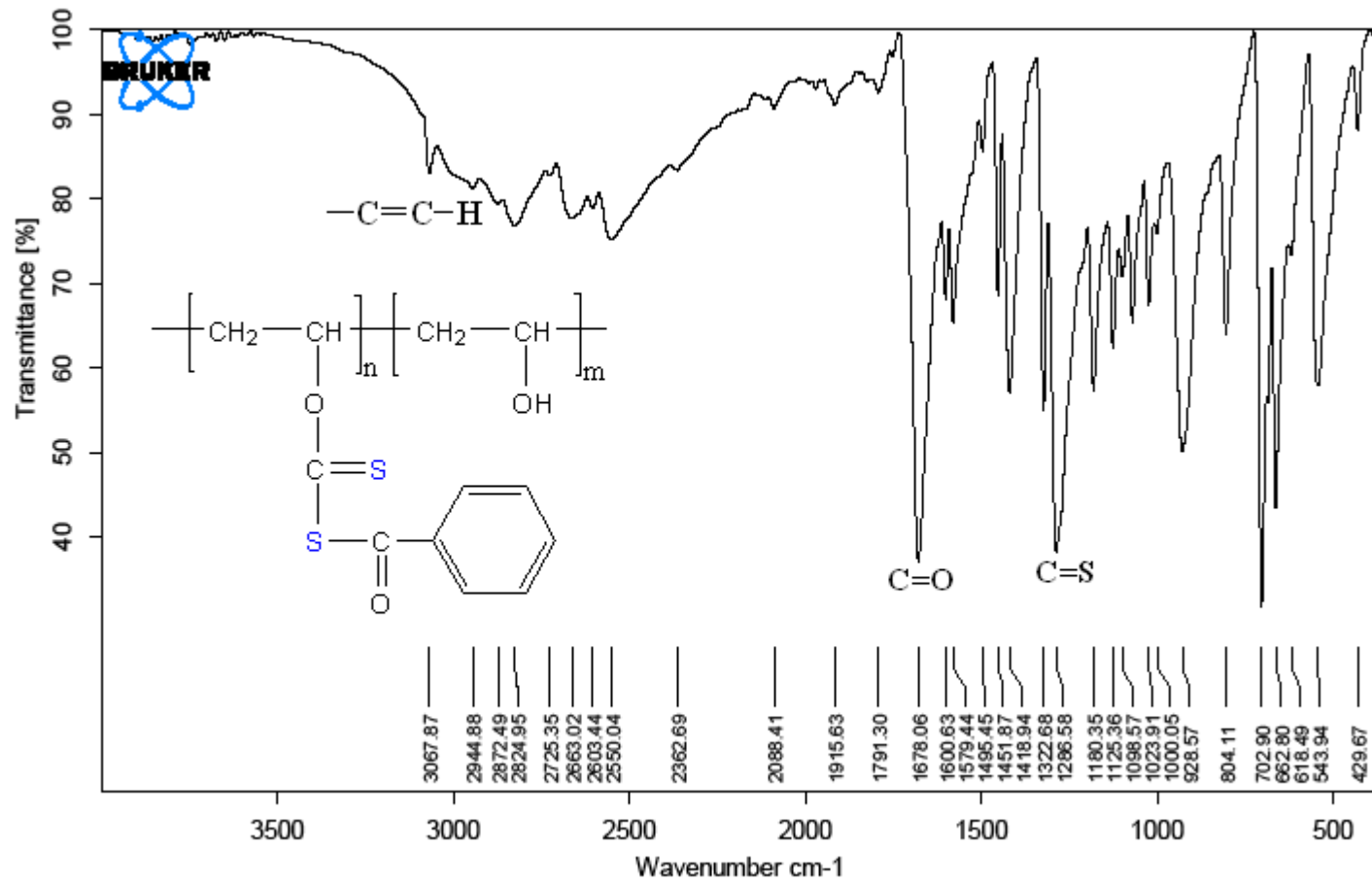
- [71]. Zhang, W., D'Agosto, F., Dugas, P.-Y., Rieger, J., Charleux, B., RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization of methyl methacrylate in presence of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methacrylate) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agent, *Polymer* 54, 2011-2019, (2013).
- [72]. Fleet, R., McLeary, JB., Grumel, V., Weber, WG., Matahwa, H., Sanderson, RD., RAFT mediated polysaccharide copolymers. *Eur Polym J*, 44:2899–911, (2008).
- [73]. Rizzardo, E., . Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, G., Thang, S. H., Controlled/Living Radical Polymerization Progress in ATRP, NMP, and RAFT ACS Symp. Ser. 768, 278–296 (2000).
- [74]. Xu, X.W., Huang, J.L., Synthesis and characterization of well-defined poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-styrene)- graft-poly(epsilon-caprolactone) by sequential controlled polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 42, 5523–9 (2004).
- [75]. Duong, HTT., Nguyen, TLU., Kumpfmüller, J., Stenzel, M.H., Synthesis of core-shell nanoparticles with polystyrene core and PEO corona from core-crosslinked micelles by the RAFT process. *Aust J Chem* 63, 1210–8 (2010).
- [76]. Quinn, J.F., Chaplin, R.P., Davis, T.P., Facile synthesis of comb, star, and graft polymers via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 40, 2956–66 (2002).
- [77]. 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).
- [78]. Kroeze, E., Boer, B., Brinke, G., Hadziioannou., Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a “Living” Copolymerization with Macro Photoiniferters, *Macromolekules* 29, 8599-8605, (1996).
- [79]. Çakmak, İ., Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl methacrylate, *New Polymers Materials*, 5, 2, 159-167, (1998).

- [80]. Grande, C.D., Tria, M.C., Jiang, G., Ponnampati, R., Park, Y., Zuluaga, F., Advincula, R., Grafting of polymers from electrodeposited macro-RAFT initiators on conducting surfaces, *Polymers* 71, 938–942, (2011)

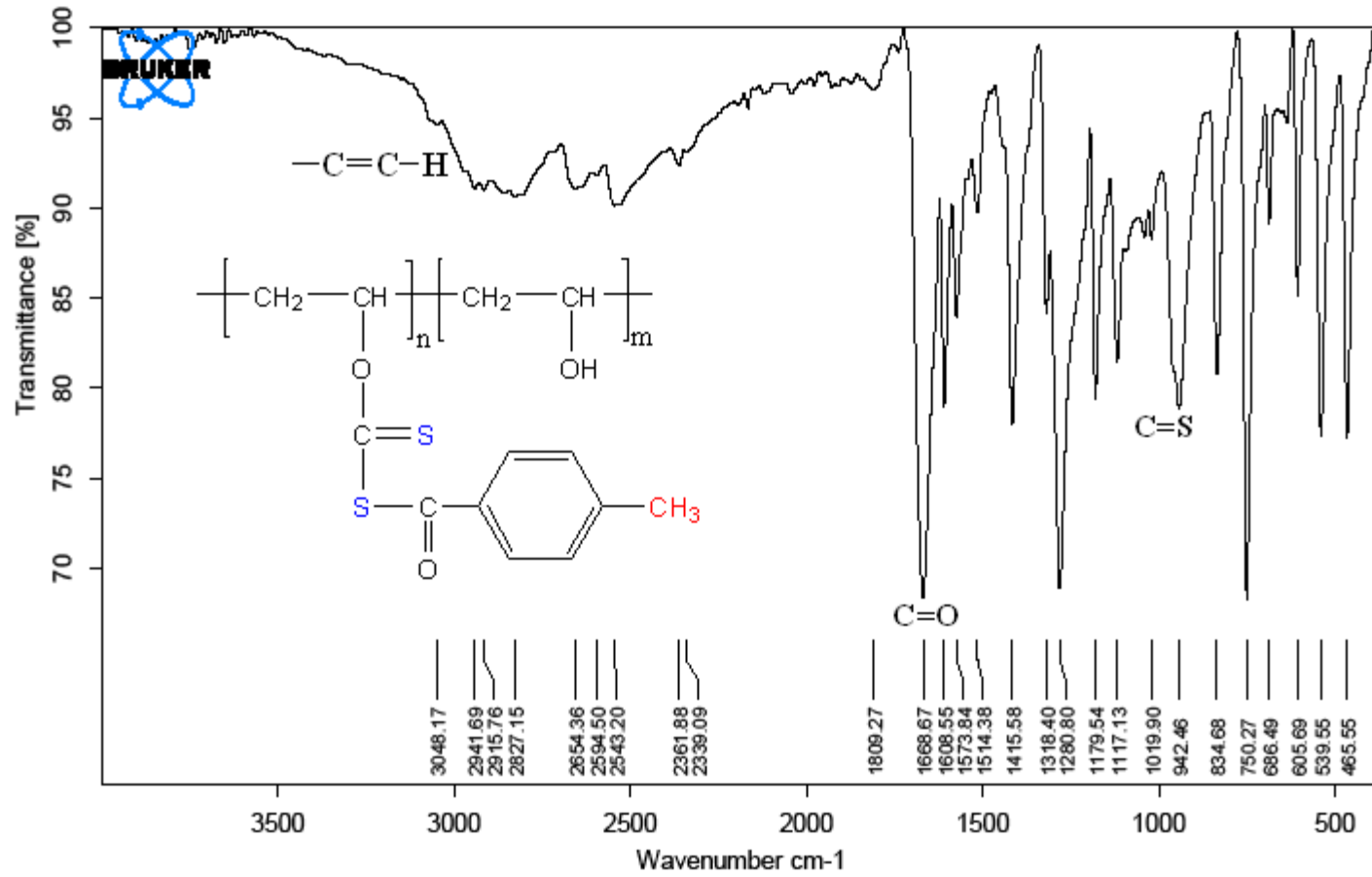
6. EKLER



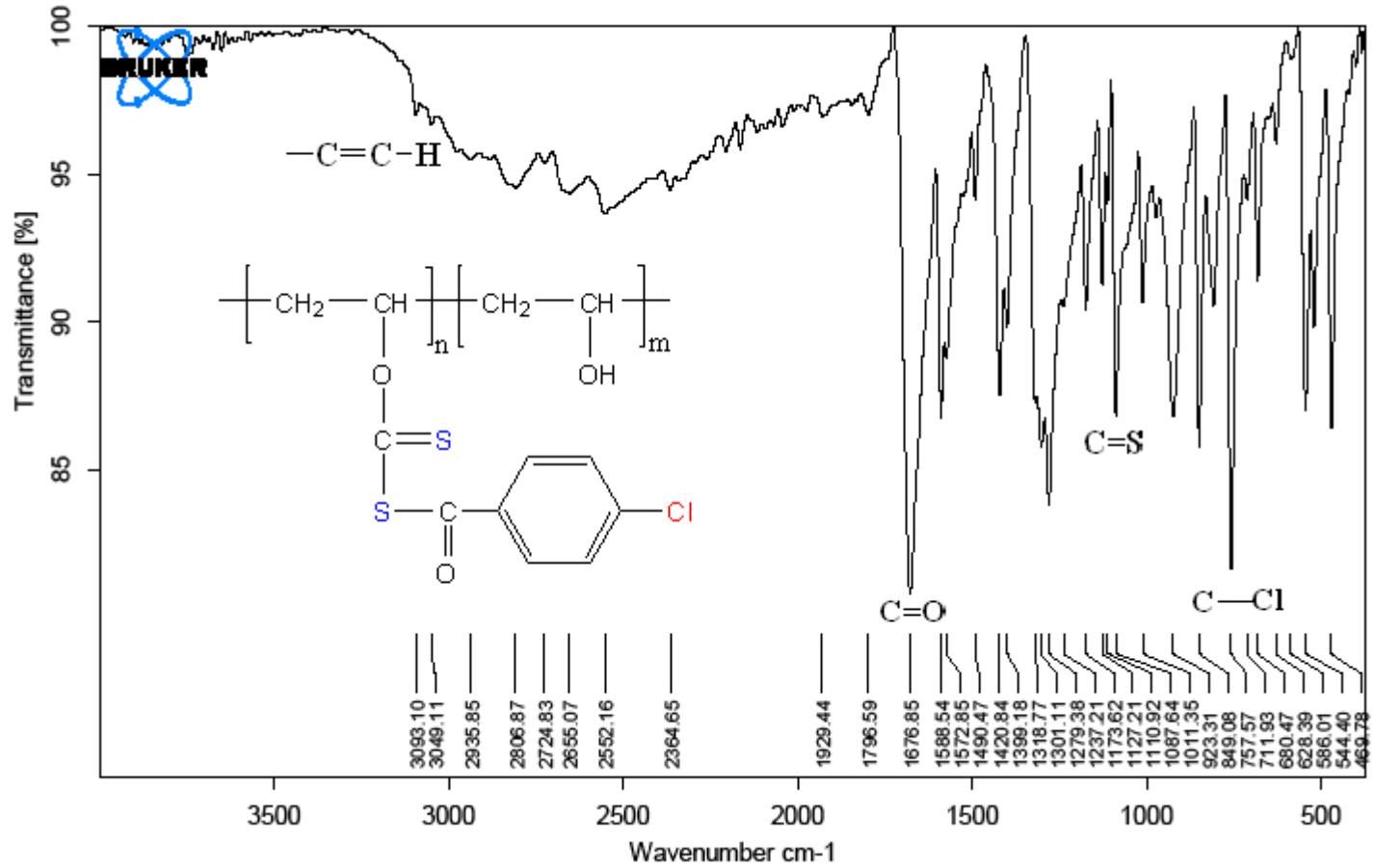
Ek Şekil 1. PVA-6000 FT-IR Spektrumu



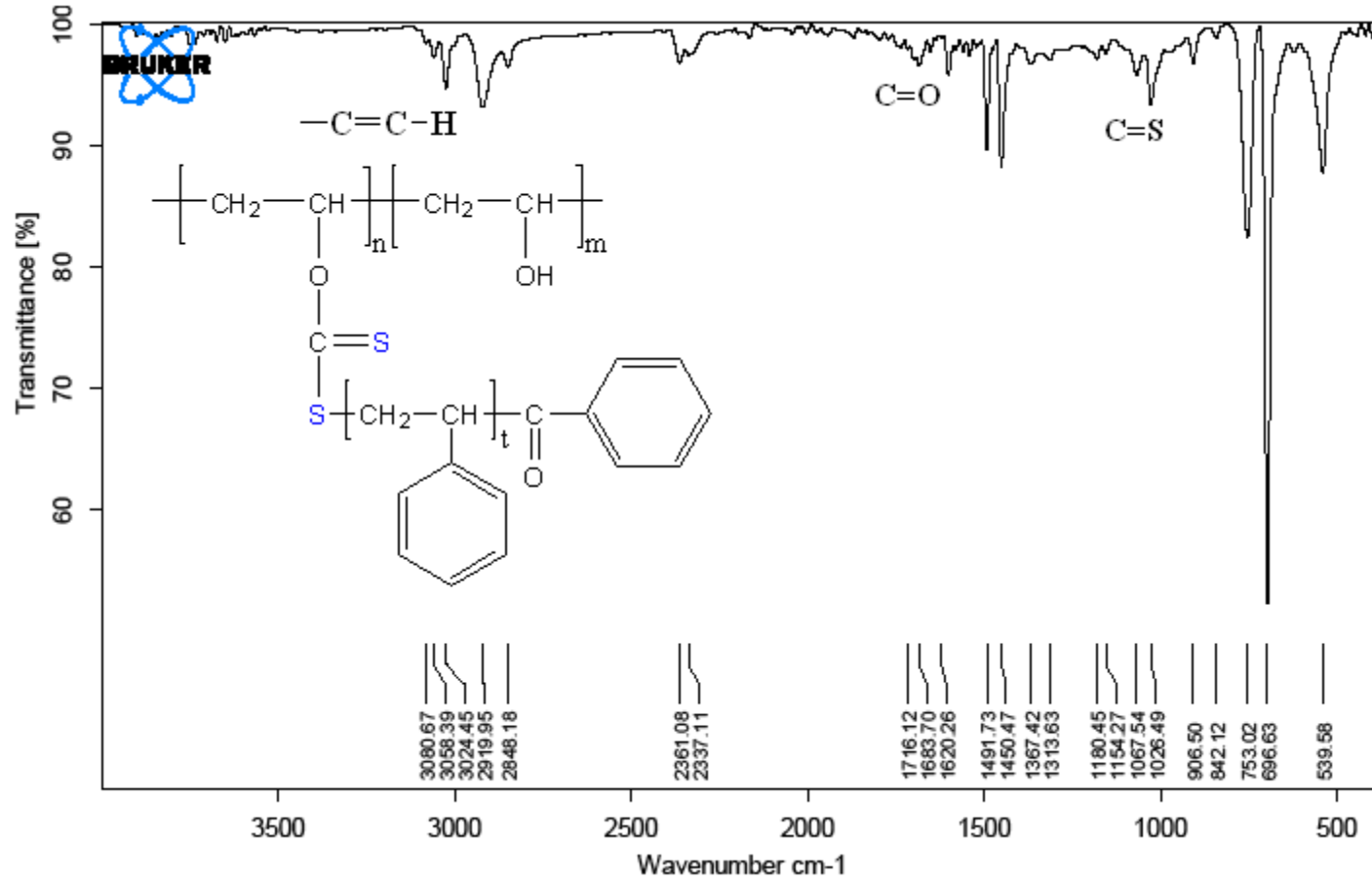
Ek Şekil 2. PVA-6000 Benzoyl Ksantat Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



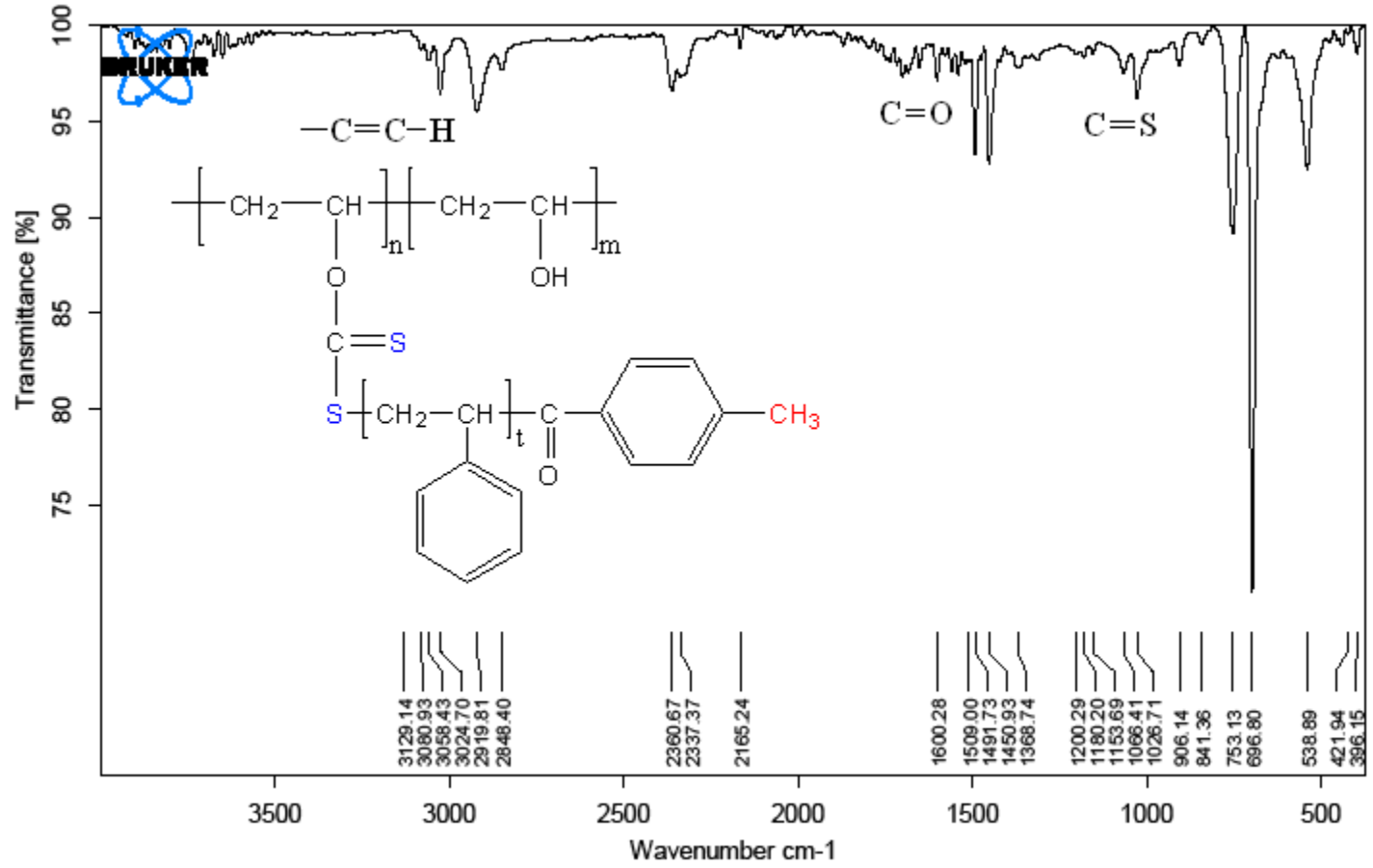
Ek Şekil 3. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



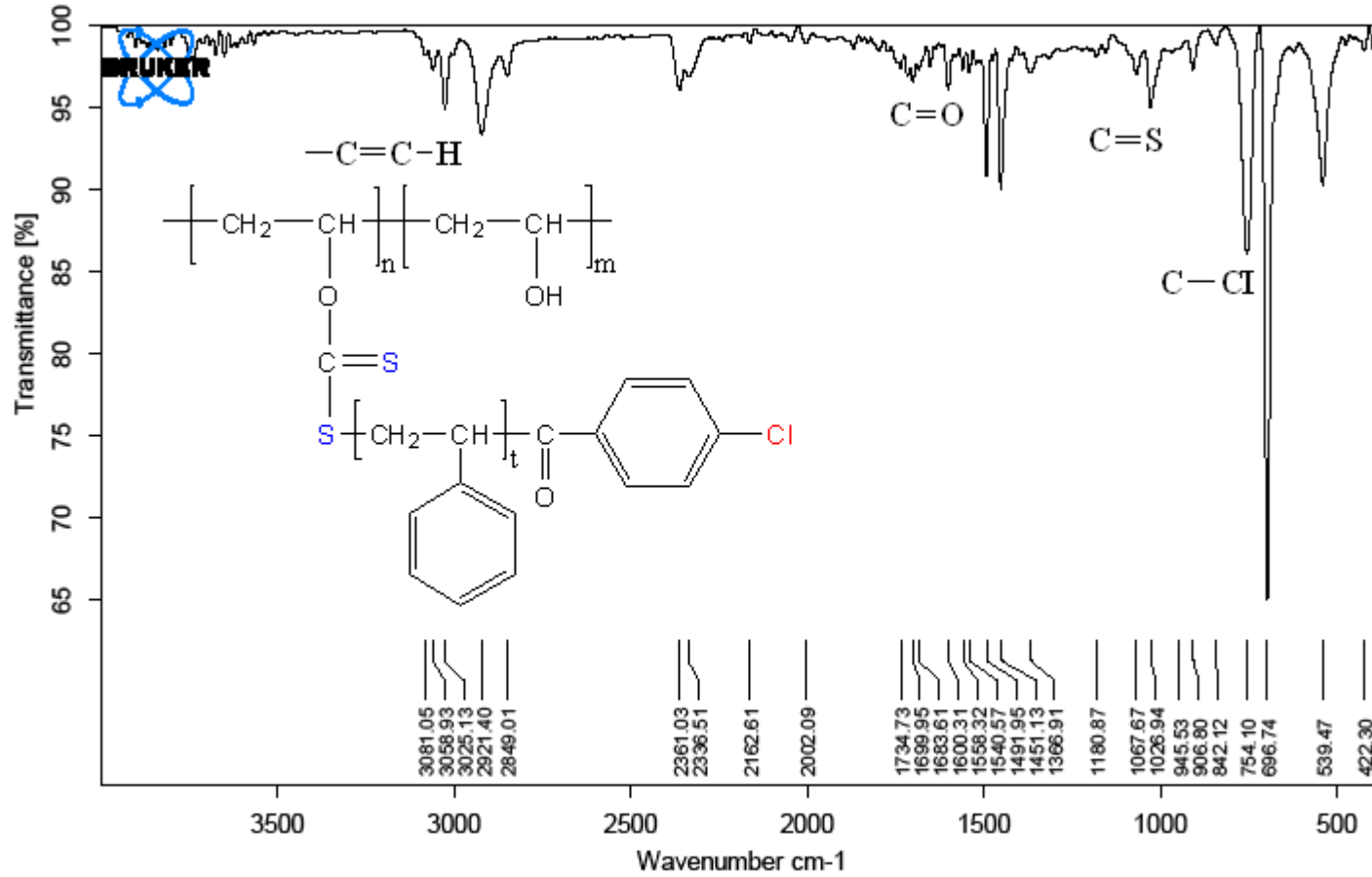
Ek Şekil 4. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



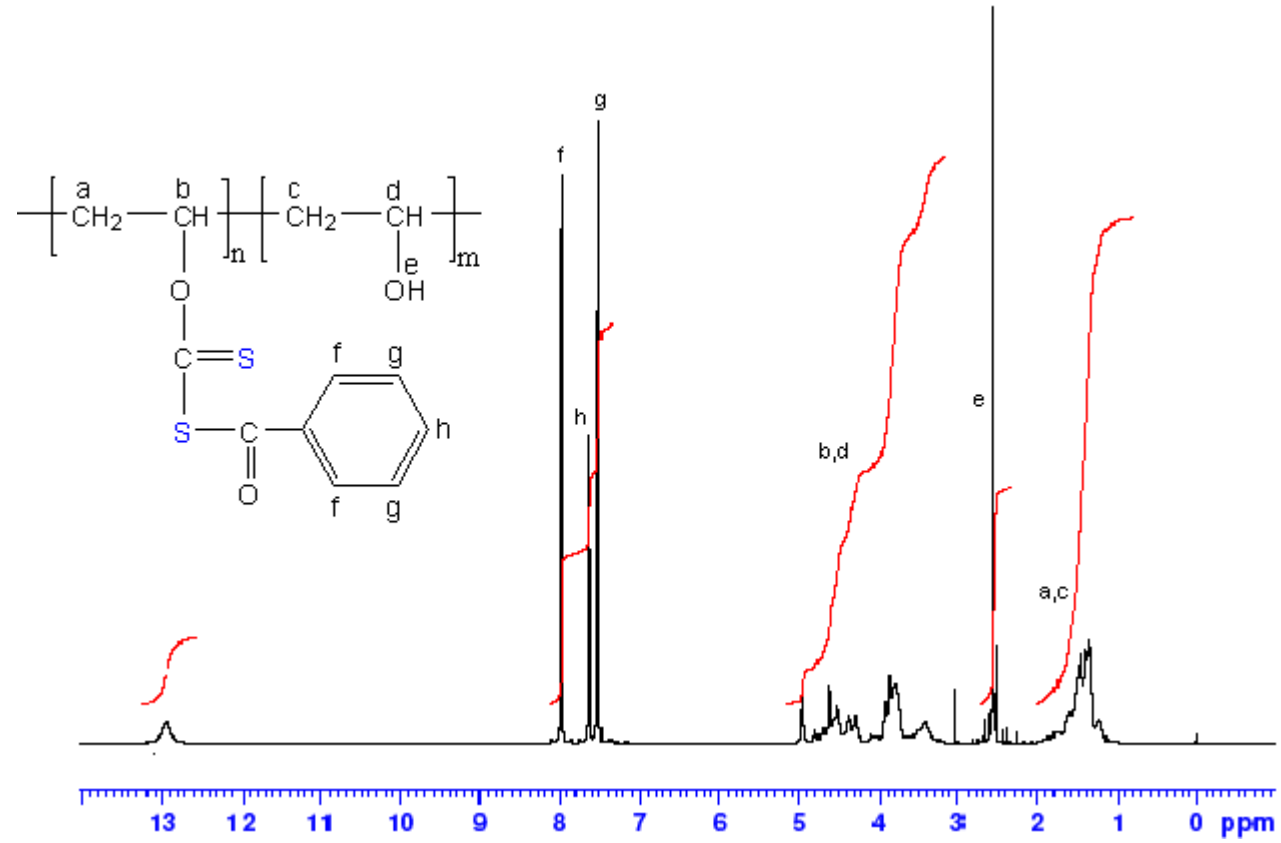
Ek Şekil 5. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



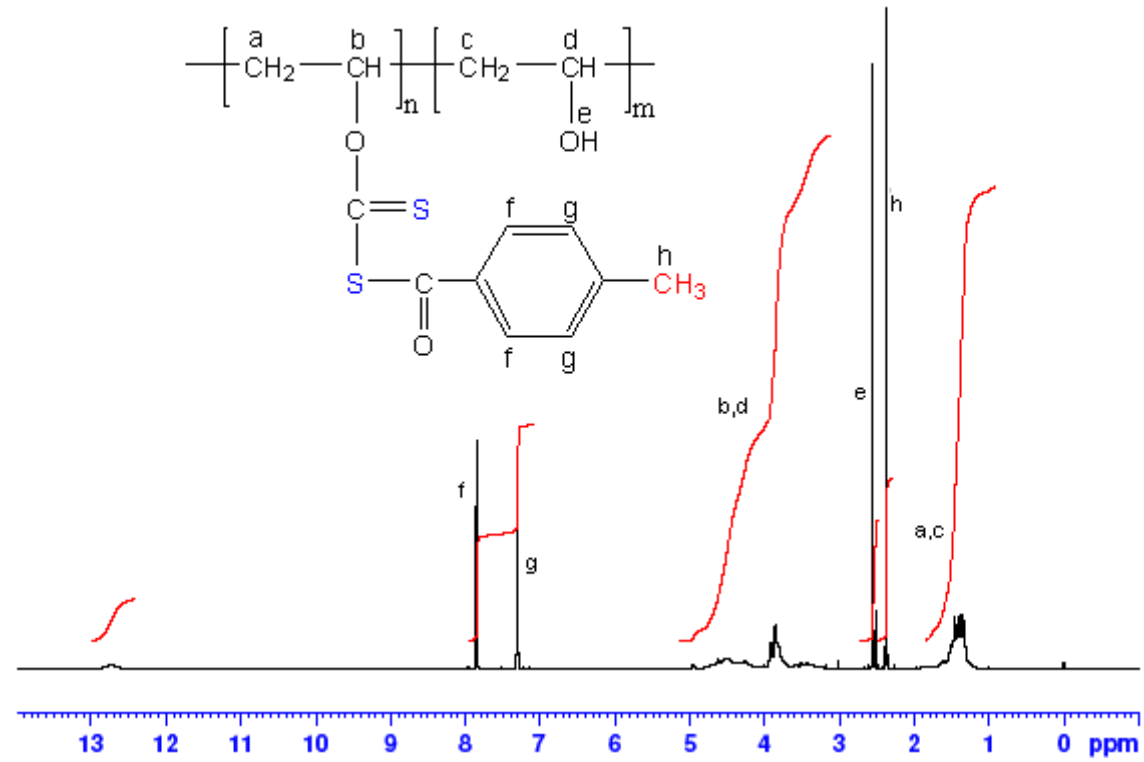
Ek Şekil 6. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



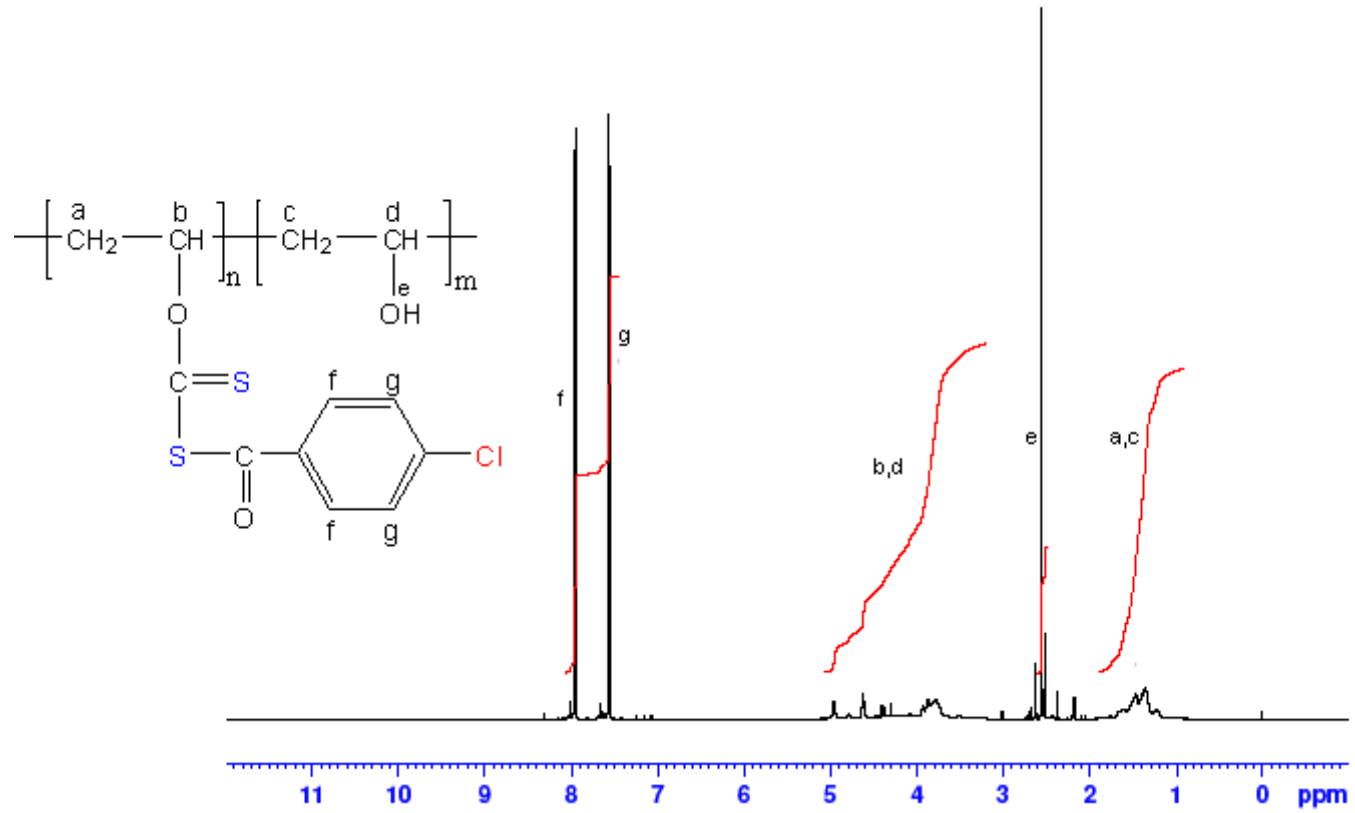
Ek Şekil 7. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajantının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



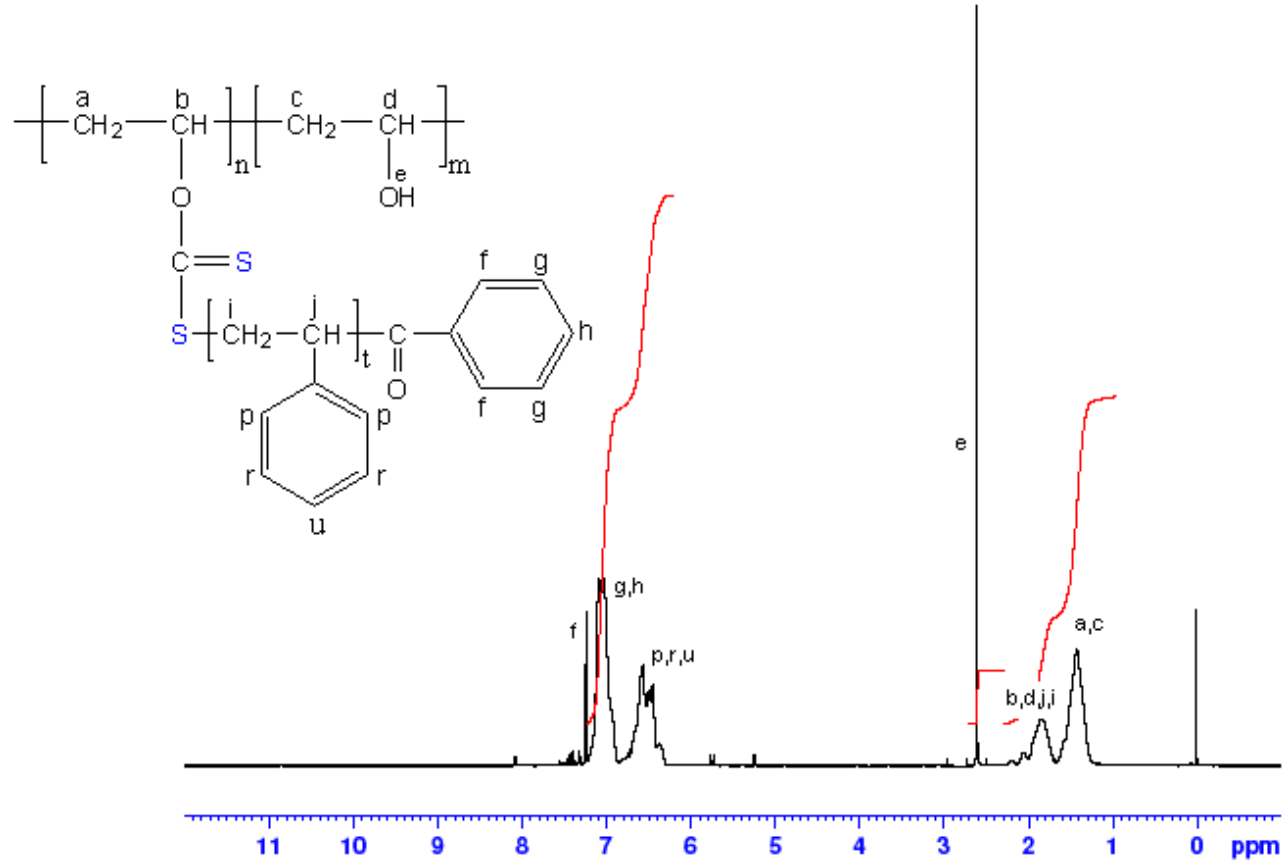
Ek Şekil 8. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹H-NMR Spektrumu



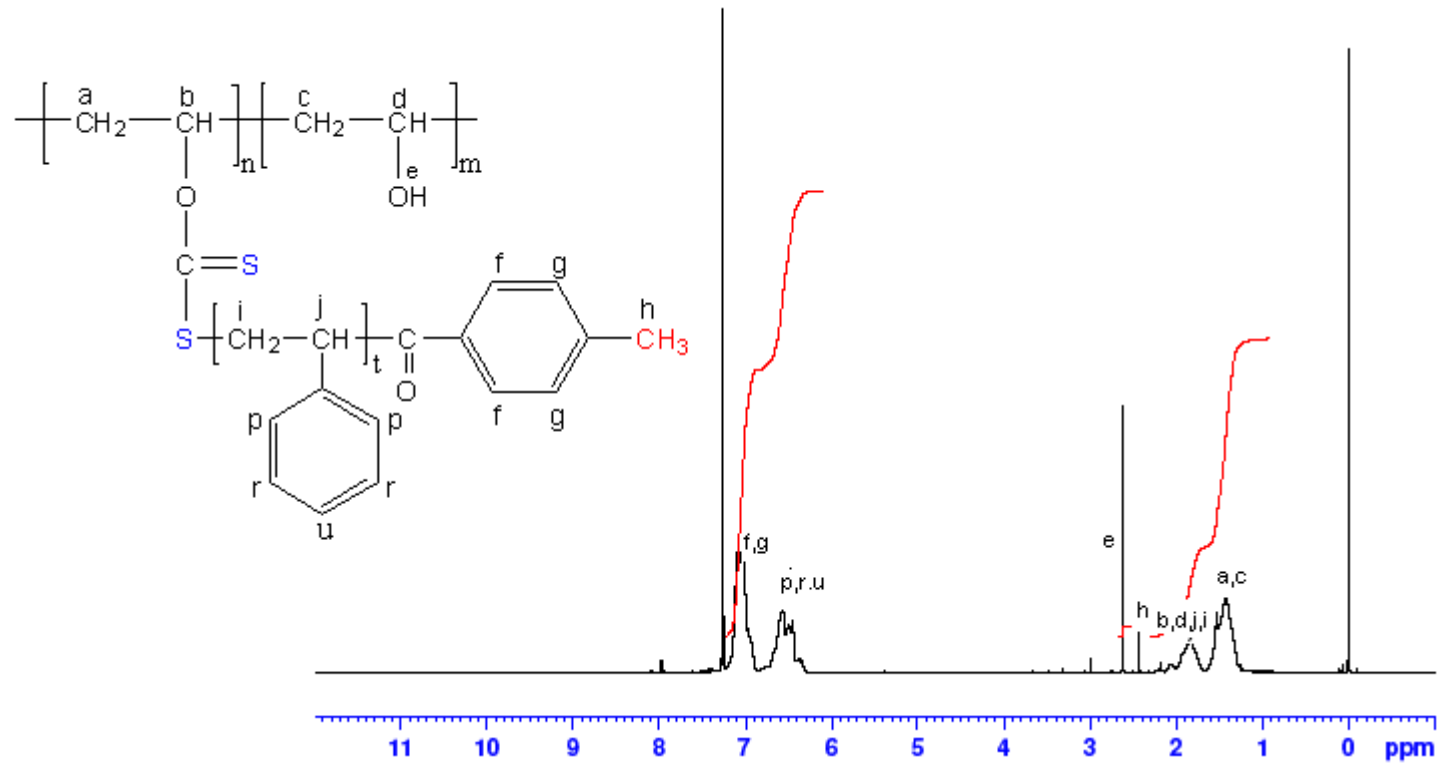
Ek Şekil 9. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



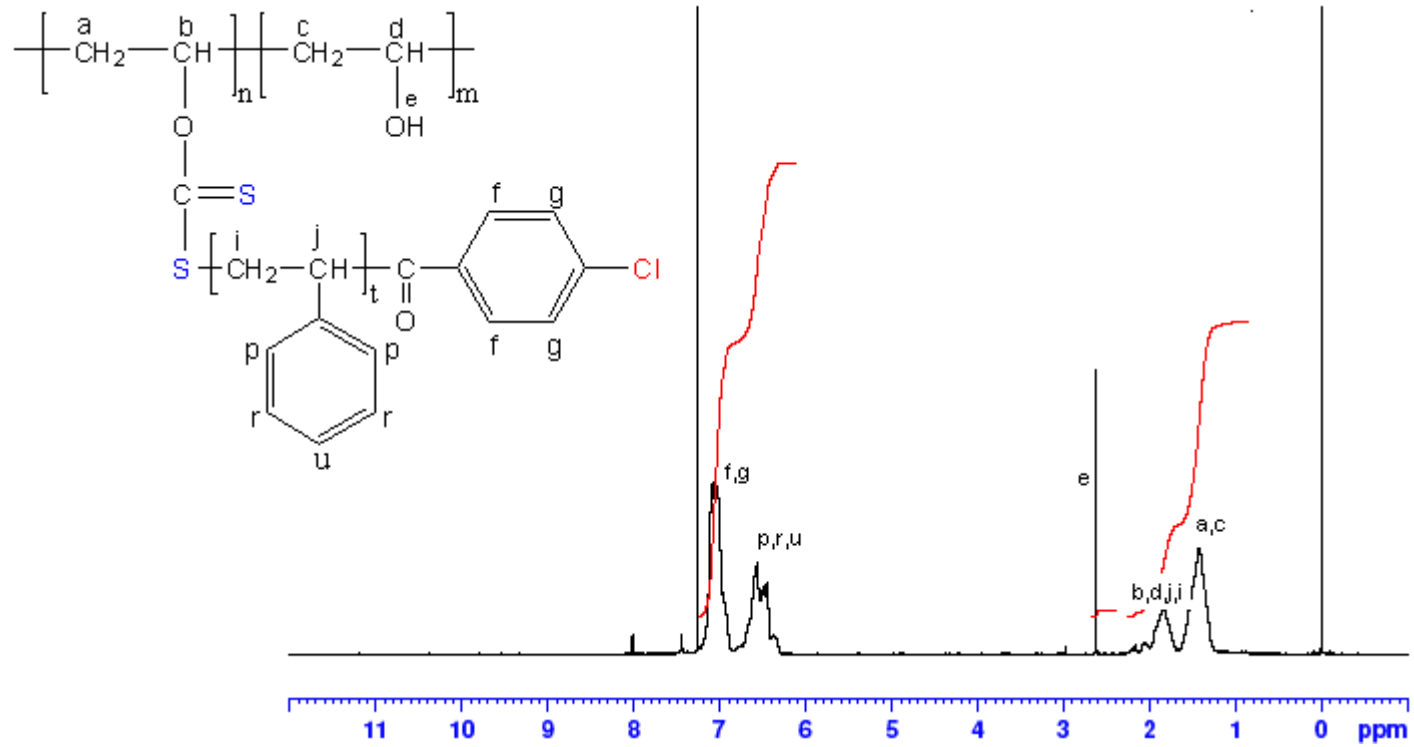
Ek Şekil 10. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹H-NMR Spektrumu



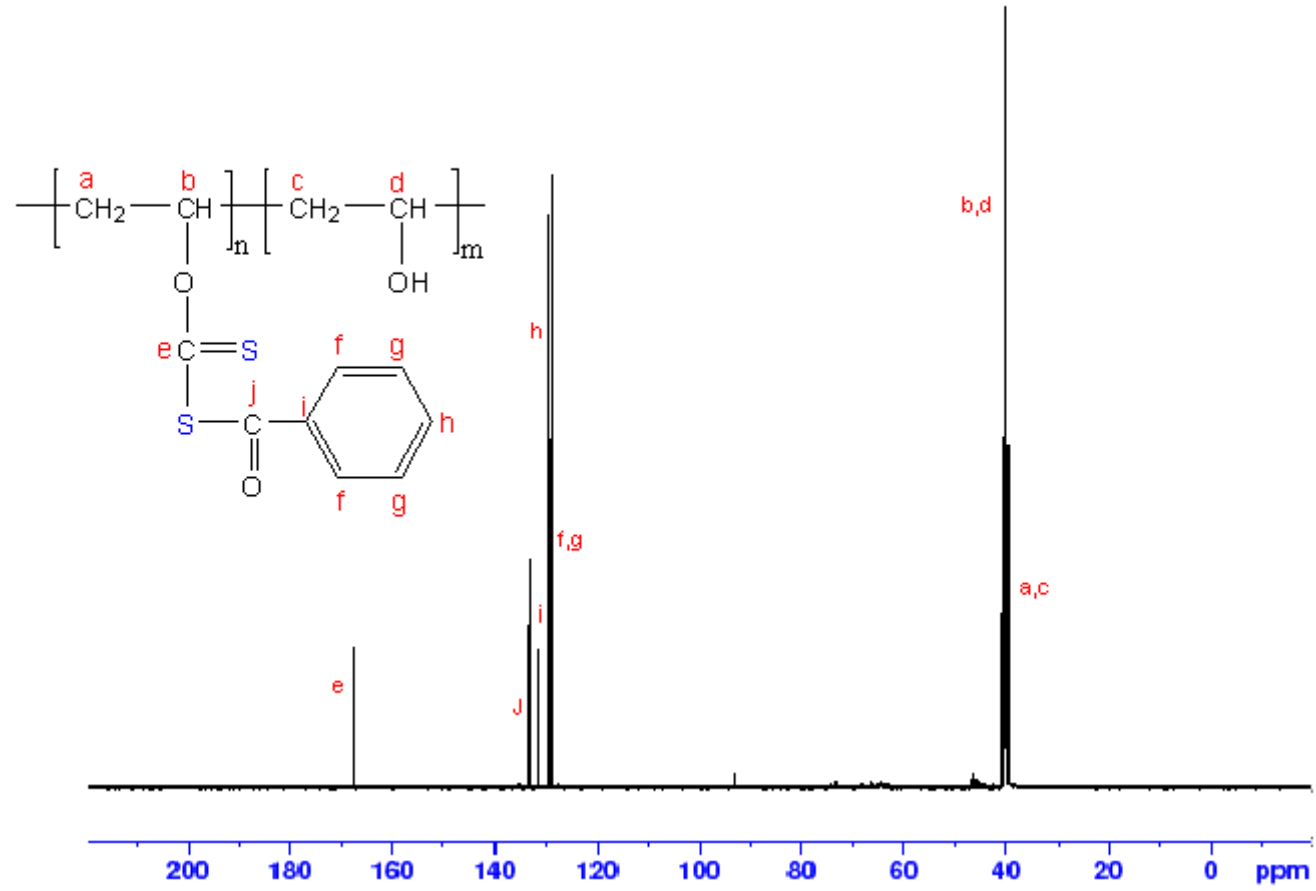
Ek Şekil 11. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



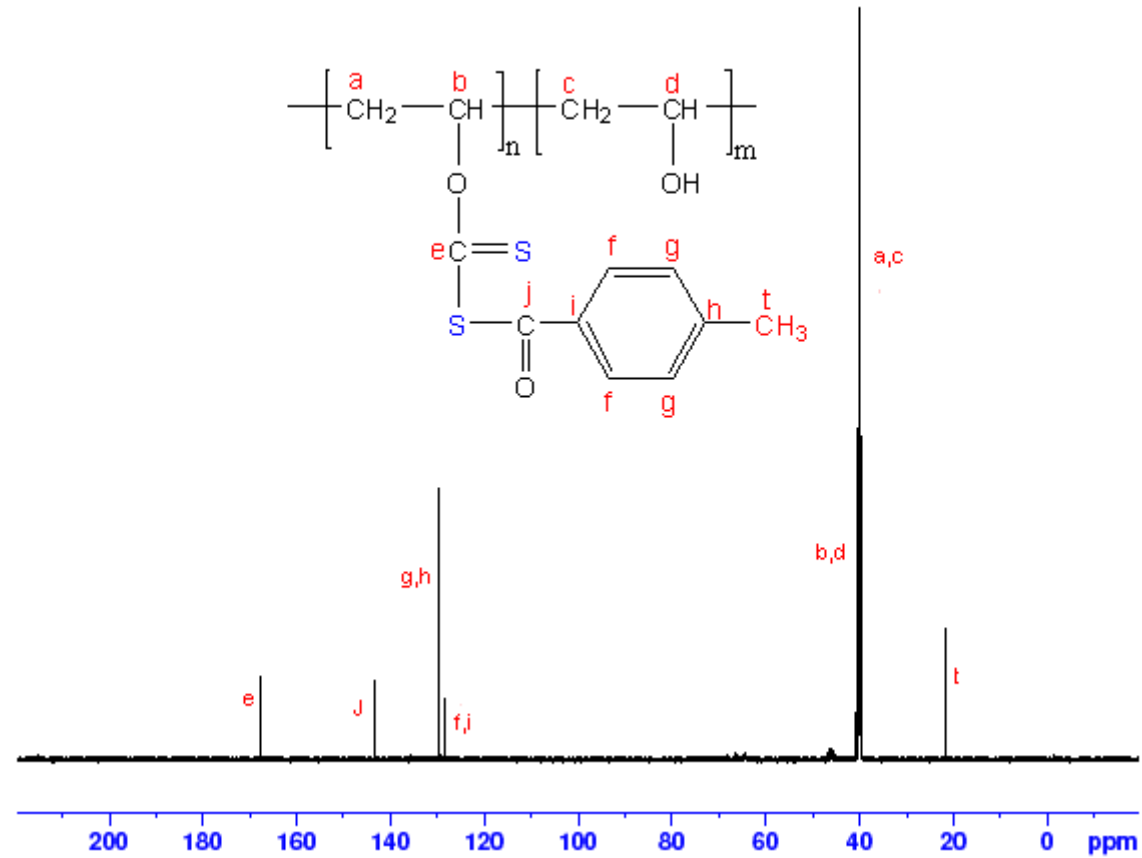
Ek Şekil 12. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



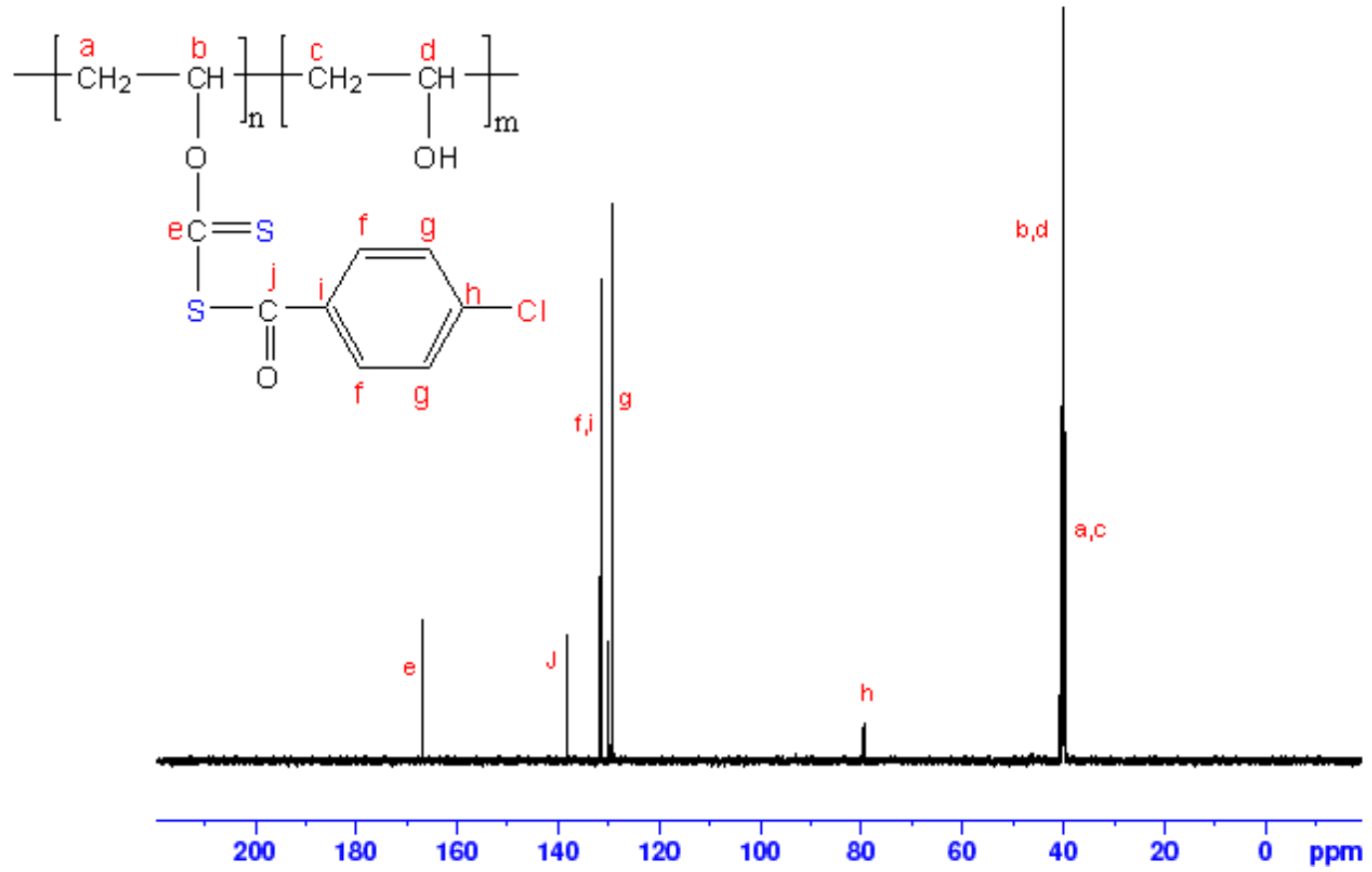
Ek Şekil 13. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



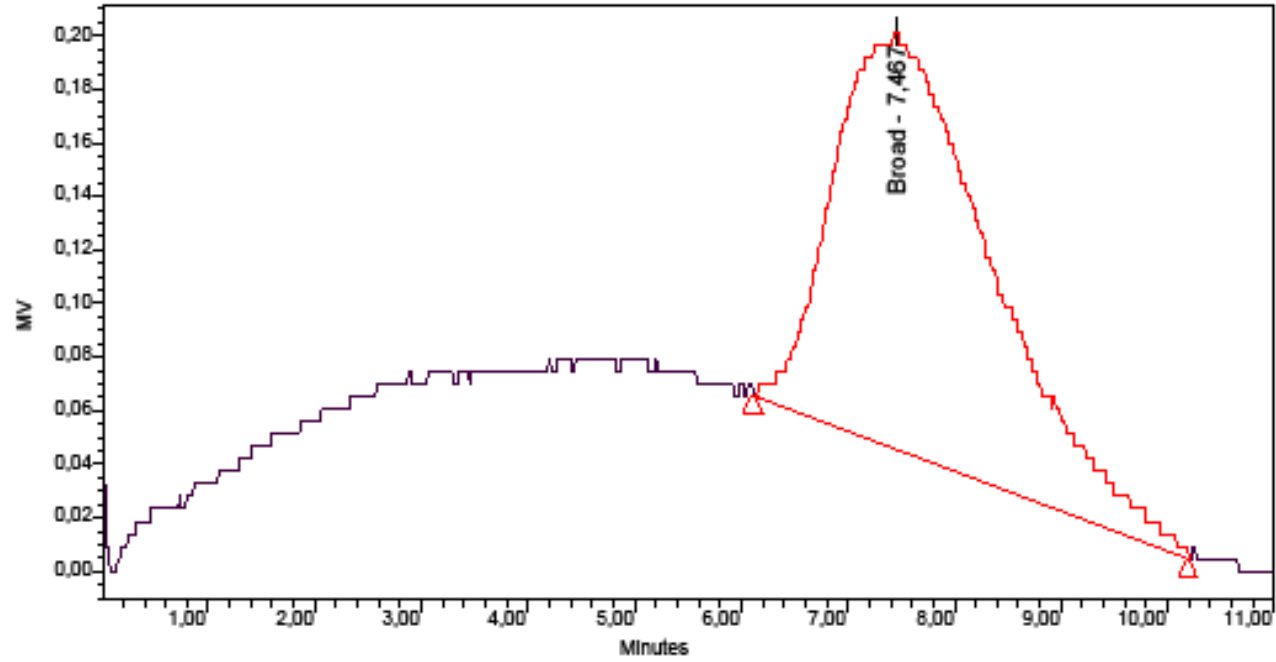
Ek Şekil 14. PVA-6000 Benzoyl Ksantat Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 15. PVA-6000 4-Metil Benzoyl Ksantat Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



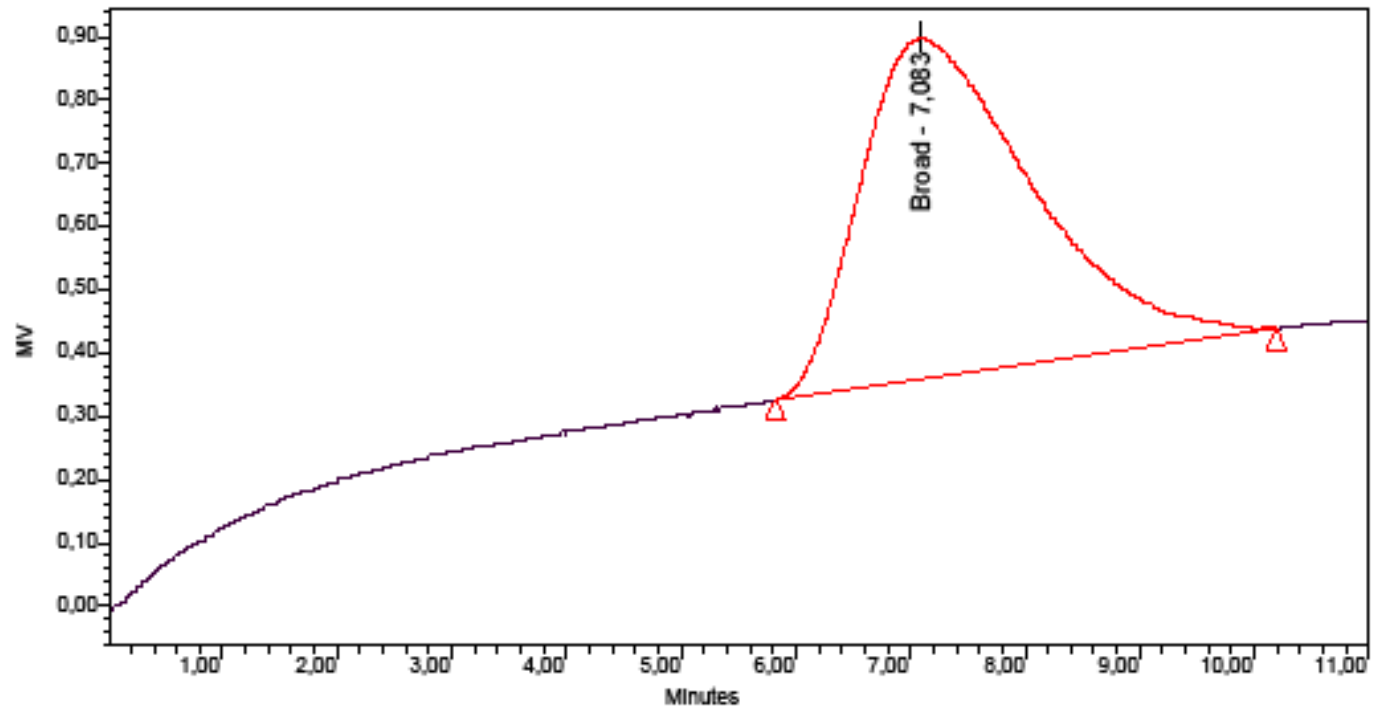
Ek Şekil 16. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının ¹³C-NMR Spektrumu



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	39594	57545		75886	89465	1,318723

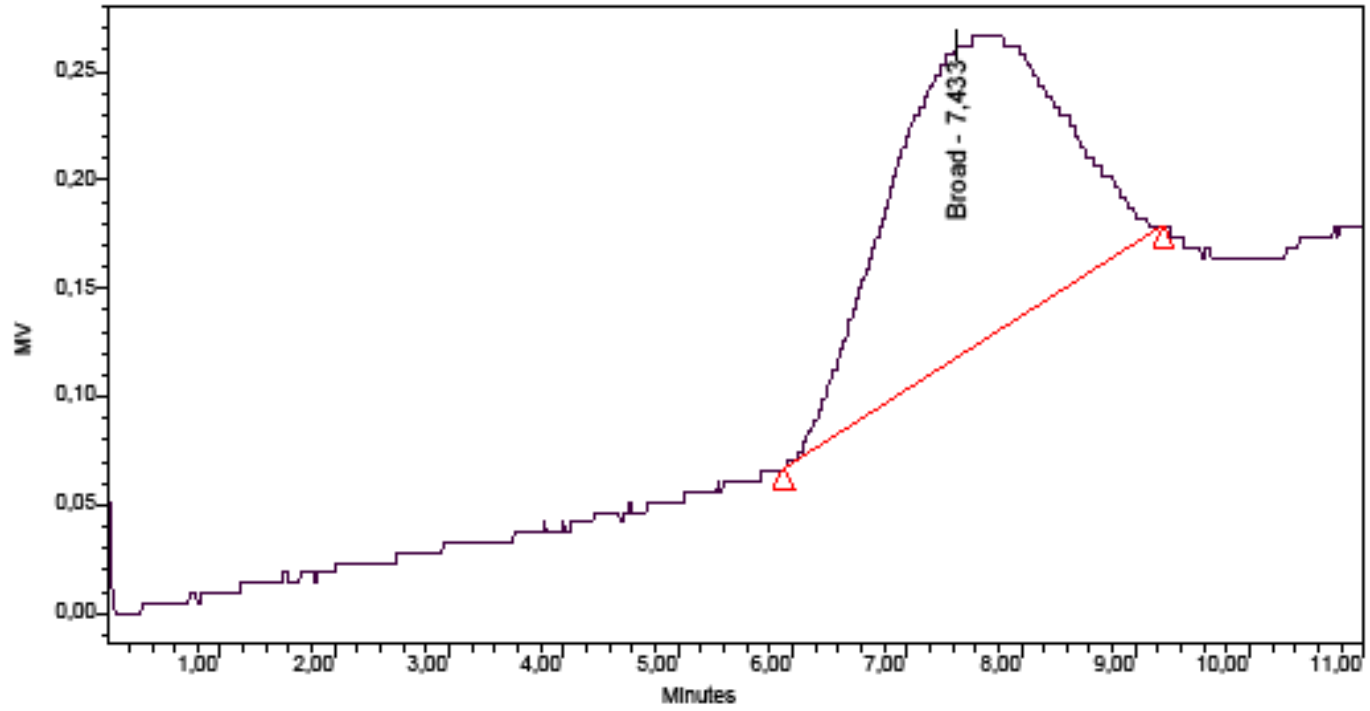
Ek Şekil 17. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-1) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,083	7,083	7,083	40744	59177		77412	90591	1,308126

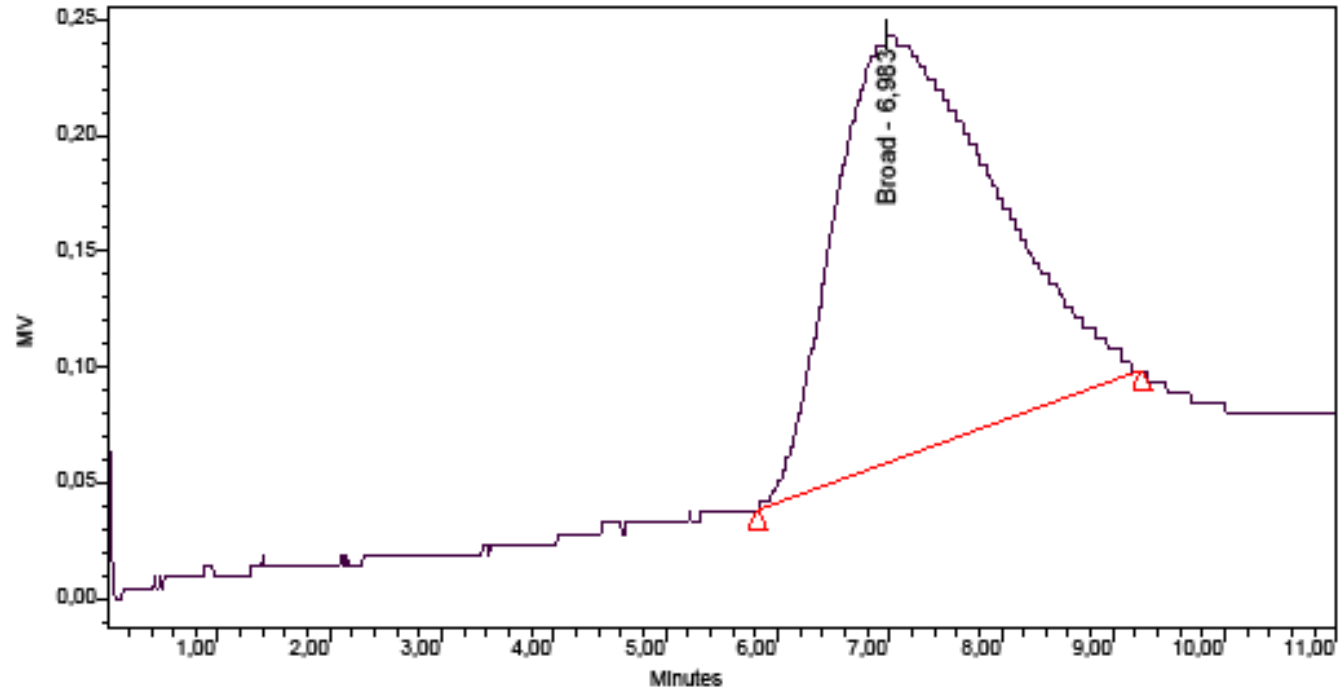
Ek Şekil 18. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-4) GPC Kromotogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,433	7,433	7,433	43303	60024		76664	89341	1,277241

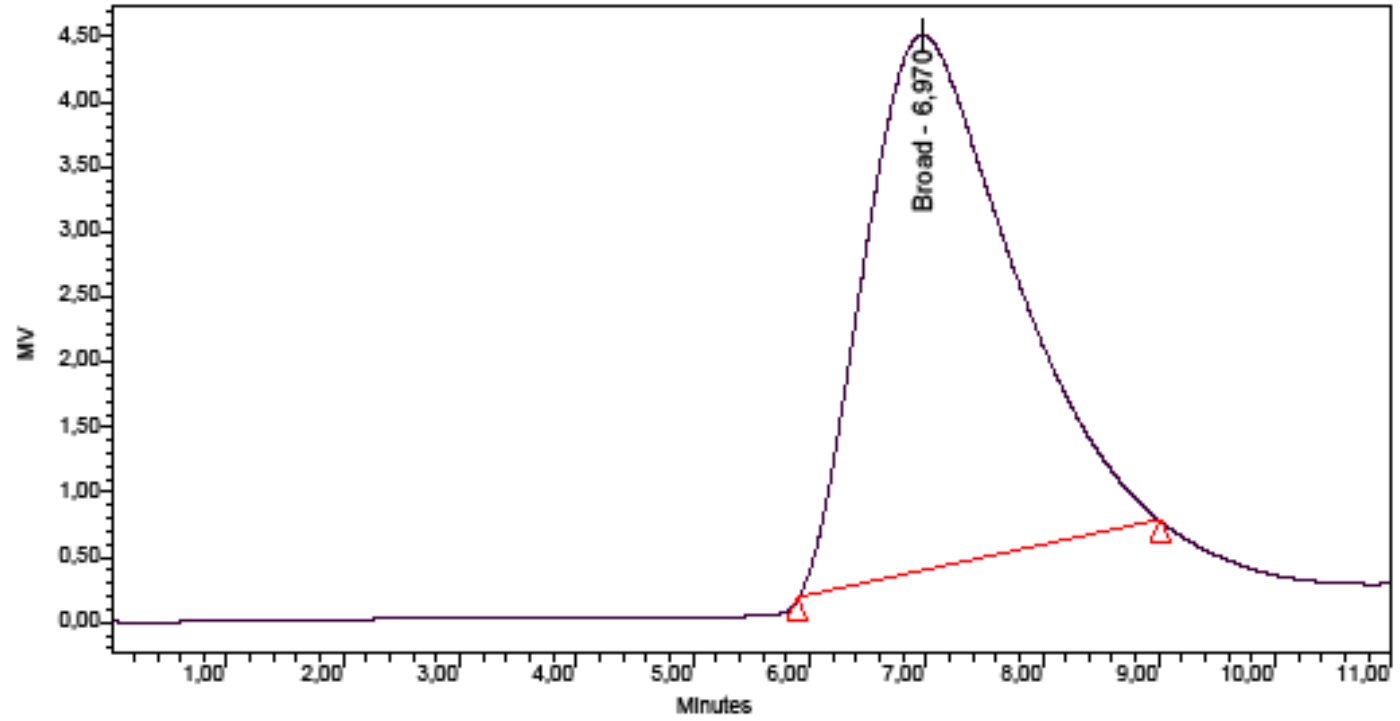
Ek Şekil 19. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-6) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		6,983	6,983	6,983	44283	62043		78914	91226	1,271938

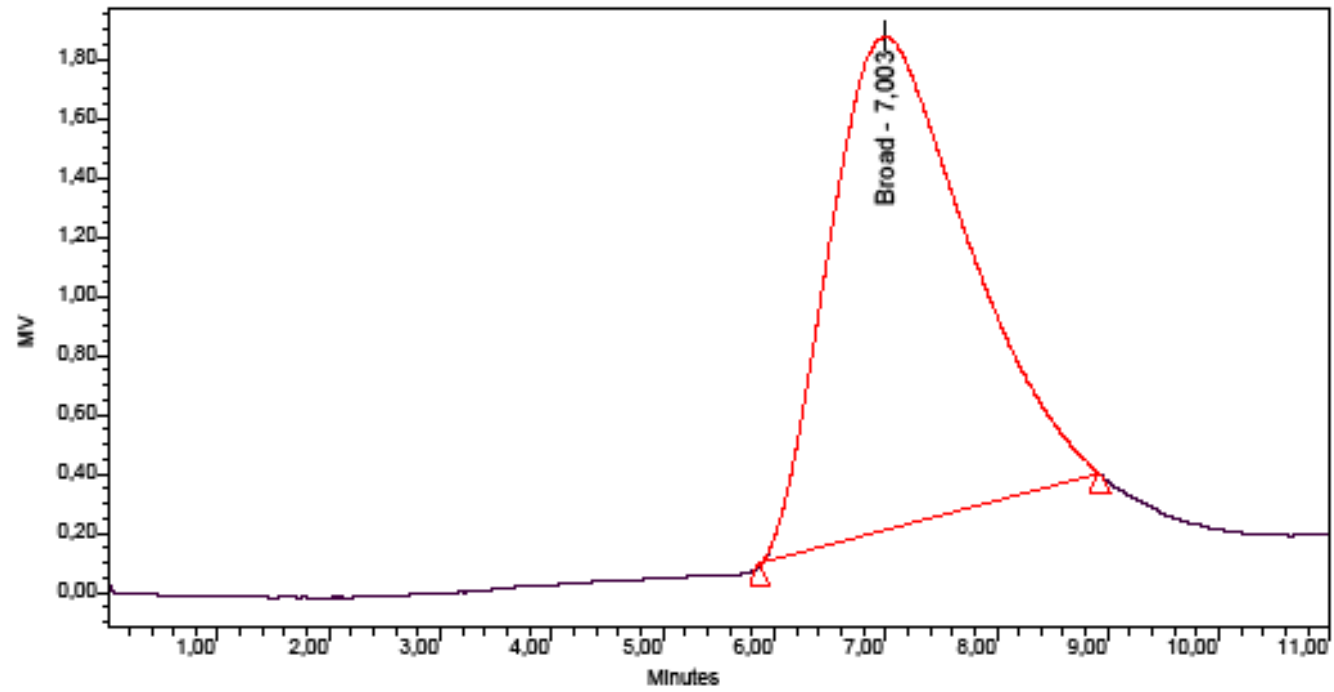
Ek Şekil 20. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-7) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		6,970	6,970	6,970	51842	68007		82524	93255	1,213467

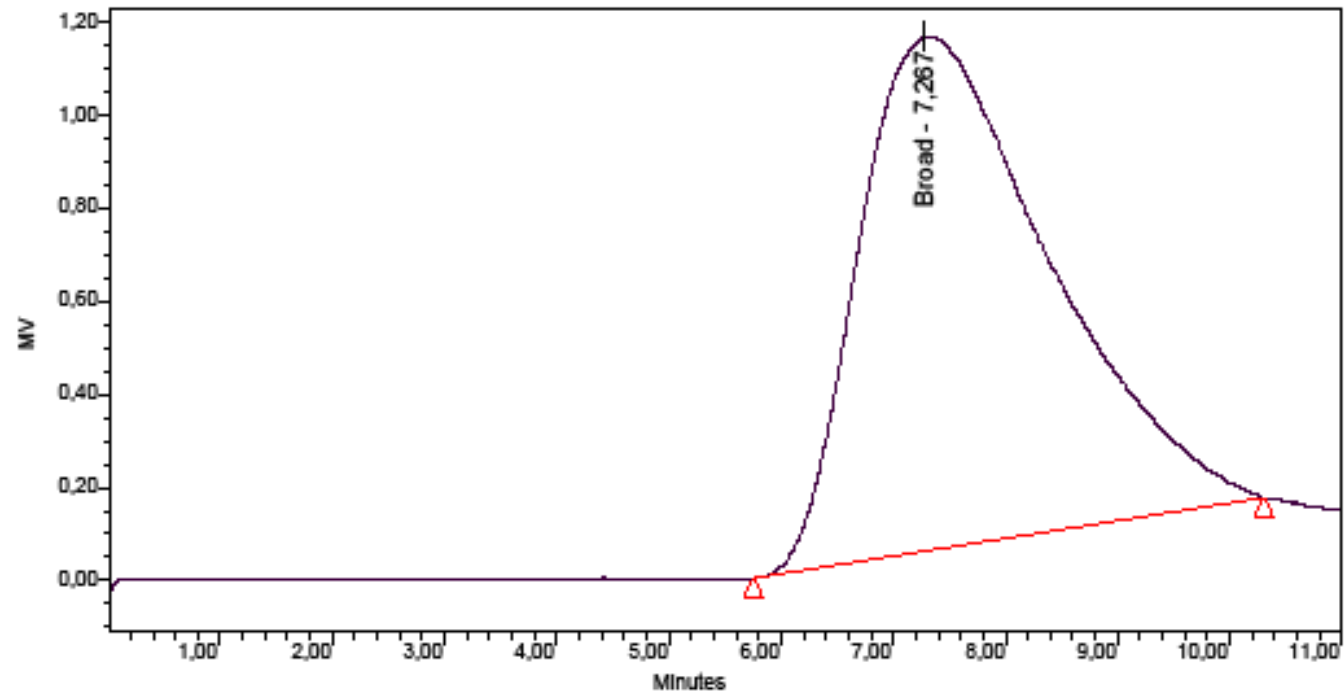
Ek Şekil 21. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-9) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,003	7,003	7,003	54567	69882		83542	93773	1,195471

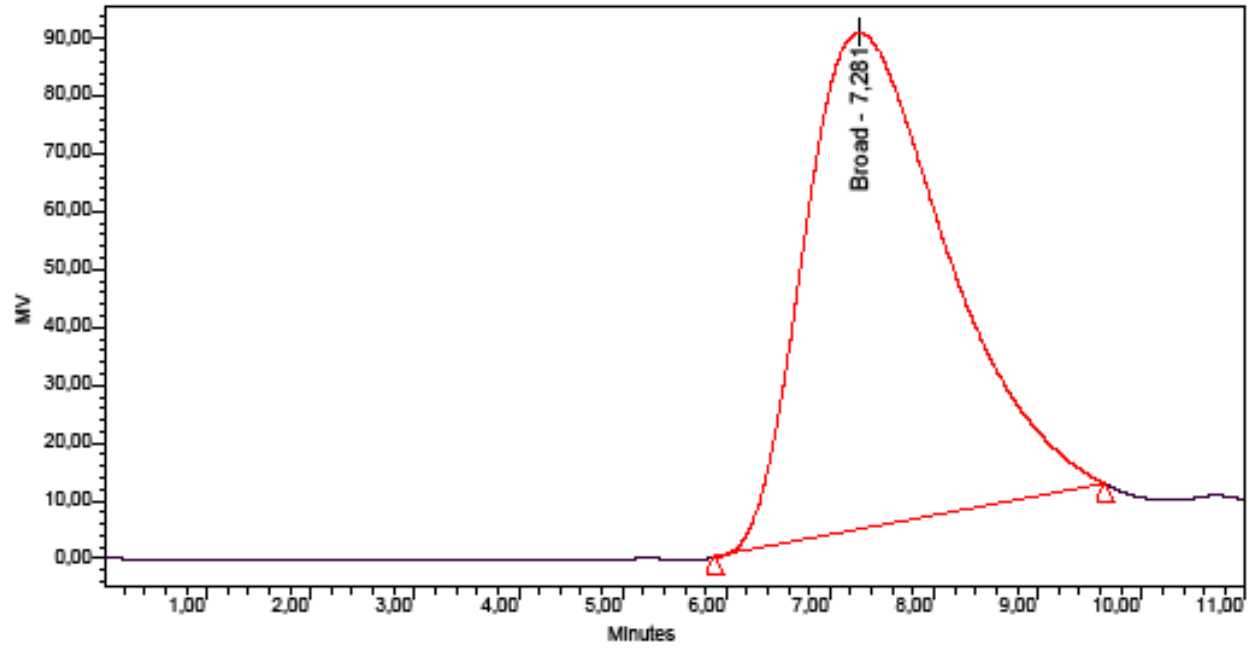
Ek Şekil 22. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (S-Blank) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,267	7,267	7,267	37352	55152		74340	88729	1,347917

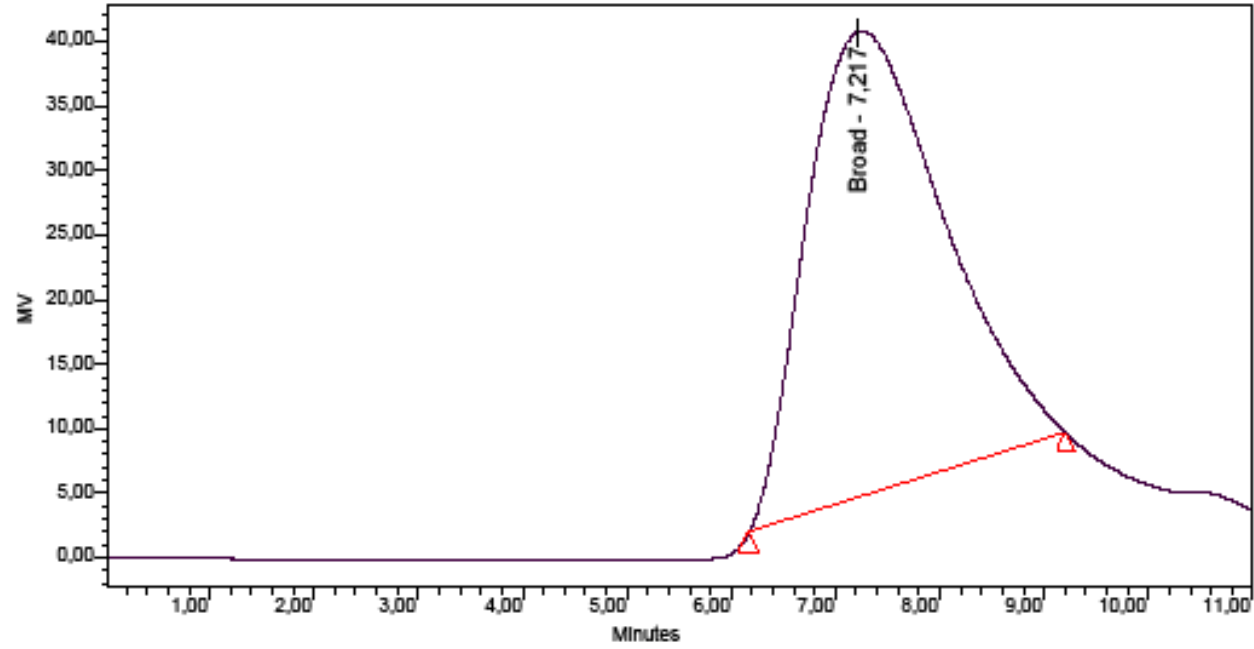
Ek Şekil 23. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-5) GPC Kromotogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,281	7,281	7,281	42337	60657		78295	91020	1,290789

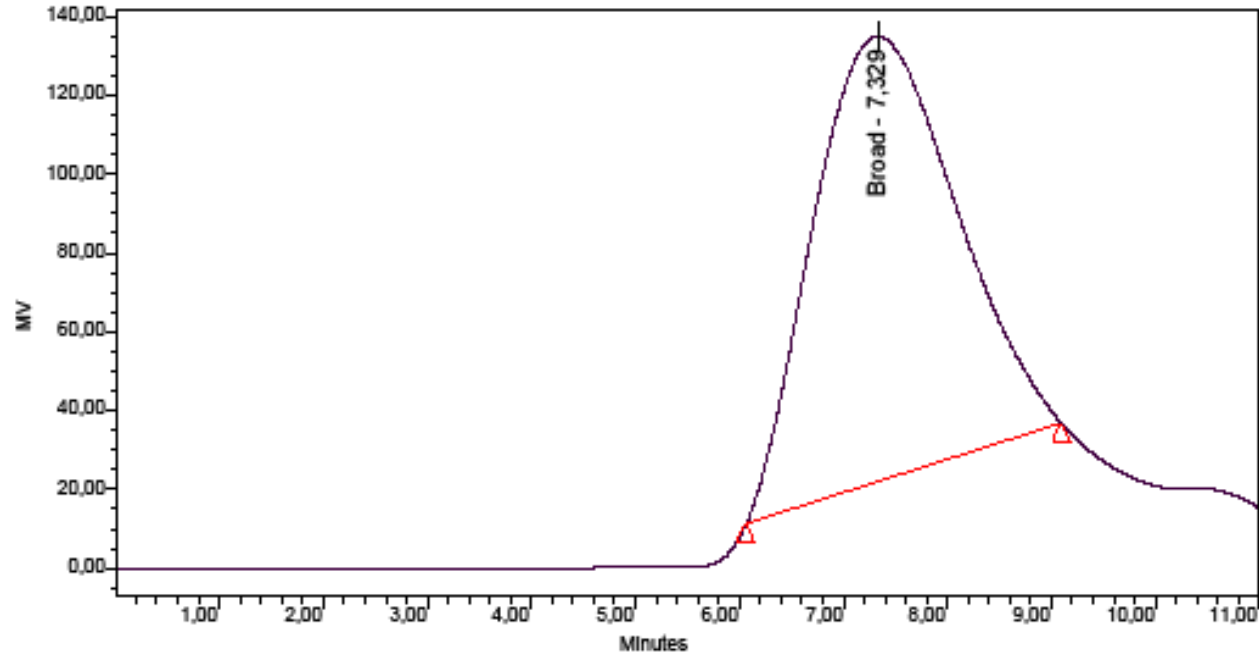
Ek Şekil 24. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-7) GPC Kromotogramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,217	7,217	7,217	45779	63389		79804	91755	1,258954

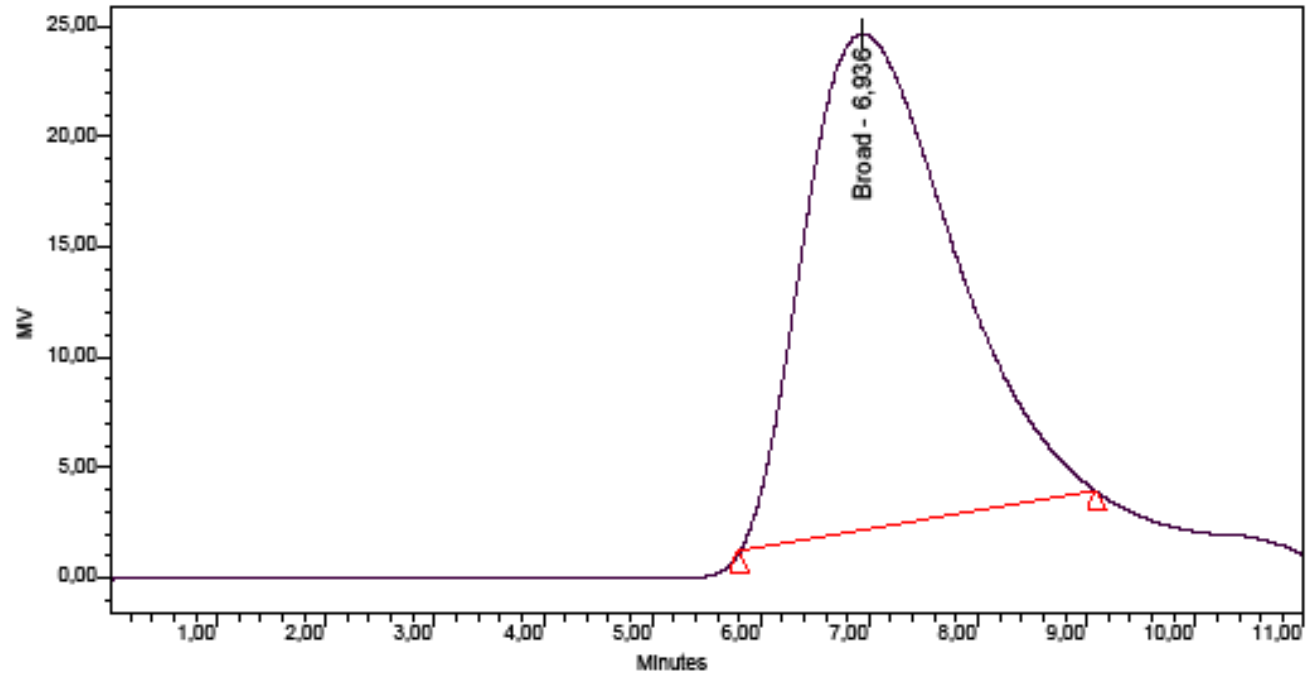
Ek Şekil 25. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-10) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,329	7,329	7,329	48482	65126		80498	91905	1,236038

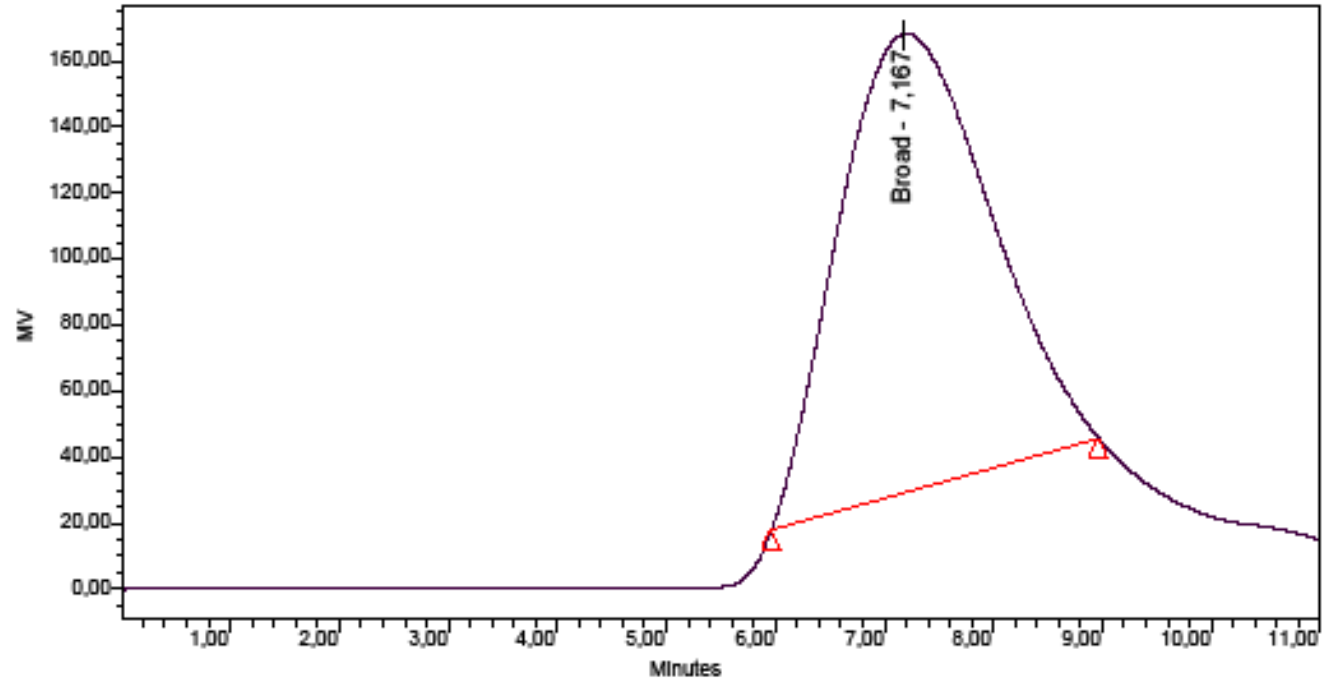
Ek Şekil 26. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-11) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		6,936	6,936	6,936	50066	67006		82155	93171	1,226078

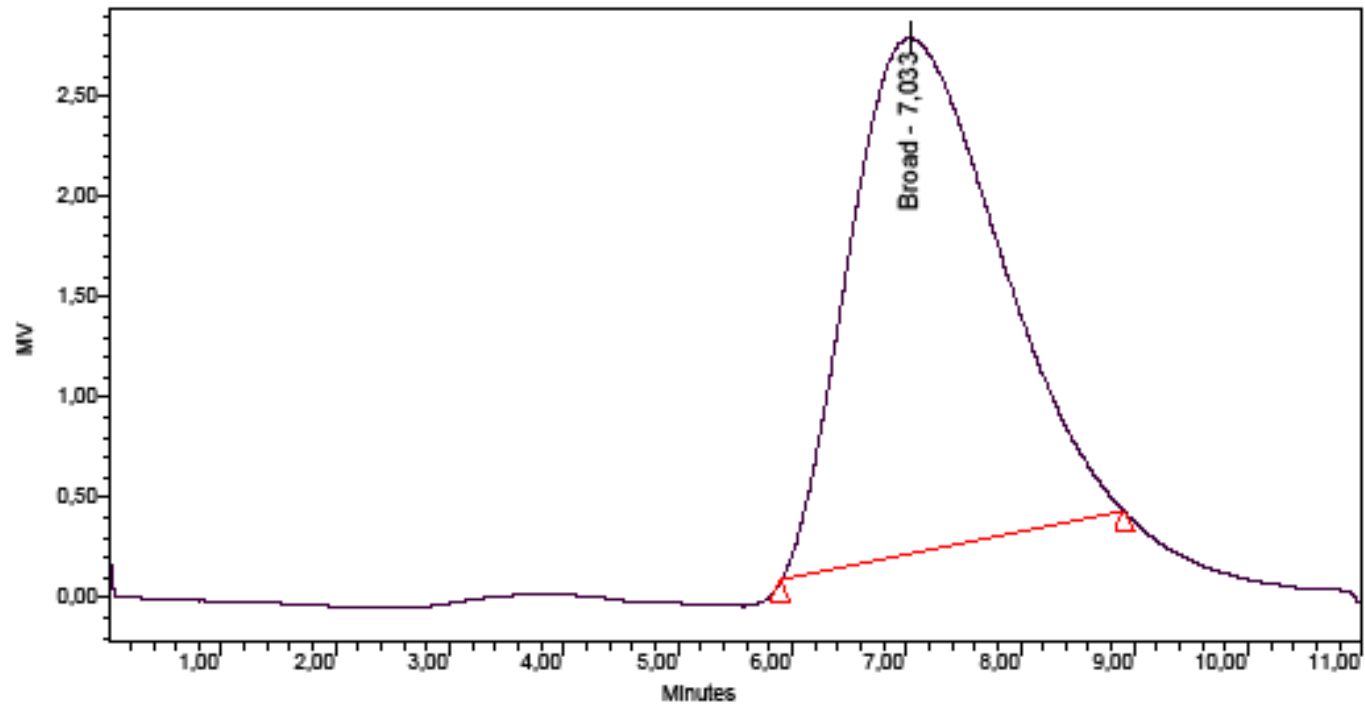
Ek Şekil 27. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-13) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,167	7,167	7,167	52674	68196		82287	92890	1,206615

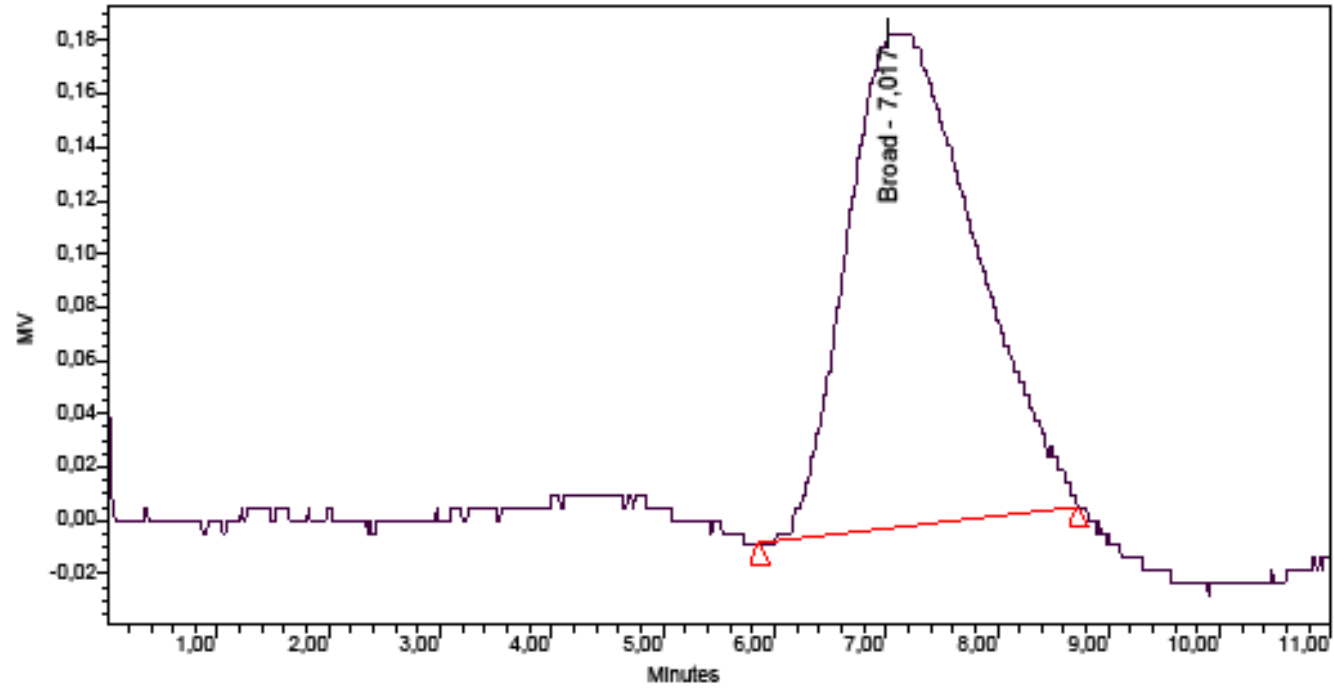
Ek Şekil 28. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-15) GPC Kromotogramı



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	55327	70401		83794	93860	1,190235

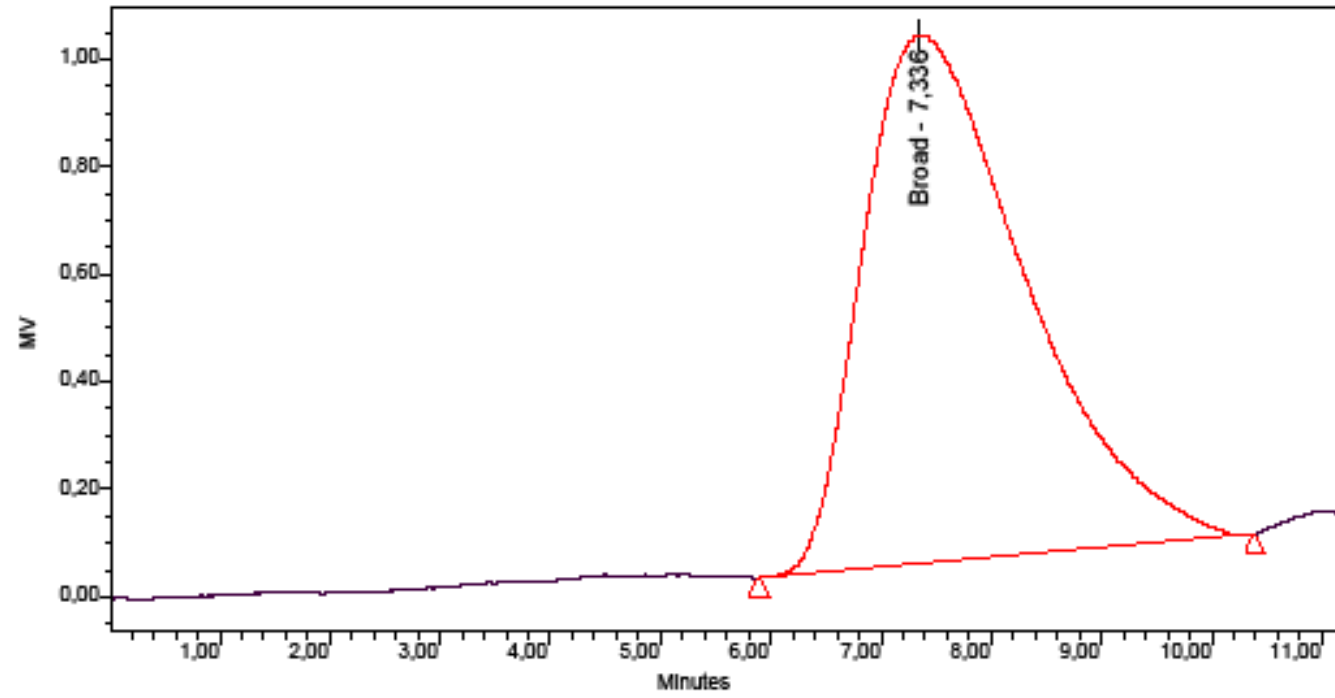
Ek Şekil 29. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-16) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,017	7,017	7,017	60249	73645		85583	94827	1,162100

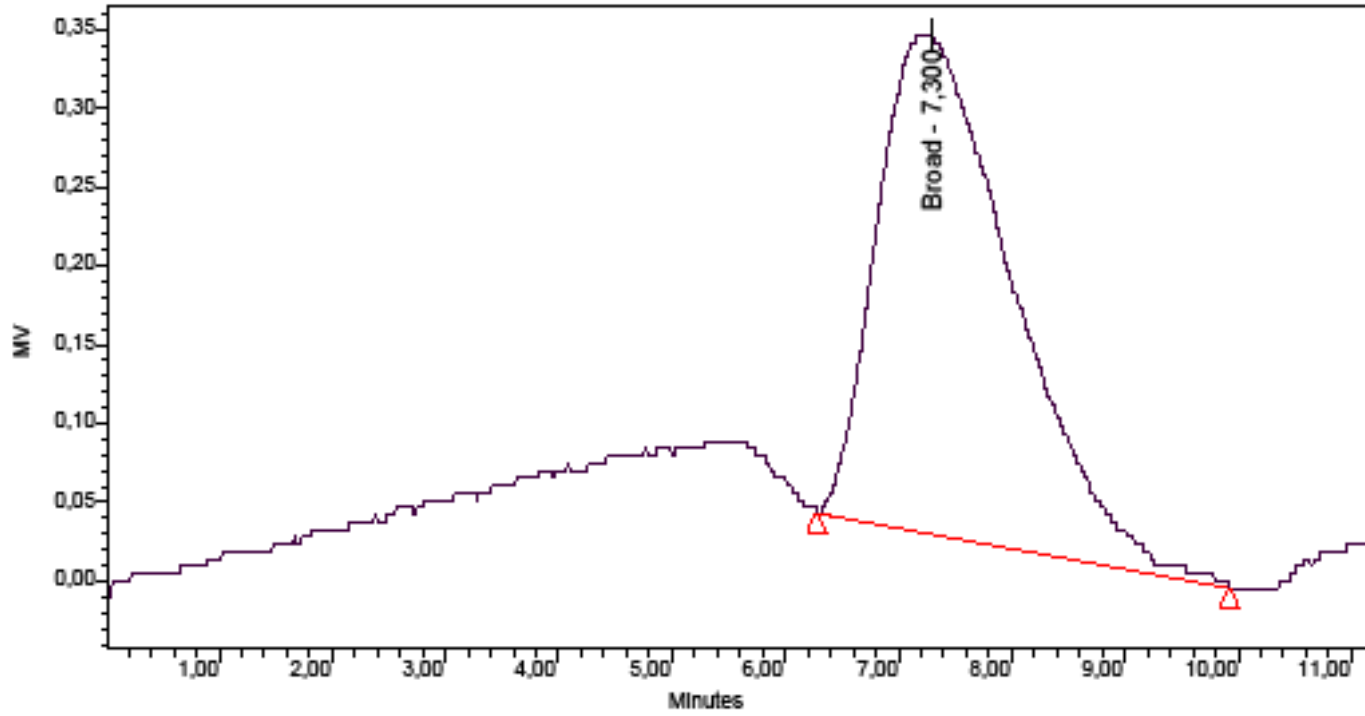
Ek Şekil 30. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (AS-Blank) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,336	7,336	7,336	39742	57774		76137	89675	1,317841

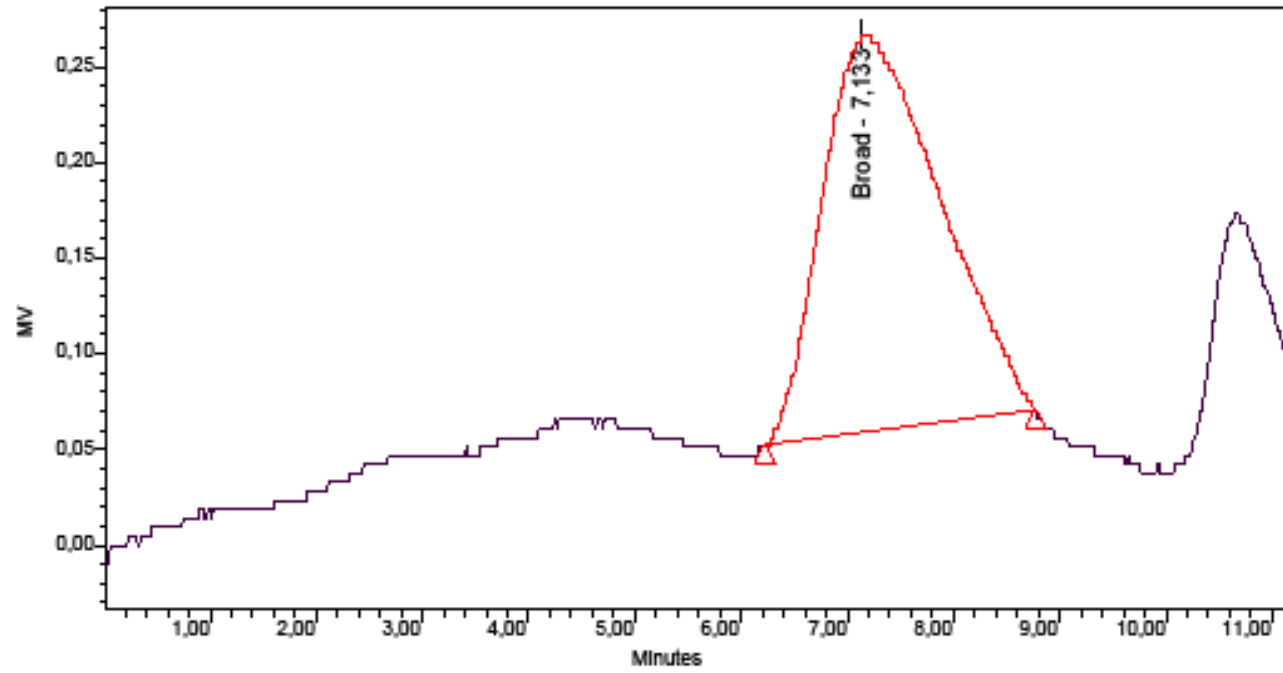
Ek Şekil 31. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-3) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,300	7,300	7,300	46404	64548		80892	92532	1,253217

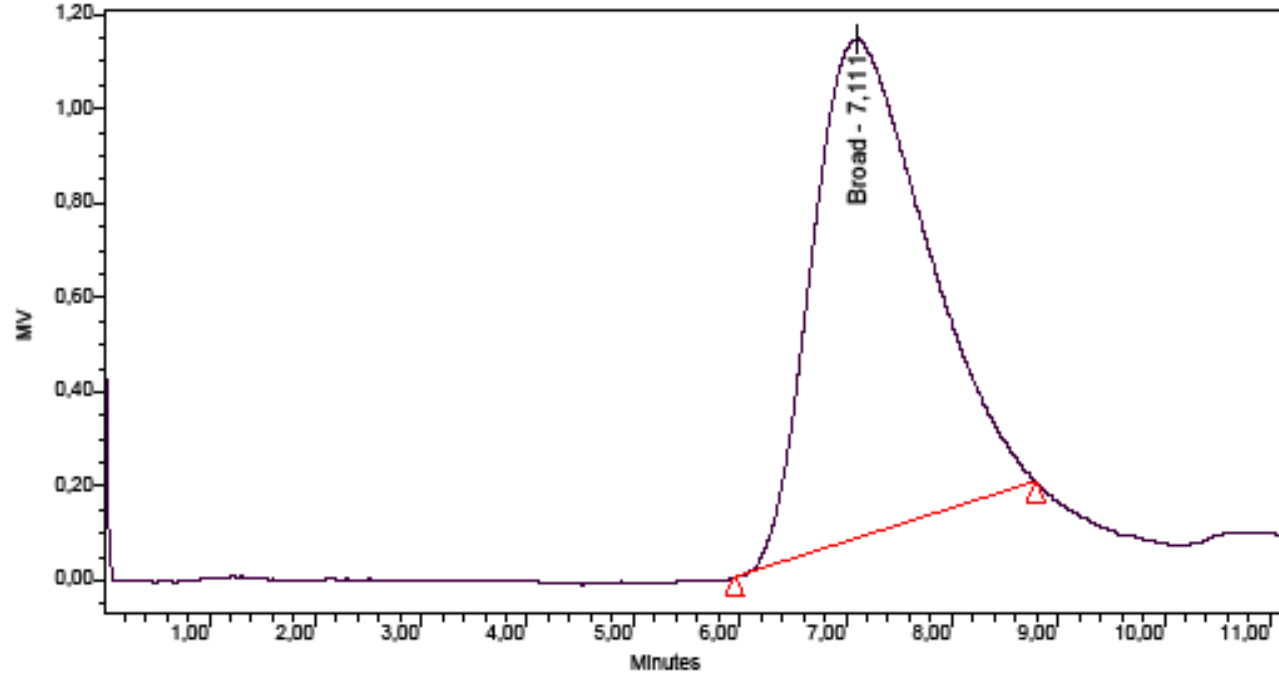
Ek Şekil 32. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-11a) GPC Kromotogramı



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	58628	72165		84471	94066	1,170517

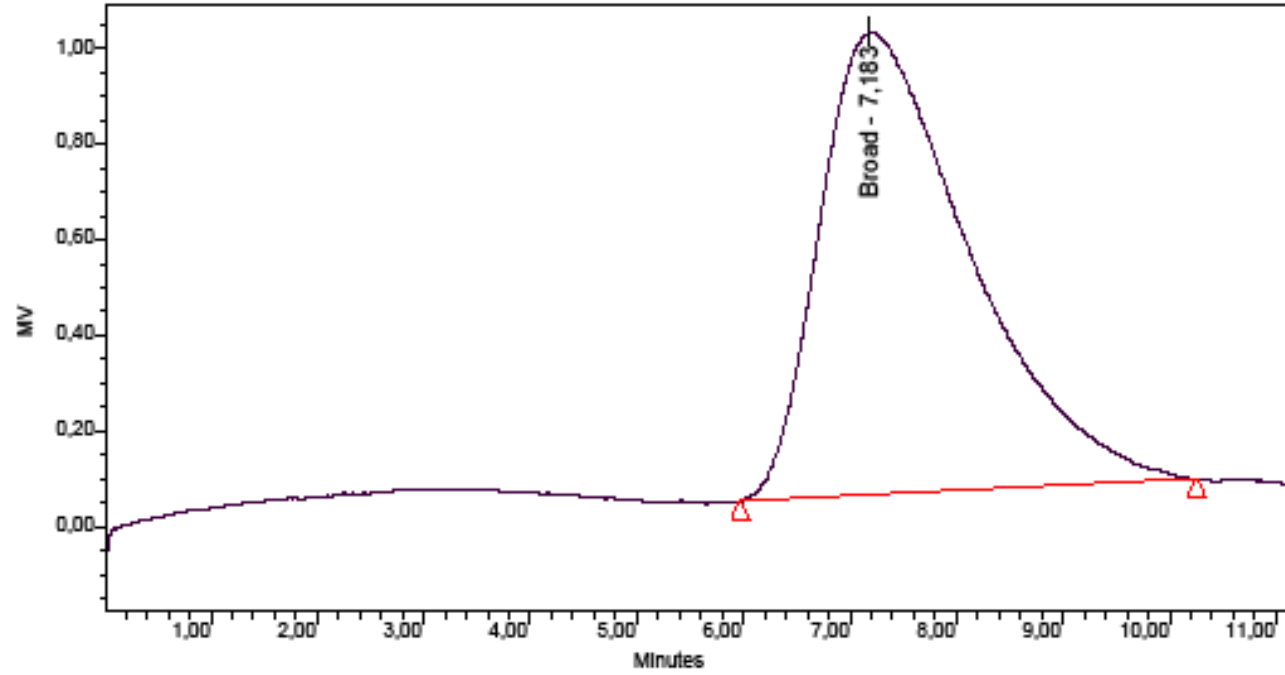
Ek Şekil 33. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-15) GPC Kromotogramı



GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,111	7,111	7,111	59695	73534		85669	94933	1,165027

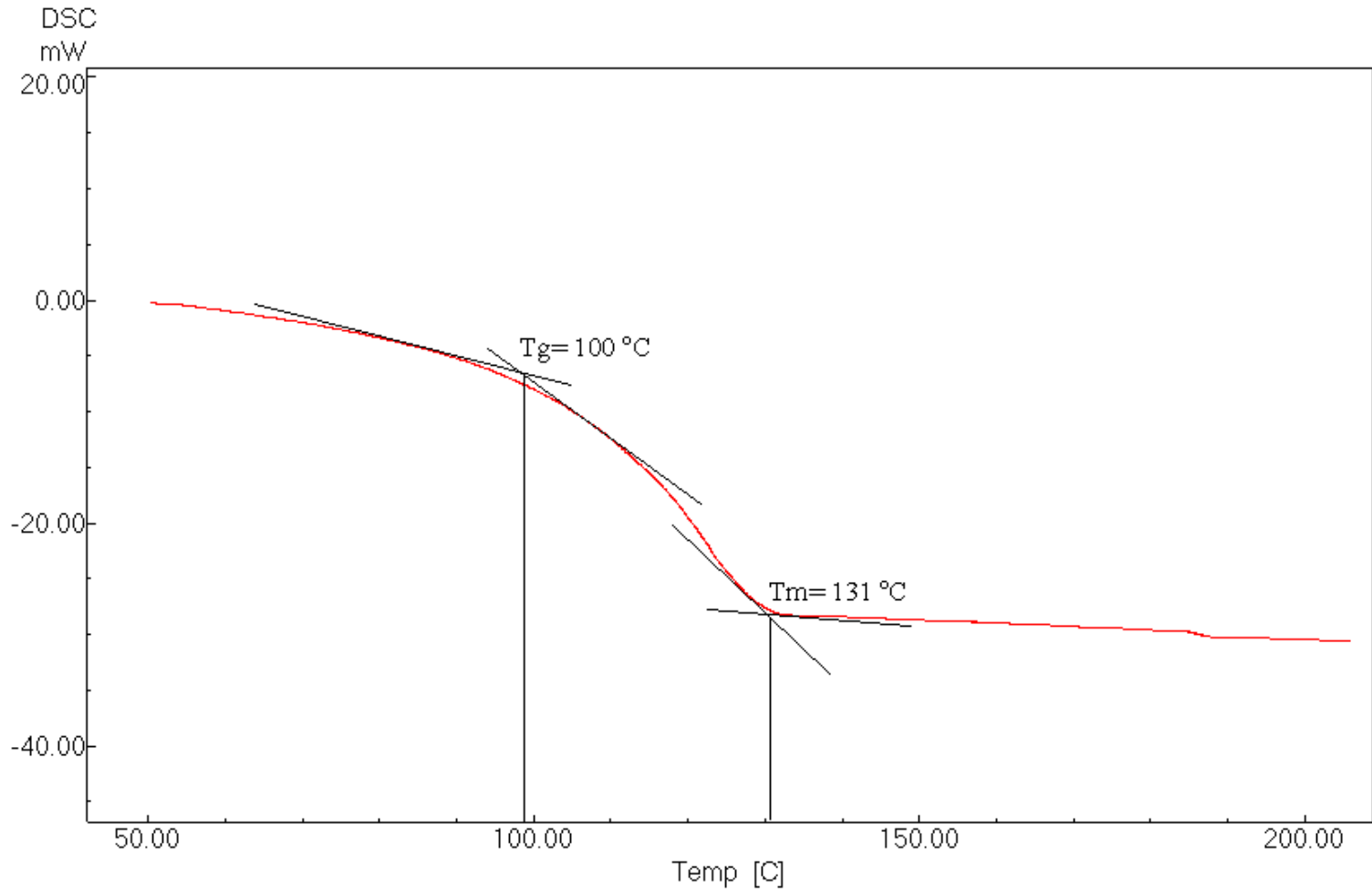
Ek Şekil 34. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-16) GPC Kromotogramı



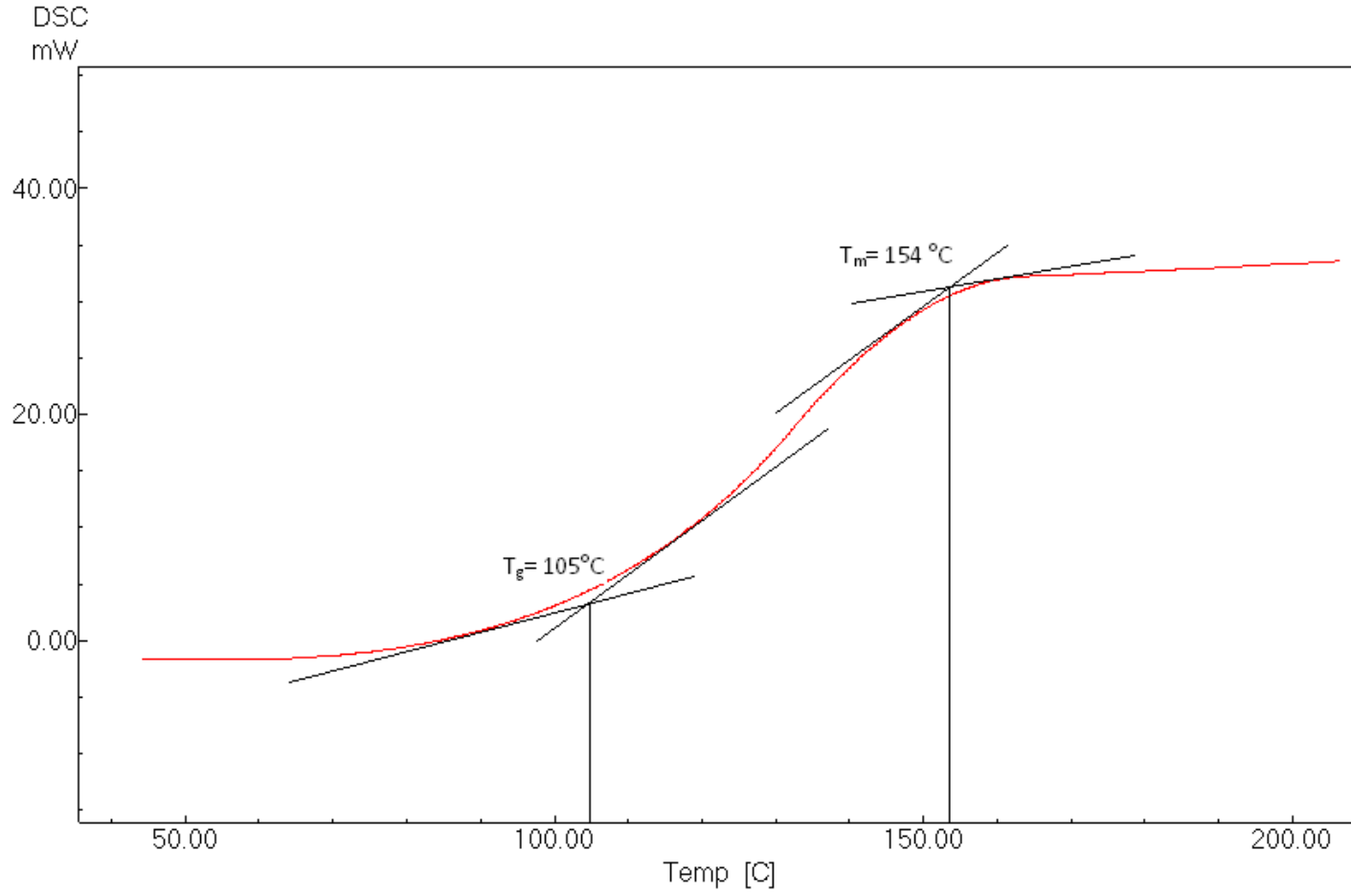
GPC Results

	Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1		7,183	7,183	7,183	40731	59188		77435	90617	1,308279

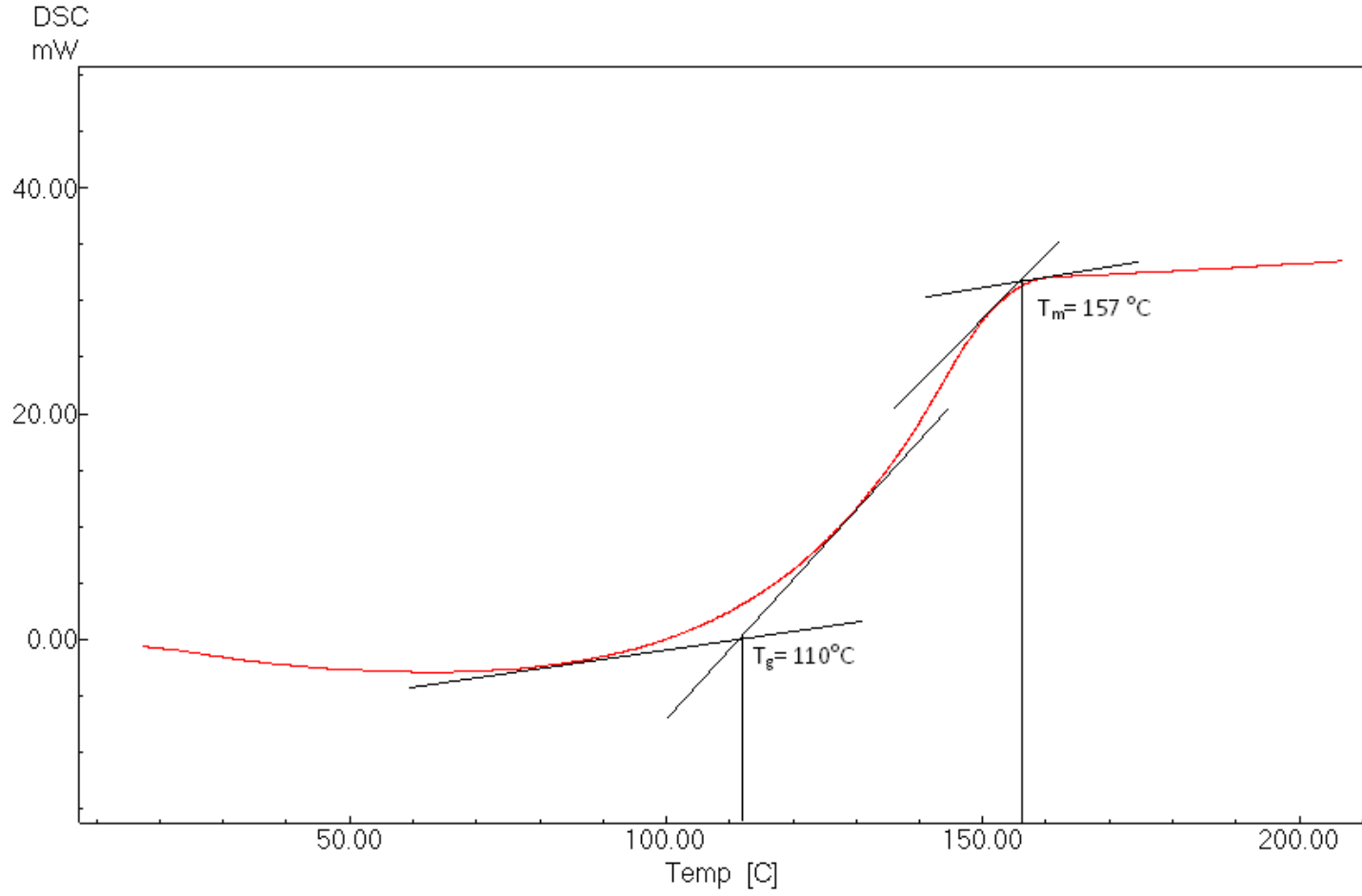
Ek Şekil 35. PVA-g-PS Graft Kopolimer'in (A-Blanka) GPC Kromotogramı



Ek Şekil 36. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi



Ek Şekil 37. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi



Ek Şekil 38. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Stiren ile DSC Eğrisi



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. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars
GSM: 0541-7181426
e-mail: ismailcakmak@gmail.com

Örnek Tanıma Kodu
PVB

Analizi istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : $C_{912}H_{864}O_{216}S_{160}$
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler	%53,68	%4,23	-----	%25,11	%16,95
Analiz Sonuçları	56,36	6,394	—	5,584	

Üniversite x
Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail Çakmak
Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars
GSM: 0541-7181426

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	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)

Ek Şekil 39. PVA-6000 Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): $[(\text{Bulunan \% S}) / (\text{Teorik \% S})] \times 100 = \% S 22,24.$



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. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars
GSM: 0541-7181426
e-mail: ismailcakmak@gmail.com

Örnek Tanıma Kodu
PVP

Analizi istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : C₉₉₂H₁₀₄₈O₂₁₆S₁₆₀
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%55,34	%4,87	-----	%23,80	%16,06	Üniversite x
Analiz Sonuçları	51,04	7,191	-	4,151		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail Çakmak
Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars
GSM: 0541-7181426

İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
goc/1164	19.12.2013	19.12.2013	
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)

UYGUNDUR

Ek Şekil 40. PVA-6000 4-Metil Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): $[(\text{Bulunan } \% S) / (\text{Teorik } \% S)] \times 100 = \% S 17,44.$



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. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars GSM: 0541-7181426 e-mail: ismailcakmak@gmail.com					Örnek Tanıma Kodu PVK	
Analizi istenen elementler : C,H,O,S Örneğin kapalı formülü : C ₉₁₂ H ₈₀₈ O ₂₁₆ S ₁₆₀ Cl ₈₀ Nem çekiciliği :						
	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	Üniversite x Endüstri
Teorik Değerler	%47,23	%3,48	-----	%22,09	%14,91	
Analiz Sonuçları	51,27	4,401	—	4,538		
Analiz Ücretini ödeyenin Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof.Dr. İsmail Çakmak Adres – Tel. : Kafkas Üniv. Fen. Ed. Fak. Kimya Böl. Kars GSM: 0541-7181426 İmza					Analiz ücretinin yatırılacağı hesap No: T.C. Ziraat Bankası İnönü Üniv. Şubesi Hesap no: TR 8800 0100 1490 40323297-5005	
KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK						
LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI			
807/1164	19.12.2017	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.
- Element analiz ücretlerini web adresimizden öğrenebilirsiniz. (www.inonu.edu.tr/mal)

Ek Şekil 41. PVA-6000 4-Kloro Benzoil Ksantat Makro RAFT Ajanının Elementel Analizi Sonuçları (Elementel Analiz ile PVA'ya hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir): $[(\text{Bulunan } \% \text{ S}) / (\text{Teorik } \% \text{ S})] \times 100 = \% \text{ S } 20,54$.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahmet Çağrı ATA

Doğum Tarihi : 23. 06. 1990

Doğum Yeri : KARS

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Öğrenim Durumu :

Lise : 2004-2007 Amasya Lisesi (Merkez / Amasya)

Lisans : 2008-2012 Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Kimya

Yüksek Lisans : 2012-2014 Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı