

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

**İKİ FONKSİYONEL GURUP İHTİVA EDEN POLİETİLEN GLİKOL BAZLI
YENİ BİR MAKRO RAFT-ROP BAŞLATICI KULLANILARAK TERSİNİR
KATILMALI /AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER POLİMERİZASYONU VE
HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE AYNI ANDA TEK BASAMAKTA
TRİBLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

Melahat GÖKTAŞ

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ

HAZİRAN – 2014

KARS

Bu tez çalışması 110T541 ve 2011FEF40 numaralı projeler ile TUBITAK ve Kafkas Üniversitesi-Bilimsel Araştırmalar Kurulu tarafından desteklenmiştir.

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

**İKİ FONKSİYONEL GURUP İHTİVA EDEN POLİETİLEN GLİKOL BAZLI
YENİ BİR MAKRO RAFT-ROP BAŞLATICI KULLANILARAK TERSİNİR
KATILMALI /AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER POLİMERİZASYONU VE
HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE AYNI ANDA TEK BASAMAKTA
TRİBLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

Melahat GÖKTAŞ

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN






Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ

HAZİRAN – 2014

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Öğrencisi Melahat GÖKTAŞ'ın Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ'in Danışmanlığında Doktora Tezi olarak hazırladığı "İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro RAFT-ROP Başlatıcı Kullanılarak Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Üstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy^{birliği}..... ile kabul edilmiştir.

26/06/2014

	Adı-Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK	
Üye	: Prof. Dr. Baki HAZER	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ (Danışman)	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Hasan YOLCU	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Mehtap EJDER KORUCU	

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

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro RAFT-ROP Başlatıcı Kullanılarak Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi” adlı doktora tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Programında yapılmıştır. Deneysel çalışmalar Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 3-brompropionil klorür ve çeşitli molekül ağırlıklarındaki PEG’lerden elde edilen PEG-Br ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir makro RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Sentezlenen makro RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak aynı anda metil metakrilat’ın (MMA) RAFT ve β -butirolaktonun (BL) ya da ϵ -kaprolaktonun (CL) halka açılması polimerizasyonu tek basamakta gerçekleştirilerek triblok kopolimerin sentezi yapıldı. Blok kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi.

RAFT-ROP konusunda çalışmamı sağlayan, engin bilgilerinden yararlandığım, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen başta değerli Tez Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK ve Danışman Hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ olmak üzere çalışmalarım boyunca desteklerini ve hoşgörüsünü esirgemeyen, GPS, TGA, DSC analizlerini almamızı sağlayan değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER’e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmam sırasında, UV-Vis deneylerinde yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Mustafa YÜKSEK’e ve EDS analizlerini yapan Arş. Gör. Mehmed Selim ÇÖGENLİ’ye teşekkür ederim.

Her zaman, her koşulda desteğini hiç esirgemeyen, tüm zorluklara rağmen bu günlere ulaşmam için ellerinden geleni yapan, sevgili aileme en derin sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca dostum Filiz ÇOBAN’a teşekkür ederim.

Melahat GÖKTAŞ

Kars 2014

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	3
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler	3
1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler	4
1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler	5
1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler	6
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler	6
1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler	7
1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler	7
1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler	8
1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler	8
1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler	8
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	10
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n)	11
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w)	11
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (\bar{M}_v)	11
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	12
1.5. Polimerlerin Termal Davranışları	15
1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	16
1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	19
1.8. Polimerizasyon Yöntemleri	20

1.8.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	20
1.8.2. Katılma Polimerizasyonu	21
1.8.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	21
1.8.2.1.1. Başlama Basamağı	22
1.8.2.1.2. Çoğalma Basamağı	23
1.8.2.1.3. Sonlanma Basamağı	24
1.8.2.1.4. Zincir Transferi	25
1.8.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu	26
1.8.2.3. İyonik Polimerizasyon	26
1.8.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon	27
1.8.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon	29
1.8.2.3.2.1. Başlama Adımı	29
1.8.2.3.2.2. Çoğalma Adımı	31
1.8.2.3.2.3. Zincir Transferi	31
1.8.2.3.2.4. Sonlanma Adımı	32
1.9. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri	32
1.9.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	35
1.9.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)	36
1.9.3. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	38
1.9.3.1. RAFT'ın Mekanizması	39
1.9.3.2. RAFT Ajanları	40
1.9.3.3. RAFT' da Kullanılan Monomerler	42
1.9.3.4. RAFT Polimerizasyonunun Koşulları	43
1.9.3.5. RAFT Yöntemi İle Yapılan Bazı Çalışmalar	44
1.9.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	51
1.9.4.1. ATRP Mekanizması	53
1.9.5. NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması	55
1.10. Halka-Açılma Polimerizasyonu	58
1.10.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	59
1.11. Blok Kopolimer	60
1.12. RAFT-ROP Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar	63

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	70
2.1. Kullanılan Maddeler	70
2.2. Kullanılan Aletler	71
2.2.1. Rotary Evaporator	71
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	71
2.2.3. Vakumlu Etüv	72
2.2.4. Yağ Banyosu	72
2.2.5. FT-IR Spektrofotometre	72
2.2.6. NMR Spektrofotometre	72
2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	72
2.2.8. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)	72
2.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	73
2.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	73
2.2.11. UV-Vis	73
2.2.12. Çekme Testi Cihazı	73
2.2.13. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)	73
2.3. Deneylerin Yapılışı	74
2.3.1. Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) Sentezi	74
2.3.1.1. PEG-3000 için Brom Uçlu PEG (PEG-Br) Sentezi	74
2.3.1.2. PEG-1500 için Brom Uçlu PEG (PEG-Br) Sentezi	75
2.3.2. PEG-Br Kullanılarak Makro RAFT-ROP Ajanı Sentezi	76
2.3.2.1. PEG-3000 kullanılarak RAFT-ROP Ajanı Sentezi	76
2.3.2.2. PEG-1500 kullanılarak RAFT-ROP Ajanı Sentezi	77
2.3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Poli(MMA-b-EG-b-BL) Blok Kopolimerlerin Sentezi.	77
2.3.4. Aynı Anda Tek Basamakta Poli(MMA-b-EG-b- CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi.	78
2.3.5. Blok Kopolimer ve Blok Kopolimer-Odun Unu Karışımının Çekme Deneyleri	80
2.3.6. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	82
2.3.7. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma Spektrumları Deneyleri	82

3. BULGULAR	83
3.1. Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) Sentezi	83
3.2. PEG-Br Kullanılarak Makro RAFT-ROP Ajanı Sentezi	84
3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Poli (MMA-b-EG-b-BL) ve Poli (MMA-b-EG-b-CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi	85
3.4. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	89
3.5. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma Spektrumları Deneyleri	90
3.6. Aynı Anda Tek Basamakta Gerçekleştirilen Kopolimerizasyonun Kinetik Çalışmaları	91
3.7. Blok Kopolimer ve Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımının Çekme Deneyleri	91
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	92
5. KAYNAKLAR	97
6. EKLER	107
ÖZ GEÇMİŞ	232

ÖZET

Bu çalışmada yeni bir Yeni Bir Makro RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak aynı anda metil metakrilatın (MMA) RAFT polimerizasyonu ve β -butirolaktonun (BL) ya da ϵ -kaprolaktonun (CL) halka açılma polimerizasyonu (ROP) tek basamakta gerçekleştirilerek triblok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-brompropionil klorür ve çeşitli molekül ağırlıklarındaki PEG'lerden elde edilen PEG-Br ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir makro RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu makro RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (MMA-b-EG-b-BL) ve poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Blok kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Sentezlenen ürünler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, GPC, TGA, DSC, SEM, UV, EDS, fraksiyonlu çöktürme deneyleri ve mekanik test teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

2014, 255 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tersinir katılnalı/ayırşmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu, halka açılma polimerizasyonu, triblok kopolimer, aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon, blok uzunluğu.

ABSTRACT

In this study, One-step synthesis of the triblock copolymers were carried out by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl methacrylate (MMA) and ring-opening polymerization (ROP) of β -butyrolactone (BL) or ϵ -caprolactone (CL) using a novel difunctional macro-RAFT agent. For this purpose, primarily PEG-Br (polyethylene glycol bromine) was obtained by using 3-bromopropanoyl chloride and PEGs (polyethylene glycols) with different molecular weights. Then macro-RAFT agent was synthesized by the reaction of potassium ethyl xanthogenate and PEG-Br. By using macro-RAFT agent, poly(MMA-b-EG-b-BL), and poly(MMA-b-EG-b-CL) triblock copolymers were synthesized by changing some polymerization conditions such as monomer/initiator concentration, polymerization time. The effect of the reactions conditions on the polydispersity and molecular weights were also investigated. The block lengths of the triblock copolymers were calculated by using ^1H -nuclear magnetic resonance (^1H -NMR) spectra. It was observed that the block length could be altered by varying the monomer and initiator concentrations. The characterization of the products were achieved using ^1H -NMR, fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), gel-permeation chromatography (GPC), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), UV-Vis spectrophotometer, EDS (energy dispersive spectroscopy), mechanical testing techniques and fractional precipitation (γ) techniques.

2014, 255 pages

Key words: Reversible-addition fragmentation chain transfer polymerization; ring opening polymerization; one-step polymerization; difunctional macro-RAFT agent; triblock copolymer.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Polidimetilsiloksan (silikon).	4
Şekil 2. Polietilen.	4
Şekil 3. Doğal kauçuk.	4
Şekil 4. Polivinil klorür zinciri.	5
Şekil 5. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi.	5
Şekil 6. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk.	6
Şekil 7. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi.	7
Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği.	13
Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi.	14
Şekil 10. DSC cihazının şematik gösterimi.	17
Şekil 11. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler.	18
Şekil 12. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram.	18
Şekil 13. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu.	20
Şekil 14. Trifenilmetil radikalının oluşumu.	22
Şekil 15. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı.	23
Şekil 16. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı.	23
Şekil 17. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma.	24
Şekil 18. Serbest radikal polimerizasyonda ayrı-ayrı sonlanma.	25
Şekil 19. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi.	25
Şekil 20. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu.	28
Şekil 21. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması.	29
Şekil 22. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu.	30
Şekil 23. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri.	30
Şekil 24. $H^+(BF_3OH)^-$ kompleksinin başlama tepkimesi.	30
Şekil 25. BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi.	31
Şekil 26. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı.	31
Şekil 27. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması.	32
Şekil 28. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması.	32

Şekil 29. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma.	34
Şekil 30. NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri.	36
Şekil 31. NMP Mekanizması.	37
Şekil 32. RAFT Polimerizasyon Mekanizması.	40
Şekil 33. Zincir transfer maddesinin genel yapısı.	41
Şekil 34. RAFT’da kullanılan bazı monomerler.	43
Şekil 35. P(MMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -MMA) üç kollu blok kopolimerlerinin RAFT yöntemiyle sentezi.	45
Şekil 36. Poli (vinil klorür- <i>g</i> -vinil pirdin) graft kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi.	46
Şekil 37. P(S- <i>b</i> -MAA) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.	47
Şekil 38. P(S- <i>b</i> -VP) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.	48
Şekil 39. P(MMA- <i>b</i> - TBDMSMA) blok kopolimerlerinin sentezi.	49
Şekil 40. (PS- <i>b</i> -PDMA) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.	50
Şekil 41. 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve sodyum akrilatın RAFT yöntemi ile zwitteriyonik diblok kopolimerlerin sentezi.	50
Şekil 42. P(NİPAM- <i>b</i> -VP) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.	51
Şekil 43. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması.	54
Şekil 44. Cu ^I X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.	54
Şekil 45. ATRP’deki temel reaksiyonlar.	55
Şekil 46. Hlka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.	58
Şekil 47. Mekanizma A.	59
Şekil 48. Mekanizma B.	60
Şekil 49. Blok kopolimer.	60
Şekil 50. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.	61
Şekil 51. Poli (etilen oksit- <i>b</i> -propilen oksit) blok kopolimeri.	62
Şekil 52. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.	62
Şekil 53. Poli (AAm- <i>b</i> -BL) ya da poli (St- <i>b</i> -BL) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi.	64
Şekil 54. Poli (CL- <i>b</i> -EPCH- <i>g</i> -nBMA- <i>b</i> -CL) blok-graft kopolimerlerin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.	65

Şekil 55. P(CL- <i>b</i> -NIPAM- <i>b</i> -CL) ABA tipi triblok kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.	66
Şekil 56. P(MPEO)(PSt)(PLLA)] ABC yıldız kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.	67
Şekil 57. (PS)(PDOP)(PMMA) ABC tipi yıldız kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.	68
Şekil 58. PLA- <i>b</i> -PNIPAM- <i>b</i> -PLA blok kopolimerleri RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.	69
Şekil 59. PEG-Br' nin sentez reaksiyonu.	75
Şekil 60. PEG-Br' nin sentez reaksiyonu.	75
Şekil 61. RAFT-ROP ajanı sentez reaksiyonu.	76
Şekil 62. RAFT-ROP ajanı sentez reaksiyonu.	77
Şekil 63. Poli (MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -BL) blok kopolimer sentez rotası.	78
Şekil 64. Poli (MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -CL) blok kopolimer sentez rotası.	79
Şekil 65. Çekme deneylerinde polimer numunesinin almış olduğu durumlar.	80
Ek Şekil 1. PEG'in FT-IR spektrumu.	114
Ek Şekil 2. PEG-Br' nin ¹ H-NMR spektrumu.	115
Ek Şekil 3. PEG-Br' nin FT-IR spektrumu.	116
Ek Şekil 4. Makro RAFT-ROP ajanının ¹ H-NMR spektrumu.	117
Ek Şekil 5. Makro RAFT-ROP ajanının FTIR spektrumu.	118
Ek Şekil 6. Blok kopolimer'in ¹ H-NMR spektrumu (KA-3).	119
Ek Şekil 7. Blok kopolimer'in FTIR spektrumu.	120
Ek Şekil 8. Blok kopolimer'in ¹ H-NMR spektrumu (MB-5).	121
Ek Şekil 9. Blok kopolimer'in FTIR spektrumu.	122
Ek Şekil 10. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -BL) triblok kopolimerleri için polimerizasyon zamanının M_n üzerine etkisi.	123
Ek Şekil 11. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -CL) triblok kopolimerleri için polimerizasyon zamanının M_n üzerine etkisi.	124
Ek Şekil 12. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -BL) triblok kopolimerleri için monomer miktarının M_n üzerine etkisi.	125
Ek Şekil 13. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -CL) triblok kopolimerleri için monomer miktarının M_n üzerine etkisi.	126
Ek Şekil 14. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -BL) triblok kopolimerleri için makro RAFT-ROP ajanının M_n üzerine etkisi.	127
Ek Şekil 15. Poli(MMA- <i>b</i> -EG- <i>b</i> -CL) triblok kopolimerleri için makro RAFT-ROP ajanının M_n üzerine etkisi.	128

Ek Şekil 16. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin zaman ile GPC izleri (KB serileri).	129
Ek Şekil 17. Poli (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerin (KB-6) DSC eğrisi.	130
Ek Şekil 18. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimer (KB-6) için TGA eğrisi.	131
Ek Şekil 19. poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimer (MB-6) için TGA eğrisi.	132
Ek Şekil 20. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.	133
Ek Şekil 21. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.	134
Ek Şekil 22. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.	135
Ek Şekil 23. Aynı anda gerçekleşen ve tek basamakta yapılan polimerizasyon için $\ln(M_0/M)$ değerinin zamanabağımlılığını gösterengrafik (◆: BL, için ■: CL, için).	136
Ek Şekil 24. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) için TGA eğrisi.	137
Ek Şekil 25. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) için TGA eğrisi.	138
Ek Şekil 26. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) için TGA eğrisi.	139
Ek Şekil 27. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) için TGA eğrisi.	140
Ek Şekil 28. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) için TGA eğrisi.	141
Ek Şekil 29. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) için TGA eğrisi.	142
Ek Şekil 30. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) için TGA eğrisi.	143
Ek Şekil 31. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) için TGA eğrisi.	144
Ek Şekil 32. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) için TGA eğrisi.	145
Ek Şekil 33. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) için TGA eğrisi.	146
Ek Şekil 34. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) için TGA eğrisi.	147
Ek Şekil 35. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) için TGA eğrisi.	148
Ek Şekil 36. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) için TGA eğrisi.	149
Ek Şekil 37. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) için TGA eğrisi.	150
Ek Şekil 38. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-2) için TGA eğrisi.	151
Ek Şekil 39. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) için TGA eğrisi.	152

Ek Şekil 40. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) için TGA eğrisi.	153
Ek Şekil 41. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) için TGA eğrisi.	154
Ek Şekil 42. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) için TGA eğrisi.	155
Ek Şekil 43. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) için TGA eğrisi.	156
Ek Şekil 44. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) için TGA eğrisi.	157
Ek Şekil 45. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) için TGA eğrisi.	158
Ek Şekil 46. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) için TGA eğrisi.	159
Ek Şekil 47. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) için TGA eğrisi.	160
Ek Şekil 48. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) ¹ H-NMR spektrumu.	161
Ek Şekil 49. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) ¹ H-NMR spektrumu.	162
Ek Şekil 50. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) ¹ H-NMR spektrumu.	163
Ek Şekil 51. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) ¹ H-NMR spektrumu.	164
Ek Şekil 52. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-1) ¹ H-NMR spektrumu.	165
Ek Şekil 53. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-2) ¹ H-NMR spektrumu.	166
Ek Şekil 54. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-3) ¹ H-NMR spektrumu.	167
Ek Şekil 55. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-4) ¹ H-NMR spektrumu.	168
Ek Şekil 56. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-5) ¹ H-NMR spektrumu.	169
Ek Şekil 57. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-6) ¹ H-NMR spektrumu.	170
Ek Şekil 58. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) ¹ H-NMR spektrumu.	171
Ek Şekil 59. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) ¹ H-NMR spektrumu.	172
Ek Şekil 60. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) ¹ H-NMR spektrumu.	173
Ek Şekil 61. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) ¹ H-NMR spektrumu.	174
Ek Şekil 62. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) ¹ H-NMR spektrumu.	175
Ek Şekil 63. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) ¹ H-NMR spektrumu.	176

Ek Şekil 64. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) ¹ H-NMR spektrumu.	177
Ek Şekil 65. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) ¹ H-NMR spektrumu.	178
Ek Şekil 66. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) ¹ H-NMR spektrumu.	1179
Ek Şekil 67. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) ¹ H-NMR spektrumu.	180
Ek Şekil 68. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-2) ¹ H-NMR spektrumu.	181
Ek Şekil 69. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) ¹ H-NMR spektrumu.	182
Ek Şekil 70. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) ¹ H-NMR spektrumu.	183
Ek Şekil 71. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) ¹ H-NMR spektrumu.	184
Ek Şekil 72. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) ¹ H-NMR spektrumu.	185
Ek Şekil 73. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) ¹ H-NMR spektrumu.	186
Ek Şekil 74. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) ¹ H-NMR spektrumu.	187
Ek Şekil 75. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) ¹ H-NMR spektrumu.	188
Ek Şekil 76. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) ¹ H-NMR spektrumu.	189
Ek Şekil 77. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) ¹ H-NMR spektrumu.	190
Ek Şekil 78. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).	191
Ek Şekil 79. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).	192
Ek Şekil 80. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).	193
Ek Şekil 81. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (MC-2).	194
Ek Şekil 82. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (MC-2).	195
Ek Şekil 83. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının)SEM görüntüsü.	196
Ek Şekil 84. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının)SEM görüntüsü.	197
Ek Şekil 85. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının)SEM görüntüsü.	198
Ek Şekil 86. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının)SEM görüntüsü.	199
Ek Şekil 87. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının)SEM görüntüsü.	200
Ek Şekil 88. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) GPC analiz diyagramları.	201

Ek Şekil 89. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) GPC analiz diyagramları.	202
Ek Şekil 90. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) GPC analiz diyagramları.	203
Ek Şekil 91. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) GPC analiz diyagramları.	204
Ek Şekil 92. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-1) GPC analiz diyagramları.	205
Ek Şekil 93. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-2) GPC analiz diyagramları.	206
Ek Şekil 94. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-3) GPC analiz diyagramları.	207
Ek Şekil 95. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-4) GPC analiz diyagramları.	208
Ek Şekil 96. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-5) GPC analiz diyagramları.	209
Ek Şekil 97. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-6) GPC analiz diyagramları.	210
Ek Şekil 98. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) GPC analiz diyagramları.	211
Ek Şekil 99. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) GPC analiz diyagramları.	212
Ek Şekil 100. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) GPC analiz diyagramları.	213
Ek Şekil 101. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) GPC analiz diyagramları.	214
Ek Şekil 102. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) GPC analiz diyagramları.	215
Ek Şekil 103. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) GPC analiz diyagramları.	216
Ek Şekil 104. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) GPC analiz diyagramları.	217
Ek Şekil 105. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) GPC analiz diyagramları.	218
Ek Şekil 106. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) GPC analiz diyagramları.	219
Ek Şekil 107. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) GPC analiz diyagramları.	220
Ek Şekil 108. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) GPC analiz diyagramları.	221
Ek Şekil 109. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) GPC analiz diyagramları.	222
Ek Şekil 110. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) GPC analiz diyagramları.	223
Ek Şekil 111. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) GPC analiz diyagramları.	224
Ek Şekil 112. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) GPC analiz diyagramları.	225

Ek Şekil 113. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) GPC analiz diyagramları.	226
Ek Şekil 114. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) GPC analiz diyagramları.	227
Ek Şekil 115. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) GPC analiz diyagramları.	228
Ek Şekil 116. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) GPC analiz diyagramları.	229
Ek Şekil 117. Makro RAFT-ROP ajanının (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen) EDS spektrumu.	230
Ek Şekil 118. Makro RAFT-ROP ajanının (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen) EDS spektrumu.	231

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Ek Tablo 1: Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	108
Ek Tablo 2: Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	109
Ek Tablo 3: Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine makro RAFT-ROP ajanının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	110
Ek Tablo 4: Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	111
Ek Tablo 5: Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	112
Ek Tablo 6: Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine makro RAFT-ROP ajanının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).	113

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	2,2'-azobisizobutironitril
PMMA	Poli(metil metakrilat)
BL	β -butirolakton
PBL	Poli(β -butirolakton)
CL	ϵ -kaprolaktonun
PCL	Poli(ϵ -kaprolakton)
PEG	Polietilen glikol
NaOH	Sodyum hidroksit
THF	Tetrahidrofuran
DBTDL	Dibutylkalay dilaurat
DMF	N,N-dimetilformamid
I	Başlatıcı
M	Monomer
B	Blok
\bar{M}_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\bar{M}_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
\bar{M}_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
H.I	Heterojenlik indisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşantımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır.

Yunanca'da çok anlamına gelen 'poly' sözcüğü ile parça anlamına gelen 'meros' sözcüğünü birleştiren İsveçli kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen 'polimer' sözcüğünü 1830 yılında ortaya koydu. Polimerler, çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimerler meydana gelir. Polimerler 'monomer' denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılır. Bir monomerin polimer zinciri içindeki tekrarlanan parçasına 'mer', polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da 'polimerizasyon derecesi' denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin eldesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denilir.

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir. Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin kullanımı oldu. Güney ve Orta Amerika yerlilerinin, çok eski tarihlerde, bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. 1770 yılında Priestly'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında

İngiltere’de Macintosh, Amerika’da Good year firmaları tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebildi. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri v.b. üretimi başladı. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907’de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger’in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi’ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon’dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6’yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya’da P. Schlack kaprolaktamdan halka açılmasıyla Naylon 6’yı sentez etti, bu da 1939’da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1936 yılında poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937 yılında R. J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938 yılında Teflon ticari adıyla politetrafloroetilen, 1939 yılında melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 yılında G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika’da bütül kauçuğu, 1941 yılında İngiltere’de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfiel ve J. T. Dickinson tarafından polietilen tereftalat, 1942’de doymamış poliesterler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirildi.

II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde çok hızlı gelişmeye sebep oldu. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0’dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947’de epoksi reçineleri, 1948’de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfit, polibütültereftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi

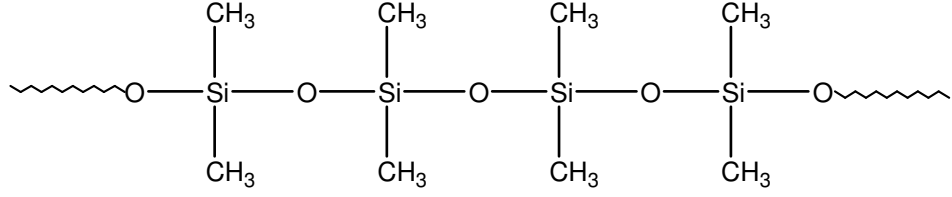
içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünölmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979'da ABD'de yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton değerini aşp, çelik üretim miktarını geçti. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu 'yerine kullanılabilirliğin' daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir [1,2,3,4].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısısız davranışlarına, teknolojik kullanımlarına, polimer zincirinin düzenlenilişine, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler [1, 2, 3,4, 5,6].

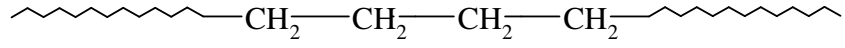
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler kökenlerine dayanılarak 'organik ve inorganik polimerler' olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Bu grupları kendi içlerinde organik-yapay ve organik-doğal, inorganik-yapay ve inorganik-doğal şekilde bölümlere ayırmak da mümkündür. Genel anlamda inorganik polimerler esas zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Ayrıca organik polimerlere göre nispeten daha yüksek ısı ve mekanik dayanımlara sahiptirler. İnorganik polimerlere borofan, silazan, polidimetilsiloksan (silikon) ve polidiklorofosfonitril örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. Polidimetilsiloksan (silikon).

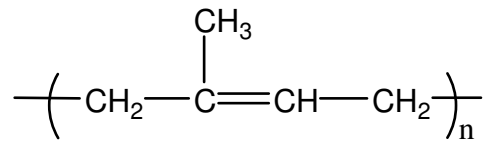
Organik polimerler ise, organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, polipropilen, poliamidler, protein ve selüloz bunlar içinde çok bilinenleridir.



Şekil 2. Polietilen.

1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Polimerleri en genel biçimde ‘doğal’ ve ‘yapay’ olarak iki kısma ayırmak mümkündür. Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Biyopolimerler olarak adlandırılan ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler bunlara örnektir. Bunlar daha çok makromoleküller olarak adlandırılırlar. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk v.b. doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlerde olduğu gibi, basit tekrarlanan birimlerden oluşur.

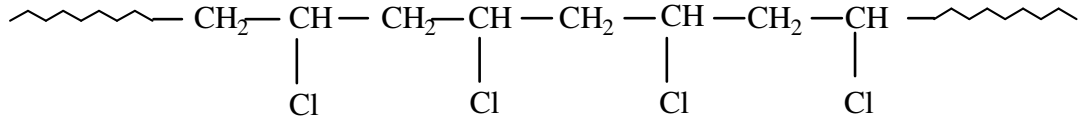


Şekil 3. Doğal kauçuk.

Polietilen (PE), polivinil klorür (PVC), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak kullanılan polimerler, monomerlerinden başlanarak laboratuvar şartlarında sentez edilmektedirler.

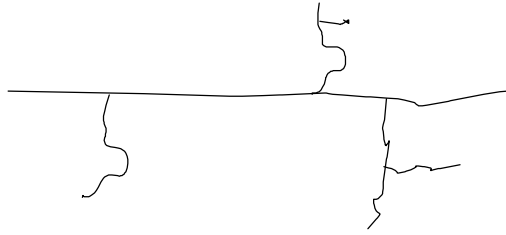
1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

Polimerler, zincir şekillerine göre düz zincirli, dallanmış ve çapraz bağlı olabilirler. Düz zincirli polimerler, ana zincir üzerinde karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz bir zincire sahiptirler. Polivinil klorür (Şekil 4), polietilen ve polimetil metakrilat örnek olarak verilebilir.



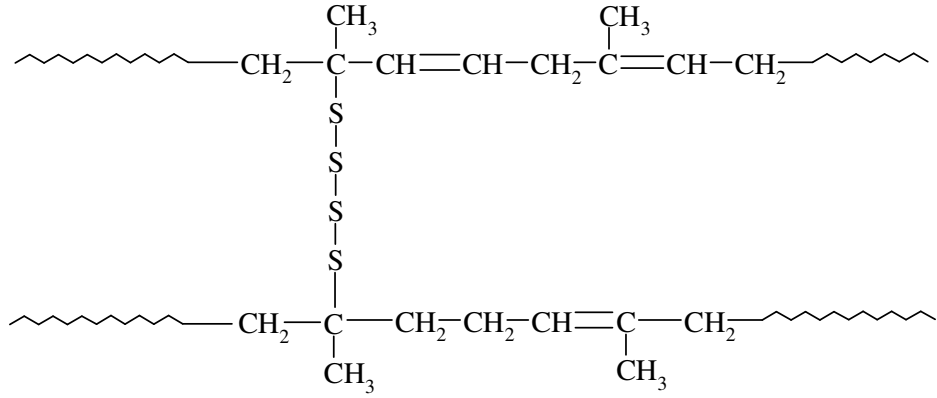
Şekil 4. Polivinil klorür zinciri.

Dallanmış polimerlerde ana zincir boyunca dallanmalar mevcuttur. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi Şekil 5'te verildi.



Şekil 5. Dallanmış bir polimerin şematik gösterimi.

Ana zincirler birbirleriyle bağlı olduğunda ağ yapıda özellik, çapraz bağlı polimerleri ifade eder. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı polimerler için örnek olarak verilebilir (Şekil 6).



Şekil 6. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk.

1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

Polimerler, ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilen doğrusal yapı gösterirler. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece ‘çözücü-döküm’ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya ısı ile eritmekle şekillendirilemezler.

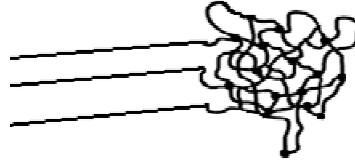
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler

Polimerler, kullanılış yerlerine göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılırlar.

Fiberler, yüksek kristalin polimer lifleridir. Katkı maddeli polimer karışımına ‘reçine’ ve reçinenin şekil verilmiş haline de ‘plastik’ adı verilir.

1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler

'Amorf,' 'kristalin', 'yarı kristalin' polimerler olarak üçe ayrılırlar. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin diğer bölümleri amorf yapıdadır (Şekil 7). Bir çok polimer genellikle bu tür yapı gösterir. Amorf yapı, polimerlere 'yumuşaklık' sağlarken, kristal yapı ise yapıya 'sertlik' kazandır. Bir polimer % 100 amorf yapıda ise T_g (camsı geçiş sıcaklığı), % 100 kristal yapıda ise T_m (kristal erime sıcaklığı), kısmi kristal yapı da ise hem T_g hem de T_m 'ye sahiptir.



kristalin bölge amorf bölge

Şekil 7. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi.

1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Poliolenler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar ve poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Poliolenler, çift bağlı monomerlerden oluşan polimerlerdir. Bu sınıfa polistiren ve polietilen örnek olarak verilebilir.

Poliesterler, alkollerle karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat ve polietilen tereftalat bu gruptandır.

Poliamidler, aminlerle karboksilli asitlerin amidleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polihexametilen adipamid (Naylon 6,6) ve poliepsilonkaprolaktam (Naylon 6) örnek olarak verilebilirler.

Poliüretanlar, izosiyanatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerlerdir.

Poliakrilatlar, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlerdir. Polimetil metakrilat ve poliakrilik asit bu türden polimerlerdir.

1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki bölümde incelenebilir.

1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler

Polimerler mekanik özelliklerine göre akışkan, kauçuksu (yüksek elastik) ve katı polimerler olarak sınıflandırılabilir.

Akışkan polimerler, çok küçük mekanik kuvvetlerle tersinmez olarak şekil değiştiren, amorf polimerlerdir. Poliizobütilen örnek olarak verilebilir.

Kauçuksu (yüksek elastik) polimerler, akışkan polimerlerin aksine, tersinir olarak şekil değiştirirler ve amorfurlar. Polistiren ve polivinil alkol ısıtıldıklarında yüksek elastiklik gösterirler.

Katı polimerler, çok küçük şekil değişikliği için yüksek kuvvet gerektirirler. Polistiren ve poliakrilonitril oda sıcaklığında katı polimerdirler.

1.2.10. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

Monomer çeşitlerine göre polimerler, homopolimer ve kopolimer olmak üzere ikiye ayrılırlar.

A. Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür tekrarlanan birim içeren polimerlere homopolimer adı verilir.

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

B. Kopolimerler: Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar zincir düzenleme şekline göre gelişigüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar.

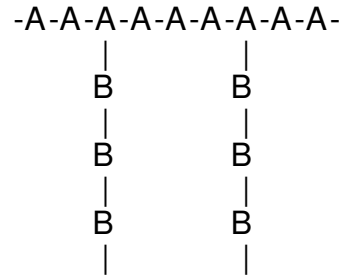
i. Gelişigüzel kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:



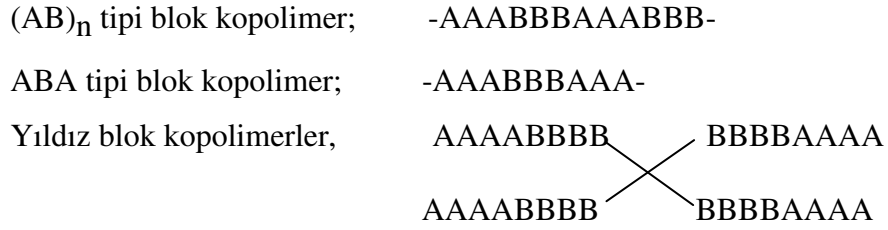
ii. Ardarda kopolimer: Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardışık olarak dizilmişlerdir:



iii. Graft kopolimer: Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesi ile oluşan kopolimerlerdir.



iv. Blok kopolimerler: Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler $(AB)_n$, ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır.



1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir.

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kıstastır. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük moleküllü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır.

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

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_w), viskozite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (\bar{M}_z) [2,4,7,8,].

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\overline{M}_n)

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve osmotik basınç gibi kolligatif özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam W ağırlığını, bütün moleküllerin toplam N_x sayısına bölmekle bulunur.

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

Burada N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\overline{M}_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

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

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

1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (\overline{M}_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle, $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değerler aldığından, $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ olur.

Heterojen (polidispers) bir polimer için,

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

şeklindedir.

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

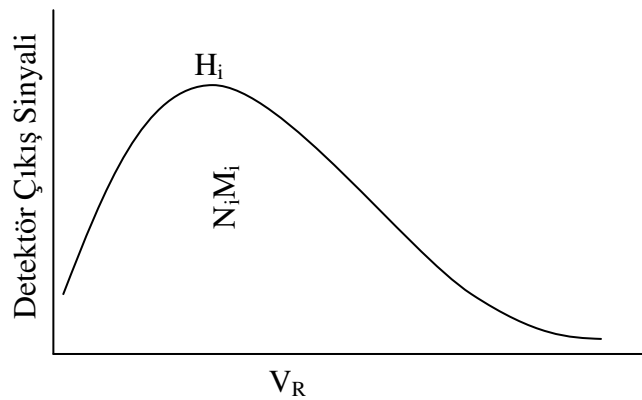
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bu nedenle bir GPC cihazı esas itibarıyla pompalar, kolonlar ve detektörlerden meydana gelir. Pompalar taşıyıcı çözücünün çözücü deposu, kolon ve detektör içinden belli bir basınç altında belli bir hızla sirkülasyonunu sağlarlar. Kolonlar, katı halde değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan, çözücü ile temas edince şişen kolon dolgu maddeleri ile doludur. Biri örnek diğeri kıyas kolonu olmak üzere iki kolon vardır. Detektörler ise polimerde bulunan belli bir spektrofotometrik özelliğe veya kırılma indisine dayanarak çözeltideki polimer miktarı ile orantılı bir sinyal oluşturan sistemlerdir.

GPC ile bir polimerin mol kütlelerini belirlemek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinden belli bir süre çözücü geçirilir. Değişik büyüklükte gözeneklere

sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir. Sonra, derişimleri % 0.1-1 arasında hazırlanan seyreltik polimer çözeltileri GPC'deki örnek kolonunun içinden belli bir basınç altında belli bir hızla akan çözücü içine enjekte edilir. Kolon çeşitli büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Büyük polimer molekülleri bu jelin gözeneklerine giremezler ve bu yüzden fazla zaman kaybetmeden çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kolondan çıkarlar. Bu nedenle büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Küçük polimer molekülleri ise jel gözeneklerine girebildiklerinden gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur [4]. Kısaca polimer moleküllerinin kolonda alıkonma süreleri ile moleköl büyüklüğü ters orantılıdır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin moleköl ağırlığına göre bir ayrılma olur. Kolondan çıkan çözelti aynı hızla detektör hücresi içinden geçer. Bu sırada detektörde şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 8'de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı, detektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile elde edilir [9]. Uygulamada genelde detektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki H_i yüksekliği kullanılır. Kromatogramları kaydederken her defasında eşit miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün olmadığı için GPC kromatogramlarında kullanılmadan önce mutlaka bir normalleştirme yapılmalı sonra standart kromatogram ile karşılaştırılmalıdır.

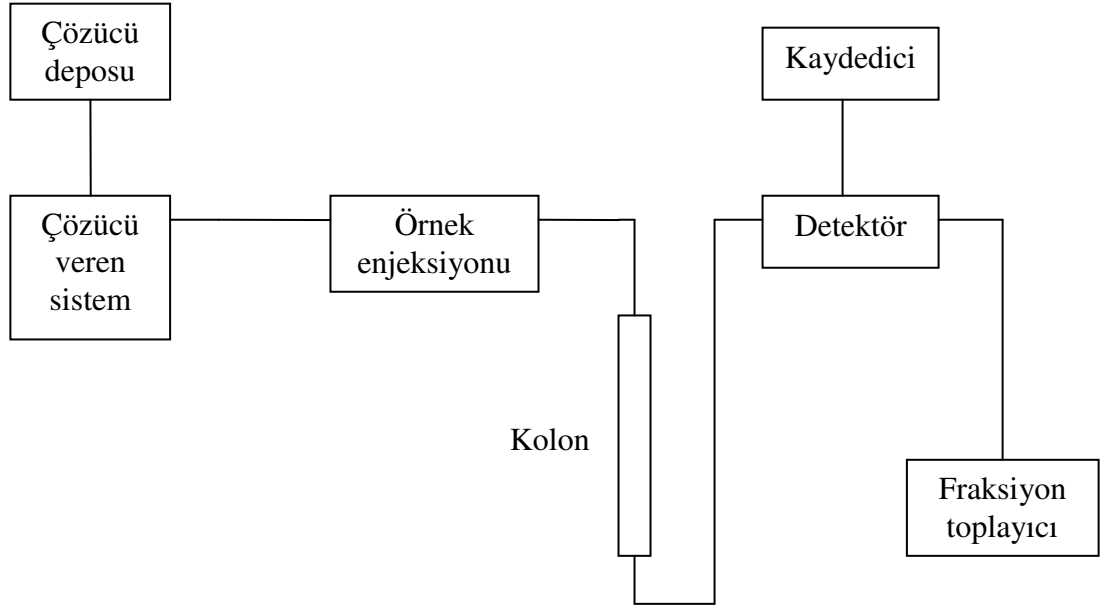


Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği.

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir [10]. Polistiren jel için, tetrahidrofuran, toluen veya yüksek sıcaklıklarda o-diklorobenzen gibi çözücülerde apolar polimerler çözülebilir. Gözenekli cam jeli için, sulu çözücüler içeren daha polar sistemler kullanılabilir.

GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir. Bunun için kullanılan çeşitli polimerler vardır. En çok kullanılan standart polimer, polistirendir. Molekül ağırlığı $500-15 \times 10^6$ arasında olan ve $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1.05$ olan polimer örneği bu iş için oldukça uygundur. Kalibrasyon için kullanılan diğer polimer standartları arasında, polimetil metakrilat, poli (α -metil stiren), cis-poliizopren, polietilen oksit, polietilen glikol ve polietilen sayılabilir.

GPC cihazının genel şeması Şekil 9'da gösterildi.



Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi.

1.5. Polimerlerin Termal Davranışları

Yeterince yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir polimer amorf, kauçuksu bir eriyik halindeyken düşük sıcaklıklarda sert bir katıdır. Amorf halde, zincirler birbiri içine dolaşan yumak görünümünde olup, bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bir polimer soğutulduğunda ise kristallenme ya da camsılaşma olarak iki şekilde katılaşabilir. Böylelikle bir polimerin hangi davranışı göstereceğini T_m ve T_g belirler.

Erimiş haldeki sıcak bir polimer soğutulduğunda, T_m sıcaklığının altında kristallenir ve bir kısım amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Bazı organik polimerler soğutulduğunda ise, T_m sıcaklığının altında bile kristallenmezler ve aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin bükülme hareketleri sürdüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin hareketleri giderek yavaşlar ve T_g 'nin altında durur. Böylece polimer, sert, kırılğan ve camsı bir katı halini alır.

Tamamıyla amorf olan polimerler sadece T_g , tamamıyla kristal olan polimerler ise sadece T_m geçişi gösterirler. Kısmen amorf ve kristalin bölgeler içeren polimerler ise, hem T_m hem de T_g geçişleri gösterirler.

T_g tanım olarak polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır. Başka bir tanım; bir polimerde zincirlerin serbest olarak hareket edebileceği hacmin toplam hacme oranının $1 / 40$ olduğu sıcaklıktır. Bu faz geçişi değildir. Sadece polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorplayarak hareketlerini artırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu geçiş polibutadien, poliisopren, polisiloksan gibi esnek zincirli amorf polimerlerde oda sıcaklığının epey altında gözlenir. Polistiren, polimetil metakrilat gibi polimerlerde ise oda sıcaklığının oldukça üzerinde gözlenir. T_g , amorf yapıya ait olan bir özelliktir ve polimerik maddenin moleküler yapısına ve polimer moleküllerinin birbirleri ile olan ilişkisine bağlıdır. Polimerlerin özelliklerini belirleyen önemli faktörlerden biridir ve polimerlere ait karakteristik bir özelliktir. T_g 'si düşük olan polimerlerin esneme ve uzamaları kolaydır. Polimerler, T_g altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılğandır. T_g üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçerler. T_g 'yi yükselten faktörler, zincirler arasındaki çapraz bağlanma, zincir polarlığı, molekül ağırlığı, kristallik ve yan grupların büyüklüğüdür. T_g 'yi düşüren faktörler ise zincir simetrisi, dallanma ve plastikleştiricilerdir.

Herhangi bir polimer molekülünde sık istiflenmenin gözleendiği sıcaklığa kristallenme sıcaklığı (T_k) denir. Kristal yapı amorf yapıya göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için T_k , T_m ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta görülür. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir ve T_m ile T_g arasındadır.

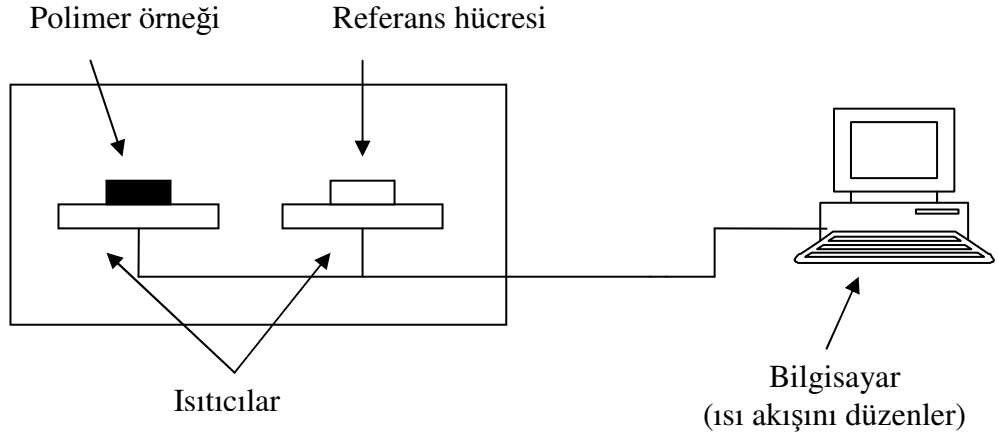
T_m , kristalin bir yapıya ait endotermik bir faz geçişi ile ilgilidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirinin üzerinden kaymaya başlar. Bu olay küçük molekülü bileşiklerde sabit sıcaklıklarda gözlenirken polimerlerde bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunlukta olmasıdır. Bir polimerin zincir yapısına bakarak onun T_m 'si hakkında yaklaşık bir fikir edinmek mümkündür. T_m , esas olarak moleküllerin enerji yoğunluğu ve bu grupların potansiyel dönme enerji bariyeri ile ilgilidir.

Polimerlerde sıcaklık artışı ile termal bozunmalar baş gösterir. Artan sıcaklıkla birlikte polimer zincirleri üzerinde önce en kararsız gruplardan başlamak üzere kopmalar meydana gelir. Kopan grupların oluşma entalpisine bağlı olarak bozunma ekzotermik ya da endotermik olur [11, 12].

1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Genel olarak küçük ya da büyük molekül ağırlıklı bütün moleküllerde ısı alış verişi ile bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olur. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyon, absorplanan ya da açığa çıkan ısının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanır. DSC, bir polimer numunesi ısıtıldığı zaman meydana gelebilecek değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir cihazdır. Bu termal değişiklikler erime entalpisini, kristallenme ve camsı geçiş sıcaklığıdır [13,12]. Şekil 10'da DSC cihazının şematik gösterimi görülmektedir. Cihaz içerisinde iki adet numune bölümü vardır. Polimer numunesi örnek bölümü kısmına yerleştirilir. Diğer bölüm ise boş bırakılır ve bu referans bölümü olarak adlandırılır. Her bölüm bir ısıtıcının üzerine oturtulmuştur. Cihaza bağlı bilgisayar yardımıyla ısıtıcılar açılır ve dakikada yaklaşık 10^0C 'lik spesifik bir hızda iki bölüm ısıtılır. Isıtıcılarıyla birlikte iki ayrı bölüm aynı hızda ısınır ve işlem boyunca tam olarak aynı sıcaklıkta kalır. Polimer örneği ve kontrol numunesi ayrı ayrı kaplarda ısıtılarak bir alıcı ile her kabın sıcaklığı kontrol edilir. Eğer

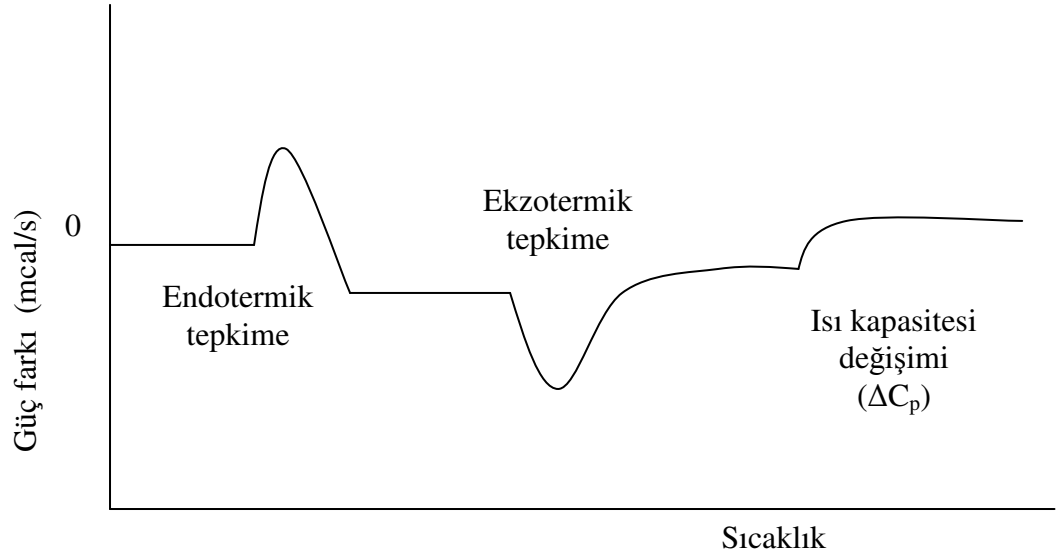
örnek aniden ısı absorplarsa, bu değişim alıcı tarafından algılanır ve bu esnada ısıtıcıda büyük bir akım meydana gelir. Böylece örneğin ısı absorptaması daha çok akım geçişine neden olur. Elektrik akımındaki değişim, faz geçişlerini gösterir. Enerji alışverişleri ekzotermik ve endotermik olarak gözlenir.



Şekil 10. DSC cihazının şematik gösterimi.

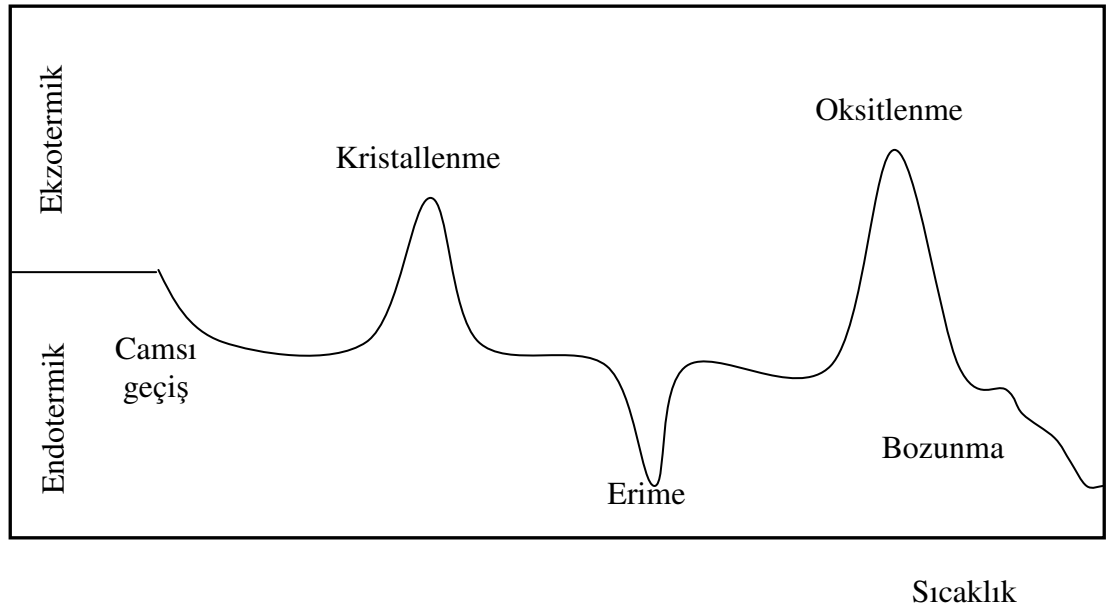
Diferansiyel ısı analiz (DTA) yönteminde örnek ve referans madde arasında sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır ve bu sırada örneğe verilen ısı bilgisayar yardımıyla izlenir. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına gelindiğinde polimer örneği ısı absorptlamaya başlar ve örneğin tamamı eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Bu yöntemde elektrik akımı gibi hassas ölçülebilecek bir nicelik izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.

DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 11). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorptlanan veya açığa çıkan ısı ile, pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır. ΔH pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir. ΔH negatif ise, karşılaştırma maddesi ısıtıcısının sıcaklığı artırılır ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.



Şekil 11. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler.

Genel olarak termal yöntemlerin uygulanma amaçlarından birisi polimerlerin yapılarının belirlenmesidir. Polimerin ısıtılması sırasında karşılaşılabilecek çeşitli faz geçişleri gösterilir. Sıcaklık farkındaki (ΔT) ilk değişim, polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 12’de polimerik maddeler için karşılaşılabilecek bir diferansiyel termogram örneği görülmektedir:



Şekil 12. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram.

Bu geçiş sırasında ısı alışverişı olmaz ($\Delta T = 0$). Fakat camsı yapı ile lastiğe benzer yapının ısı kapasiteleri birbirinden farklı olduğundan ΔT 'de bir azalma gözlenir. Şekil 12'deki birinci pik ekzotermik kristallenme olayına, ikinci pik ise endotermik erime geçişine aittir. Isıtma işleminin hava veya oksijen içeren bir ortamda yapılması durumunda, polimerin oksitlenmesine ait bir ekzotermik pik de gözlenir. ΔT 'deki son azalma ise, polimerin endotermik olarak bozunarak çeşitli ürünler oluşturmasının sonucudur [11].

1.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronların dalga özelliğine dayanır. Bir ışın mikroskobundan daha büyük ve üç boyutlu görüntüler verebilir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Bu özelliğiyle taramalı elektron mikroskobu, günümüzde ışın mikroskobundan daha üstün bir yöntem olarak kabul edilir.

Bu yöntemde mercek ve mikroskop lensleri, elektronları bir noktaya odaklamak için bir magnetik alan içinde bulunurlar. Magnetik alan, akım taşıyıcı bir bobin tel tarafından üretilir. 10^5 voltluk voltaj ile hızlandırılmış elektronlar 5 ile 10 nm arasında dalga boyuna sahiptirler ve bu şekilde elde edilen görüntülerde maksimum çözümleme sağlanabilmektedir.

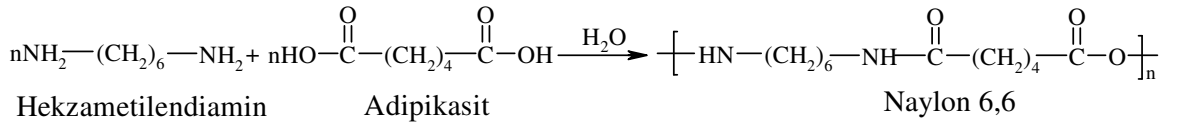
Taramalı elektron mikroskobunda incelenecek numunelerin vakum altında bozulmayan, katı halde ve iletken yüzeyli olması gerekmektedir. Yüzeyi iletken olmayan örnekler, mikroskoba yerleştirilmeden önce görüntüyü engellemeyen çok ince iletken bir tabaka ile kaplanarak incelenir. Bir elektron demeti örneğin karşısına gelir ve örneğe çarpar. Daha sonra çarpan elektronlar bir mercek yardımıyla toplanır ve resim elde edebilmek için bir CRT içine gönderilir [14]. Taramalı elektron mikroskobu üzerinde bulunan fotoğraf ünitesi ile ekranda incelenen görüntünün fotoğrafı alınabilmektedir.

Bu yöntemle, büyük moleköl ağırlıklı polimerik maddelerin yüzey morfolojilerini incelemek mümkündür.

1.8. Polimerizasyon Yöntemleri

1.8.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak basit moleküllerin ayrılması sonucunda gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. -OH, -NH₂, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ardarda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 13'teki reaksiyon, kondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H₂O başta olmak üzere HCl, NH₃, CH₃COOH, CO₂, NaBr gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 13. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu.

Kondensasyon polimerleşmesinde monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, dikarboksilli asitler, asit anhidritleri ve laktonlar kullanılır [6]. Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar.

İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır [2]. Reaksiyonda bulunabilecek az miktardaki safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açar ve zincir büyümesini engeller.

1.8.2. Katılma Polimerizasyonu

1920'li yıllarda Staudinger, katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgileri verirken, monomerlerin polimere çevrilme işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, yaşama sürelerinin az olduğu, durağan olmadıkları ve durağan bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı düşüncesini ortaya attı [15].

Bu polimerizasyon türünde kullanılan başlıca monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur. Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak amacı ile bir başlatıcı katalizör kullanılır. Isı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile polimerleşme başlar.



Burada, I başlatıcıyı, R. aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerleşmesini, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür [7].

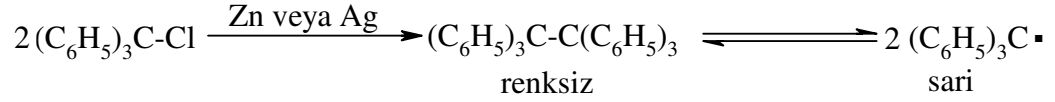
Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresi zarfında monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar [16,17].

1.8.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilir.

1890 yılında M. Gomberg, hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını keşfetti. Bu reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır. Bu reaksiyon

normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiğinde trifenilmetil radikalleri havanın oksijeni ile birleşerek peroksit oluşturur. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşur [15].



Şekil 14. Trifenilmetil radikalinin oluşumu.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler.

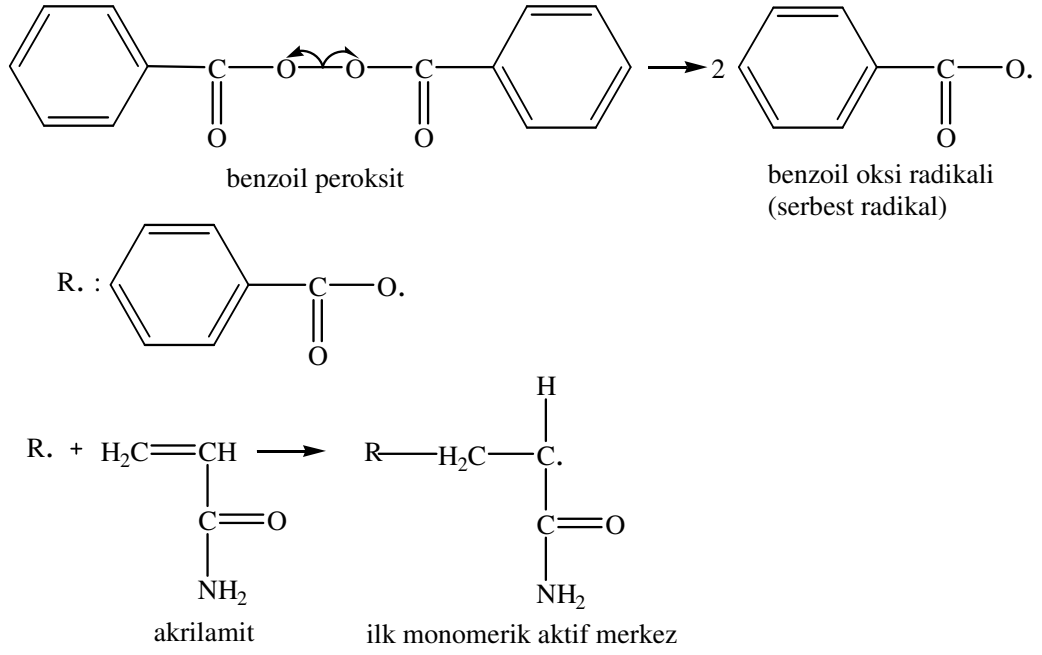
Isı etkisiyle parçalanarak serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür.

UV (ultraviyole), γ (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınlandırmada dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışınlandırma o dalga boyunda yapılır.

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [18,4,].

1.8.2.1.1. Başlama Basamağı

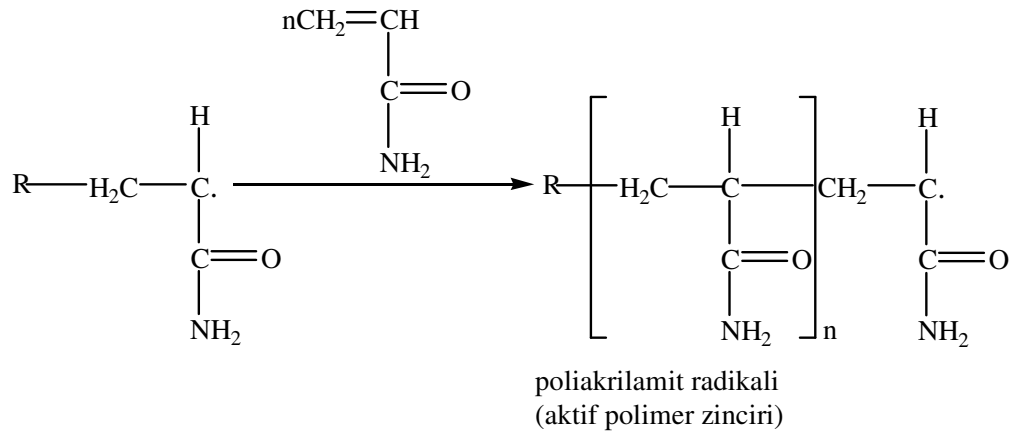
Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Şekil 15).



Şekil 15. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı.

1.8.2.1.2. Çoğalma Basamağı

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Şekil 16).

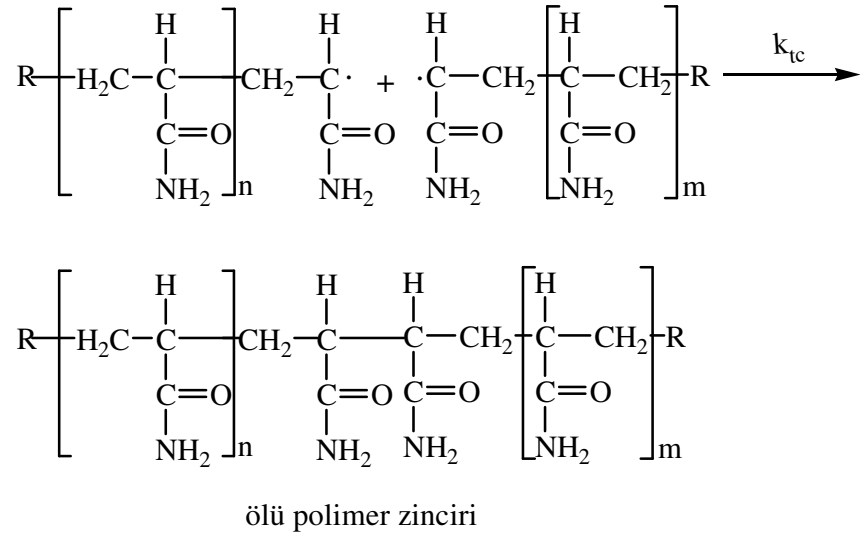


Şekil 16. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı.

1.8.2.1.3. Sonlanma Basamağı

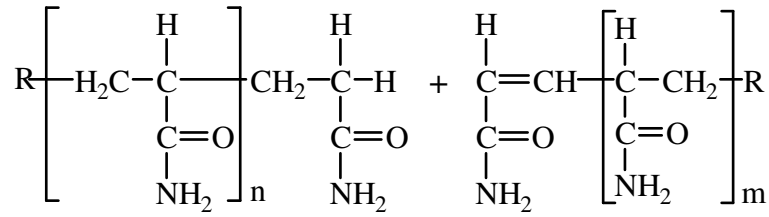
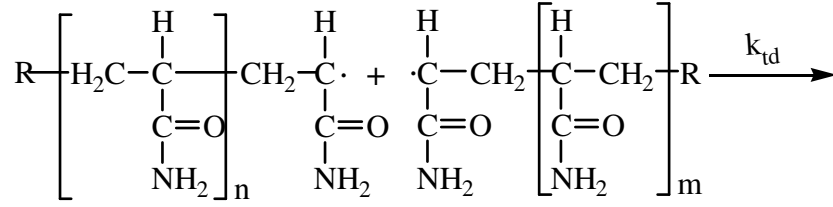
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Şekil 17) ve orantısız sonlanma (Şekil 18) olarak ikiye ayrılır.

i. Birleşerek Sonlanma: Birleşerek sonlanmada farklı büyümüş polimer zincirleri ölü polimer zinciri meydana getirir.



Şekil 17. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma.

ii. **Ayrı-Ayrı Sonlanma:** Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



ölu polimer zincirleri

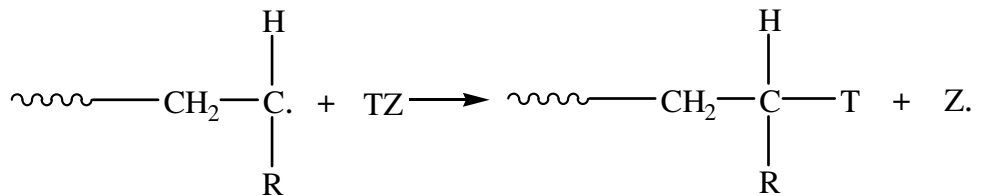
Şekil 18. Serbest radikal polimerizasyonda ayrı-ayrı sonlanma.

1.8.2.1.4. Zincir Transferi

Polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelerle karşılaşır.

Flory, 1933'de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan başka bir moleküle aktarılabilirliğini (zincir transfer tepkimesini) öne sürdü.

Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi genel olarak Şekil 19'da verildi.



Şekil 19. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi.

TZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir [18]. Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z. radikallerin monomer katma istekleri aktif polimer zincirinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar [19].

1.8.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

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

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

1.8.2.3. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon

bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir [7,20,8].

1.8.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkillerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [21]. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir.

Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler.

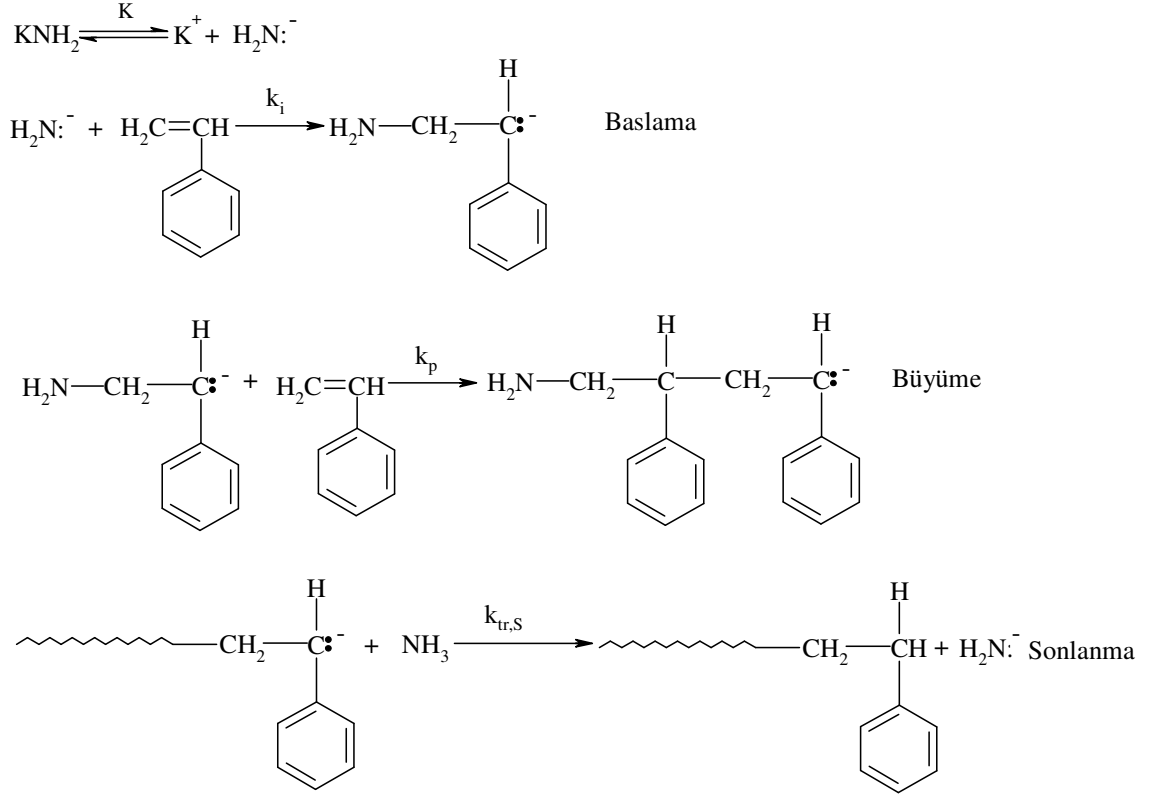
Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur.

Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır.

Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır [20,8].

Aslında bir zincir tepkimesi olması nedeniyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak vardır.

Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 20’de verildi.



Şekil 20. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu.

Anyonik polimerleşme oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir ve bu tür polimerleşmede zincir transferi göstermeyen bir çözücü kullanıldığı takdirde sonlanmasız (yaşayan) polimerler (living polymers) elde edilebilir ki bu polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine yol açar. Anyonik polimerleşmede monomerin tamamı harcanabildiğinden oluşacak polimerin molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür. Radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri anyonik polimerizasyonda da görülür.

1.8.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler.

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır [2].

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H_2SO_4 , $HClO_4$, Cl_3CCOOH , H_3PO_4 v.b.
2. Lewis asitleri: BF_3 , $TiCl_4$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I_2 çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte ‘kokatalizör’ denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [20].

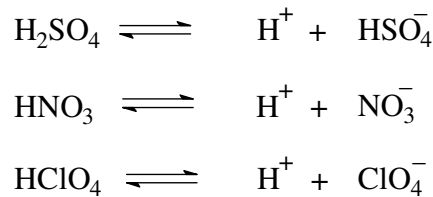
Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir [4,8,19].

1.8.2.3.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

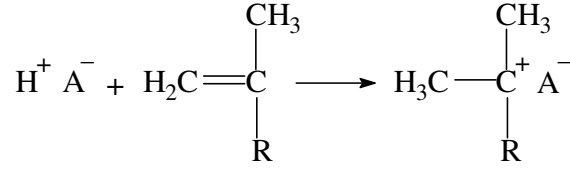
i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 21’de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



Şekil 21. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması.

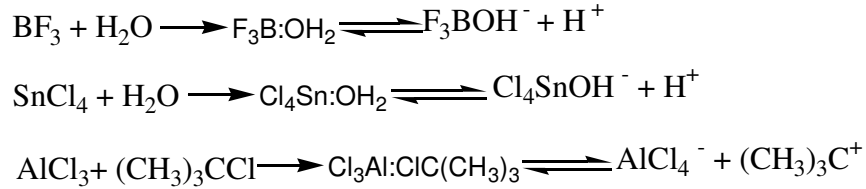
Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 22'deki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



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

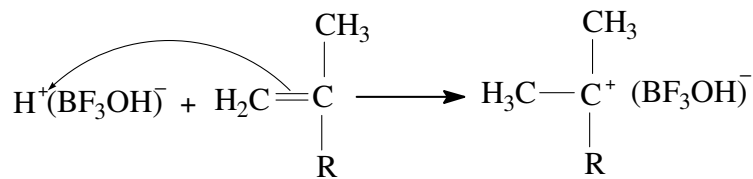
ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genelde tek başlarına yetersizdirler ancak proton verme özelliğine sahip kokatalizör denilen bileşikler yanında etkindirler. Su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar ve Lewis asitleri ile Şekil 23'te gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 23. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri.

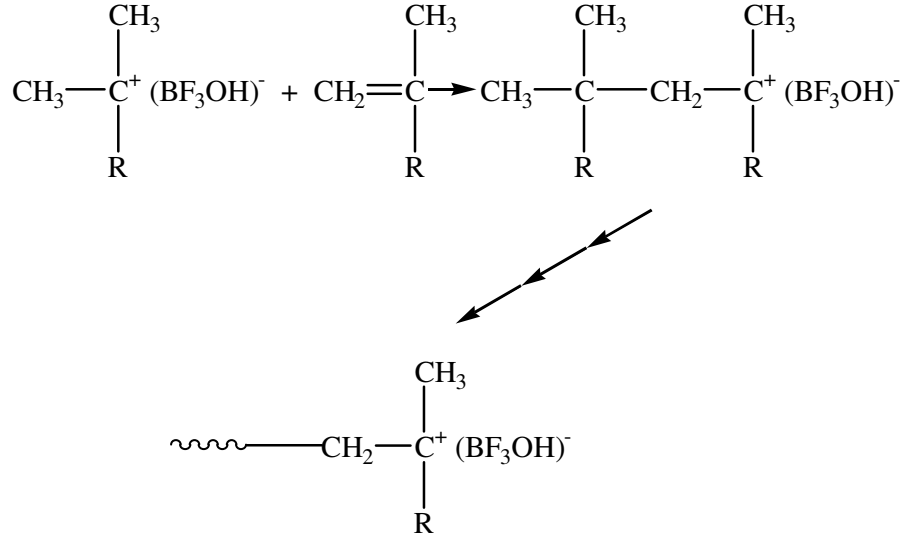
BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 24'te verildi.



Şekil 24. $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$ kompleksinin başlama tepkimesi.

1.8.2.3.2.2. Çoğalma Adımı

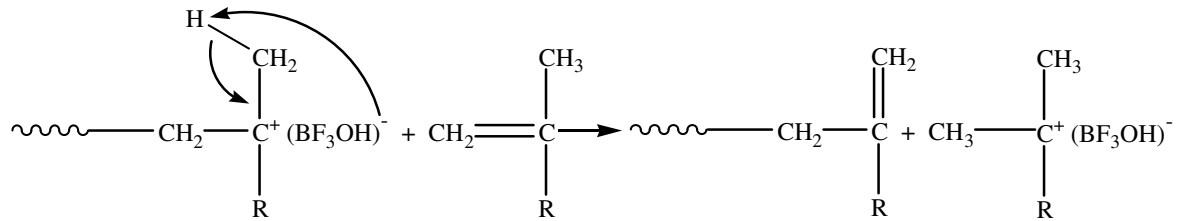
Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak $\text{BF}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 25'teki gibi ilerler.



Şekil 25. BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi.

1.8.2.3.2.3. Zincir Transferi

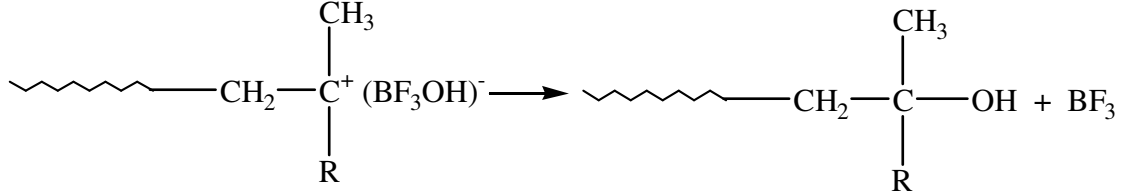
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 26'da görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 26. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı.

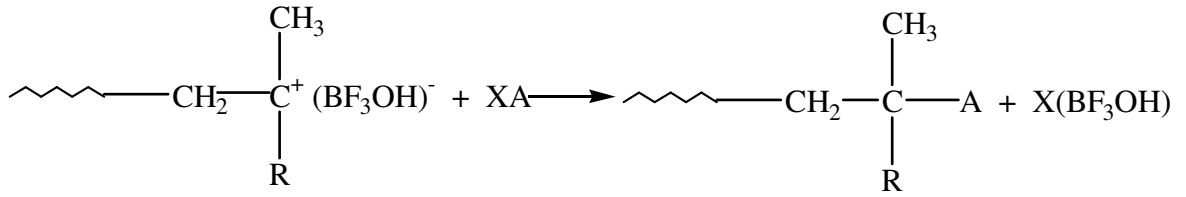
1.8.2.3.2.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 27’de verildi.



Şekil 27. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması.

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 28).



Şekil 28. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması.

1.9. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilmemesi ayrıca geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesidir [22].

Genel olarak, dallanmalar polimer zinciri boyunca rastgele dağılmışlardır. Anyonik polimerizasyon ile polimer zincirinin durumunu ve dallanmanın sayısını kontrol etmek zordu [23,28]. İyonik yaşayan polimerizasyon teknikleri üzerinde yapılan yoğun çalışmalardan sonra, yaşayan polimerizasyon tekniklerinin karakteristik özelliklerini

gösterebilen Serbest Radikal Polimerizasyonlarını geliştirmek şu anda daha çok öneme sahip olmuştur [24]. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı Yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri (Living/controlled Radikal polymerization Techniques): Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical polymerization, ATRP) ve Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition fragmentation Chain Transfer Polimerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir [22]. Şimdilerde en etkili bu üç teknik kontrollü/yaşayan özelliklerinden dolayı blok kopolimer hazırlamak için uygulanabilir [24]. Son gelişmelerle, ATRP, NMP ve RAFT gibi kontrollü radikal polimerizasyon teknikleriyle iyi tanımlanmış bir yapıya sahip, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezlenmesine olanak sağlanmıştır [23].

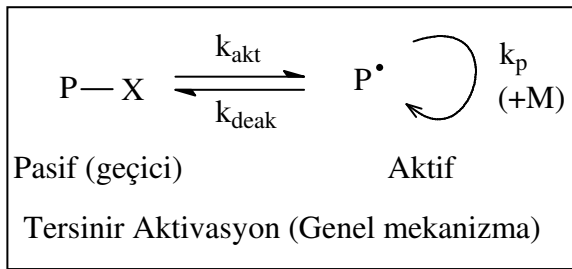
İstenilen moleküler ağırlıkta ve iyi tanımlanmış polimerler kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanabilir [25]. Yaşayan anyonik polimerizasyonla uygulanabilir sınırlı monomer ve kritik reaksiyon şartlarından dolayı sadece birkaç polimer çeşidi başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Buna ek olarak bağlanma reaksiyonları tamamlanmadığı ve bazı yan ürünler oluşturabileceği için sıkıntılı bir saflaştırma kaçınılmazdır ve bağlanma reaksiyonları sık sık zaman alıcıdır. NMP, ATRP, RAFT gibi bazı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin hızlı gelişmesiyle iyi tanımlanmış yapılara sahip polimerlerin hazırlanması için yeni bir yol sunar. [26]

Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır [22, 27-35].

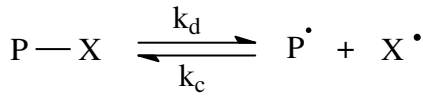
1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu ile Matyjaszewski ve grubu birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir. Bu teknik olağan üstü

bir buluş olarak kabul görmüş ve birçok grup tarafından bu yıllardan itibaren çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır.

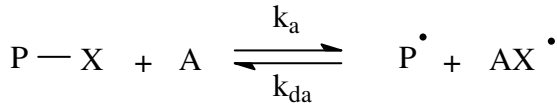
Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir. En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 29'da verilmektedir [22].



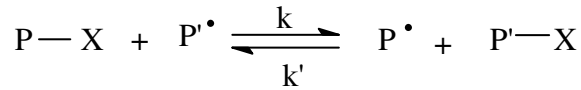
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 29. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma.

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif

kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler [22].

1.9.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri

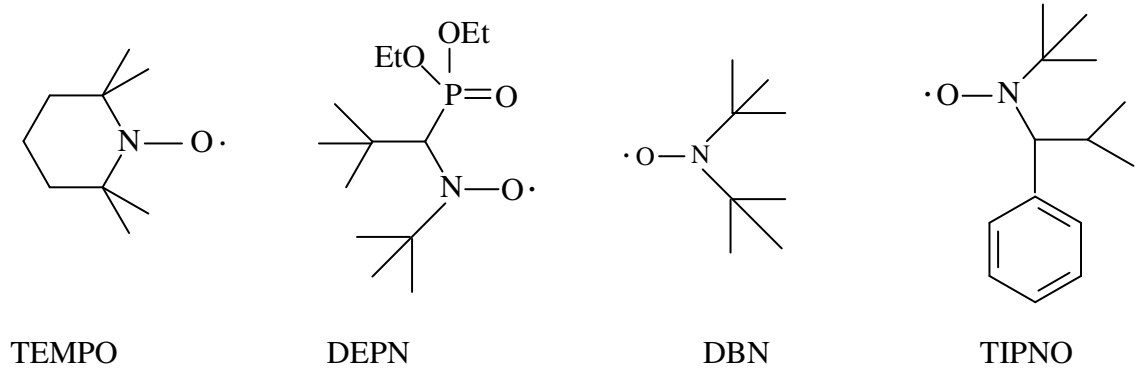
Kontrollü (yaşayan) serbest radikal polimerizasyonun araştırılması son yıllarda önemli şekilde artmıştır. Radikal kapatma mekanizması ve ajanlara dayalı olan kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri genel olarak NMP, ATRP ve RAFT teknikleridir [36]. Kontrollü radikal polimerizasyon özel mimarisi, molekül ağırlığı dağılımı ve moleküler kontrolüyle iyi tanımlanmış polimer yapılarının hazırlanması için yararlı teknik olarak bilinir [37]. Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin geliştirilmesiyle blok, graft (aşı), yıldız yapıları içeren kompleks mimariye sahip iyi tanımlanmış polimerler hazırlanabilir [37]. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri olan NMP, ATRP, RAFT' la iyi tanımlanmış, istenilen bileşimde, istenilen moleküler ağırlıkta, düşük polidispersiteye ve kompleks mimariye sahip polimerik materyallere ulaşmayı sağladığı için son zamanlarda çok dikkat çekmişlerdir [38].

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki belkide en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir.

Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür. (genellikle $< 10\%$). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkan verecek şekilde büyümesi mümkündür [22].

1.9.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

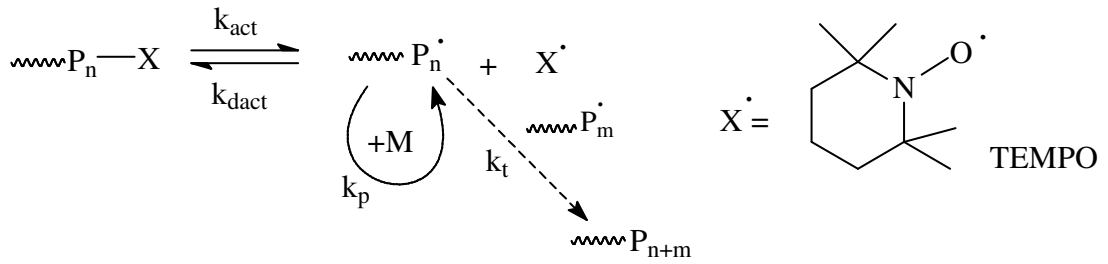
Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışırlar. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı (k_t) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çok-dallı polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), *N-t*-butil-*N*-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-*t*-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohegzan-3-oksi (TIPNO) (Şekil 30) gibi nitroksitlerdir [22].



Şekil 30. NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri.

Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır.

NMP'nin en yaygın örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda Şekil 31'de gösterildiği gibidir.



Şekil 31. NMP Mekanizması.

Bu mekanizmada $\text{P}_n\text{-X}$ bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçişi $\text{X}\cdot$ alkil radikali ile P_n polimer radikali oluşur. $\text{X}\cdot$ alkil radikali, P_n ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Yani ideal bir kararlı serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P_n ile olan reaksiyonunu orantısız şekilde gerçekleştirmez [22]. Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu proseste büyüyen tür (P_n), serbest (dirençli) radikal (X) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan ($\text{P}_n\text{-X}$) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan P_n formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir.

1.9.3. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir.

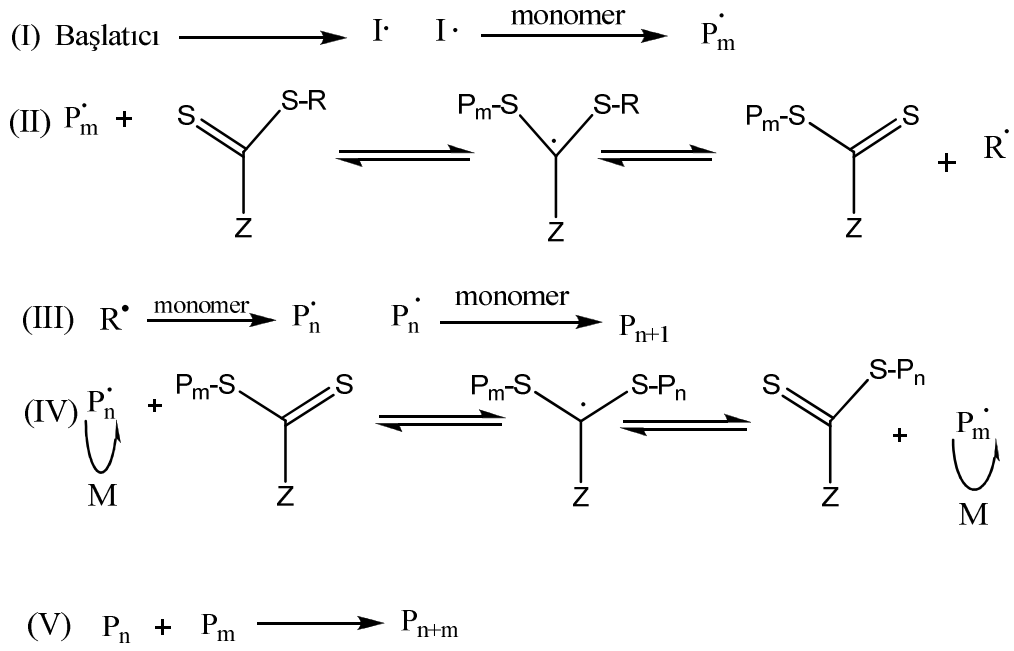
1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini rapor etmişlerdir [22]. İstenilen moleküler ağırlıkta ve iyi tanımlanmış polimerler kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile hazırlanabilir. Bu yöntemler nitroksit merkezli polimerizasyon (NMP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonudur. RAFT polimerizasyonu son zamanlarda geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinin en önemlisini temsil eder ve geniş bir aralıkta iyi tanımlanmış polimerlerin makromoleküler sentezi için güçlü bir tekniktir. Geniş monomer aralığı ve reaksiyon şartları ile uyumluluğu yöntemin çok çeşitliliğini göstermiştir. Birkaç çözücüyle, ticari olarak kabul edilebilir polimerizasyon oranları ve yüksek dönüşüm RAFT polimerizasyonu ile almak mümkündür [25]. Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinin geliştirilmesiyle blok, graft (aş), yıldız yapıları içeren kompleks mimariye sahip iyi tanımlanmış polimerler hazırlanabilir. Bunlar arasında RAFT polimerizasyonu blok kopolimer sentezi için yeniden aktifleşebilen, düşük polidispersiteye, kontrol edilebilen moleküler ağırlığa sahip polimerlerin sentezi için ilgi çeken bir yöntemdir. RAFT yönteminin başarısı, sonlanmış yada büyüyen polimer zincirleri ve aktif radikaller arasında dinamik dengeyi kuran etkin bir zincir transfer ajanının (CTA) kullanılmasıdır.

RAFT blok polimerlerden yıldız polimerlere kadar kompleks mimarilere mükemmel erişim verirken, geniş aralıktaki fonksiyonel monomerlerle yüksek derecede uyumluluk göstermesiyle de bilinen bir yöntemdir [39]. RAFT'ın kolay uygulanabilirliği ve elde edilen polimerlerin metal katalizöründen arınmış olmasından dolayı, RAFT polimerizasyonu son zamanlarda gelecek vaad eden bir kontrollü radikal polimerizasyon tekniği olarak ortaya çıkmıştır [40]. Bu teknikler arasında RAFT geniş aralıktaki monomerlere uygulanabilir ve geniş bir yelpazedeki çözücü ve şartlar altında yapılır. RAFT polimerizasyonunda moleküler kontrol zincir transfer ajanlarıyla yapılır. Bu teknikte zincir transfer ajanları sonlanmış ve aktif polimer zincirleri arasındaki dengeyi tersinir katımlı\ayrışmalı prosesle sağlar [38]. RAFT polimerizasyonu son zamanlarda geliştirilen en önemli kontrollü radikal polimerizasyon tekniğini temsil

eder. İyi tanımlanmış polimerlerin geniş bir aralıkta makromoleküler sentezi için güçlü bir tekniktir. Çok geniş bir aralıktaki monomer ve reaksiyon şartlarıyla uyumluluğu RAFT yönteminin çok çeşitliliğinin bir kanıtıdır [41]. RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spekturumuna sahiptir. ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'ye gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın tercih edilmesine neden olmuştur. ATRP sonucunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir. Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersiteye) sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır [22].

1.9.3.1. RAFT'ın Mekanizması

Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 32'de verilmektedir. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal (P_m) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katımlı ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile macro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katımlı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır [22].



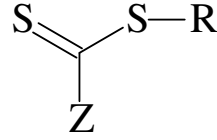
Şekil 32. RAFT Polimerizasyon Mekanizması.

1.9.3.2. RAFT Ajanları

RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTA'lar "S=C(Z)-SR" yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu proseste kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır. Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [22].

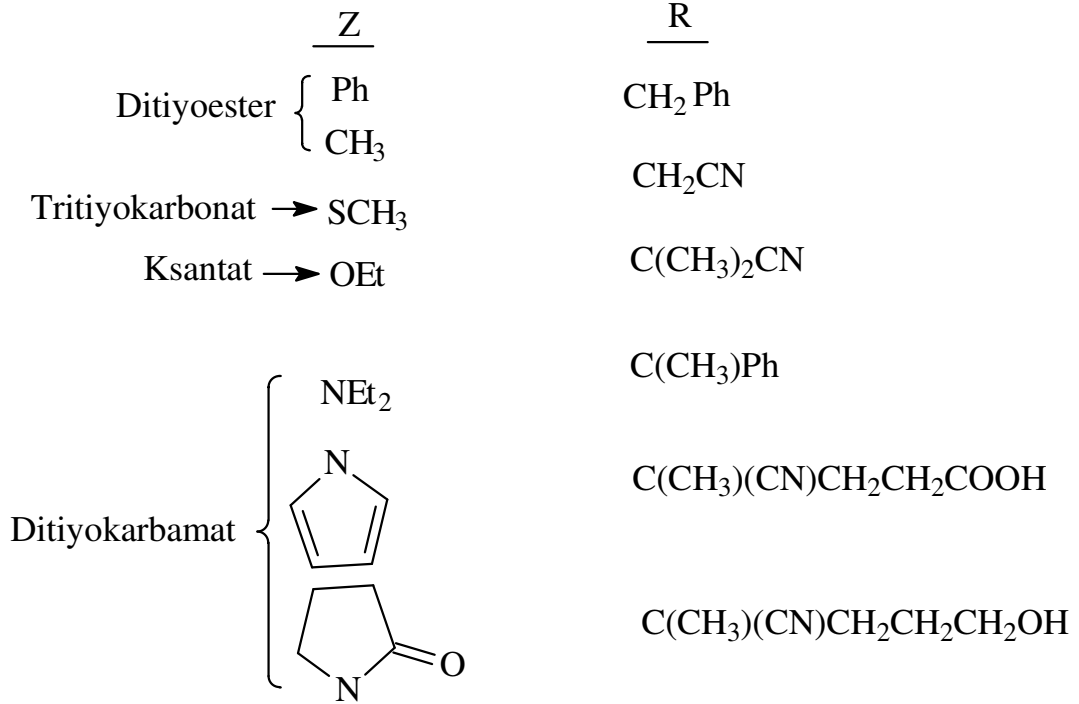
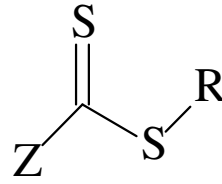
RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. Daha önce de bahsedildiği gibi bu yöntem bir transfer reaksiyonuna dayanır. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbonatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 33'te zincir transfer maddesinin genel yapısı gösterilmektedir. Z, fenil

veya metil gibi bir gruptur ve radikal ilavesi ile C=S'nin reaktivitesini yönetir. R, polimerizasyonu tekrar sağlayan radikal, homolitik olarak ayrışan bir gruptur.



Z = aril, alkil, NR'₂, OR', SR'

R = Homolitik ayrışan grup



Şekil 33. Zincir transfer maddesinin genel yapısı.

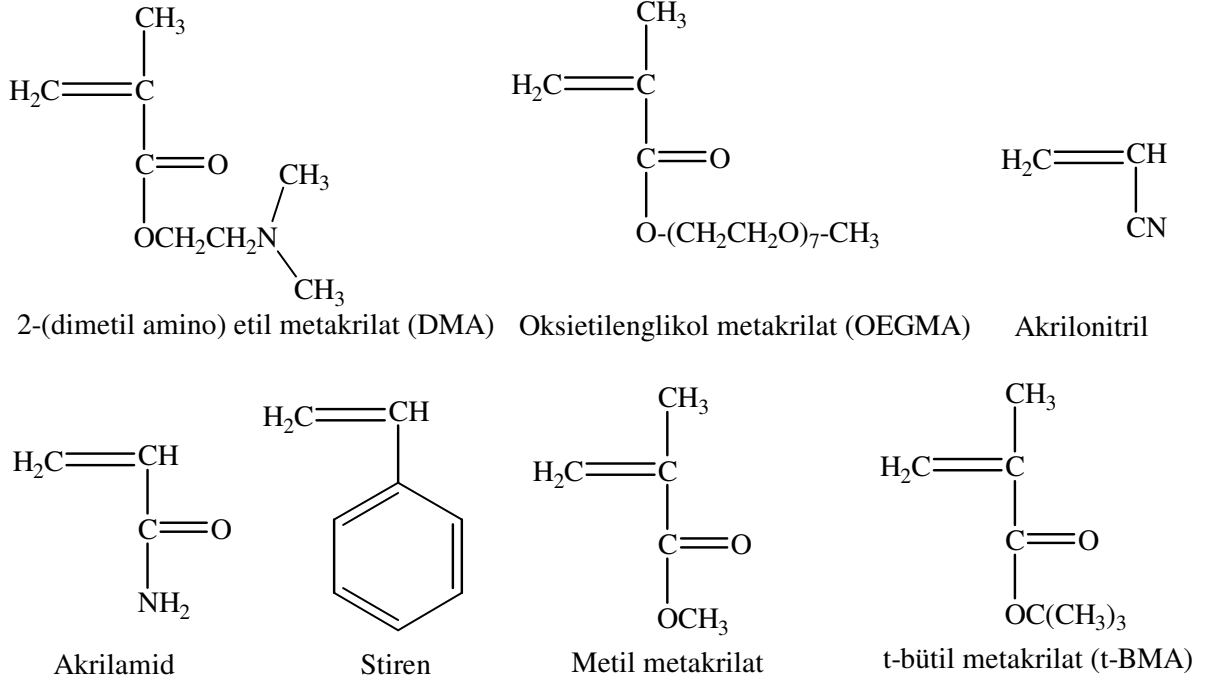
RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle, -CH₂Ph, -CH(CH₃)Ph, -C(CH₃)₂Ph – C(CH₃)₂(CN), -CH₂(Ph)COOH, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R radikallerinin artışıyla artar. Örneğin, CH₃ çok zayıf ve -C(CH₃)₂(CN) de çok iyi derecede homolitik ayrışan bir gruptur. Bir diğer etkin zincir transfer maddesi

ksantatlardır. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmiş molekül ağırlığına ve düşük heterojenliğe sahip çeşitli polimerlerin sentezi mümkündür. Tabii ki her durumda her zincir transfer maddesi elverişli değildir. Her bir yeni sistem yan reaksiyonların azaltılabilmesi ve RAFT yönteminin yaşayan yapısının maksimum seviyeye çıkarılması için optimize edilmelidir. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir. 150 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Buna karşılık, çoğalan türler ile etkin olmayan zincir transfer molekülleri arasındaki zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızı fazla değildir. Ayrıca zincir transfer maddeleri zehrlidir ve kırmızı renklidir [22].

1.9.3.3. RAFT' da Kullanılan Monomerler

RAFT, Tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonundan daha farklı olmadığı için geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun bütün özelliklerine sahiptir. RAFT aynı zamanda bu özellikleri kontrollü yaşayan polimerizasyonla birleştirerek verir. RAFT'in avantajlarından birisi de geniş bir fonksiyonel grup aralığı içeren çok sayıda monomer arasından seçim yapılabilir olmasıdır. RAFT şimdiye kadar Stirenik, Metakrilat ve Metakrilamid gibi monomer türleri için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte RAFT yöntemi ile nötral, anyonik ve katyonik monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir[42]. Metakrilatların RAFT polimerizasyonu için en etkili çözücü olarak iyonik sıvıların kullanılabileceği görülmüştür. Stiren ve akrilatların çözünürlüğü sınırlıdır [24].

Mono-fonksiyonel zincir transfer ajanıyla metakrilik monomerlerin bir çok RAFT kopolimerizasyonu yapılmıştır [39]. RAFT yöntemi geleneksel radikal polimerizasyon monomerlerinin neredeyse tümüyle uyumlu bir tekniktir. [40]



Şekil 34. RAFT’da kullanılan bazı monomerler.

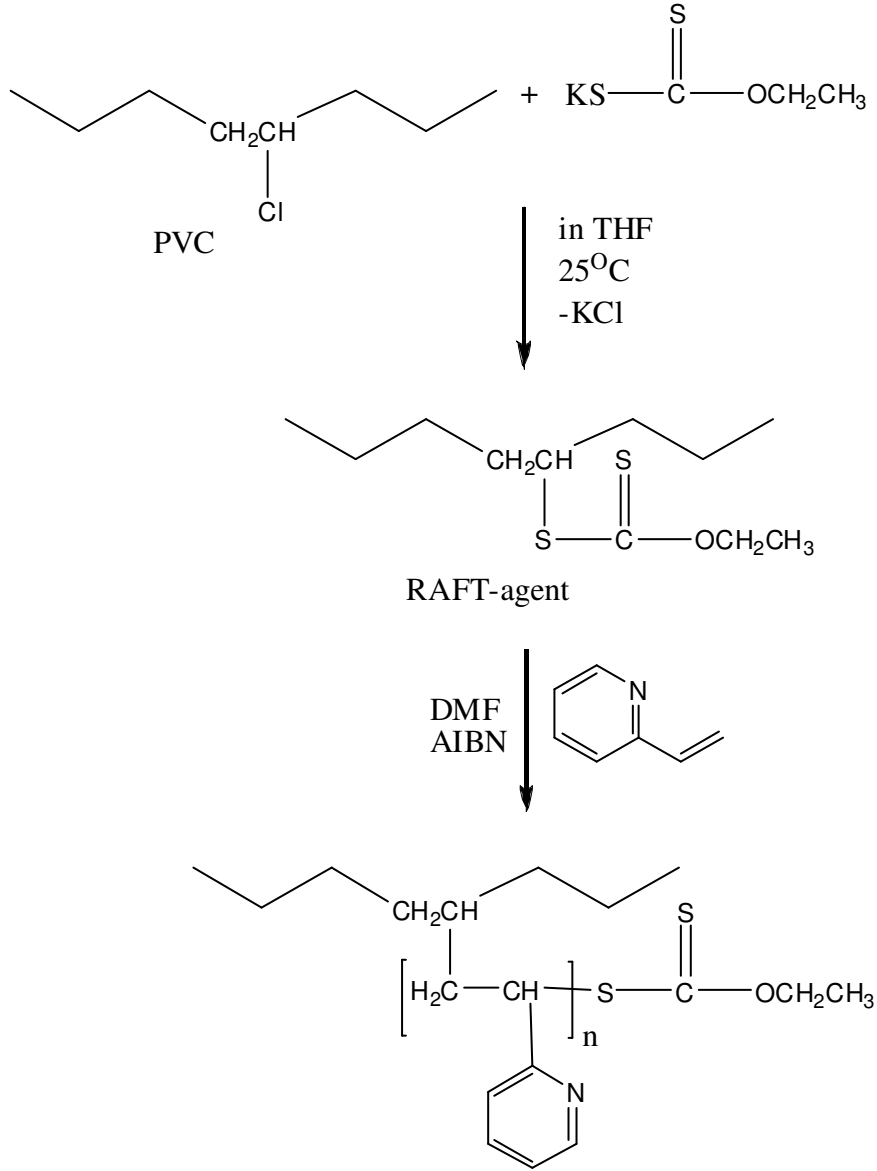
1.9.3.4. RAFT Polimerizasyonunun Koşulları

Sıcaklık, literatürde RAFT polimerizasyonu için oda sıcaklığından 140°C’ye kadar geniş bir sıcaklık aralığı rapor edilmiştir. Ditiyobenzoatlar ile ilgili yüksek sıcaklıklarda engellenmenin daha az olduğu şeklinde bulgular ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştirilebileceğini gösteren bazı veriler vardır. Bununla birlikte 60°C ve 90°C da tritiyokarbonat ile MMA’ın polimerizasyonu için sıcaklığın molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinde beklenen önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek polimerizasyon hızına ve daha kısa reaksiyon süresinde beklenen dönüşümün gerçekleşmesine imkan verir.

Basınç, literatürde yüksek basınç (5 kbar) altında kümül ditiyobenzoat ile RAFT polimerizasyonu yer almaktadır. Çok yüksek basınç, radikal-radikal sonlanmasını yavaşlatır ve bu ortam basıncında gerçekleştirilenden daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin ve daha yüksek polimerizasyon hızının oluşmasına imkan verir. Çözelti seçimi, genellikle çözelti veya bulk RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları klasik serbest radikal polimerizasyonundaki ile aynıdır. RAFT yöntemi bütün yaygın organik çözücüler, alkoller ve su gibi protonik çözücüler, daha az sayıda iyonik sıvılar gibi klasik çözücüler ve süperkritik karbondioksit gibi geniş bir reaksiyon ortamı aralığı ile uyumludur. Reaksiyon ortamında çözünebilir RAFT ajanlarının seçilmesi önemlidir. Polar ortamlarda ve Lewis asitlerinin varlığında RAFT ajanları hidrolitik duyarlılık gösterebilirler. Başlatıcı seçimi, RAFT yönteminin optimal kontrolü için başlatıcı konsantrasyonu ve seçimi gibi bazı faktörlere dikkat etmek önemlidir. RAFT polimerizasyonu klasik radikal başlatıcıları ile gerçekleştirilir. Prensipinde herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilir fakat daha çok azo esaslı başlatıcılar gibi ısısal başlatıcılar (AIBN, ACP, K₂S₂O₈) kullanılır. Stirenin polimerizasyonu ısısal olarak 100-120°C arasında başlatılabilir. Literatürde UV ışınıyla, gama ışınıyla ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da yer almaktadır [42].

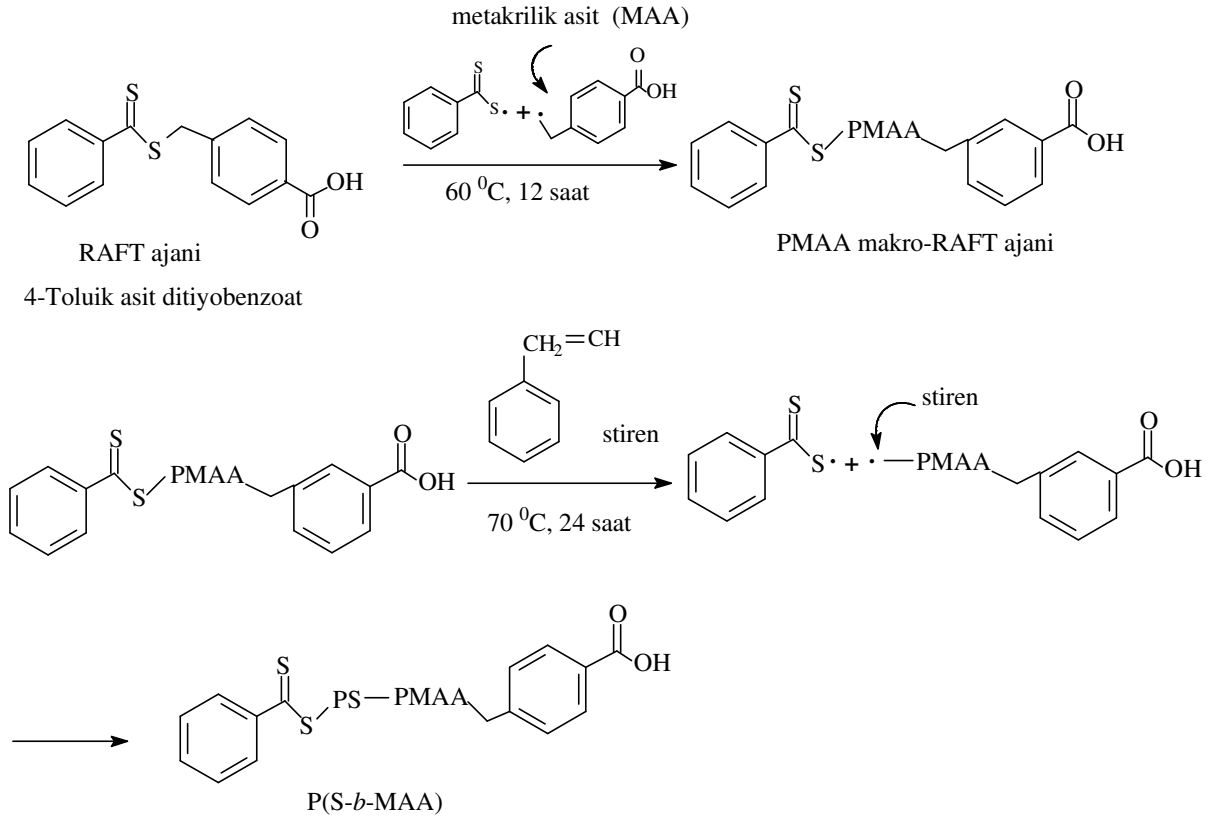
1.9.3.5. RAFT Yöntemi İle Yapılan Bazı Çalışmalar

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2010), şekilde görüldüğü gibi 3-brompropionil klorür'ün PEG-3000 ile reaksiyonuyla Br-PEG-Br sentezlemeyi başardıktan sonra Br-PEG-Br ve RAFT ajanı olarak alınan potasyum etilksantatın reaksiyonuyla macro-RAFT ajanını sentezleyerek RAFT yöntemiyle polietilen glikol ve metil metakrilat'ın üç kollu blok kopolimerlerini P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) sentezlediler [25].



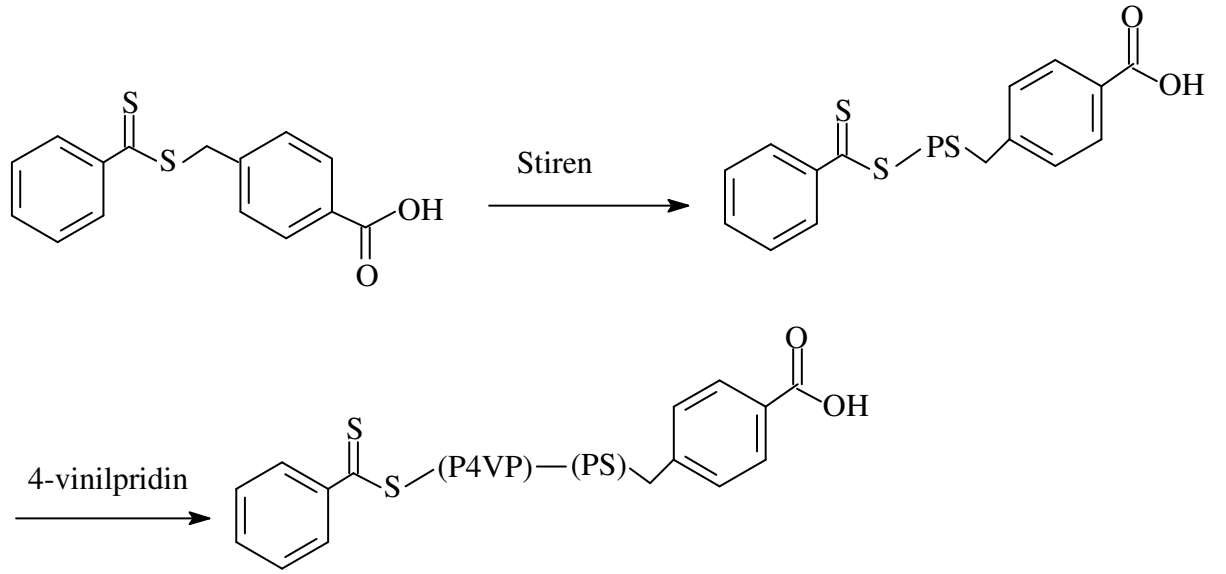
Şkil 36. Poli (vinil klorür-g-vinil pridin) graft kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi.

Yeonhwa Wi ve çalışma arkadaşları (2008), şekilde görüldüğü gibi RAFT ajanı olarak 4-toluik asit ditiyobenzoat'ın poli(metakrilik asit) P(MAA) reaksiyonuyla macro-RAFT ajanını sentezleyerek RAFT yöntemiyle stiren (S) ve metakrilik asit'in (MAA) Amfifilik blok kopolimerlerini P(S-*b*-MAA) (hen hidrofobik hemde hidrofilik polimerler misel oluşturabiliyor) sentezlediler. [36].



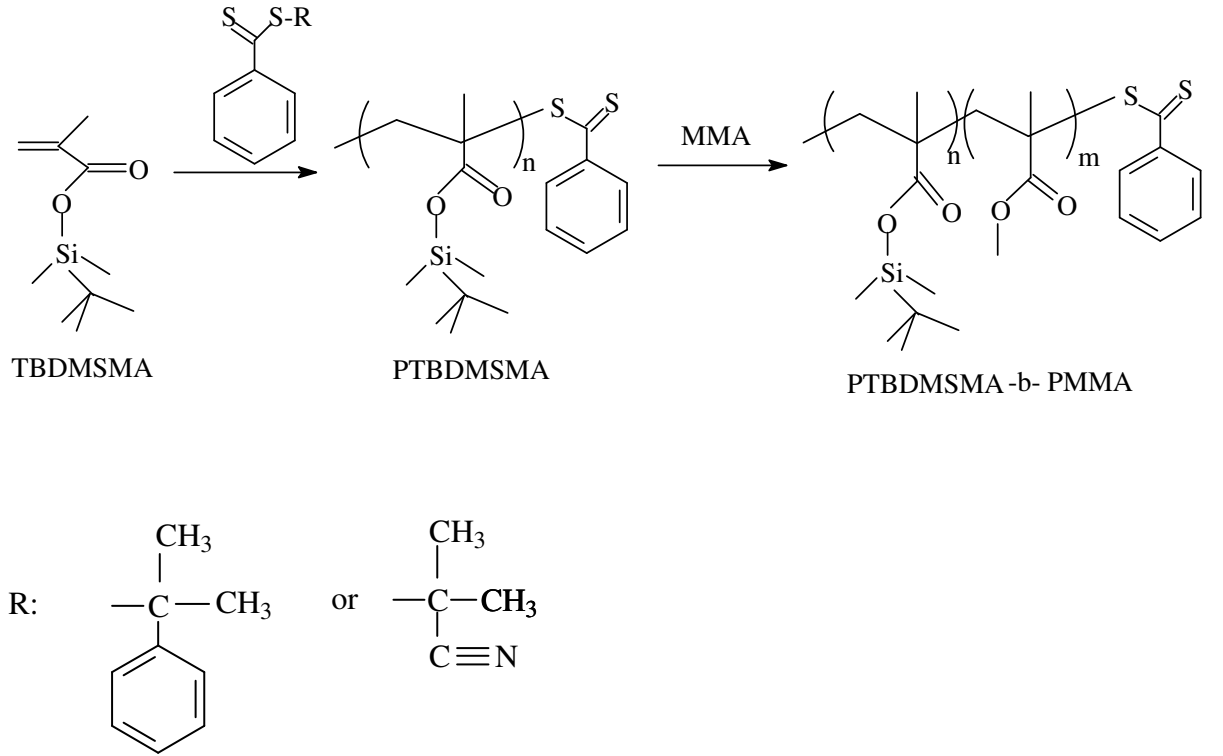
Şekil 37. P(S-*b*-MAA) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.

Jung Min Lee ve çalışma arkadaşları (2007), şekilde görüldüğü gibi zincir transfer ajanı yani RAFT ajanı olarak toluik asit ditiyobenzoat ile stirenin (S) reaksiyonuyla makro-RAFT ajanını sentezleyerek RAFT reaksiyonuyla stirenin (S) ve 4-vinilpridin (VP)'nin blok kopolimerlerini P(S-*b*-VP) sentezlediler. [37].



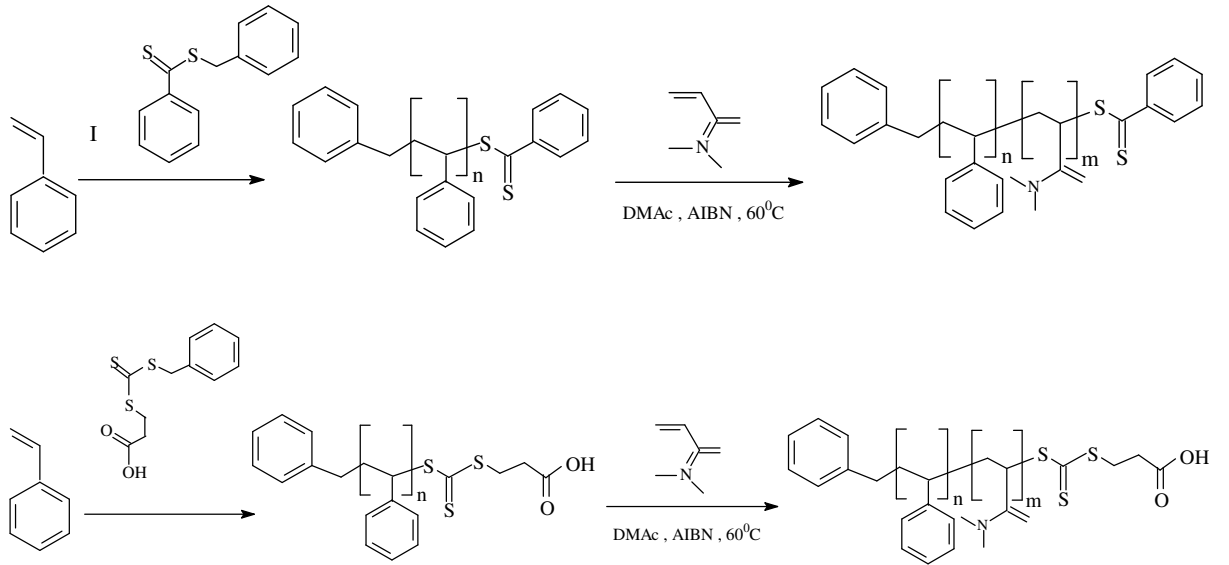
Şekil 38. P(S-*b*-VP) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.

Minh Ngoc Nguyen ve arkadaşları (2009), şekilde görüldüğü gibi zincir transfer ajanı (CTA) olarak kumil ditiyobenzoat (CDB) ve siyanoizopropil ditiyobenzoat (CPDB) ve *tert*-butildimetilsilyum metakrilat (TBDMSMA) reaksiyonuyla macro-RAFT ajanını sentezlenerek tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu ile metil metakrilat (MMA) ve *tert*-butildimetilsilyum metakrilat (TBDMSMA)'ın blok kopolimerlerini P(MMA-*b*- TBDMSMA) sentezlediler. [39].



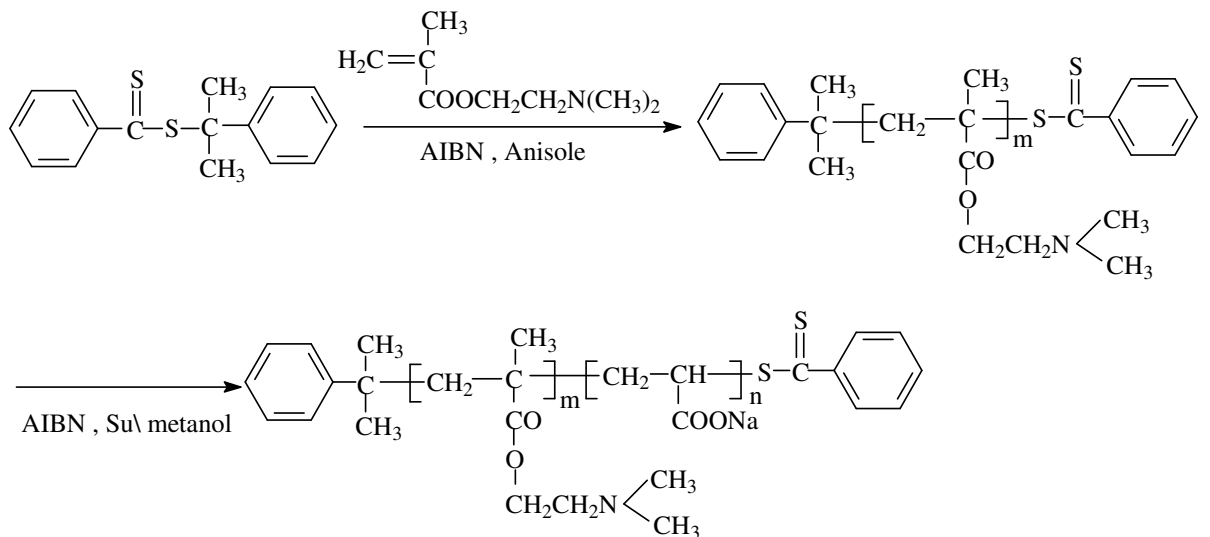
Şekil 39. P(MMA-*b*- TBDMSMA) blok kopolimerlerinin sentezi.

Kok Hou Wong ve arkadaşları (2007), şekilde görüldüğü gibi iki farklı RAFT ajanını kullanarak poli(stiren)-blok-poli(N,N-dimetilakrilamid) (PS-*b*-PDMA) blok kopolimerlerini sentezlediler. Zincir transfer ajanı (RAFT ajanı) olarak benzil ditiyobenzoat ve 3-(benzilsulfaniltiyokarbonilsufanil) propiyonik asit'in stirenle (S) reaksiyonuyla poli (stiren) macroRAFT ajanını sentezleyerek stiren ve N,N-dimetilakrilamid'in amfifilik blok kopolimerlerini sentezlediler [62].



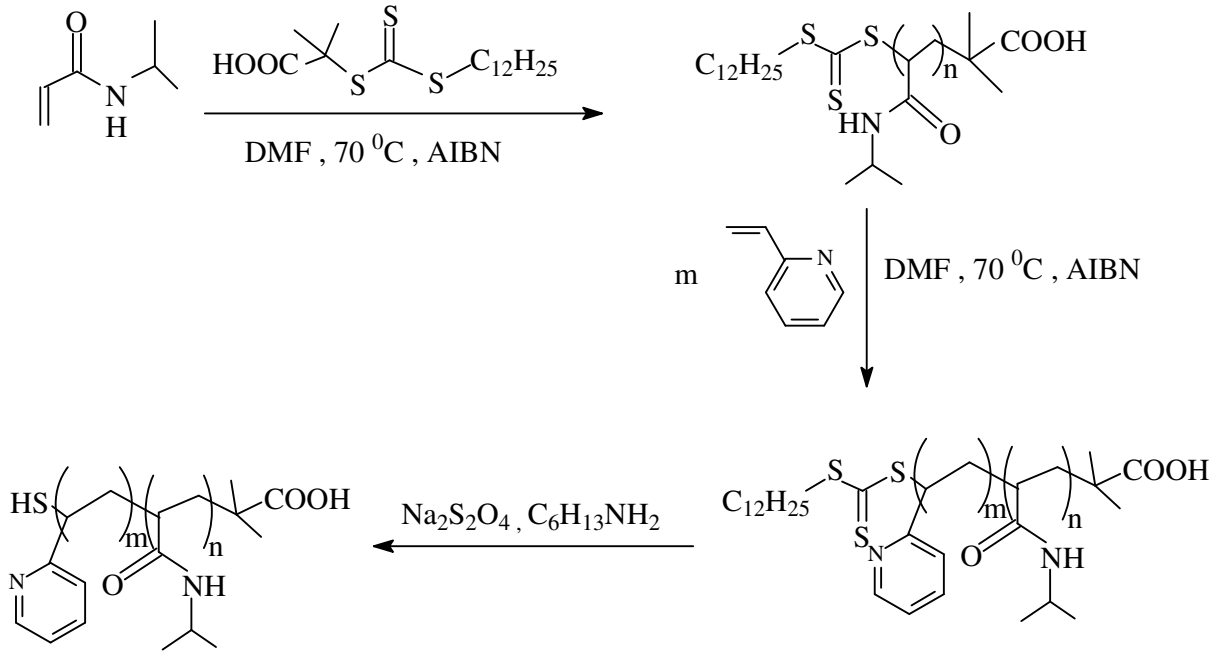
Şekil 40. (PS-b-PDMA) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.

Xiuqiang Xin ve çalışma arkadaşları (2004), şekilde görüldüğü gibi RAFT ajanı olarak ditiyobenzoik asitle 2-(dimetilamino)etil metakrilat'ın (DMA) reaksiyonuyla macro RAFT ajanını sentezleyerek 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve sodyum akrilatın zwitteriyonik diblok kopolimerlerini sentezlediler [63].



Şekil 41. 2-(dimetilamino)etil metakrilat ve sodyum akrilatın RAFT yöntemi ile zwitteriyonik diblok kopolimerlerin sentezi.

Jianguo Zeng ve arkadaşları (2008), şekilde görüldüğü gibi zincir transfer ajanı olarak S-1-dodesil-S'-(a,a'-dimetil-a'-asetik asit) tritiyokarbonat ve *N*-izopropilakrilamid (NIPAM)'ın reaksiyonuyla macro RAFT ajanını sentezleyerek 2-vinilpiridin (VP) ve *N*-izopropilakrilamid'in (NIPAM) blok kopolimerlerini P(NIPAM-*b*-VP) sentezlediler [64].



Şekil 42. P(NIPAM-*b*-VP) blok kopolimerlerinin RAFT yöntemi ile sentezi.

1.9.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (atom transfer radikal addition-ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır. Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır.

Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünülmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır. Kato ve çalışma arkadaşları (1995), Percec ve Barboi (1995) ATRP yaklaşımını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarılıdır. Bu yöntemlerle, serbest radikal polimerizasyon kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlandı. ATRP, yaşayan radikal polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında birçok avantajı ve geniş endüstriyel yaklaşımlarda kullanımının yaygınlığı nedeniyle çok büyük öneme sahiptir. ATRP'nin son yıllardaki inceleme alanları katalizör sistemlerinin reaktivitesini değiştirmek ve kontrollü/yaşayan polimerizasyonun temeli olan polimerizasyon sıcaklığını düşürmektir. ATRP'de yüksek reaktiviteli yeni bir katalizör sistemi geliştirmek ve bazı ilave ölçümlerle ATRP'nin mevcut katalizör sisteminin reaktivitesini değiştirmek gerçekleştirilmesi gereken iki temel konu olabilir. ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir. Kontrollü bir biçimde düşük molekül ağırlığı dağılımlarında ve istenen molekül ağırlığına sahip moleküllerin eldesine olanak vermekte başka bir deyişle lineer, dallı, çok dallı, fırça gibi çeşitli şekillerde, homo, ko, yıldız, düzenli ağ, jel gibi çeşitli

yapılarda polimerizasyona imkan tanımakta ve de çok sayıda monomerlere uygulanmaktadır.

Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı. ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır. ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır.

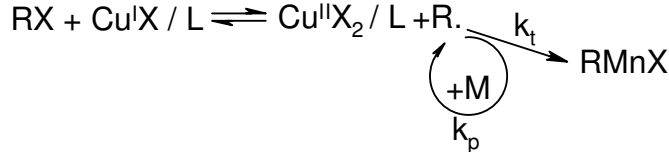
Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarındanıdır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomerlere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir [1,43].

1.9.4.1. ATRP Mekanizması

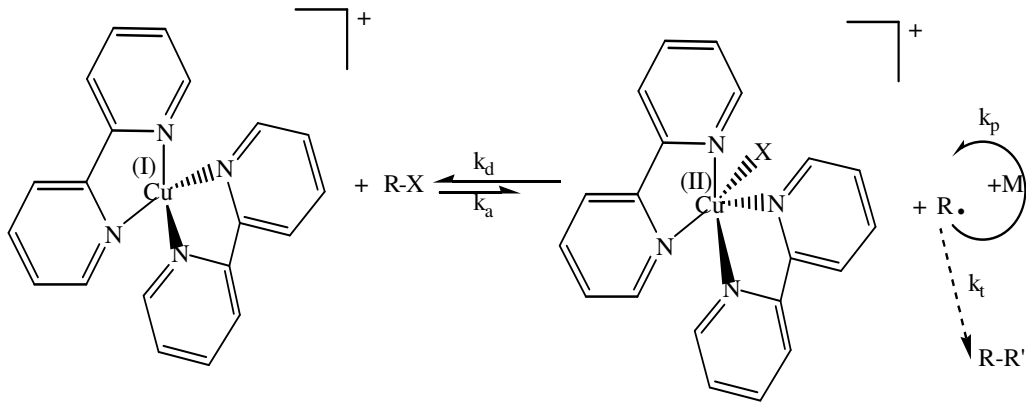
ATRP'de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak verir. Bakır (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır ve bu sırada aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi tarafından halojen soyutlanma yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır. Şekil 43 ve Şekil 44'te ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir.

Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönüşümlü ve düşük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler ağırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımı ile ve CuX / 2,2'-bipridin (bpy) gibi azot

içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP'leri kontrollü bir 'yaşayan' durum gösterir.



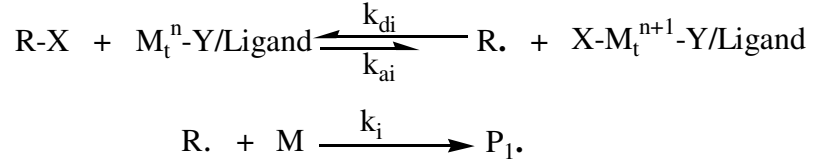
Şekil 43. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması.



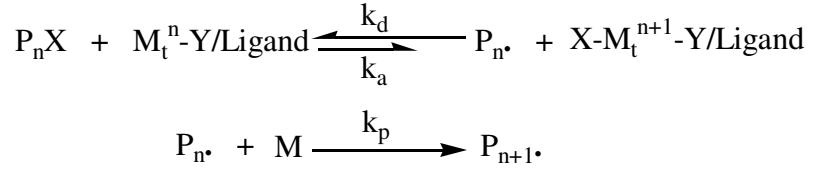
Şekil 44. $Cu^I X / 2,2'$ -bipridin (X : Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.

Alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu basamağa aktivasyon basamağı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Bu monomerik radikalin, birkaç monomer kattıktan sonra, $[X-Cu-II/L]^+ X^-$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybettiği bu basamağa da deaktifleşme basamağı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek $[Cu-I/L]^+ X^-$ kompleksine dönüşür. $[Cu-I/L]^+ X^-$ kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifleştirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifleşme, deaktifleşme ve monomer katma basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir [1].

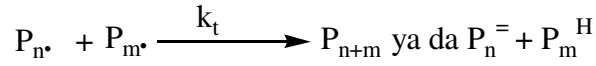
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Şekil 45. ATRP'deki temel reaksiyonlar.

1.9.5. NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Kontrollü Radikal Polimerizasyon teknikleri ile iyi tanımlanmış ve kontrol edilebilen moleküler ağırlığa sahip polimerler hazırlanabilir [41].

Son zamanlarda ticari olarak da önem kazanan kontrollü radikal polimerizasyonun en önemli üç yöntemi olan NMP, ATRP ve RAFT'ın bazı avantajları ve sınırları vardır. Her bir metodun avantajları ve sınırları dört temel özelliklerinin incelenmesiyle belirlenebilir. Bu özellikler, polimerleşebilen monomerin çeşidi, reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman, safsızlıklara karşı hassasiyet, v.b.), yer değiştirebilen uç grup / atomlar ve katalizör ve hızlandırıcı gibi çeşitli ilave maddelerin yapısıdır.

NMP yöntemi söz konusu olduğunda, kullanılan en etkili katalizör TEMPO'dur. TEMPO diğer katalizörlere oranla kısmen daha küçük denge sabitine sahip olduğundan stiren ve kopolimerlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bunun dışında akrilatlar ve metakrilatlar için sonuçta ya doymamış oligomerler/polimerler ya da az kontrollü polimerler elde edilir. Düşük ısısal kararlılığa sahip nitroksitler (4-oksi TEMPO) kullanıldığında ise akrilatların polimerizasyonunda bazı gelişmeler söz

konusu olmuştur. Son zamanlarda sterik olarak daha büyük nitroksitler kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde daha büyük denge sabitinden dolayı akrilatların ve akrilamidlerin polimerizasyonu başarılı olmuştur. NMP için TEMPO kullanıldığında, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleşir, çünkü şeker ve asit türevi maddelerin varlığında reaksiyonda hızlanma söz konusu olmasına rağmen polimerizasyon oldukça yavaştır.

NMP yöntemi için en uygun monomerin stiren ve türevleri olduğu bilinmektedir [44].

ATRP, vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda reaksiyon ortamının pH değerine dikkat edildiğinde ATRP başlatıcı sistemlerinin metakrilik asitin kontrollü polimerizasyonuna olanak verdiği bulunmuştur. ATRP, kütle, çözelti ortamı, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon reaksiyonları şeklinde -20 °C ile 130 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir.

Sıfır derecede metallerin varlığında oksijen ve inhibitörlere (önleyici) karşı biraz tolerans söz konusudur ve bu da ATRP'nin en güçlü kontrollü radikal polimerizasyon metodu olduğuna işaret eder. Kullanılan katalizör reaksiyon için uygun olmalıdır ve reaksiyon ortamında yeterince aktif olmalıdır. Katalizör polimerizasyon hızını ve heterojenliği düzenleyen bir geçiş metali üzerine kuruludur. Zor elde edilen blok kopolimerlerin (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) sentezinde çapraz-çoğalmaya imkan tanıyabilir ve az miktardaki oksijene karşı tolerans gösterebilir, fakat katalizör son polimerizasyon ürünüde uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşümü yapılmalıdır. ATRP'nin belki de en büyük avantajı basit halojenlerden ibaret olan ucuz uç gruplarıdır. Kısa zincirler için uç grup miktarının daha fazla olduğu düşünüldüğünde bu gerçekten önemlidir. Zincirlerin ucundaki halojen daha sonra diğer radikalik yöntemlerle ya da başka kimyasal reaksiyonlarla diğer yararlı fonksiyonel gruplarla kolayca yer değiştirebilir [22].

ATRP tekniğinde bir monomerdeki nitrojen atomunun varlığından dolayı katalizör sisteminin aktivitesinde azalma olabilir ki bu durum sınırlı dönüşüm ve molekül ağırlığı ile sonuçlanır. Üstelik elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesinde kullanılan saflaştırma aşamaları zordur [44]. ATRP ile ilgili gelecekte yapılabilecek çalışmalar; katalizörün polimer ürününden en iyi şekilde uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması, daha az aktif olan (oligomerler gibi) monomerlere kadar geniş

aralıkta monomerleri polimerleştirebilen yeni katalizör sistemlerinin bulunması ve alkil halojenürlerle geçiş metal komplekslerinin yapı-reaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır [45].

RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipinde bütün klasik radikal sistemleri RAFT'a veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen metakrilat oligomerleri sadece metakrilatların polimerizasyonunda etkilidir. Bozulmuş zincir transferi için hiçbir katalizöre ihtiyaç yoktur ama gerçekte katalizörün rolü radikalik başlatıcı tarafından üstlenilir. Aynı zamanda bu, başlatıcının bazı istenmeyen uç gruplar içerebileceği ve polimerizasyonun sonlanma oranının ayrışmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalın sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

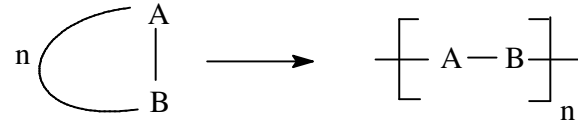
Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılacak en iyi yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde

edilmesine rağmen hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir [22, 46].

RAFT polimerizasyonu sadece herhangi bir katalizör kullanmaksızın çeşitli çözücüler içinde geniş aralıktaki monomerlerle uyumluluğunun yanı sıra aynı zamanda blok, yıldız, tarak tipi kopolimerlerin sentezinde molekül ağırlığını kontrol etmesiyle de çok yönlü bir yöntemdir. RAFT polimerizasyonunda zincir transfer maddeleri (CTA) önemli bir faktördür, genellikle zincir transfer maddeleri (CTA) tiyoester, tiyokarbonatlar, ditiyokarbamatlar veya ksantatlar gibi S atomu ihtiva eden bileşiklerdir [44].

1.10. Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



Şekil 46. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit) , poli (etilen oksit) , poli(etilen imin) , polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Halka açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur [47,48,42,49,50,51].

Genel gösterimden anlaşılacağı gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar.

Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Bu özellikleri açısından halka-açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir.

Ancak, halka-açılma polimerizasyonu aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır.

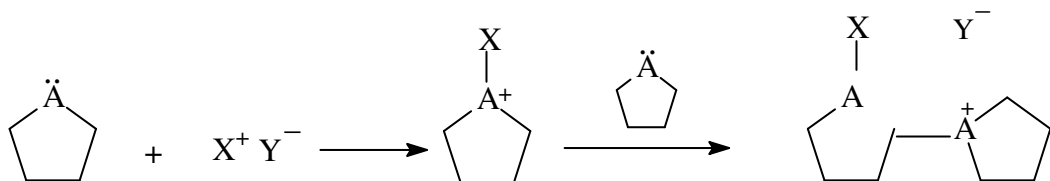
1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içermeye zorunlulukları yoktur.

2. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

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

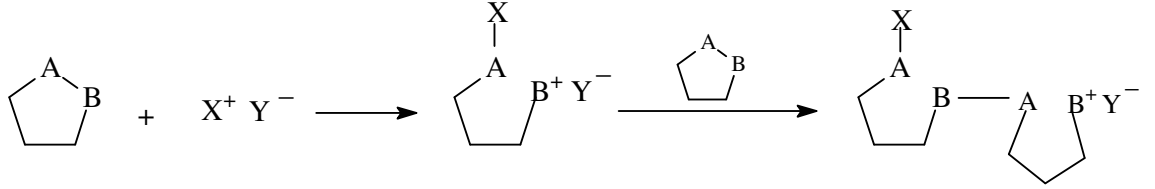
1.10.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka-açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün (genellikle bir oksanyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 47. Mekanizma A.

Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir [46].



Şekil 48. Mekanizma B.

1.11. Blok Kopolimer

Blok kopolimerlerin ilk çalışması bir stabil dağılım polimerizasyonu olarak Barrett, Winnik ve Piirma tarafından yapılmıştır. Onlar daha sonra, birçok araştırmada farklı şartlar altında çeşitli blok kopolimerleri çalıştılar [37]. Blok kopolimerler son yıllarda büyük bir öneme sahip olmuştur. Blok kopolimerler mikro faz ayırımı, istisnai özelliklerinden dolayı teknolojik uygulamalar ve teorik araştırmalarda en önemli polimerik materyallerden biridir. Doğrusal diblock (AB), triblock (ABA veya ABC), pentablock (ABABA), multiblock veya segmentli kopolimerler gibi çeşitli yapılarıdaki blok kopolimerler önerilmiştir [25]. Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir. Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 49). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılanır [53].



Şekil 49. Blok kopolimer.

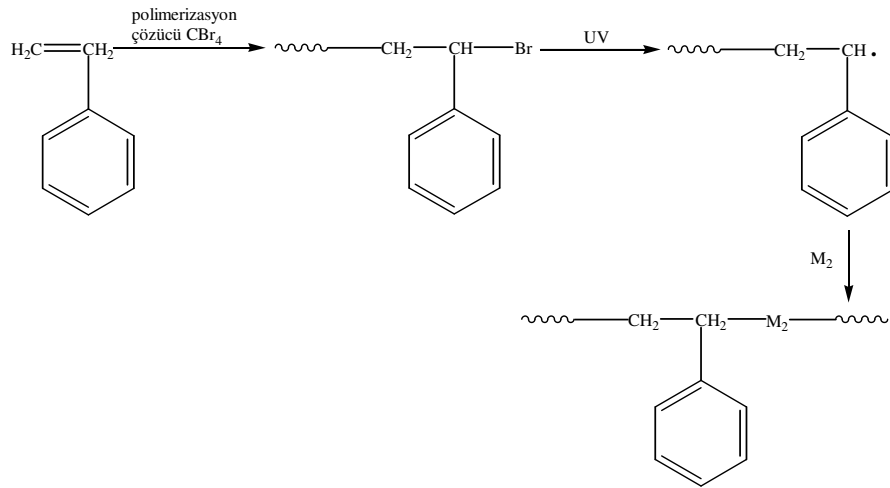
Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rasgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma

yöntemleri ilgi çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır [54, 19, 22, 55, 56, 57, 58, 59].

İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.

Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

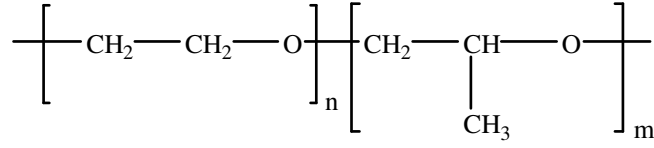
Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 50'deki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



Şekil 50. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.

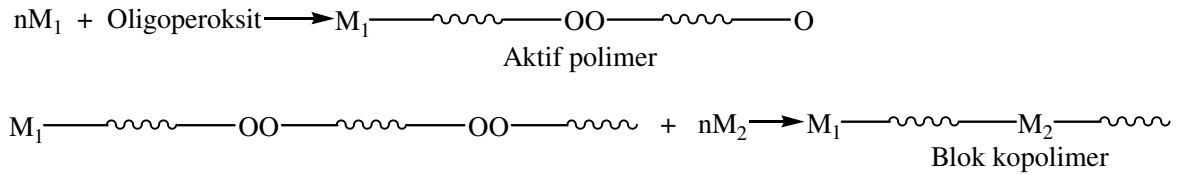
Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu “yaşayan” polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Hala aktif olan polimere ikinci bir monomerin eklenmesi homopolimer ile kirlenmemiş, uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer bloğuna yol açar. Birçok ticari polimer bu yolla elde edilir. Şekil 51'deki gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit

polikarbanyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



Şekil 51. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri.

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrışmamış peroksijen grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip Şekil 52'deki gibi blok kopolimer elde edilir [60].



Şekil 52. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanımını uygundur [61]. Makrobaşlatıcılar serbest radikal gruplarına göre makroazo başlatıcılar ve makroperoksi başlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Örneğin diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütil hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir.

Makroazo başlatıcılar, azobissiyonpentanol ve izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu başlatabilir ve bir basamakta blok kopolimer oluşumunu sağlayabilir.

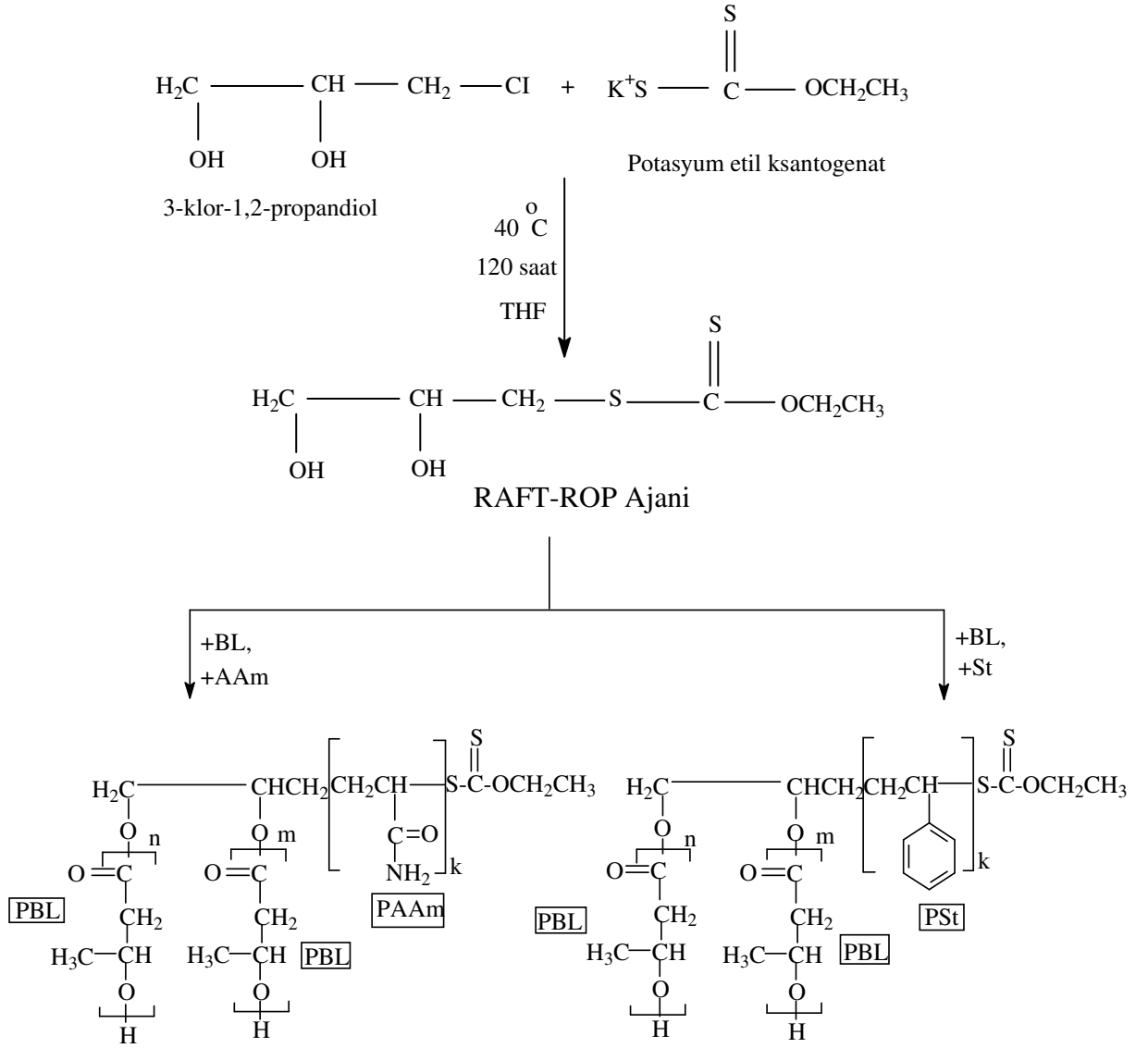
Doğrusal polimerler diblok (AB), triblok (ABA ve ABC), pentablok (ABABA), multi blok gibi çeşitli yapılarıyla blok kopolimerler hazırlamak için sentetik yöntemler çeşitlidir [41]. Kontrol edilebilen molekül ağırlığı ve daha iyi tasarlanmış

makromoleküler yapı ve bileşime sahip blok kopolimerlerin sentezi, polimer kimyası alanında en anlamlı ve zorlu çalışmalardan biridir [25].

Bu güne kadar blok kopolimerlerin sentezi genellikle iyonik polimerizasyon yoluyla yapılmıştır. Fakat iyonik polimerizasyon sıkı şartlar gerektirir ve monomer sayısı nispeten sınırlıdır. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için, blok kopolimer sentezi için son zamanlarda daha basit ve kolay teknikler kullanılmıştır [37, 52]. Son yıllarda, diğer popüler yöntemlere göre birçok avantajı olan ve farklı teknikleri bir arada kullanarak tek basamakta ve aynı anda gerçekleştirilen RAFT ve ROP yöntemleriyle blok kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Aynı anda ve tek basamakta iki dönüşümün uygulanabilirliğinden dolayı, yan reaksiyonlara neden olan homo polimerizasyonu minimize eder. RAFT ve ROP gibi çeşitli yaşayan polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimer için ilgi çeken bir yöntem olmalıdır çünkü bir polimer zincirinde birden fazla monomerin bulunması böyle farklı tekniklerin birleştirilmesiyle olmuştur. Yeni polimerler çeşitli bileşim ve mimarileriyle şaşırtıcı özelliklere sahip olabilirler. Kontrollü Radikal Polimerizasyon teknikleri ve Halka Açılması polimerizasyonunun birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimerlerin sentezi başarılı bir şekilde yapılmıştır [23]. Blok kopolimerlerin sentezi zincirin fonksiyonel grupları ile polimerlerin bağlanmasına dayanan geleneksel radikal polimerizasyonu ile sona erer. Bu strateji etkili ve başarılı olmasına rağmen elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve mimarisini kontrol etmek zordu. Bu problemi çözmek için NMP, ATRP ve RAFT gibi Kontrollü Radikal Polimerizasyon teknikleri hızlı bir şekilde geliştirildi [44].

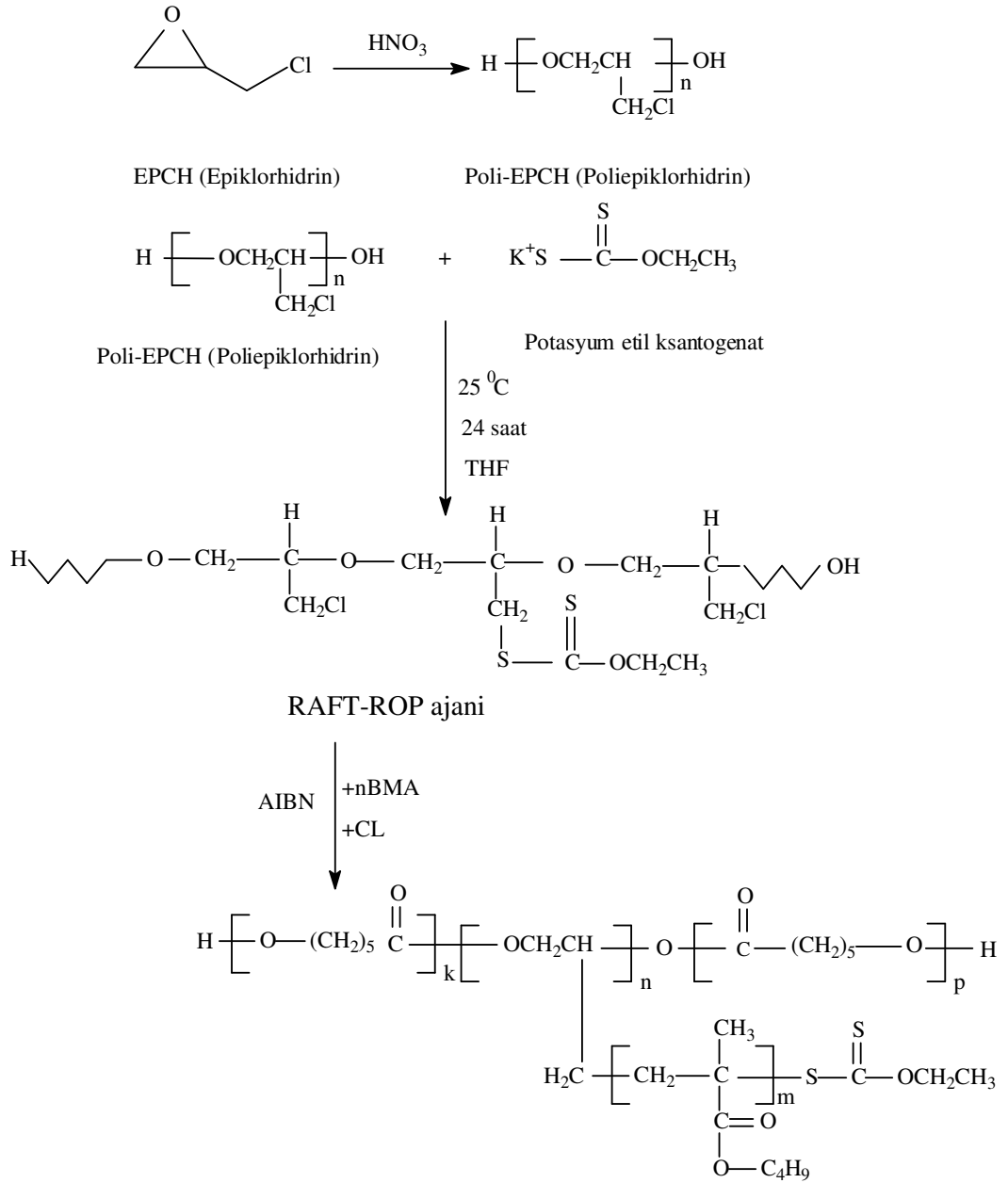
1.12. RAFT-ROP Yöntemi İle Yapılan Çalışmalar

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2009), şekilde görüldüğü gibi 3-klor-1,2-propandiol ile potasyum etil ksantogenat'ın reaksiyonuyla RAFT-ROP başlatıcısını sentezlediler. Bu çalışmada stiren ya da akrilamidin RAFT, β -butirolaktonun halka açılması polimerizasyonu ile (ROP) üç kollu blok kopolimerleri sentezlediler [41].



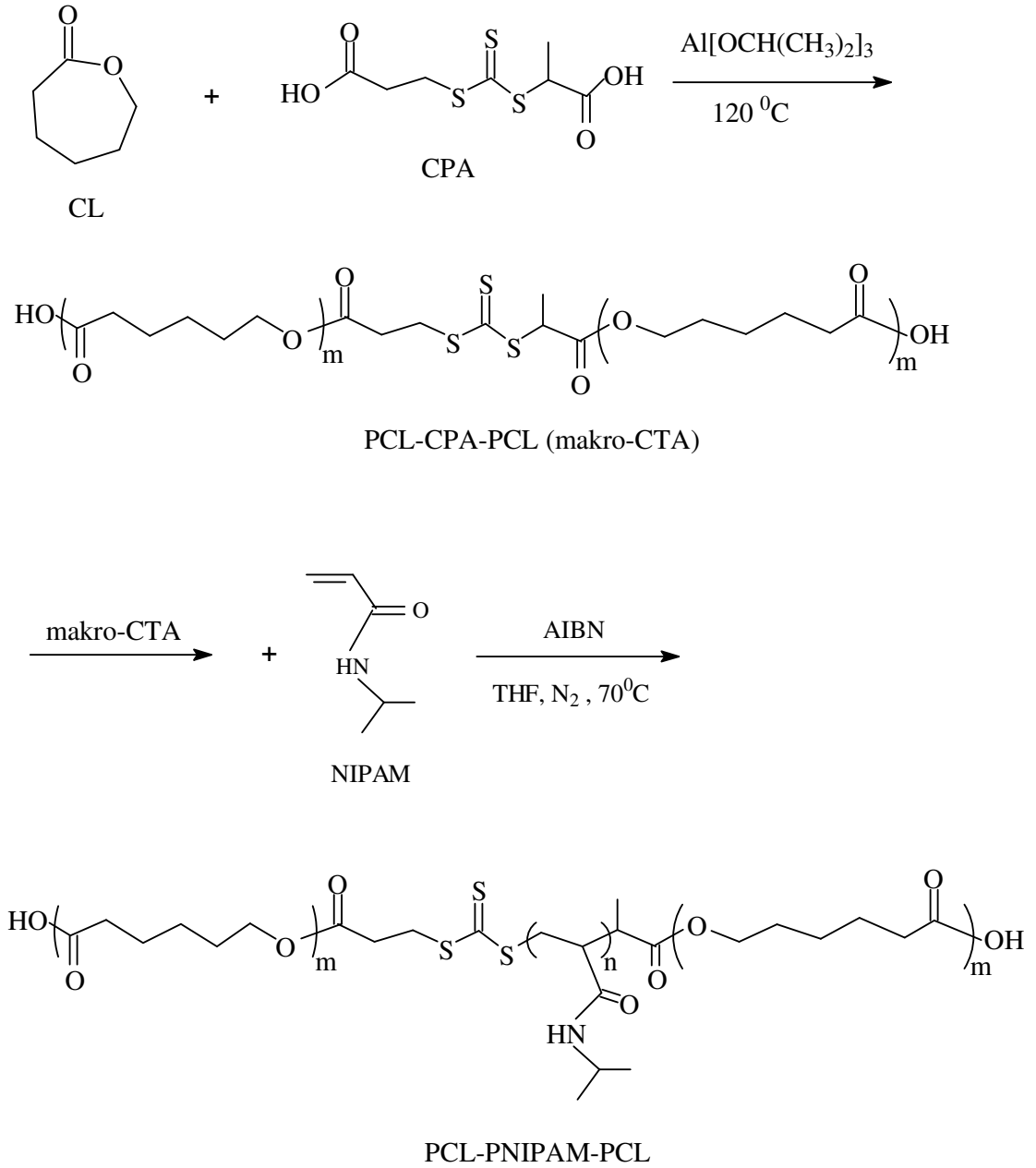
Şekil 53. Poli (AAM-b-BL) ya da poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi.

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2013), şekilde görüldüğü gibi epiklorhidrin'i (EPCH) HNO_3 (nitrik asit) katalizörlüğünde kationik polimerleştirdikten sonra. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) potasyum etil ksantogenat'ın reaksiyonuyla RAFT-ROP başlatıcısını sentezlediler. Bu çalışmada n-butylmetakrilat (nBMA), RAFT, ϵ -kaprilolaktone'nun (CL) ROP polimerizasyonlarıyla, poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerini sentezlediler [65].



Şekil 54. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.

Cong Chang ve arkadaşları (2008) şekilde görüldüğü gibi zincir transfer ajanı olarak (RAFT-ROP ajanı) 2-(2-karboksietilsulfoniltiyokarbonilsülfonil) propiyonik asit'i kullanarak *N*-izopropilakrilamid (NIPAM)'ın (RAFT) ϵ -kaprolaktonun (ROP) polimerizasyonu ile P(CL-b-NIPAM-b-CL) ABA tipi triblok kopolimerlerini sentezlediler. [44].

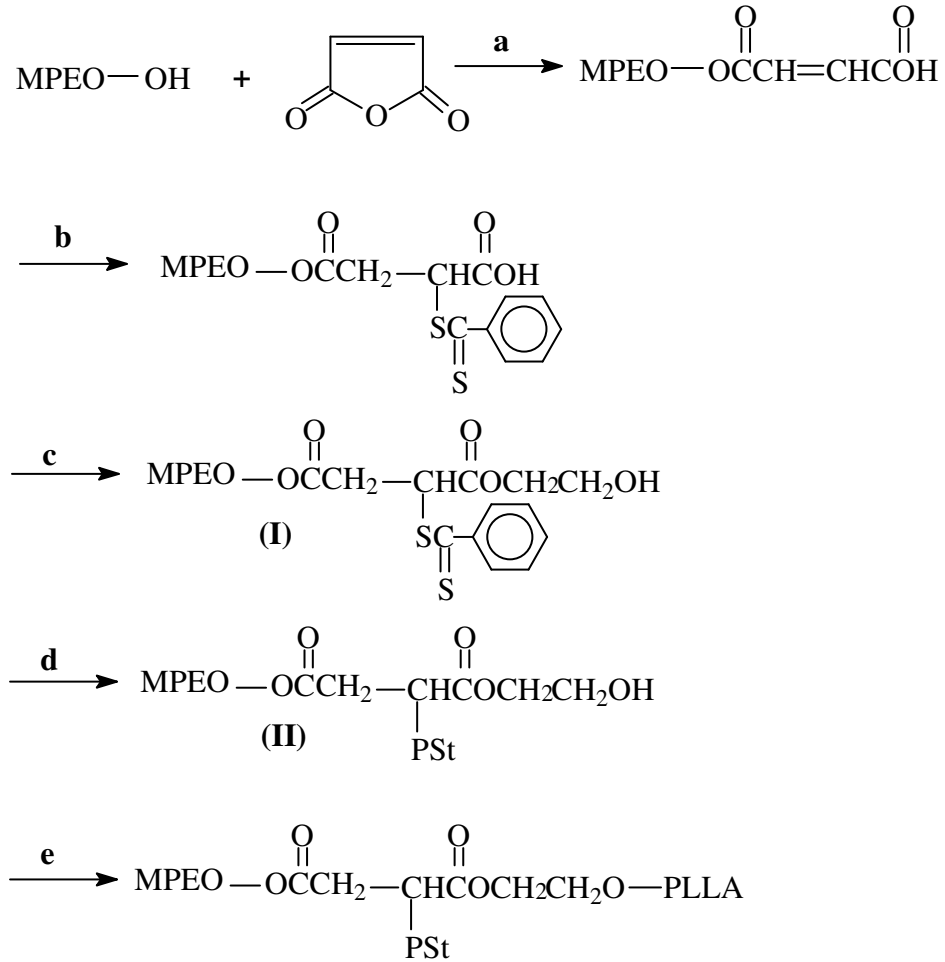


Şekil 55. P(CL-b-NIPAM-b-CL) ABA tipi triblok kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.

Peng-Jie Shi ve çalışma arkadaşları (2004), şekilde görüldüğü gibi üç aşamalı bir reaksiyonla Poli(etilen oksit) metil eter (MPEO)'in önce maleik anhidrid (MAh)'le reaksiyonuyla MPEO-MAh sentezlediler. Daha sonrada MPEO-MAh ile ditiyobenzoik asit'in (DTBA) reaksiyonuyla (MPEO-OOCCH₂-CH(SC(=S)Ph)COOH) sentezlediler. Son aşamada (MPEO-OOCCH₂-CH(SC(=S)Ph)COOH) ve etilen oksit'in

reaksiyonuyla da makro zincir transfer ajanını (MPEO(S)C(=S)Ph(OH)) sentezleyerek stirenin (S) tersinir katılnmalı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), L-lactide nin halka açılma polimerizasyonu s-[(MPEO)(PSt)(PLLA)] ABC yıldız kopolimerlerini sentezlediler.

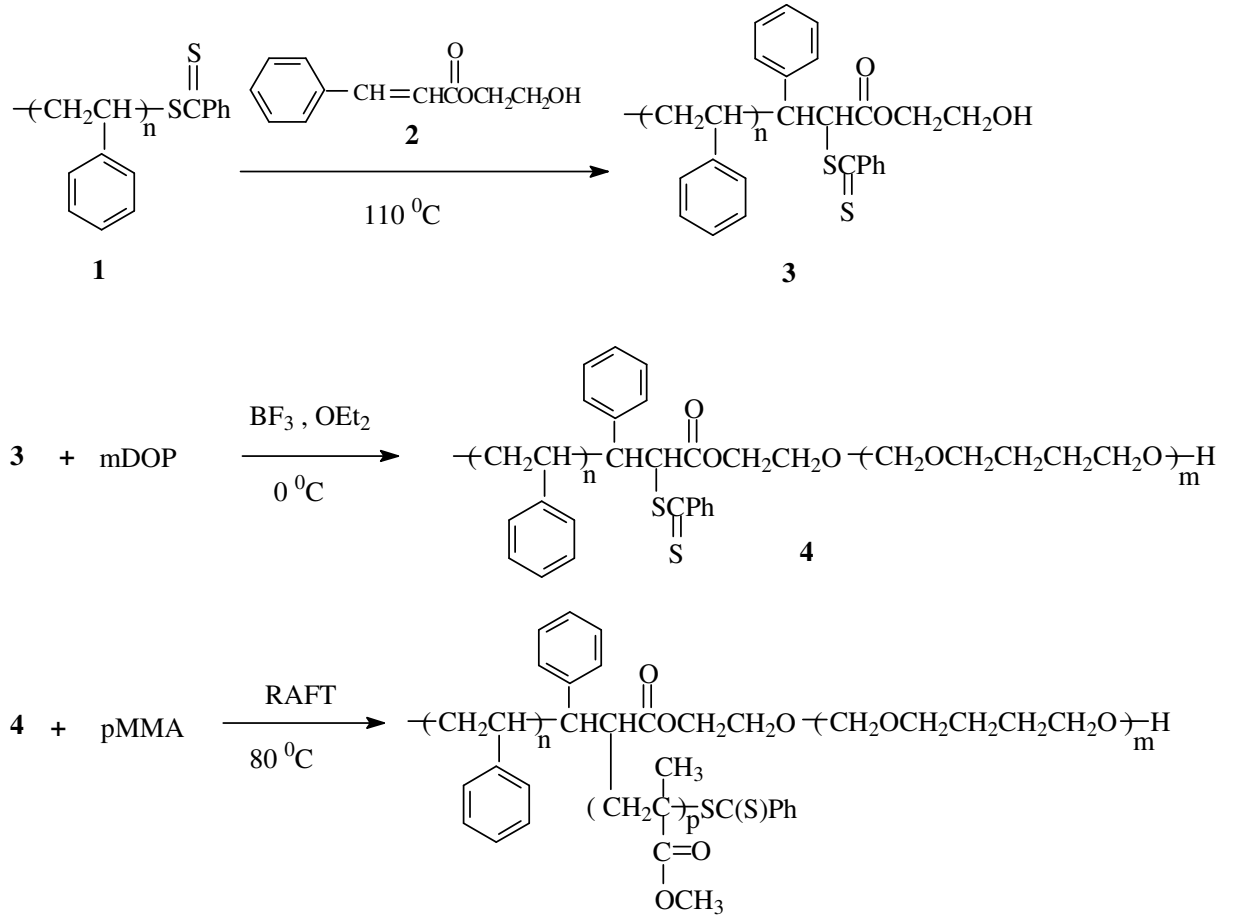
Bu çalışmada; (a) toluen, 75 °C 24 saat; (b) DTBA, CCl4, 65 °C, 24 saat; (c) EO, THF, 15-25 °C; (d) S, AIBN, THF, 110 °C; (e) LLA, Sn(OCt)₂, toluen, 115 °C olarak alınmış [66].



Şekil 56. P(MPEO)(PSt)(PLLA)] ABC yıldız kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.

Yu-Gang Li ve arkadaşları (2003), şekilde görüldüğü gibi polistirenin (PS) iki transfer gurubu olan hidroksietilen cinnamate (HECA) ve ditiyobenzoat gurupları ile reaksiyonuyla [PS-HECA-SC(S)Ph] RAFT-ROP macro başlatıcısını sentezleyerek [PS-HECA-SC(S)Ph] varlığında 1,3-dioksipan'ın kationik halka açılması polimerizasyonu

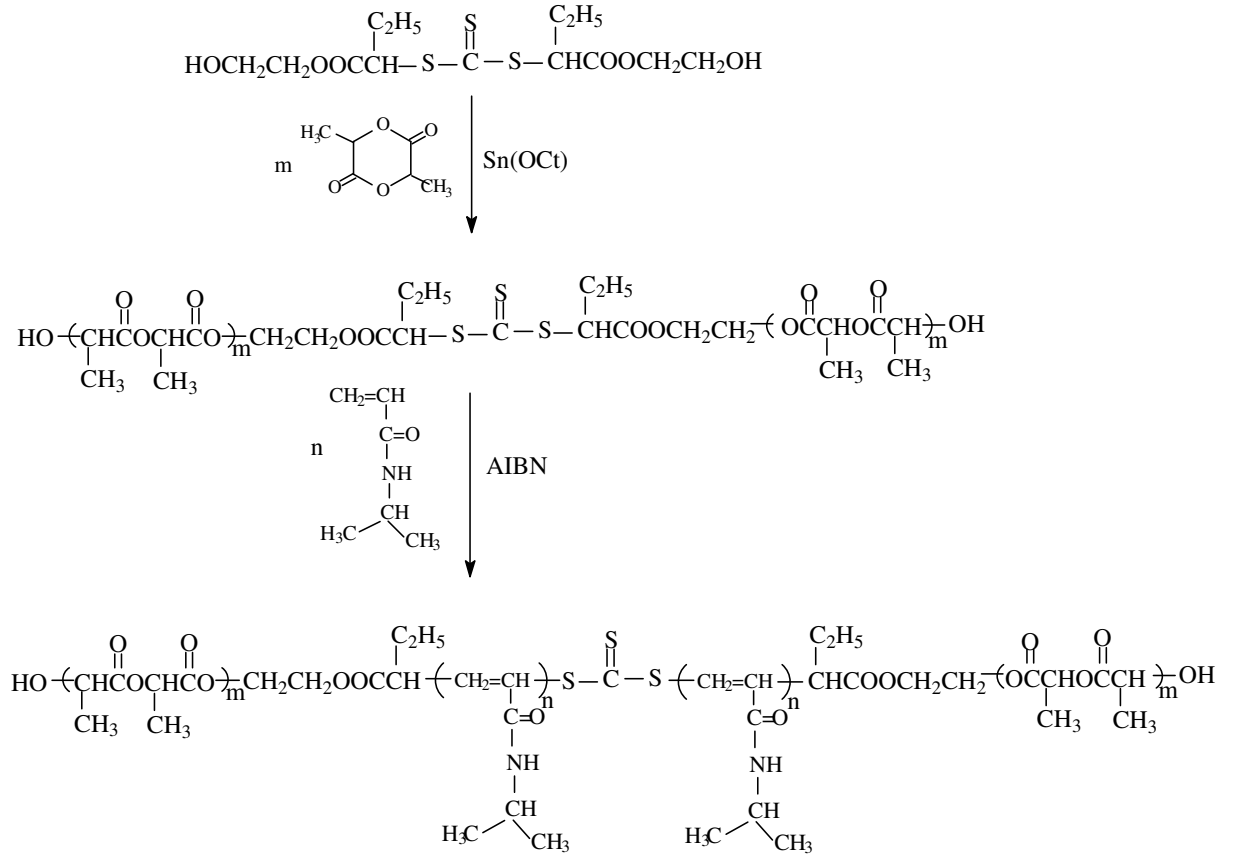
(CROP) ile iki kollu blok kopolimerlerini (PS-PDOP) ve metil metakrilatın (MMA) tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ile de (PS)(PDOP)(PMMA) ABC tipi yıldız kopolimerlerini sentezlediler [67].



Şekil 57. (PS)(PDOP)(PMMA) ABC tipi yıldız kopolimerlerinin RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.

Yezi You ve çalışma arkadaşları (2004), şekilde görüldüğü gibi RAFT-RPO ajanı olarak (zincir transfer ajanı) S.S-bis(2-hidroksietil-2'-butirat) tritiyokarbonat (BHBT) sentezleyerek *N*-izopropilakrilamid'in (RAFT), L-lactide'nin (ROP) polimerizasyonu ile *N*-izopropilakrilamid ve L-lactide'nin sıcaklığa duyarlı ve biyobozunur blok kopolimerlerini PLA-*b*-PNIPAM-*b*-PLA sentezlediler. Zincir transfer ajanını yapısında hidroksi ve tritiyokarbonat yapıları birlikte bulunuyor ki buda tersinir katımlı

ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (/RAFT) ve halka açılması polimerizasyonunun (ROP) aynı anda olmasına olanak sağlar [68].



Şekil 58. PLA-*b*-PNIPAM-*b*-PLA blok kopolimerleri RAFT-ROP yöntemi ile sentezi.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. β -butirolakton, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
2. ϵ -Kaprilolakton, Alfa Aesar GmbH & Co KG ve %99 oranında olanı kullanıldı.
3. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH_2 üzerinden vakumda destillendi.
4. Potasyum etil ksantogenat Aldrich ürünü idi.
5. PEG (1500, ve 3000 Da), Merck ürünü idi.
6. 3-brompropionil klorür, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
7. Trietilamin, Merck ürünü idi alındığı gibi kullanıldı.
8. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
9. N,N-dimetilformamid (DMF), Sigma-Aldrich ürünü idi.
10. Tetrahidrofuran, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
11. Dibutyltin dilaurate (DBDTL), Merck ürünü olup stok çözeltisi kullanıldı.
12. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.

13. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.

14. Kloroform, Sigma-Aldrich ürünü idi.

15. CH_2Cl_2 , diklorometan Aldrich ürünü olup olduğu gibi kullanıldı.

16. Kalsiyum Sülfat(CaSO_4), Aldrich ürünü olup kullanılmadan önce 120°C sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulduktan sonra şilifli cam kapta muhafaza edildi.

17. Sodyum hidroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.

18. Metanol, Merck ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.

19. Etanol, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

20. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary Evaporator

IKA RV 10 basic model olup, çözücüyu çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

Junke & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcıli magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

2.2.3. Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg'ye düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

2.2.4. Yağ Banyosu

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

2.2.5. FT-IR Spektrofotometre

Perkin Elmer Pyris 1 ve Perkin Elmer Spectrum 100 model olup başlangıç maddesinin, sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.6. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus, Ultra long hold time 400 MHz NMR Spektrometresi olup sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polymer Labs PL-GPC 220 ve Malvern Viscotek RI-UV-GPC max olup çözücü olarak THF kullanıldı. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren (2960, 50400, and 696500 Da) standartlar kullanılmaktadır.

2.2.8. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)

Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum olup, azot atmosferi altında termal ayrışma proseslerinin hem nitel hem de nicel özelliklerini elde etmek mümkündür.

2.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Perkin Elmer DSC olup, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

2.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Kullanılan elektron mikroskobu Joel marka JSM-6333F FEG model olup sentezlenen blok kopolimerlerin, yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, sıvı azot altında dondurulduktan sonra bir Polaron SC 502 Sputter Coater kaplayıcı ile 18 mA'da 145 Å kalınlığında bir altın tabaka ile kaplandı. Elektron görüntüleri katot ışın tüpünden fotoğraf filmlerine aktarıldı.

2.2.11. UV-Vis

Triblok kopolimerlerin lineer absorpsiyon spektrumları Perkin Elmer UV-Vis cihazı kullanılarak kaydedildi.

2.2.12. Çekme Testi Cihazı

Sentezlenen polimerlerin çekme deneyleri Zwick Z020 marka cihaz kullanılarak yapıldı. Cihaza bağlı bir bilgisayar yardımıyla polimerlerin çekme dayanımları, kopma uzaması ve elastiklik modülleri kaydedildi.

2.2.13. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS)

Sentezlenen makro RAFT-ROP başlatıcılarının EDS sonuçları, FEI marka s50 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak alındı. Herhangi bir örnek üzerindeki küçük bir alanda elementel analiz yapmak için kullanılan bir tekniktir. Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) bulunan enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi, örnek üzerine elektron demeti düşürülerek gerçekleştirilmektedir. Bu elektronların

bazıları numune içindeki elektronlar ile çarpışarak elektronların yörüngelerinde çıkması sağlanır. Boşalan pozisyonlar x-ışınları yayan yüksek enerjili elektron tarafından doldurulmaktadır. Yayılan x-ışınları analiz edilerek, numunenin elementel kompozisyonu tespit edilebilmektedir.

2.3. Deneylerin Yapılışı

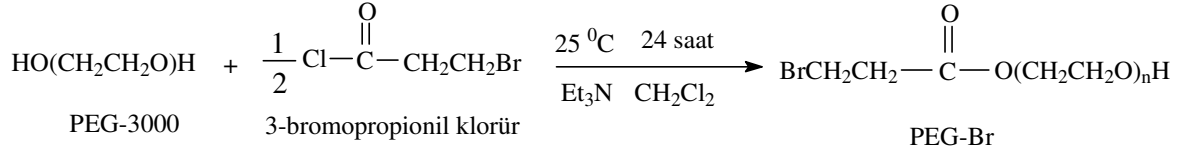
2.3.1. Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) Sentezi

Farklı molekül ağırlığındaki belli miktarlardaki PEG (1500 ve 3000 Da)'ler kuru diklorometanda çözünerek bir cam balon içerisine alındı. Magnetik karıştırıcı üzerindeki balon içerisine gereken miktarda trietilamin katılarak muhteviyatın karışımı sağlandı. Balon muhteviyatı 0 °C 'ye kadar soğutuldu ve kuru diklorometan içerisinde çözülmüş olan 3-brompropionil klorür ([PEG]/[asit klorür] = 1/0,5 mol/mol) balon içerisine damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Balon muhteviyatı 0 °C 'de 1 saat kadar karıştırıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında da içeriğin karışımı sağlandı. Bu süre sonunda karışımdaki çözücü rotari evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı ve elde edilen PEG-Br soğuk dietil eterde çöktürüldü. Ürün etanolda kristallendirildikten sonra vakumda kurutuldu. PEG-Br sentezlerinde verim % 100'e yakın bulundu.

2.3.1.1. PEG-3000 için Brom Uçlu PEG (PEG-Br) Sentezi

Bir 250 ml'lik cam balon içerisine 40.51 g PEG-3000 (3000 Da) alınarak üzerine 25 ml diklorometan eklendi. Daha sonra karışımın üzerine 1.34 g trietilamin eklenerek karışımın 0 °C'de buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde 1 saat karışması sağlandı. Kuru diklorometan içerisinde çözülmüş olan 2.28 g 3-brompropionil klorür balon içerisine damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu işlemden sonra karışımın çözücüsü rotari evaporatorde uçuruldu ve elde edilen PEG-Br soğuk dietil eterde çöktürüldü. Ürün etanolda

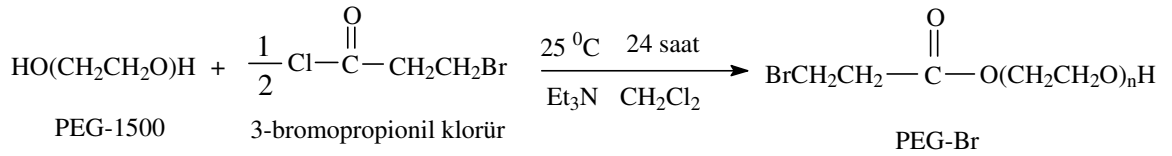
kristallendirildikten sonra vakumda kurutuldu. İlgili reaksiyon Şekil 59’da görülmektedir.



Şekil 59. PEG-Br’nin sentez reaksiyonu.

2.3.1.2. PEG-1500 için Brom Uçlu PEG (PEG-Br) Sentezi

Bir 250 ml’lik cam balon içerisine 40.00 g PEG-1500 (1500 Da) alınarak üzerine 25 ml diklorometan eklendi. Daha sonra karışımın üzerine 2.70 g trietil amin eklenerek karışımın 0 °C’de buz banyosunda magnetik karıştırıcı üzerinde 1 saat karışması sağlandı. Kuru diklorometan içerisinde çözülmüş olan 4.56 g 3-brompropionil klorür balon içerisine damlatma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu işlemden sonra karışımın çözücüsü rotari evaporatorde uçuruldu ve elde edilen PEG-1500- Br soğuk dietil eterde çöktürüldü. Ürün etanolde kristallendirildikten sonra vakumda kurutuldu. İlgili reaksiyon Şekil 60’da görülmektedir.



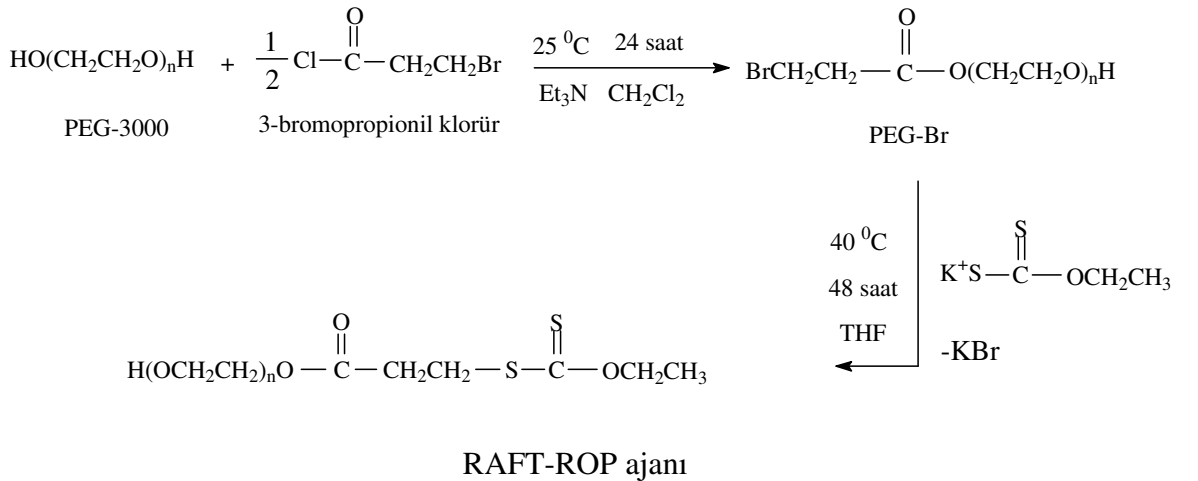
Şekil 60. PEG-Br’nin sentez reaksiyonu.

2.3.2. PEG-Br Kullanılarak Makro RAFT-ROP Ajanı Sentezi

Farklı molekül ağırlığındaki belli miktarlardaki PEG (1500 ve 3000 Da)'ler alınarak 3-bromopropionil klorür ile reaksiyonu sonucu oluşturulan PEG-3000-Br ve PEG-1500-Br'ler zincir transfer ajanı (CTA) ya da RAFT ajanı olarak bilinen potasyum etil ksantat reaksiyona sokularak makro RAFT-ROP ajanı sentezlendi.

2.3.2.1. PEG-3000 kullanılarak RAFT-ROP Ajanı Sentezi

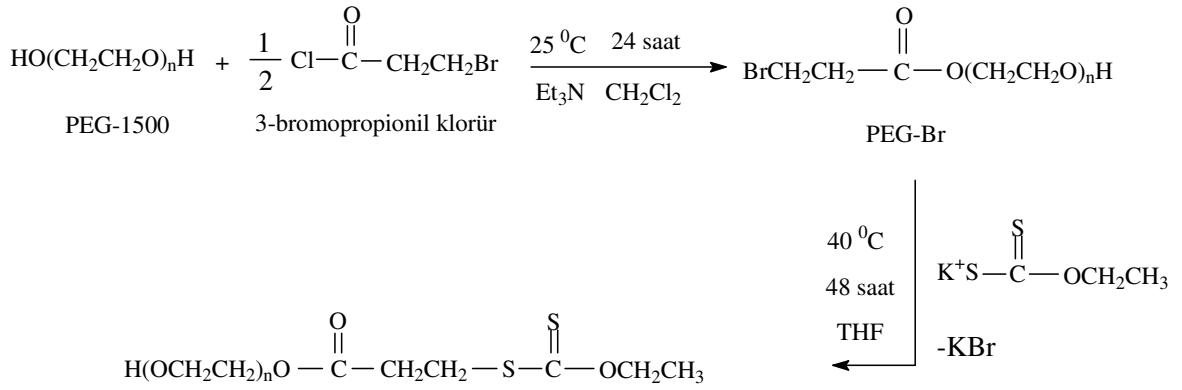
250 ml'lik bir cam balondaki 50 mL THF içerisinde 30.00 g PEG-3000-Br ile 15.31 g potasyum etil ksantogenat 25 °C'de 24 saat magnetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi. Bu süre sonunda karışımdaki çözücü rotari evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı ve balon muhteviyatı dietil eterde çöktürülerek süzüldü. Böylece elde edilen RAFT-ROP ajanı saflaştırılmak için toluende çözüldü. Çözelti süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen süzüntü tekrar dietil eterde çöktürüldü. Dekande işleminden sonra ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı. Verim % 62.51 olarak bulundu. İlgili reaksiyon Şekil 61'de görülmektedir.



Şekil 61. RAFT-ROP ajanı sentez reaksiyonu.

2.3.2.2. PEG-1500 kullanılarak RAFT-ROP Ajanı Sentezi

250 ml'lik bir cam balondaki 50 mL THF içerisinde 30.00 g PEG-1500-Br ile 29.40 g potasyum etil ksantogenat 25 °C'de 24 saat magnetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi. Bu süre sonunda karışımdaki çözücü rotari evaporator yardımıyla uzaklaştırıldı ve balon muhteviyatı dietil eterde çöktürülerek süzüldü. Böylece elde edilen RAFT-ROP ajanı saflaştırılmak üzere toluende çözüldü. Çözelti süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen süzüntü tekrar dietil eterde çöktürüldü. Dekande işleminden sonra ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı. Verim % 94.86 olarak bulundu. İlgili reaksiyon Şekil 62'de görülmektedir.

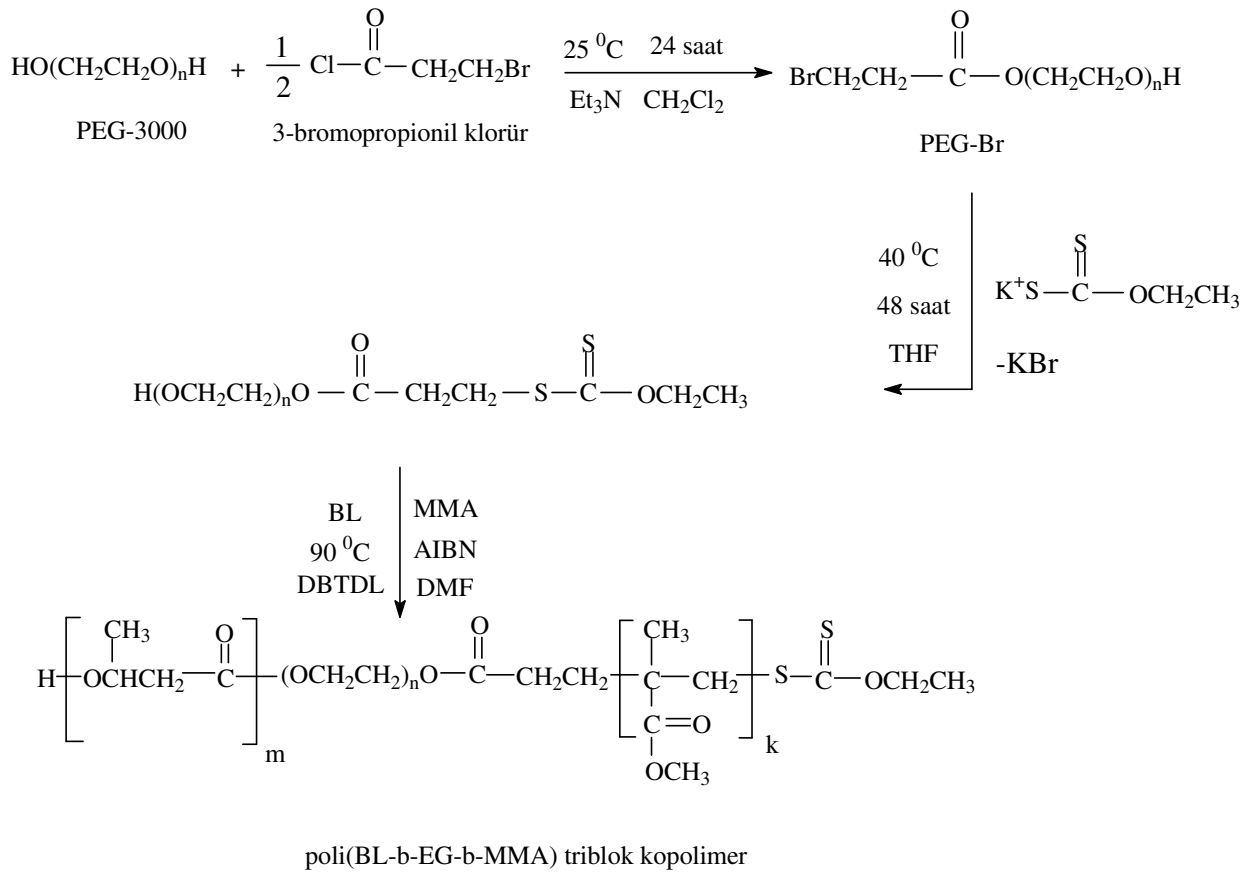


Şekil 62. RAFT-ROP ajanı sentez reaksiyonu.

2.3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Poli (MMA-b-EG-b-BL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki metil metakrilat (MMA), 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, β-butirolaktonun (BL), dibutyltin dilaurate (DBDTL) [BL'nun 90 °C'de halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] ve çözücü olarak DMF bir Schelenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra içerisinden argon gazı geçirildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Halka açılması çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya ard arda katılması ile gerçekleşir. Bu sentezde RAFT-ROP ajanı/AIBN oranı literatüre uygun olarak 10/1 (mol/mol) alınmaktadır [69]. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp 90

$^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülecek ve poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Blok kopolimerler çeşitli parametreler (polimerizasyon zamanı, başlatıcı ve monomer miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerlerin reaksiyonu Şekil 63'te gösterildiği gibidir.

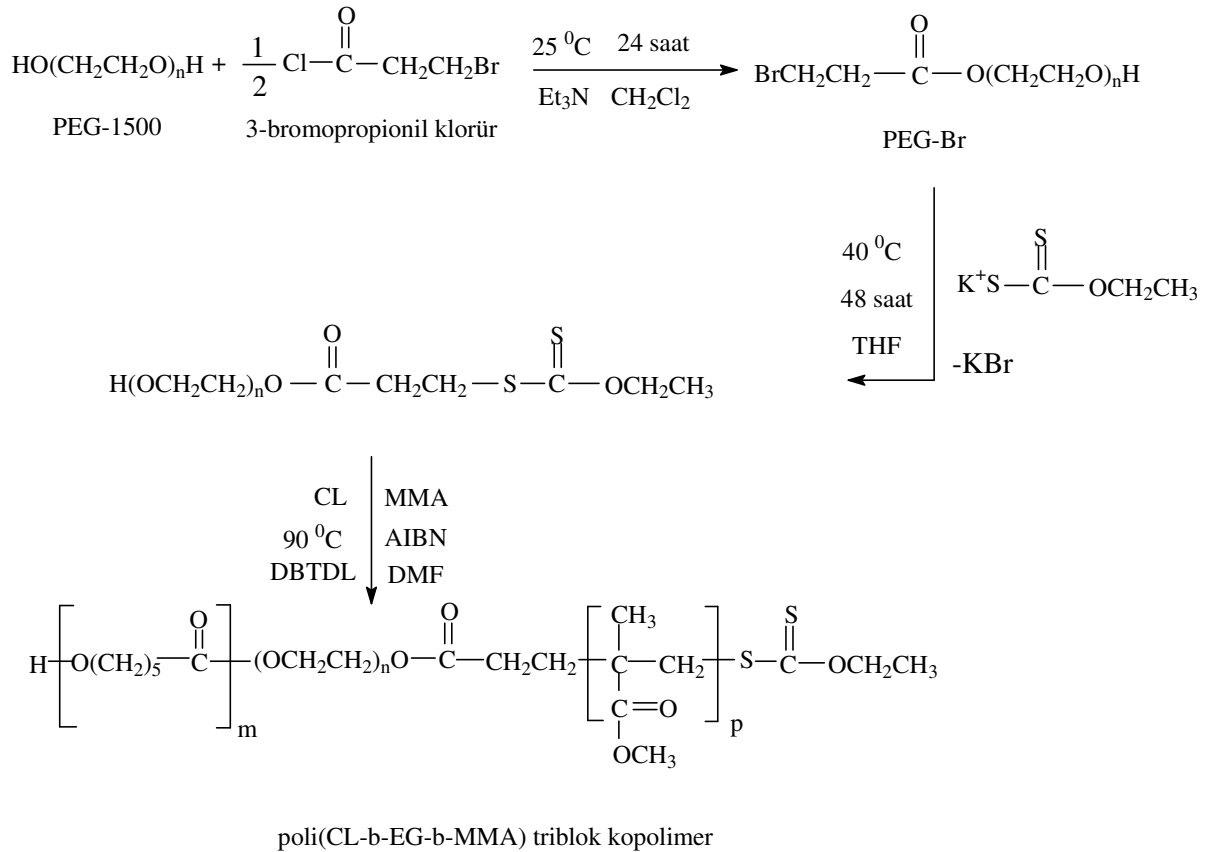


Şekil 63. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimer sentez rotası.

2.3.4. Aynı Anda Tek Basamakta Poli (MMA-b-EG-b-CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki metil metakrilat (MMA), 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, ϵ -kaprolaktonun (CL),

dibutyltin dilaurate (DBDTL) [CL'nun 90 °C'de halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] ve çözücü olarak DMF bir Schelenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra içerisinden argon gazı geçirildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Halka açılması çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya ard arda katılması ile gerçekleşir. Bu sentezde RAFT-ROP ajanı/AIBN oranı literatüre uygun olarak 10/1 (mol/mol) alınmaktadır [69]. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp 90 °C sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülecek ve poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Blok kopolimerler çeşitli parametreler (polimerizasyon zamanı, başlatıcı ve monomer miktarı) değiştirilerek sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerlerin reaksiyonu Şekil 64'te gösterildiği gibidir.

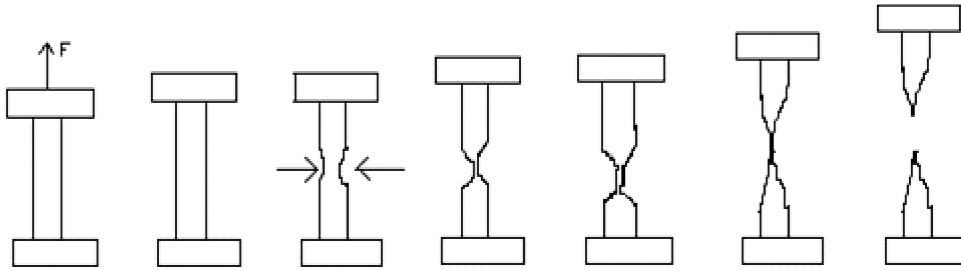


Şekil 64. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimer sentez rotası.

2.3.5. Blok Kopolimer ve Blok Kopolimer-Odun Unu Kompozitlerinin Çekme Deneyleri

Sentezlenen blok kopolimerler kloroformda çözülmeye bırakıldı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra polimer çözeltileri açık havada bırakılarak çözücü fazlasının uçurulması sağlandı. Meydana gelen viskoz çözeltiler metanolde çöktürüldü. Elde edilen 'sakız' kıvamındaki polimerler 8 mm çapındaki cam boru kalıplarına koyularak sıkıştırıldı. Kalıplardaki polimerler açık havada 1 hafta kuruldu. Daha sonra 5 gün süreyle vakum etüvünde, 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulmak için bekletildi. Bu süre sonunda cam kalıplar kırılarak numuneler çıkartıldı. 2 gün daha vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 8 mm çapındaki polimer numunelerin boyları 35 mm olacak şekilde kesildi.

Elde edilen polimer numuneleri, 25⁰C sıcaklıkta, çekme cihazının metalden yapılmış iki çenesi arasına sıkıştırıldı. Bilgisayar kontrollü cihazın metal çenelerindeki polimer örneği tek eksen ve sabit bir hızla (10 mm /dakika) koparılmaya kadar çekildi. Şekil değiştiren polimer örneği uzamaya başladı. Boyu uzayıp incelen numune koptu. Bir başka deyişle deney sırasında, çekme numunesine çekme kuvveti uygulanarak numunenin kırılması sağlandı. Şekil 65'te yapılan çekme deneylerinde polimer numunelerinin almış oldukları durumlar gösterildi.



Şekil 65. Çekme deneylerinde polimer numunesinin almış olduğu durumlar.

Çekme deneyleri, malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi ve mekanik davranışlarına göre sınıflandırılması amacıyla yapıldı. Bu deneyler sayesinde polimerlerin elastiklik modülü (E), çekme dayanımı (σ_c) ve kopma uzaması (K.U.) değerleri bulundu. Numunelerin kesit alanı (1) denklemine göre hesaplandı.

$$A_0 = \Pi \frac{d^2}{4} \quad (1)$$

A_0 : Numunenin kesit alanı,

d : Numune çapı,

Π : Pi sayısı ($\frac{22}{7}$).

Numunelerin çekmeye maruz bırakıldıktan sonraki uzunluklarından, ilk uzunlukları çıkartılarak elde edilen sonucun 100 ile çarpılmasıyla, % kopma uzaması değerleri (2) denkleminde göre hesaplandı. Numunelerin çekme dayanımları (3) denkleminde uygun olarak hesaplandı.

$$KU = \frac{L_{\text{son uzunluk}} - L_{\text{ilk uzunluk}}}{L_{\text{ilk uzunluk}}} \times 100 \quad (2)$$

KU : % kopma uzama,

$L_{\text{son uzunluk}}$: Polimerin kopan parçalarının birleştirilmesiyle elde edilen uzunluk,

$L_{\text{ilk uzunluk}}$: Polimerin kopmaya uğratılmadan önceki uzunluğu.

$$\sigma_{\xi} = \frac{F_{\text{maks}}}{A_0} = \frac{F_{\text{maks}}}{\pi \frac{d^2}{4}} \quad (3)$$

Kars-Sarıkamış bölgesinden elde edilen sarı çam odunlar, 50 cm boyunda 5-6 cm kalınlığında kesildi. Elde edilen odunlar silindirik kaba yongalama makinesinde liflere dik yönde kaba olarak yongalandı ve bıçak halkalı çekiçli değirmenlerde inceltildi. Yongalar laboratuvar içerisine serilerek hava kurusu hale getirildikten sonra üç boyutlu hareket yapan elekten elendiler. Üretimde 0,5 mm elek altına geçen kısım odununu olarak alındı. 100°C sıcaklığında 20 dakika süre ile etüvde kurutuldu. Böylece odunundaki nem oranının % 2'nin altında olması sağlandı.

Ağırlıkça % 40 polimer - % 60 odununu polimer-odununu 100 ml kloroform içerisine döküldü. Karışım açık havada bırakılarak çözücü fazlasının uçurulması sağlandı. Meydana gelen polimer -odununu kompozitleri metanolde çöktürüldü. Elde edilen 'sakız' kıvamındaki örnekler 8 mm çapındaki cam boru kalıplarına koyularak sıkıştırıldı. Kalıplardaki polimerler açık havada 3 gün kuruldu. Daha sonra 2 gün süreyle vakum etüvünde, 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulmak için

bekletildi. Bu süre sonunda cam kalıplar kırılarak numuneler çıkartıldı. 1 gün daha vakum etüvünde 1 mm Hg basınç altında oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 8 mm çapındaki polimer numunelerin boyları 50 mm olacak şekilde kesildi. Çekme deneyleri 25⁰C sıcaklıkta yapıldı.

2.3.6. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Elde edilen Poli (MMA-b-EG-b-BL) ve Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde tetrahidrofur (THF) çözücü ve petroleteri çöktürücü olarak kullanıldı [70]. Belirli miktarda (yaklaşık 0,1 g) polimer örneği 10 ml THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 mL'si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çöktürücü (petrol eteri) mL / çözücü (THF) mL hacim oranından γ değerleri bulundu. γ ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.

2.3.7. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma Spektrumları Deneyleri

Numunelerin lineer absorpsiyon spektrumlarını almak için, polimer örnekleri kloroformda çözüldü (20 g L⁻¹ konsantrasyonda). Polimerlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları tarayıcı spektrofotometre kullanılarak 200-700 nm dalga boyu arasında kaydedildi.

3. BULGULAR

3.1. Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) Sentezi

Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) Sentezi, Bölüm 2.3.1'de anlatıldığı gibi farklı molekül ağırlığındaki belli miktarlardaki PEG (1500 ve 3000 Da)'ler ile 3-brompropionil klorür'ün reaksiyonuyla oda sıcaklığında sentezlendi. PEG-Br sentezlerinde verim % 100'e yakın bulundu.

Sentezlenen Brom Uçlu PEG'ler (PEG-Br), infrared spektroskopisi (FT-IR) ve nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (¹H-NMR) kullanılarak karakterilize edildi. Ek Şekil 1'de PEG'in infrared spektroskopisi (FT-IR), Ek Şekil 2'de Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) ¹H-NMR ve Ek Şekil 3'te Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) FT-IR spektrumları görülmektedir.

PEG'in FT-IR spektrumuna göre;

1103 cm⁻¹ : -C-O grubunun,

2877 cm⁻¹ : -CH₂ grubunun,

3436 cm⁻¹ : -OH grubunun pikleri görülmektedir.

Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 2.8 ppm'de propiyonil grubunun -CH₂(C=O) protonlarının

δ: 3.4 ppm'de propiyonil grubunun -BrCH₂ protonlarının

δ: 3.6 ppm'de PEG grubunun -OCH₂ protonlarının

δ: 4.2 ppm'de PEG grubunun -OH protonlarının pikleri görülmektedir.

Brom Uçlu PEG'lerin (PEG-Br) FT-IR spektrumuna göre;

1728 cm⁻¹ : -C=O grubunun,

3434 cm⁻¹ : -OH grubunun pikleri görülmektedir.

3.2. PEG-Br Kullanılarak Makro RAFT-ROP Ajanı Sentezi

Makro RAFT-ROP başlatıcısının sentezi, Bölüm 2.3.2’de anlatıldığı gibi farklı molekül ağırlığındaki belli miktarlardaki PEG (1500 ve 3000 Da)’ler alınarak 3-brompropionil klorür ile reaksiyonu sonucu oluşturulan PEG-3000-Br ve PEG-1500-Br’ler zincir transfer ajanı (CTA) yada RAFT ajanı olarak bilinen potasyum etil ksantat ile reaksiyona sokularak makro RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. PEG-3000-Br ve PEG-1500-Br kullanılarak sentezlenen makro RAFT-ROP başlatıcısının verimleri sırasıyla % 62,51 ve % 94,86 olarak bulundu.

Sentezlenen makrobaşlatıcı, FT-IR (infrared spektroskopisi) ve ¹H-NMR (proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi) ve EDS (enerji dağılım spektroskopisi) ile karakterize edildi. Ek Şekil 4’te makro RAFT-ROP başlatıcısının ¹H-NMR, Ek Şekil 5’te makro RAFT-ROP başlatıcısının FT-IR, Ek Şekil 117 ve Ek Şekil 118’de makro RAFT-ROP başlatıcısının EDS spektrumları görülmektedir. EDS spektroskopisinde (Ek şekil 117’de PEG-1500 kullanılarak sentezlenen) olduğu gibi makrobaşlatıcının yapısında %54.71 C (karbon), % 33.12 O (oksijen) ve %12.16 S (kükürt) ve Ek şekil 118’de (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen) olduğu gibi makrobaşlatıcının yapısında %58.49 C (karbon), % 33.57 O (oksijen) ve %7.94S (kükürt) oranında yapılar mevcuttur.

Makro RAFT-ROP başlatıcısının ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 1.3 ppm’de etil ksantat grubunun –CH₃ protonlarının

δ: 2.7 ppm’de propiyonil grubunun –CH₂(C=O) protonlarının

δ: 3.1 ppm’de propiyonil grubunun –SCH₂ protonlarının

δ:3.5 ppm’de PEG grubunun –OCH₂ protonlarının

δ:3.5 ppm’de etil ksantat grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: 5.0 ppm’de PEG grubunun –OH protonlarının pikleri görülmektedir.

Makro RAFT-ROP başlatıcısının FT-IR spektrumuna göre;

1633 cm^{-1} : -C=S grubunun,

1730 cm^{-1} : -C=O grubunun,

3435 cm^{-1} : -OH grubunun pikleri görülmektedir.

3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Poli (MMA-b-EG-b-BL) ve Poli (MMA-b-EG-b-CL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

RAFT-ROP makro başlatıcısı ile belirli miktarlardaki MMA'nın RAFT ve BL'nun (ya da CL) ROP polimerizasyonu aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilerek poli (MMA-b-EG-b-BL) ve poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerler sentezlendi. Bölüm 2.3.3'te ve 2.3.4'te blok kopolimerlerin sentezi açıklandı.

Sentezlenen blok kopolimerler, proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$), Fourier-transform infrared spektroskopisi (FT-IR), Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Ultraviyole Spektroskopisi (UV), fraksiyonlu çöktürme deneyleri ve mekanik test teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo1,2,3, 4,5 ve 6'da verildi. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Ek Şekil 6'da ve Ek Şekil 7'de poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR, Ek Şekil 8 ve Ek Şekil 9'da poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ ve FT-IR spektrumları görülmektedir.

Makro RAFT-ROP başlatıcısının varlığında aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen RAFT ve ROP polimerizasyonunda kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının, monomer miktarının, başlatıcı miktarının etkisi araştırıldı.

Elde edilen polimerlerin ağırlığından monomerlerin yüzde dönüşümleri hesaplandı. Monomerlerin yüzde dönüşümleri % 8,35 ve %33,36 arasında bulundu. (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6'da).

Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Tablo 1 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Tablo 4'te verilmiştir. Kopolimerizasyonda molekül ağırlığının polimerizasyon zamanına bağımlılığı poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 10 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 11'de verilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin uzun süreli polimerizasyonlarla elde edildiği gözlemlenmiştir. Polimerizasyon süresinin artışı ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesi Heidenreich ve Puskas [75] tarafından RAFT polimerizasyonu için ifade edilen sonuçlarla bu sonuçlar iyi bir uyum göstermiştir.

Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Tablo-2 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Tablo-5'te verilmiştir. Monomer miktarının artırılması beklenildiği gibi kopolimerlerin hem polimerizasyon verimlerinin hemde molekül ağırlıklarının artışına neden olmuştur. Kopolimerizasyonda molekül ağırlığı'nın monomer miktarının'na bağımlılığı poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 12 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 13'te verilmiştir.

Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon üzerine makro RAFT-ROP başlatıcısının etkisi poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Tablo 3 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Tablo 6'da verilmiştir. Reaksiyon karışımındaki makro RAFT-ROP başlatıcısının miktarının artırılması aktif merkez sayısının artışına neden olmuştur. Sonuç olarak ortamda büyüyen makro radikal sayısında artış olmuştur. Bu nedenle, Tablo 3 ve Tablo 6'da gösterilen poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerinin molekül ağırlığının makro RAFT-ROP başlatıcısının miktarının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum bizim önceki yayınlarımızda da gözlemlendi [41, 65, 25, 33]. Kopolimerizasyonda molekül ağırlığının makro RAFT-ROP başlatıcısı'na bağımlılığı poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 14 ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 15'te verilmiştir.

Ek Şekil 16'da poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler (Tablo-5'te MB-3, MB-4, MB-5 ve MB-6) GPC eğrileri görülmektedir.

Triblok kopolimerlerinin M_w/M_n değerleri 1,75 ve 2,90 (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6) arasında bulunmuştur. Kopolimerizasyon ortamında bulunan birden fazla aktif merkezin varlığı ve makro RAFT-ROP başlatıcısının PEG içerikli olması M_w/M_n değerlerinin nispeten daha yüksek olmasına neden olmuştur. İlginç bir şekilde, poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerin molar kütleleri poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin molar kütlelerinden daha yüksektir (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6).

Polimerlerin termal analizi, DSC eğrileri alınarak yapıldı. Bütün örnekler camsı geçiş sıcaklığı gösterdi. DSC diyagramları ikinci ısıtma eğrilerinden elde edilmiştir. Blok kopolimerlerin (KB-6) Tg değeri 103 °C (Ek Şekil 17) olarak bulundu. Tek bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Aynı durum önceki makalelerde de görülebilmektedir [27, 30, 65]. Tg değerleri literatürde, homo poli-CL için -72 °C [71-72] ve homo poli-MMA için 105 °C [73] olarak verilmiştir. DSC ile gözlenen Tg hemen hemen poli-MMA'ya yakın bulunmuştur.

Triblok kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları (T_d) (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6) gösterilmiştir. Termal gravimetrik analiz, blok kopolimerlerin 100 °C'den 450 °C'ye kadar sürekli kütle kaybetmesi 400 °C'de maksimum pik vermesi ile ilginç özellikler göstermiştir. Bu durumda poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 18'de gösterilen termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre bozunma sıcaklıkları (T_d) PEG, poli-BL ve poli-MMA için sırasıyla 250 °C, 310 °C ve 400 °C olarak bulunmuştur. Aynı şekilde poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için Ek Şekil 19'da gösterilen termal gravimetrik analiz sonuçlarına göre bozunma sıcaklıkları (T_d) PEG, poli-CL ve poli-MMA blokları için sırasıyla 220 °C, 305 °C ve 410 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca 120 °C'de görülen ilk bozunma sıcaklığı çözücü izleri olabileceği düşünülmektedir.

Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 78, Ek Şekil 79 ve Ek Şekil 80, poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerin yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 81, Ek Şekil 82'de verildi. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin SEM mikrofilmlerine göre blok kopolimerlerin homojenizasyonu iyi idi. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin SEM mikrofilmleri pürüzsüz bir yüzeye sahip ve sürekli bir faz oluşturmaktadır.

Blok kopolimerlerin Ek Şekil 48-77'deki ¹H-NMR spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı ve Ek Tablo 1, 2, 3, 4 ,5 ve 6'da PMMA/PBL/PEG (Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin) ve PMMA/PCL/PEG (Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerin) blok uzunluğu oranları verilmiştir. Blok uzunlukları poli-MMA'nın –OCH₃ (δ: 2.3 ve 3.0 ppm), PEG'in –OCH₂ (δ: 3.6 ppm), poli-CL'nun –OCH₂ (δ: 3.5 ppm) ve poli-BL'nin –OCH (δ: 5.2 ppm) piklerinin integral oranları kullanılarak hesaplandı. Genel olarak, poli-BL ve PEG'in içeriği polimerizasyon süresinin arttırılması ile arttı (Ek Tablo 1). RAFT-ROP makro başlatıcısının miktarının değiştirilmesi, poli-BL, poli-MMA ve PEG içeriği polimerizasyon boyunca genel olarak değişmemiştir (Ek Tablo 2). Bu sonuçlar kopolimerizasyonda triblok kopolimerlerin blok uzunluklarının polimerizasyon şartlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceğini göstermektedir.

Poli (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 0.8 ppm'de etil ksantat grubunun –CH₃ protonlarının

δ: 0.8 ppm'de poli-BL grubunun –CH₃ protonlarının

δ: 1.0 ppm'de poli-MMA grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 1.3 ppm'de propiyonil grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 1.8 ppm'de poli-BL grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 3.0 ppm'de poli-MMA grubunun –OCH₃ protonlarının

δ: 3.5 ppm'de PEG grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: ... ppm etil ksantat grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: 5.2 ppm'de poli-BL grubunun –OCH

δ: 8.0 ppm'de poli-BL grubunun –OH protonlarının pikleri görülmektedir.

Poli (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerinin FT-IR spektrumuna göre;

1633 cm⁻¹ : -C=S grubunun,

1730 cm⁻¹: -C=O grubunun,

3440 cm⁻¹ : -OH grubunun pikleri görülmektedir.

Poli (MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 0.8 ppm'de etil ksantat grubunun –CH₃ protonlarının

δ: 0.8 ppm'de poli-MMA grubunun –CH₃ protonlarının

δ: 1.0 ppm'de poli-MMA grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 1.3 ppm'de propiyonil grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 1.6 ppm'de poli-CL grubunun –CH₂ protonlarının

δ: 1.8 ppm'de poli-CL grubunun –CH₂(C=O) protonlarının

δ: 2.3 ppm'de poli-MMA grubunun –OCH₃ protonlarının

δ: 3.5 ppm'de PEG grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: 3.5 ppm'de etil ksantat grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: 3.5 ppm'de poli-CL grubunun –OCH₂ protonlarının

δ: 7.2 ppm'de poli-CL grubunun –OH protonlarının pikleri görülmektedir.

Poli (MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerinin FT-IR spektrumuna göre;

1631 cm⁻¹ : -C=S grubunun,

1729 cm⁻¹: -C=O grubunun,

3440 cm⁻¹ : -OH grubunun pikleri görülmektedir.

3.4. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Elde edilen poli (MMA-b-EG-b-BL) ve poli (MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme deneyleri bölüm 2.3.6'da açıklandı. Poli (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler'in γ değerleri Tablo 1,2,3'te görüldüğü gibi 0.84-1.10 ve poli (MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler'in γ değerleri Tablo 4,5,6'da görüldüğü gibi 0.56-0.68 arasındadır. Homo-MMA için γ değeri 0.50-0.55 [55], homo poli-BL için γ değeri 1.33 [41], homo poli-CL için γ değeri 1.02-1.20 [65], homo PEG-1500 için γ değeri 0.94-1.00 ve homo PEG-3000 için γ değeri 0.92-1.00 arasındadır.

3.5. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma Spektrumları Deneyleri

Blok Kopolimerlerin UV-Vis soğurma spektrumları deneyleri bölüm 2.3.6'da açıklanmıştır. Poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 1'deki KA-3 ve KA-6] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 4'teki MA-3 ve MA-6] triblok kopolimerlerinin polimerizasyon zamanına bağlı lineer absorpsiyon spektrumları Ek Şekil 20'de görüldüğü gibi polimerin tipik yapısına uygun olarak sadece sigma bağları görülmektedir. Pikler 200-400 nm aralığında şekillendi. 400 nm'nin üstünde pik oluşumu gözlemlenmedi. Bu durum kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerlerin polimerizasyon zamanına bağlı olarak sentez süresi 60 dakikadan 180 dakikaya çıkarıldığı zaman polimer oluşumunun azaldığı görülmüştür. Eğrinin altındaki alan oluşan ürünün miktarını gösterir. Diğer taraftan poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerleri için polimerizasyon süresi 60 dakikadan 190 dakikaya çıkarıldığı zaman herhangi bir değişiklik olmamıştır. Bununla beraber poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerleri için polimerizasyon süresi arttıkça pik şiddetinde hafif bir düşüş gözlemlenmiştir.

Ek Şekil 21'de poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 2'deki KB-1 ve KB-2] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 5'teki MB-1 ve MB-3] triblok kopolimerlerin monomer miktarına bağlı lineer absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerlerin polimerizasyonunda monomer miktarı arttıkça oluşan polimer miktarında bir artış söz konusudur. Aksine poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerlerin polimerizasyonunda monomer miktarı arttıkça oluşan polimer miktarında bir azalış söz konusudur.

Ek Şekil 22'de görülen poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 3'teki KC-2 ve KC-6] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 6'daki MC-2 ve MC-6] triblok kopolimerlerin RAFT-ROP makro başlatıcısının artışına göre lineer absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerlerin polimerizasyonunda başlatıcı miktarı arttıkça polimer oluşumu artmaktadır, özellikle bu durum Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerlerinde daha fazla gözlemlenmiştir. Bununla beraber ana polimerin miktarında da artış görülmektedir. Ayrıca RAFT-ROP makro başlatıcısının miktarının arttırılmasıyla çift başlı pikler elde edilmiştir. [76, 77].

3.6. Aynı Anda Tek Basamakta Gerçekleştirilen Kopolimerizasyonun Kinetik Çalışmaları

Aynı anda gerçekleştiren ve tek basamakta yapılan kopolimerizasyon için $\ln (M_0/M)$ değerinin zamana bağımlılığını gösteren grafik ise Ek Şekil 23'te gösterilmiştir. Yaşayan sistemlerde olduğu gibi $\ln (M_0/M)$ ile polimerizasyon zamanı grafiği lineerdir. Yaşayan polimerizasyonlarda k hız sabitinin tayini için 4 nolu eşitlik bilinmektedir.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = kt \quad (4)$$

Bu eşitlikteki $[M_0]$ ve $[M]$ değerleri sırasıyla başlangıçtaki ve t zaman sonraki monomer konsantrasyonlarıdır. Ek Şekil 23'teki grafiğin linear kısmı kullanılarak k değeri BL için $8.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve CL için $4.17 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı. Buradan BL'nin RAFT-ROP ajanı ile polimerizasyon hızının CL'nin kinden daha büyük olduğu çıkarılabilmektedir.

3.7. Blok Kopolimer ve Blok Kopolimer-Odun Unu Kompozitlerinin Çekme Deneyleri

Sentezlenen blok kopolimerler ve blok kopolimer-odun unu kompozitlerinin çekme deneyleri bölüm 2.3.5'te açıklandı. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin yapılan çekme deneyinde elastiklik modülü 458.76 MPa, çekme dayanımı 4.84 MPa ve kopma uzaması ise % 2.20 olarak bulundu. Ağırlıkça % 40 polimer ihtiva eden blok kopolimer-odun unu kompozitlerinin elastiklik modülü 728.41 MPa, çekme dayanımı 2.22 MPa ve kopma uzaması ise % 0.41 olarak bulundu. Blok Kopolimer-odun unu kompozitlerinin yüzey morfolojilerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 83, Ek Şekil 84, Ek Şekil 85, Ek Şekil 86, Ek Şekil 87'de verildi.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni bir RAFT-ROP makro başlatıcı kullanılarak aynı anda MMA'nın RAFT ve BL'nin (ya da CL) halka açılması polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek triblok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-brompropiyonil klorür ve çeşitli molekül ağırlıklarındaki PEG'lerden elde edilen PEG-Br ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (MMA-b-EG-b-BL) ve poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidisperseiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Elde edilen başlatıcılar (RAFT-ROP ajanı), triblok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır. Aynı anda ve tek basamakta yapılan polimerizasyonlarda iki dönüşümün uygulanabilirliği yan reaksiyonlara neden olan homo polimerizasyonu minimize etmektedir. RAFT ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolü mümkündür. ROP, elde edilmek istenen son gruplara sahip polimerlerin sentezi için kontrollü polimerizasyona iyi bir örnektir. Halka açılma çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya ard arda katılması ile gerçekleşir. RAFT polimerizasyonunda moleküler kontrol zincir transfer ajanlarıyla yapılır. Bu teknikte zincir transfer ajanları sonlanmış ve aktif polimer zincirleri arasındaki dengeyi tersinir katımlı\ayrışmalı prosesle sağlar. RAFT polimerizasyonu neredeyse bütün vinil monomerlere uygulanabilir [38]. RAFT ve ROP yöntemleriyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve bu yöntemlerle tek basamakta blok kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Bu çalışmada poli- MMA ve poli- CL, poli- BL'nun bloklarının zincir uzunlukları kontrolü polimerizasyon zamanı, monomer miktarı, makro başlatıcı

miktarının değiştirilmesiyle ayarlanmıştır. Son yıllarda, diğer popöler yöntemlere göre birçok avantajı olan ve farklı teknikleri bir arada kullanarak tek basamakta ve aynı anda gerçekleştirilen RAFT ve ROP yöntemleriyle blok kopolimer sentezinde başarılı olunmuştur. Bu alışmada RAFT ve ROP polimerizasyon mekanizmasında iki aktif fonksiyonel grup mevcuttur. Polimerizasyon iki aktif merkez üzerinden ilerler. Her zincirin sonunda sülfür ve hidroksil gruplarının fonksiyonel grupları mevcuttur. RAFT'la MMA'nın kontrolü sağlanırken, ROP'la CL ve BL'nin kontrolü nasıl sağlanır. Polimetil metakrilat (PMMA) sert ve kırılğan iken nispeten düşük molekül ağırlığına sahip BL homopolimeri (ya da CL homopolimerleri) viskoz bir hale sahiptir. Bu yüzden blok kopolimer oluşumunda yapıya poli-BL (ya da poli-CL) birimleri girdiğinden PMMA'nın kırılğanlığı gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır. Poli-BL insan vücudunda biyobozunur özelliğinden dolayı hidrolize uğrar. PBL'nin amfifilik kopolimerleri ilaç salınımı ve yapay organ mühendisliği gibi tıbbi uygulamalarda caziptir. PBL enerji-depolama materyali olarak bakteriler tarafından doğal olarak sentezlenmektedir [22]. Sentezlenen (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin esnek, biyobozunur ve toksik olmayan bir yapıya sahip olacağı düşünöldüğünden insan vücudunda biyomedikal uygulamalarda kullanılabilineceği önerilmektedir. Bu uygulamalara yapay deri, diş ve kemik implantasyonları, stentler örnek olarak verilebilir. PCL iyi biyouyumluluğu ve bozunabilirliği ile hidrofobik bir poliesterdir [44]. Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL) potansiyel uygulama nedeniyle araştırmacılar büyük ilgi çekmektedir var biyolojik olarak parçalanabilen alifatik poliesterdir. PCL ve kopolimerleri arasında daha önemli polimerlerin iki yaygın sıcaklık erime, cerrahi sütür, kontrollü ilaç dağıtım, kemik tespit cihazı, doku onarım malzemeleri, mıknatıs ve bozunabilirlik oranı avantajı nedeniyle biyomedikal malzeme olarak kullanılır. PEG birimlerine sahip blok/graft kopolimerler kimyasal, endüstriyel ve biyomedikal uygulamalar için çok ilgi çekici olmuştur. Çünkü PEG yüksek derecede hidrofilitiklik, esneklik, iyon absorblayabilirlik ve biyo uyumluluk gibi eşsiz özelliklere sahiptir. [25] RAFT ve ROP gibi çeşitli yaşayan polimerizasyon tekniklerinin birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimer için ilgi çeken bir yöntem olmalıdır çünkü bir polimer zincirinde birden fazla monomerin bulunması böyle farklı tekniklerin birleştirilmesiyle olmuştur. Yeni polimerler çeşitli bileşim ve mimarileriyle şaşırtıcı özelliklere sahip olabilirler.

Kontrollü Radikal Polimerizasyon teknikleri ve Halka Açılması Polimerizasyonun birleştirilmesiyle blok ve graft kopolimerlerin sentezi başarılı bir şekilde yapılmıştır [23]. Blok kopolimerlerin sentezi zincirin fonksiyonel grupları ile polimerlerin bağlanmasına dayanan geleneksel radikal polimerizasyonu ile sona erer. Bu strateji etkili ve başarılı olmasına rağmen elde edilen polimerin molekül ağırlığını ve mimarisini kontrol etmek zordu. Bu problemi çözmek için NMP, ATRP ve RAFT gibi kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri hızlı bir şekilde geliştirildi [44]. Yapılan çalışmada bir vinil monomerin RAFT ve laktonun ROP polimerizasyonu aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirildi. Bu işlemde iki yeni aktif merkez oluşturuldu. Bunlardan biri RAFT polimerizasyonu için tiyokarbonat grubu diğeri ROP polimerizasyonu için hidroksil grubudur. Fakat PEG'in 3-brompropionil klorürle reaksiyonunda bağlanmanın gerçekleşmediği, bir koldan bağlanmanın ve iki koldan bağlanmanın olduğu üç olası bağlanmadan söz edilebilir. Bu durum polimerizasyon (ABA, CBC ve ABC triblok kopolimerlerinin) içinde bir polimer karışımı ile sonuçlanacaktır. Bu sorunlar, blok kopolimerlerinin geniş bir molekül ağırlığı dağılımı ile sentezini gerçekleştirmiştir. Biz bu çalışmada ([PEG]/[asit klorür] = 1/0.5, mol/mol) oranında bağlandığını, iki koldan bağlanma ya da bağlanmanın olmadığı durumların çok az miktarda olabileceğini düşünmekteyiz. Bildiğimiz kadarıyla sentezlenen RAFT-ROP makro başlatıcısının büyük bir miktarında zincir sonunda bir hidroksil grubu elde edilmiştir. Çünkü RAFT-ROP makro başlatıcısını sentezlemek için ([PEG]/[asit klorür] = 1/0.5, mol/mol) oranı kullanıldı. Geri kalan RAFT-ROP makro başlatıcısında bağlanmayan hidroksil ve iki koldan bağlanan hidroksil içeren zincirlerin çok az miktarı elde edilmiştir. Biz, eşit sayıda hidroksil ve tiyokarbonat gruplarına sahip olan RAFT-ROP ajanının büyük oranda sentezlediğimizi düşünüyoruz. Yapılan çalışmada RAFT-ROP makro başlatıcısı sentezlenirken; brom uçlu PEG (PEG-Br) ve potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokuldu. Reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat süzülerek uzaklaştırıldı. Verim % 62.51 ve % 94.86 olarak bulundu. Sentezlenen bu makrobaşlatıcı şimdiye kadar sentezlenmiş birkaç makro başlatıcıya [41, 65] yeni bir örnektir. PEG grubu taşıdıklarından dolayı makro başlatıcı sınıfına girmektedir. Tiyokarbonat grubunun yüksek sıcaklığa karşı hassasiyetleri bilindiğinden makro başlatıcının sentezinde 40°C üzerine çıkılmadı. Böylece tiyokarbonat grubunun bozulmaması sağlanarak triblok kopolimerlerin sentezine imkan verildi. Ayrıca

sentezlenen RAFT-ROP makro başlatıcısının yapısında %12.16 ve %7.94 oranında kükürt bulunması sentezlenen bu makro başlatıcıların daha önce sentezlenmiş olan makro başlatıcıya yeni bir örnektir [65].

MMA ve BL'nin (ya da CL) Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6'da verildi. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Polimerizasyon süresinin artışı ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin eldesi Heidenreich ve Puskas [75] tarafından RAFT polimerizasyonu için ifade edilen sonuçlarla bu sonuçlar iyi bir uyum göstermiştir.

Reaksiyon karışımındaki makro RAFT-ROP başlatıcısının miktarının artırılması aktif merkez sayısının artışına neden olmuştur. Sonuç olarak ortamda büyüyen makro radikal sayısında artış olmuştur. Bu nedenle, Tablo-3 ve Tablo-6'da gösterilen poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler ve poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerinin M_n değerinin makro RAFT-ROP başlatıcısının miktarının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum daha önceki yayınlarımızda da gözlemlenmiştir [41, 65, 25, 33]. Triblok kopolimerlerinin M_w/M_n değerleri 1,75 ve 2,90 (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6) arasında bulunmuştur. Polimerizasyon ortamında bulunan birden fazla aktif merkezin varlığı ve makro RAFT-ROP başlatıcısının PEG içerikli olması M_w/M_n değerlerinin nispeten daha yüksek olmasına neden olmuştur. İlginç bir şekilde, poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerlerin molar kütleleri poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin molar kütlelerinden daha yüksektir (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6). Polimerlerin termal analizi, DSC eğrileri alınarak yapıldı. Bütün örnekler camsı geçiş sıcaklığı gösterdi. DSC diyagramları ikinci ısıtma eğrilerinden elde edilmiştir. Blok kopolimerlerin T_g değeri 103 °C olarak bulundu. Tek bir camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Blok kopolimerler için sadece T_g değerinin olması yapılarında amorf bölgelerin bulunduğunu göstermektedir. Triblok kopolimerlerin bozunma sıcaklıkları (T_d) (Ek Tablo 1,2,3,4,5 ve 6) gösterilmiştir. Termal gravimetrik analiz, blok kopolimerlerin 100 °C'den 450 °C'ye kadar sürekli kütle kaybetmesi 400 °C'de maksimum pik vermesi ile ilginç özellikler göstermiştir. Bu durumda poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerler için termal gravimetrik analiz sonuçlarında bozunma sıcaklıkları (T_d) PEG, poli-BL ve poli-MMA için sırasıyla 250 °C, 310 °C ve 400 °C olarak bulunmuştur. Aynı şekilde poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerler için termal gravimetrik analiz sonuçlarına

göre bozunma sıcaklıkları (T_d) PEG, poli-CL ve poli-MMA için sırasıyla 220 °C, 305 °C ve 410 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca 120 °C'de görülen ilk bozunma sıcaklığı çözücü izleri olabileceği düşünülmektedir.

Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin SEM mikrofilmlerine göre blok kopolimerlerin homojenizasyonu iyi idi ve SEM mikrofilmleri pürüzsüz bir yüzeye sahip ve sürekli bir faz oluşturmaktadır.

Blok kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı. Blok uzunlukları poli-MMA'nın $-\text{OCH}_3$ (δ : 2.3 ve 3.0 ppm), PEG'in $-\text{OCH}_2$ (δ : 3.6 ppm), poli-CL'nun $-\text{OCH}_2$ (δ : 3.5 ppm) ve poli-BL'nin (δ : 5.2 ppm) integral oranları kullanılarak hesaplandı. Genel olarak, poli-BL ve PEG içeriği polimerizasyon süresinin arttırılması ile arttı (Tablo 1). RAFT-ROP makro başlatıcısının miktarının değiştirilmesi, poli-BL, poli-MMA ve PEG içeriği polimerizasyon boyunca genel olarak değişmemiştir (Tablo 2). Bu sonuçlar Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon triblok kopolimerlerin blok uzunluklarının polimerizasyon şartlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceğini göstermektedir. Blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde bulunan triblok kopolimerlerin γ değerleri ilgili homopolimerlerinki arasında bir değere sahip olmaları blok kopolimer oluşumunun ayrı bir kanıtıdır.

Polimer-odun unu kompozitlerin elastiklik modülü kompoziti oluşturan polimerinkine göre artmaktadır. Bu sonuç genel literatürlerde var olan selüloz-polimer kompozitlerin orijinal polimere göre elastik modülünün artışına uymaktadır. Bu kompozitlere tekrar şekil verilebilmekte ve böylece malzeme tekrar kalıplanıp yeniden kullanabilmektedir. Odun unu polimer örneğini daha sert ve dayanıklı bir hale getirmektedir. Ayrıca polimer-odun unu kompozitlerin çekme dayanımı kompoziti oluşturan polimerinkine göre azalmıştır. Bu sonuç genel literatürler de var olan selüloz-polimer kompozitlerin orijinal polimere göre çekme dayanımının azalış göstermesine uymaktadır [74].

5. KAYNAKLAR

- [1]. Öztürk, T., “Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu”. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi (2006.).
- [2]. Baysal, B., 1994. Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- [3]. Young, R. J.,ve Lovell, P. A., “Introduction to Polymers,” Second Edition, Chapman & Hall Inc., London (1997
- [4]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996).
- [5]. Hazer, B., 1993. Polimer Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.
- [6]. Öztürk, T., “Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [7]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [8]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [9]. Campell, D. ve White, J. R., 1989. Polymer Characterization, Chapman and Hall Ltd., London.
- [10]. Sandler, S. R., Karo, W. ve Pearce, E. M. 1988. Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press Harcourt Brace & Company, New York.

- [11]. Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., 2000. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons, England.
- [12]. Fried, J. R., 1995. Polymer Science and Technology, Prentice-Hall Inc, New Jersey.
- [13]. Painter, P. C. ve Coleman M. M., 1997. Fundamentals of Polymer Science, 2nd ed., Technomic, Pennsylvania.
- [14]. Giancoli, D. C., 1985. Physics Principles with Applications, Second Edition, Prentice-Hall Inc., London.
- [15]. Tsuruta, T., 2001. Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- [16]. Misra, G.S. ve Bajpai, U.D.N., 1982. Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8, 61-131.
- [17]. Hazer, B., 1978. “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon.
- [18]. Mishra, M. K. ve Yagci, Y., 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York.
- [19]. Saçak, M., 2000. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [20]. Kumar, A. ve Gupta, R. K., 1998. Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- [21]. Odian, G., 1974. Principles of Polymerization, Mc. Graw-Hill Book Co., New York.

[22]. Göktaş, M., “RAFT polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi”. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi (2010).

[23]. Han. D.-H., Pan. C.-Y., “Preparation and Characterization of Heteroarm H-Shaped Terpolymers by Combination of Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization and Ring-Opening Polymerization” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45, 789–799 (2007).

[24]. Hong. J., Wang. Q., ve Fan. Z., “Synthesis of Multiblock Polymer Containing Narrow Polydispersity Blocks” *Macromol. Rapid Commun*, 27, 57–62 (2006).

[25]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-blockethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization”, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48: 1, 65-70 (2011).

[26]. Liu. J., Pan. C.-Y., “Synthesis and characterization of H-shaped copolymers by combination of RAFT polymerization and CROP” *Polymer*, 46, 11133–11141 (2005).

[27]. Ozturk, T., S.S. Yilmaz ve B. Hazer., “Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers,” *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 811-820 (2008).

[28]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization,” *J. Polym. Res.*, 15, 241-247 (2008).

[29]. Ozturk, T., ve B. Hazer., “Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer

(RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors,” *J. Macromol. Sci. Part A*, 47, 265–272 (2010).

[30]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, B. Hazer ve Y.Z. Menciloğlu., “ATRP of Methyl Methacrylate Initiated with a Bifunctional Initiator Bearing Bromomethyl Functional Groups: Synthesis of the Block and Graft Copolymers”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1364–1373 (2010).

[31]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., “Reactions of tert-Butyl Bromomethyl Benzoyl Peroxide with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Block Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers,” *6th International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering-APME-6*, Istanbul, Turkey, P-58, 113, (2005).

[32]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., “Reactions of BBP with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers,” *International Conference on Polymer Synthesis–Warwick*. Coventry, England, CL37, (2006).

[33]. Öztürk, T., M. Göktaş., B. Savaş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Synthesis and characterization of poly(vinylchloride- graft -2-vinylpyridine) graft copolymers using a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization” *e-Polymers*, 14 :1, 27–34 (2014).

[34]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).

[35]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer, “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.

- [36]. Wi. Y., Lee. K., Hyung. B., Choe. S., “Soap-free emulsion polymerization of styrene using poly(methacrylic acid) macro-RAFT agent”, *Polymer*, 49 5626–5635 (2008).
- [37]. Lee. J.-M., Lee. B.-H., Choe. S., “The effect of polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) prepared by a RAFT method in the dispersion polymerization of MMA”, *Polymer*, 47 3838–3844 (2006).
- [38]. 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).
- [39]. Nguyen. M.- N., Bressy. C., Margaille. A., “Synthesis of novel random and block copolymers of tert-butyldimethylsilyl methacrylate and methyl methacrylate by RAFT polymerization”, *Polymer*, 50 3086–3094 (2009).
- [40]. Han. D.-H., Yang. L.-P., Zhang. X.-F., Pan. C.-Y., “Synthesis and characterization of polystyrene-b-tetraaniline stars from polystyrene stars with surface reactive groups prepared by RAFT polymerization”, *European Polymer Journal*, 43 3873–388 (2007).
- [41]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).
- [42]. Atalar, M.N. “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer Ve Halka Açılması Polimerizasyonu İle Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu”. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi (2011).
- [43]. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., “Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen,” *Macromolecules*, 31 5967-5969 (1998).

- [44]. Chang. C., Wei. H., Quan. C.-Y., Li. Y.-Y., Liu. J., Wang. Z.-C., Cheng. S.-X., Zhang. X.-Z., ve Zhuo. R.-X., “Fabrication of Thermosensitive PCL-PNIPAAm-PCL Triblock Copolymeric Micelles for Drug Delivery” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 3048–3057 (2008).
- [45]. Matyjaszewski, K., “Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series),” Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., (2000).
- [46]. Saçak, M., *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara* (2002).
- [47]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group,” *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 572-577 (2008).
- [48]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter,” *J. Appl. Polym. Sci*, 117, 3277 – 3281 (2010).
- [49]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).
- [50]. Öztürk, T., M. Göktaş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-035, Zonguldak, 2010.

- [51]. Öztürk, T., M. Göktaş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-089, Zonguldak, 2010.
- [52]. Guan. C.-M., Luo. Z.-H., Qiu. J.-J., Tang. P.-P., “ Novel fluorosilicone triblock copolymers prepared by two-step RAFT polymerization: Synthesis, characterization, and surface properties’’, *European Polymer Journal*, 46 1582–1593 (2010).
- [53]. Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., “Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P95, 914, Konya, (2002).
- [54]. Hazer, B., “Synthesis and Characterization of Block Copolymers,” *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York (1989).
- [55]. Cakmak, I., ve T. Ozturk., “Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units,” *J. Polym. Res.*, 12, 121-126 (2005).
- [56]. Göktaş, M., T. Öztürk., M. Yavuz and B. Hazer “One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymer via Simultaneous Atom Transfer Radical and Ring-Opening Polymerization,” *AMWC 2013 World Congress*, Ref no: 437 İzmir, 2013.
- [57]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review,” *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581 (2007).
- [58]. Kaygın, O., M. Göktaş., T. Öztürk and B. Hazer, “Synthesis of Poly(epichlorohydrin-graft-methyl methacrylate) Graft Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization,” *AMWC 2013 World Congress*, Ref no: 438 İzmir, 2013.

[59]. Öztürk, T., I. Çakmak ve B. Set., “Polietilengikol Fenil Metilen Benzamid Klorür Makrofotobaşlatıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P94, 913, Konya, (2002).

[60]. Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., “Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators,” *J. Eur. Polym.*, A28, 907-912 (1997).

[61]. Hazer, B., 1991a. “Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers,” *Macromol. Reports*, A28, 47-51.

[62]. Wong. K.- H., Davis. T.-P., Barner-Kowollik. C., Stenzel. M.- H., “Honeycomb structured porous films from amphiphilic block copolymers prepared via RAFT polymerization”, *Polymer*, 48 4950-4965 (2007).

[63]. Xin. X., Wang. Y., Liu. W., “Synthesis of zwitterionic block copolymers via RAFT polymerization”, *European Polymer Journal*, 41 1539–1545 (2004).

[64]. Zeng. J., Shi. Keyu., Zhang. Y., Sun. X., Deng. L., Guo. X., Du. Z., Zhang. B., “Synthesis of poly(N-isopropylacrylamide)-b-poly(2-vinylpyridine) block copolymers via RAFT polymerization and micellization behavior in aqueous solution” *Journal of Colloid and Interface Science*, 322 654–659 (2008).

[65]. Öztürk, T., M.N. Atalar, M. Gökteş ve B. Hazer, “One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51, 2651–2659 (2013).

[66]. Shi, P-J., Li. Y-G ve Pan. C-Y., “Block And Star Block Copolymers by Mechanism Transformation X. Synthesis Of Poly(Ethylene oxide) Methyl Ether/ Polystyrene/Poly(L-Lactide) ABC Mikroarm Star Copolymers By Combination of RAFT And ROP” , *European Polymer Journal*, 40, 1283–1290 (2004).

[67]. Li. Y.-G., Wang. Y.-M ve Pan. C.-Y., “Block and Star Block Copolymers by Mechanism Transformation 9: Preparation and Characterization of Poly(methyl methacrylate)/Poly(1,3-dioxepane)/Polystyrene ABC Miktoarm Star Copolymers by Combination of Reversible Addition–Fragmentation Chain-Transfer Polymerization and Cationic Ring-Opening Polymerization” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 1243–1250 (2003).

[68]. You.Y., Hong. C., Wang. W., Lu. W., ve Pan. C., “Preparation and Characterization of Thermally Responsive and Biodegradable Block Copolymer Comprised of PNIPAAm and PLA by Combination of ROP and RAFT Methods” *Macromolecules*, 37 (26), 9761-9767 (2004).

[69]. Jeon, H. J., Goa, D. H., Choi, S-Y, Kima, K. M., Lee, J. Y., Chooa, D. J., Yoo, H-O., Kim J. M., Kima, J., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; 31: 496–503 (2008).

[70]. Hazer, B., Besirli, N., Ayas, A., Baysal, B. M., *Makromol Chem Phys*, 190, 1987 (1989).

[71]. M. Shuster, M. Narkis, Polymeric antiplasticization of polycarbonate with polycaprolactone, *Polym. Eng. Sci.* 34 (1994) 1613.

[72]. J.C. Huarng, K. Min, J.L. White, Phase-equilibrium in the binary and ternary blend system - polycaprolactone-polyvinyl chloride-styrene acrylonitrile copolymer, *Polym. Eng. Sci.* 28 (1988) 1590.

[73]. J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1975.

- [74]. Han, D., Yan L., “Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution,” *Carbohydrate Polymers* 79, 614–619 (2010).
- [75]. A.J. Heidenreich, J.E. Puskas, “Synthesis of arborescent (dendritic) polystyrenes via controlled inimer-type reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 46 (2008) 7621.
- [76]. Ceyhan, T., M. Yüksek, H.G. Yağlıoğlu, B. Salih, M.K. Erbil, A. Elmalı ve Ö. Bekaroğlu, “Synthesis, characterization and nonlinear absorption of novel octakis-POSS substituted metallophthalocyanines and strong optical limiting property of CuPc” *The Royal Society of Chemistry*. 2407–2413 (2008).
- [77]. Yüksek, M., T. Ceyhan, F. Bağcı, H.G. Yağlıoğlu, A. Elmalı ve Ö. Bekaroğlu, “The nonlinear refraction and absorption dependence on the thermal effect for 4 ns pulse duration in binuclear Zn(II) phthalocyanine solution” *Optics Communications*. 281, 3897–390 (2008).

6. EKLER

Ek Tablo 1. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

AIBN = 1.5×10^{-3} g; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	BL (g)	MMA (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (°C)			PMMA/PBL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
										T_{d1}	T_{d2}	T_{d3}	
KA-2	0.110	1.550	1.526	45	0.700	21.97	1.00	41,931	1.83	317	416	431	1.00 / 0.24 / 0.05
KA-3	0.106	1.509	1.516	60	0.814	25.97	1.02	44,998	1.75	215	400	509	1.00 / 0.18 / 0.04
KA-6	0.106	1.524	1.531	180	1.055	33.36	1.02	48,959	1.89	220	305	410	1.00 / 0.27 / 0.06
KA-7	0.111	1.517	1.512	240	1.015	32.30	1.08	59,215	1.96	201	327	403	1.00 / 0.36 / 0.09

Ek Tablo 2. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

Süre : 60 dakika; AIBN = 1.0×10^{-3} g; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Kod	RAFT-ROP ajamı (g)	BL (g)	MMA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	PMMA/PBL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
KB-1	0.102	1.515	0.756	0.304	12.81	1.00	17,578	2.68	1.00 / 0.42 / 0.10
KB-2	0.107	1.510	1.290	0.502	17.26	1.02	30,686	2.08	1.00 / 0.48 / 0.12
KB-3	0.110	1.508	1.800	0.645	18.88	1.04	42,072	1.92	1.00 / 0.42 / 0.12
KB-4	0.105	1.502	1.900	0.730	20.80	1.06	60,607	2.09	1.00 / 0.51 / 0.13
KB-5	0.111	1.520	2.120	0.943	25.14	1.10	59,942	2.08	1.00 / 0.57 / 0.12
KB-6	0.112	1.511	2.900	1.031	22.79	1.08	63,428	1.98	1.00 / 0.56 / 0.10

Ek Tablo 3. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine makro RAFT-ROP ajanının etkisi (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

Süre = 60 dakika; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	BL (g)	MMA (g)	AIBN (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (°C)			PMMA/PBL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
										T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}	
KC-2	0.075	1.516	1.521	0.0011	0.747	23.99	1.04	49,287	2.02	382	472	560	1.00 / 0.36 / 0.09
KC-4	0.150	1.516	1.508	0.0032	0.983	30.95	1.06	26,394	2.04	313	402	504	1.00 / 0.36 / 0.09
KC-5	0.200	1.524	1.534	0.0046	0.958	29.37	0.96	18,760	2.56	247	408	-	1.00 / 0.36 / 0.08
KC-6	0.250	1.520	1.551	0.0039	0.938	28.20	0.84	16,187	2.90	230	402	464	1.00 / 0.36 / 0.10

Ek Tablo 4. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine polimerizasyon zamanının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

AIBN = 1.5×10^{-3} g; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	CL (g)	MMA (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (°C)			PMMA/PCL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
										T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}	
MA-1	0.122	1.510	1.520	30	0.264	8.35	0.62	59,906	2.05	252	402	499	1.00 / 0.27 / 0.38
MA-3	0.115	1.526	1.523	60	0.713	22.51	0.56	58,850	2.14	253	394	486	1.00 / 0.33 / 0.35
MA-4	0.117	1.527	1.551	90	0.730	22.85	0.58	61,901	2.23	255	396	502	1.00 / 0.48 / 0.31
MA-5	0.107	1.514	1.550	125	0.827	26.06	0.62	73,966	2.35	354	417	551	1.00 / 0.30 / 0.32
MA-6	0.102	1.507	1.502	190	0.725	23.30	0.60	76,023	2.38	392	487	592	1.00 / 0.30 / 0.35

Ek Tablo 5. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine monomer miktarının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

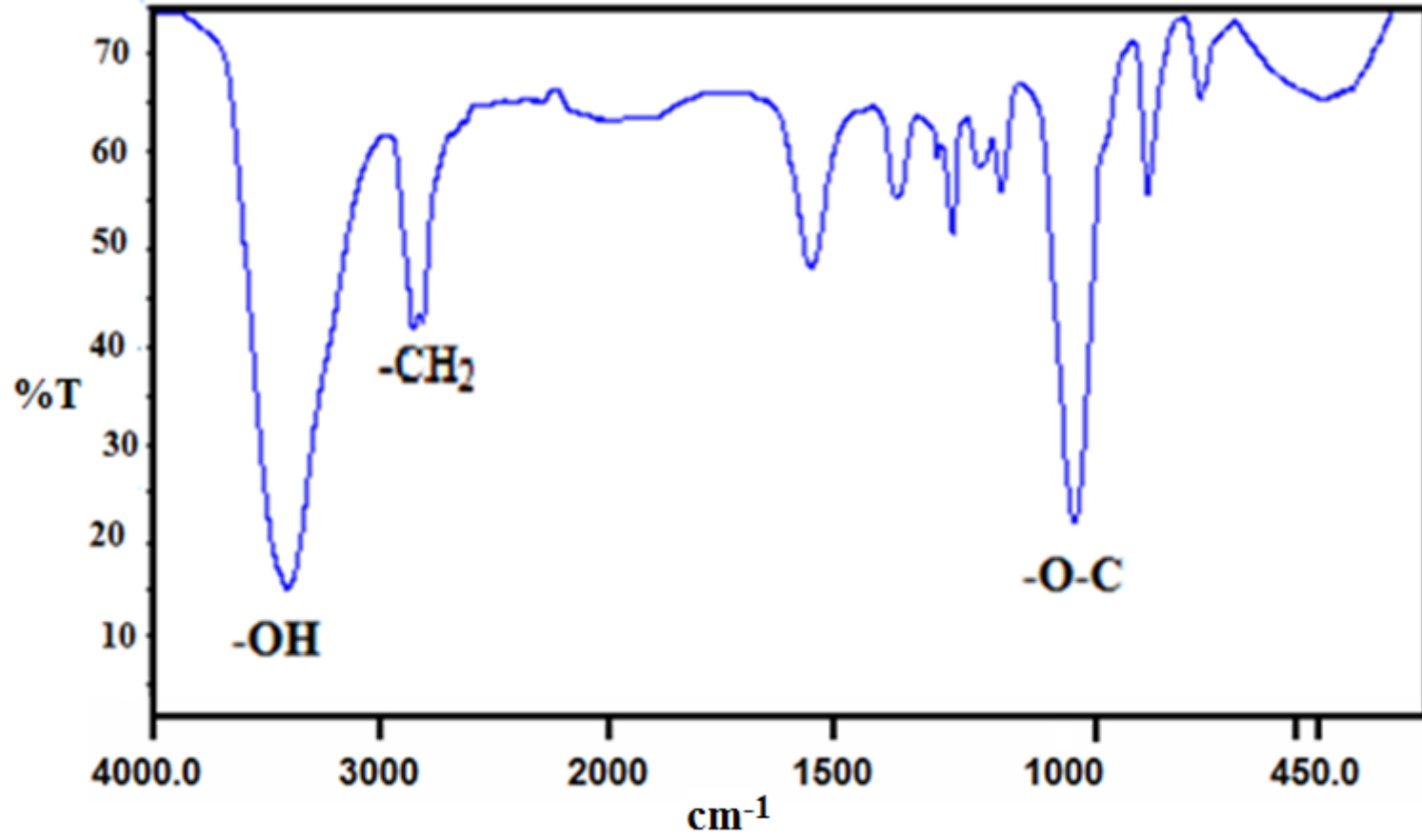
Süre : 60 dakika; AIBN = 1.0×10^{-3} g; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	CL (g)	MMA (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (°C)			PMMA/PCL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
									T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}	
MB-1	0.108	1.568	0.760	0.314	12.86	0.60	32,560	1.78	261	398	487	1.00 / 0.42 / 0.34
MB-2	0.100	1.505	1.010	0.466	17.79	0.62	50,330	2.22	275	403	493	1.00 / 0.81 / 0.26
MB-3	0.100	1.541	1.261	0.479	16.51	0.64	54,988	2.11	255	416	497	1.00 / 0.48 / 0.26
MB-4	0.108	1.530	1.768	0.909	26.66	0.66	61,948	2.27	254	394	431	1.00 / 0.39 / 0.34
MB-5	0.107	1.570	2.003	1.049	28.51	0.66	69,118	2.33	249	398	501	1.00 / 0.45 / 0.47
MB-6	0.102	1.540	2.264	1.122	28.71	0.68	91,610	2.22	325	402	501	1.00 / 0.45 / 0.26

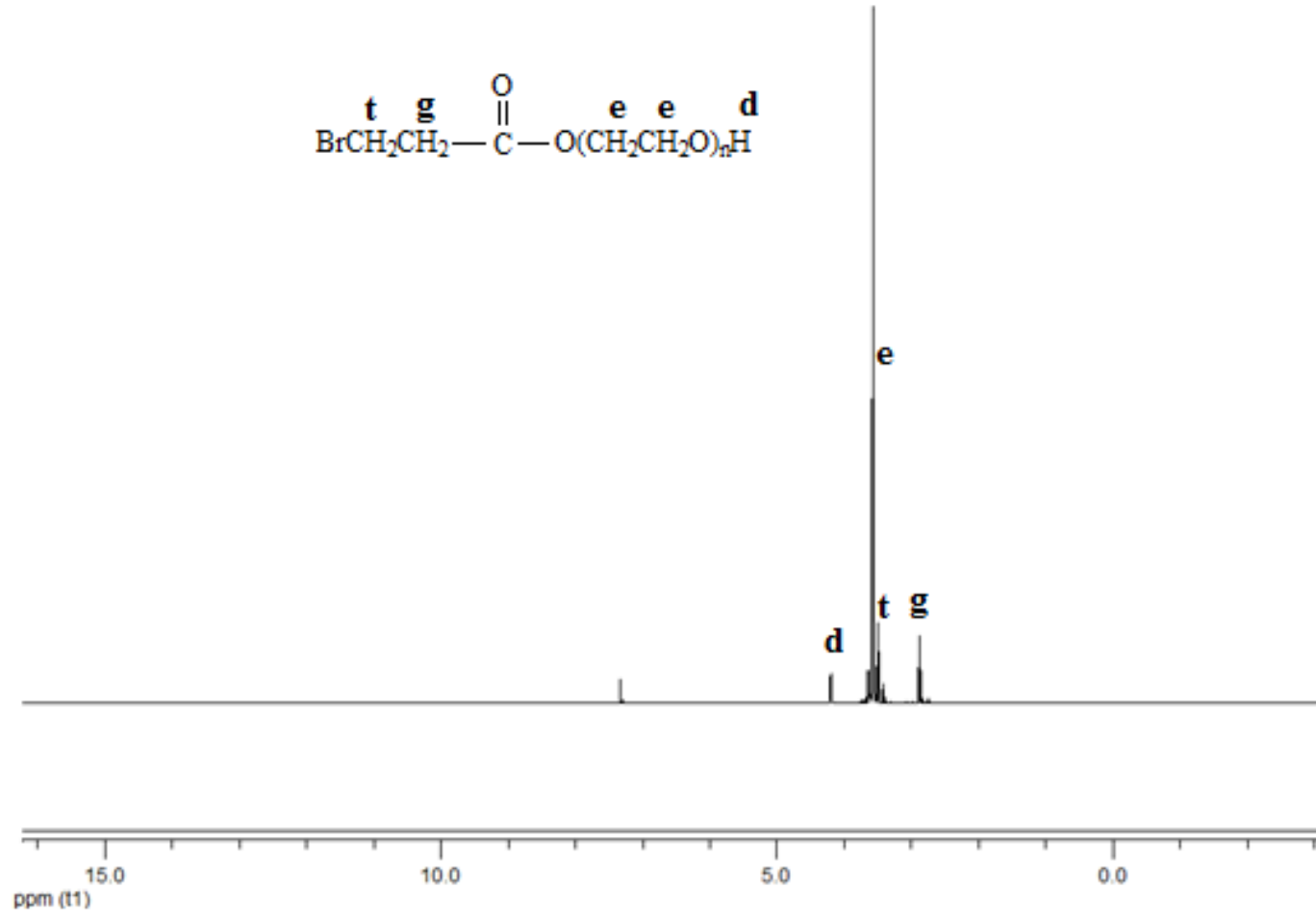
Ek Tablo 6. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için tek basamaklı kopolimerizasyon üzerine makro RAFT-ROP ajanının etkisi (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen PEG-Br).

Süre : 60 dakika; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

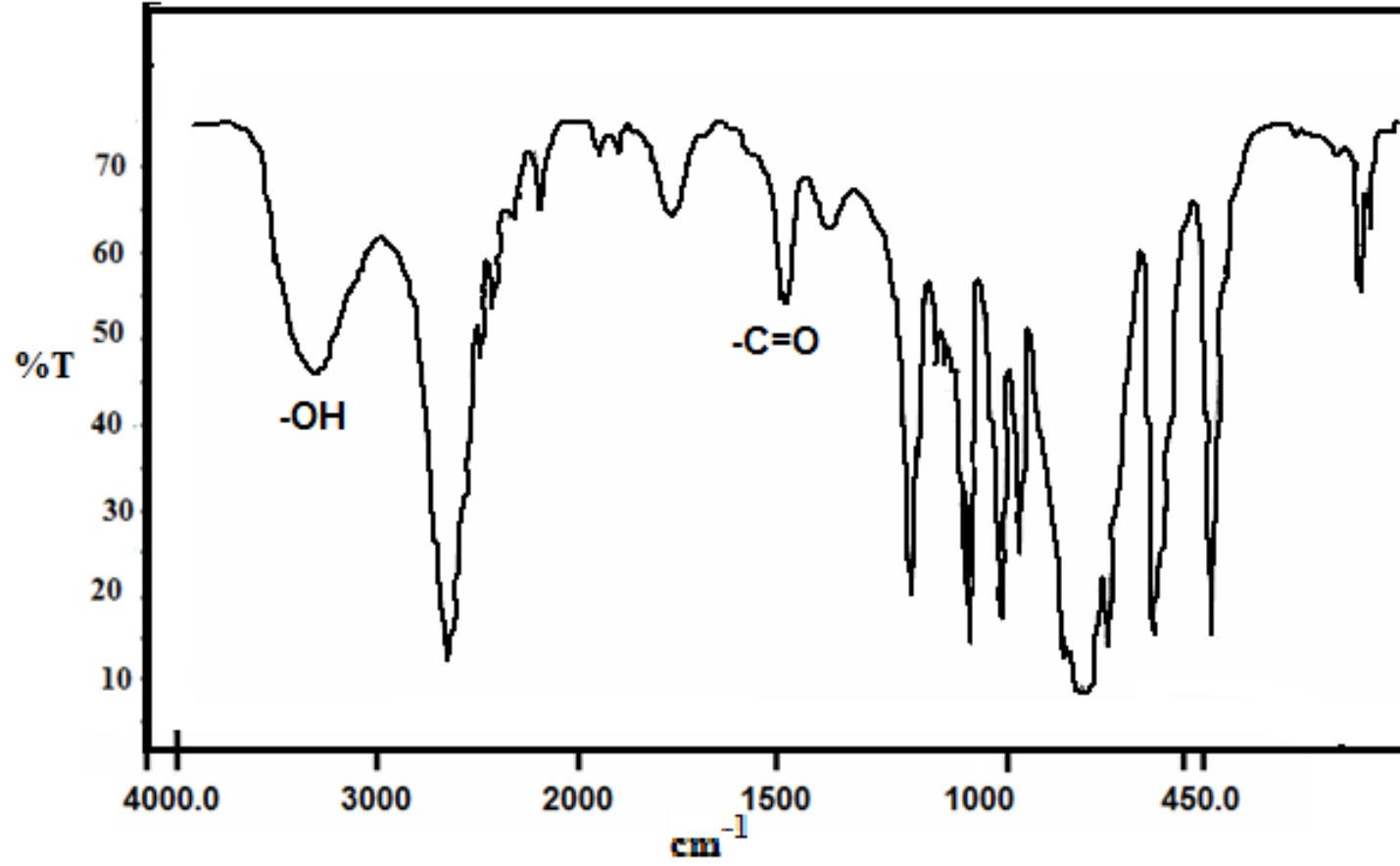
Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	CL (g)	MMA (g)	AIBN (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (°C)			PMMA/PCL/PEG blok oranı (mol/mol/mol)
										T _{d1}	T _{d2}	T _{d3}	
MC-1	0.054	1.524	1.540	0.0010	0.352	11.29	0.60	92,030	2.44	332	400	476	1.00 / 0.39 / 0.31
MC-2	0.076	1.520	1.503	0.0012	0.807	20.65	0.62	64,575	2.13	254	402	492	1.00 / 0.57 / 0.31
MC-3	0.126	1.525	1.512	0.0013	0.678	21.43	0.64	54,391	2.10	398	499	-	1.00 / 0.48 / 0.20
MC-5	0.208	1.530	1.514	0.0020	0.657	21.57	0.62	49,255	2.09	263	391	493	1.00 / 0.36 / 0.24
MC-6	0.254	1.508	1.500	0.0021	0.713	21.58	0.58	44,293	1.99	499	549	576	1.00 / 0.33 / 0.34



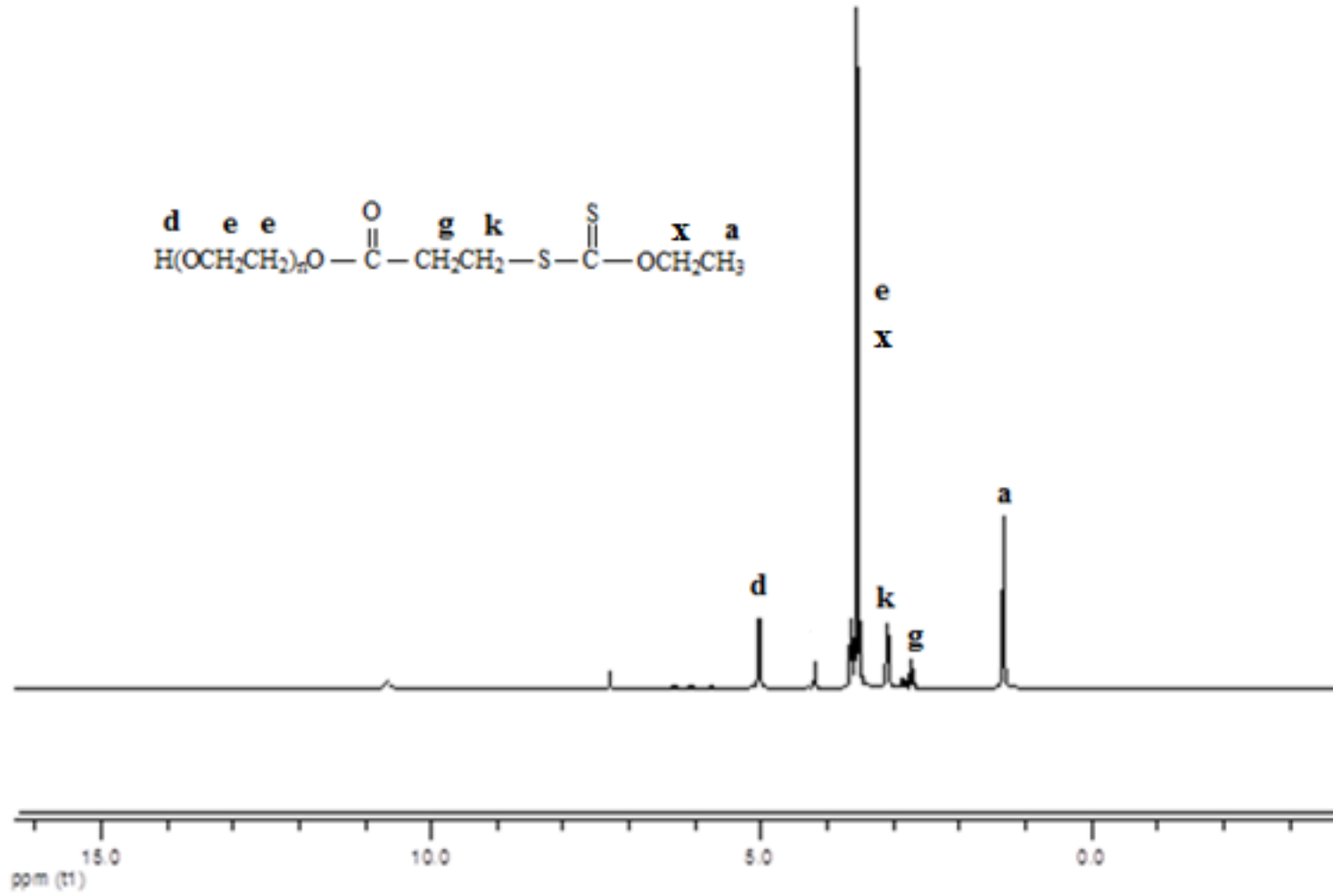
Ek Şekil 1. PEG'in FT-IR spektrumu.



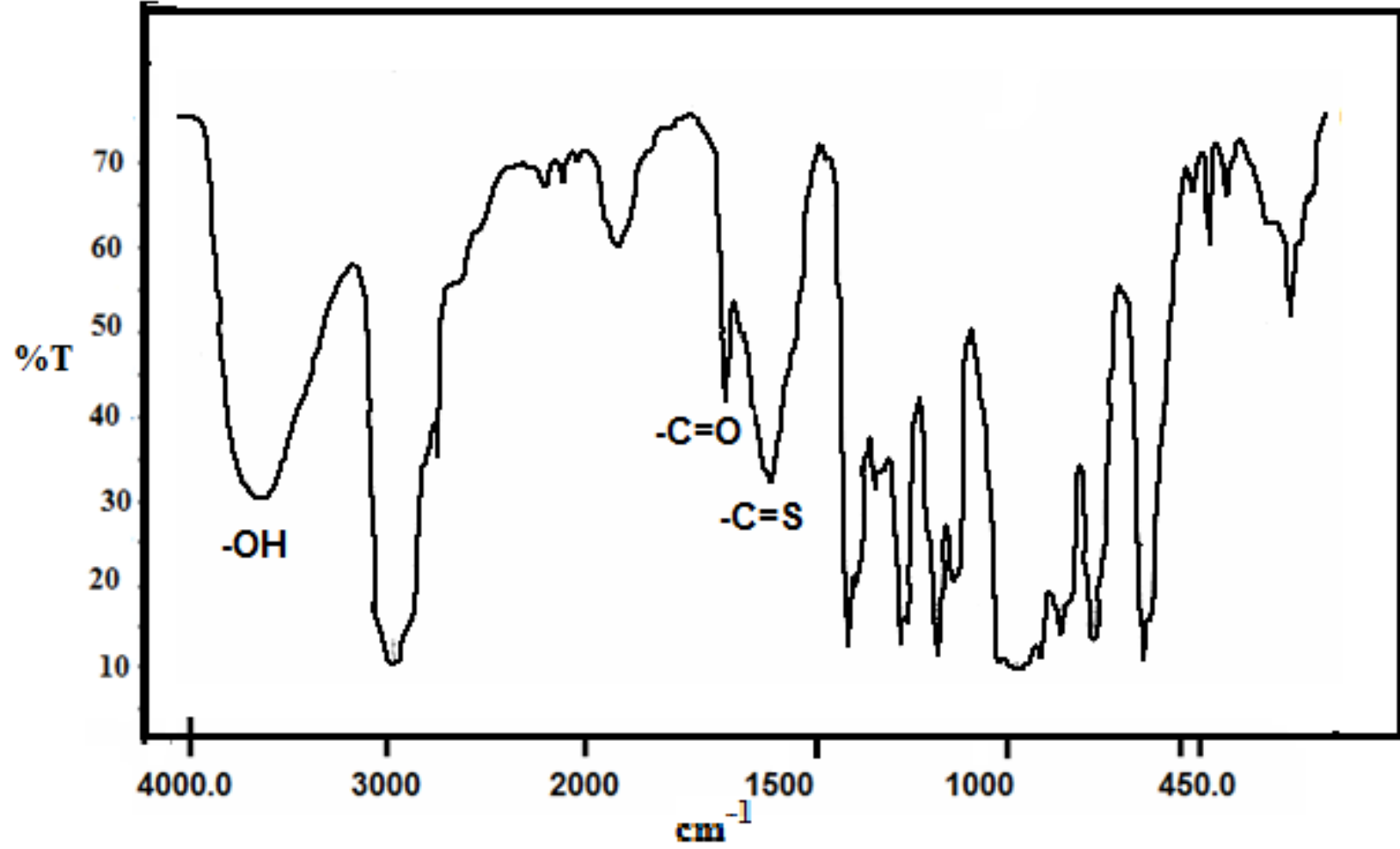
Ek Şekil 2. PEG-Br' nin ^1H -NMR spektrumu.



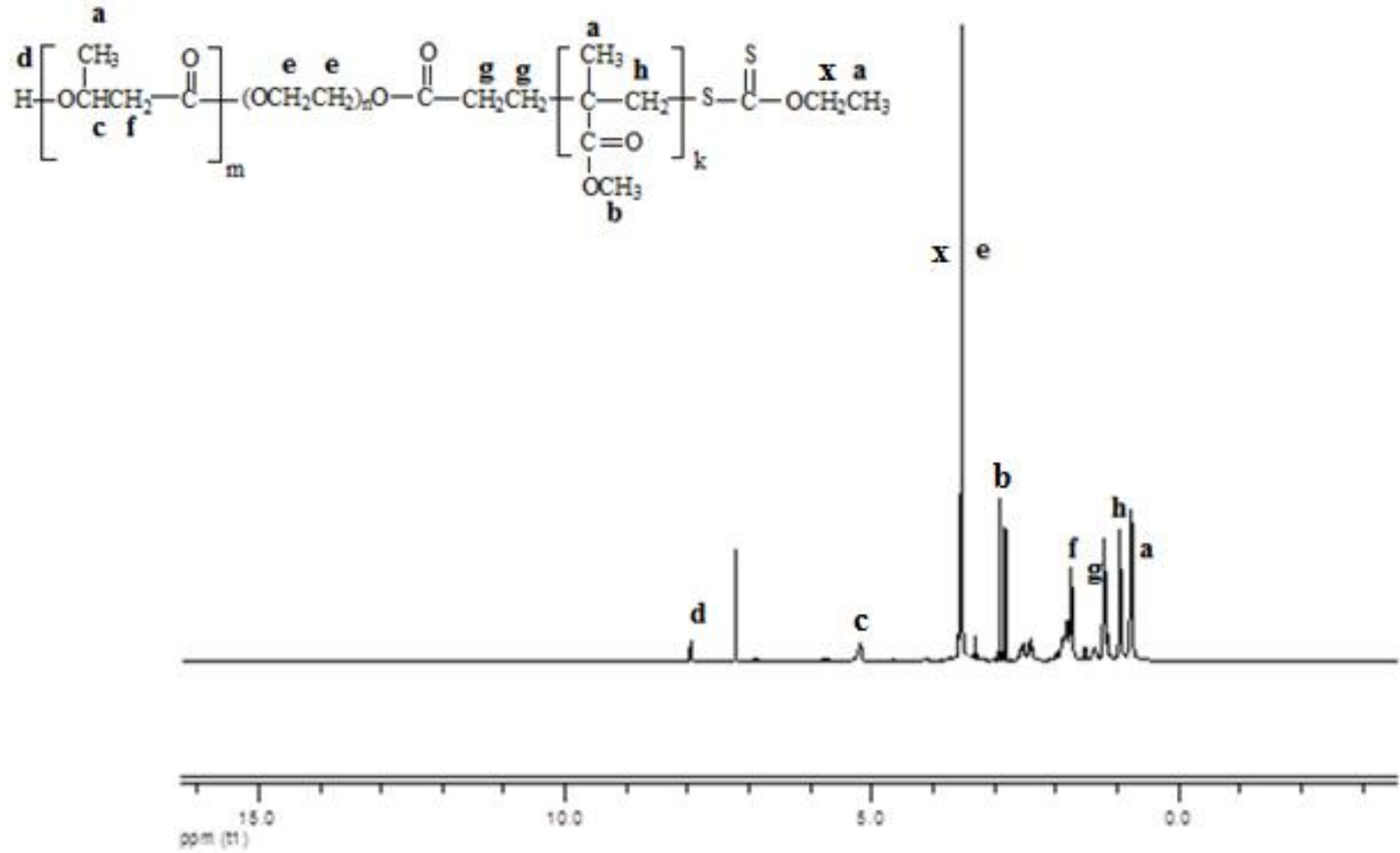
Ek Şekil 3. PEG-Br' nin FT-IR spektrumu.



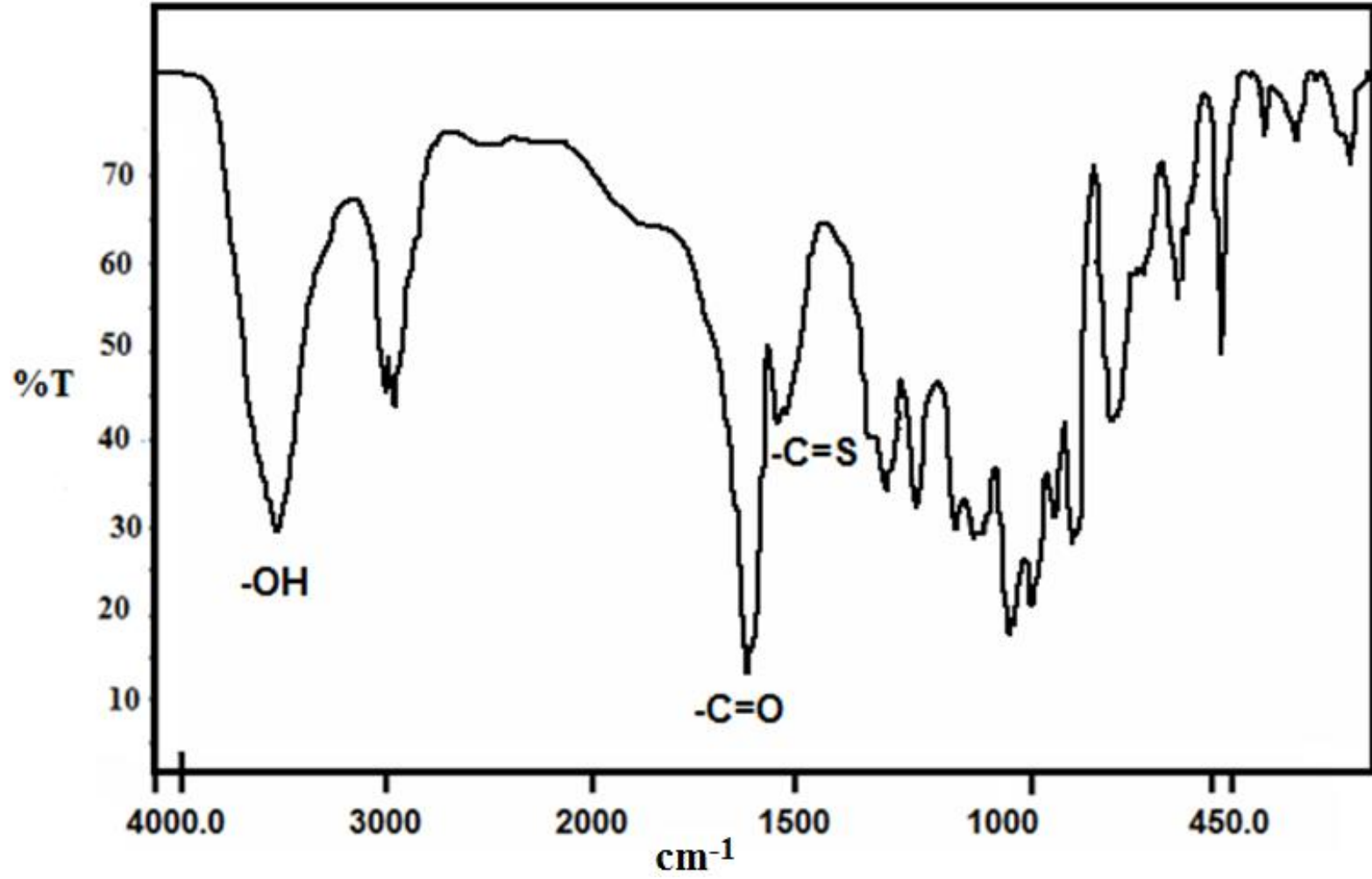
Ek Şekil 4. Makro RAFT-ROP ajanının ^1H -NMR spektrumu.



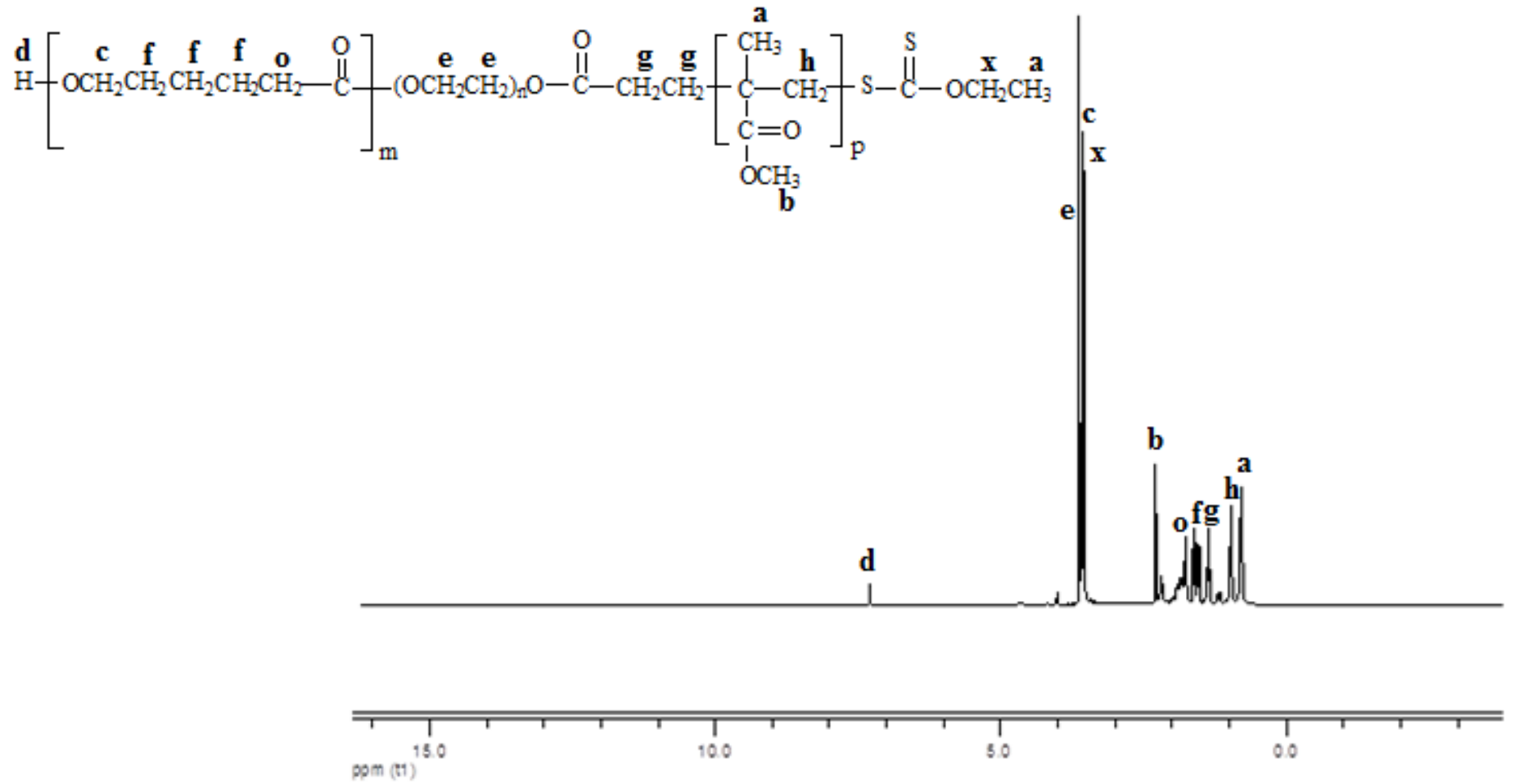
Ek Şekil 5. Makro RAFT-ROP ajanının FTIR spektrumu.



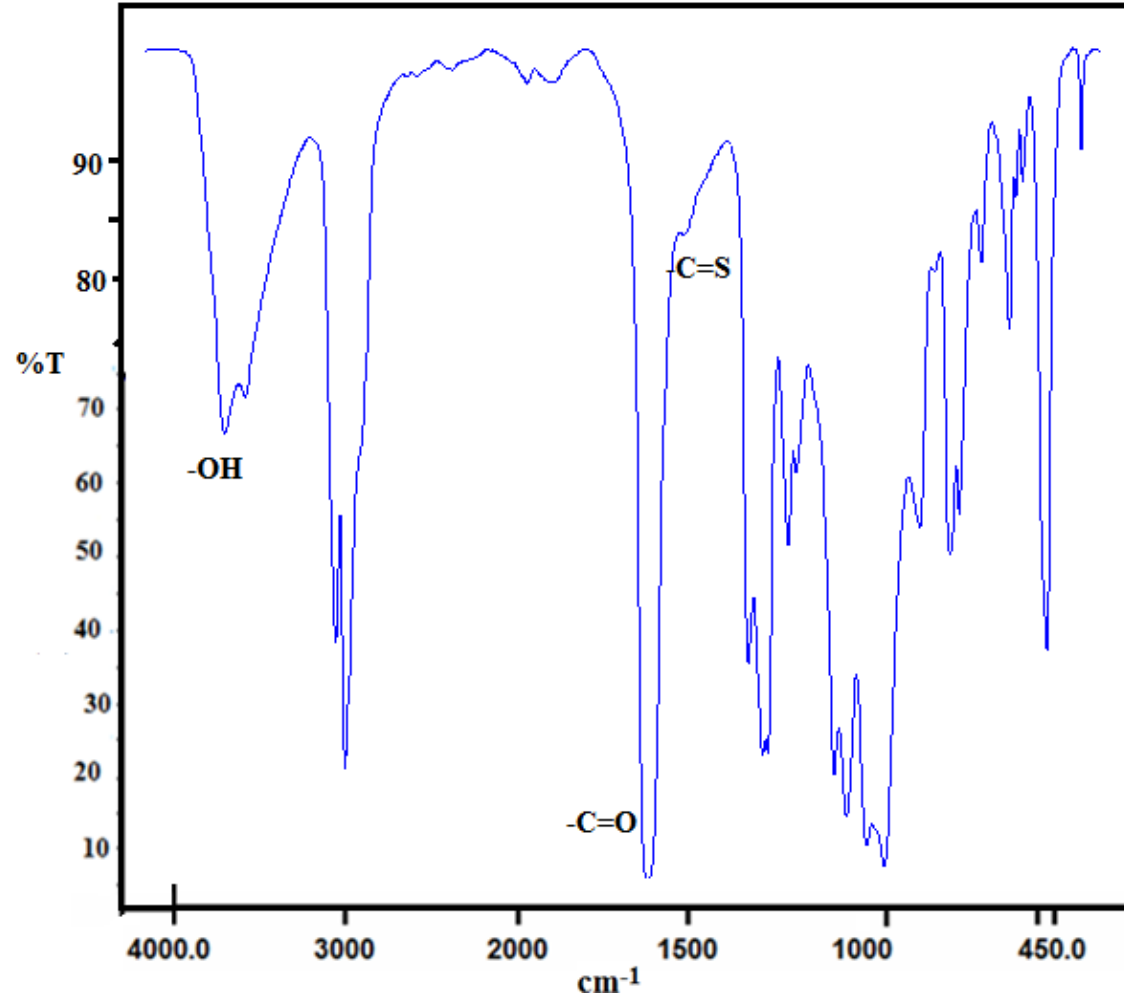
Ek Şekil 6. Blok kopolimer'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (KA-3).



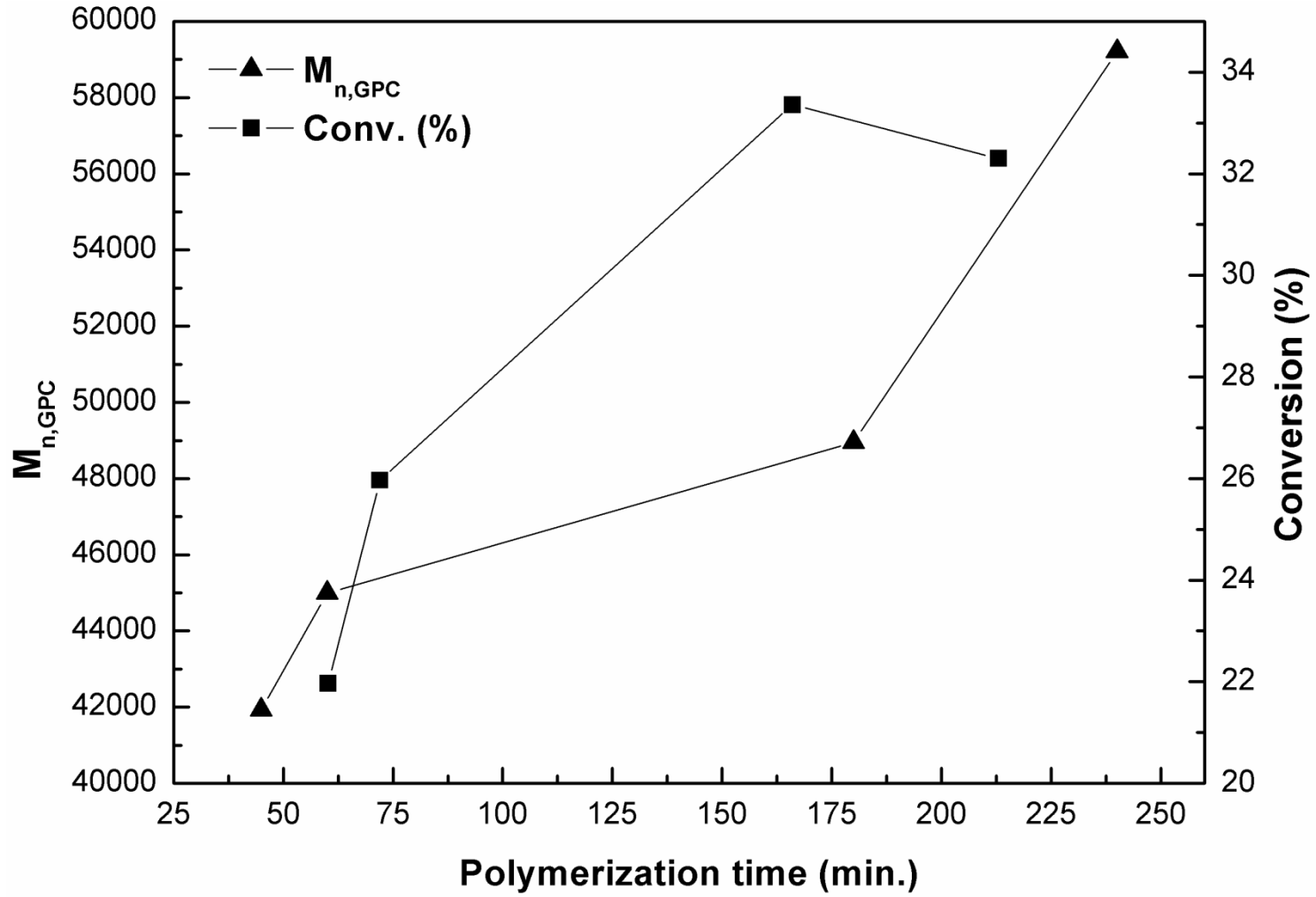
Ek Şekil 7. Blok kopolimer'in FTIR spektrumu.



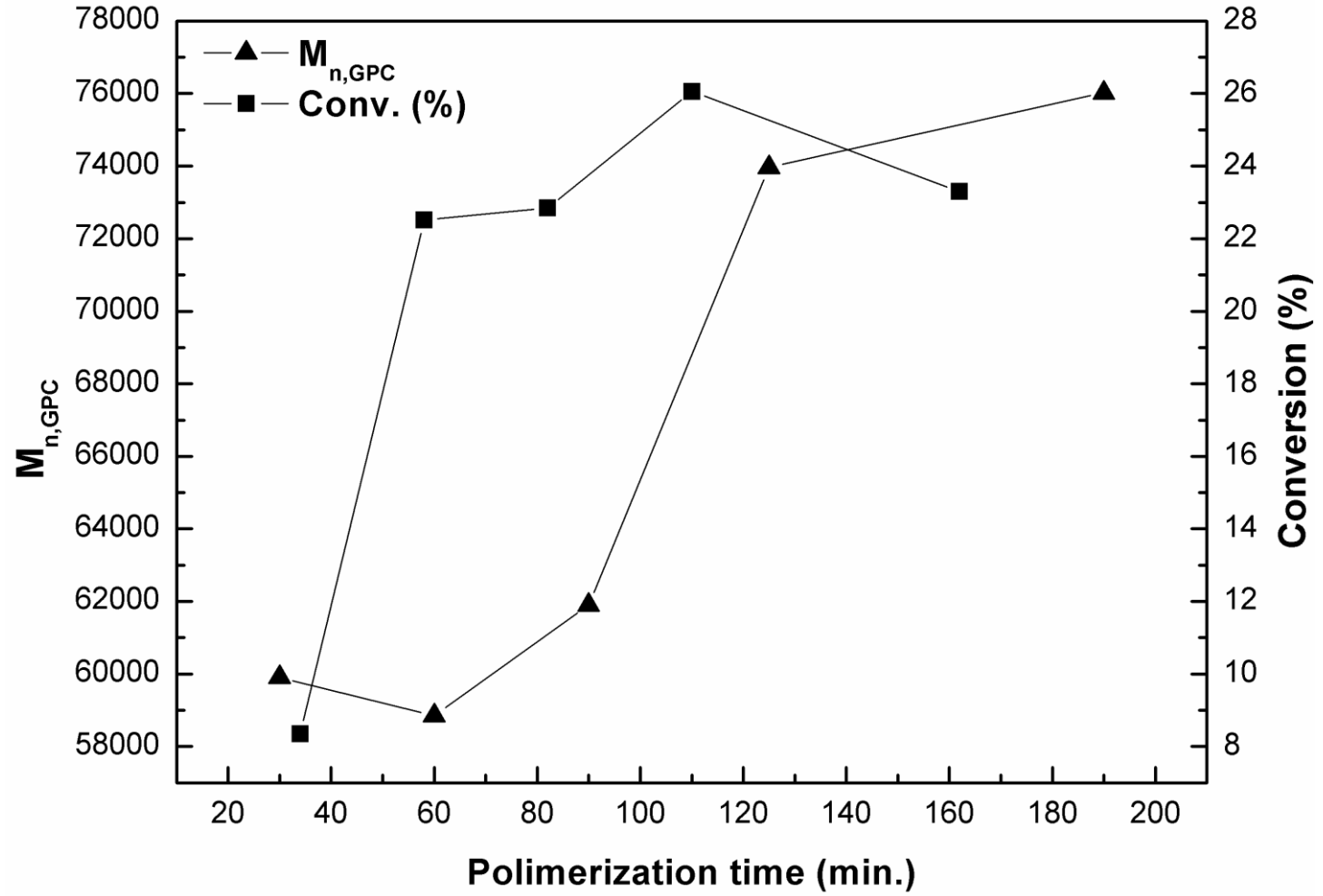
Ek Şekil 8. Blok kopolimer'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (MB-5).



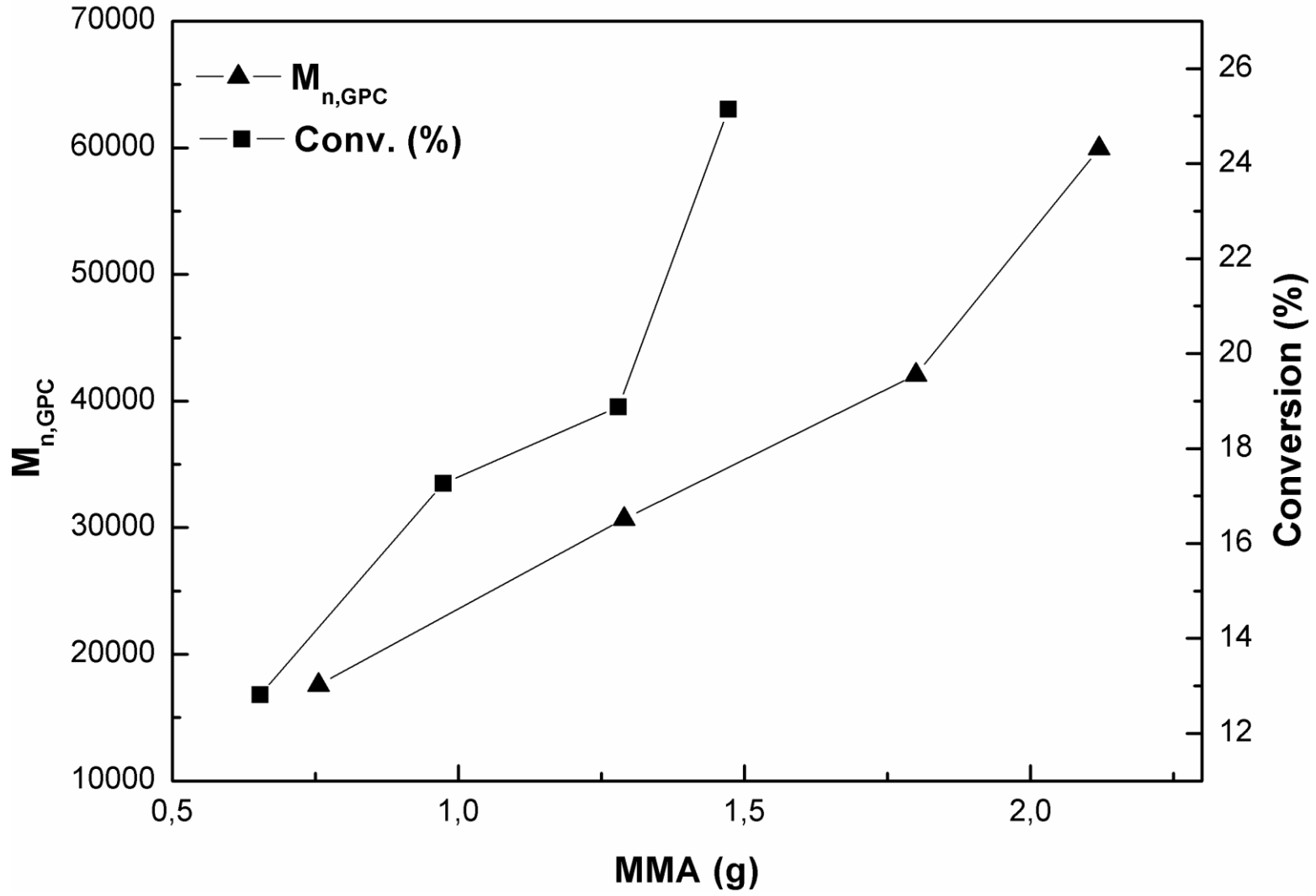
Ek Şekil 9. Blok kopolimer'in FTIR spektrumu.



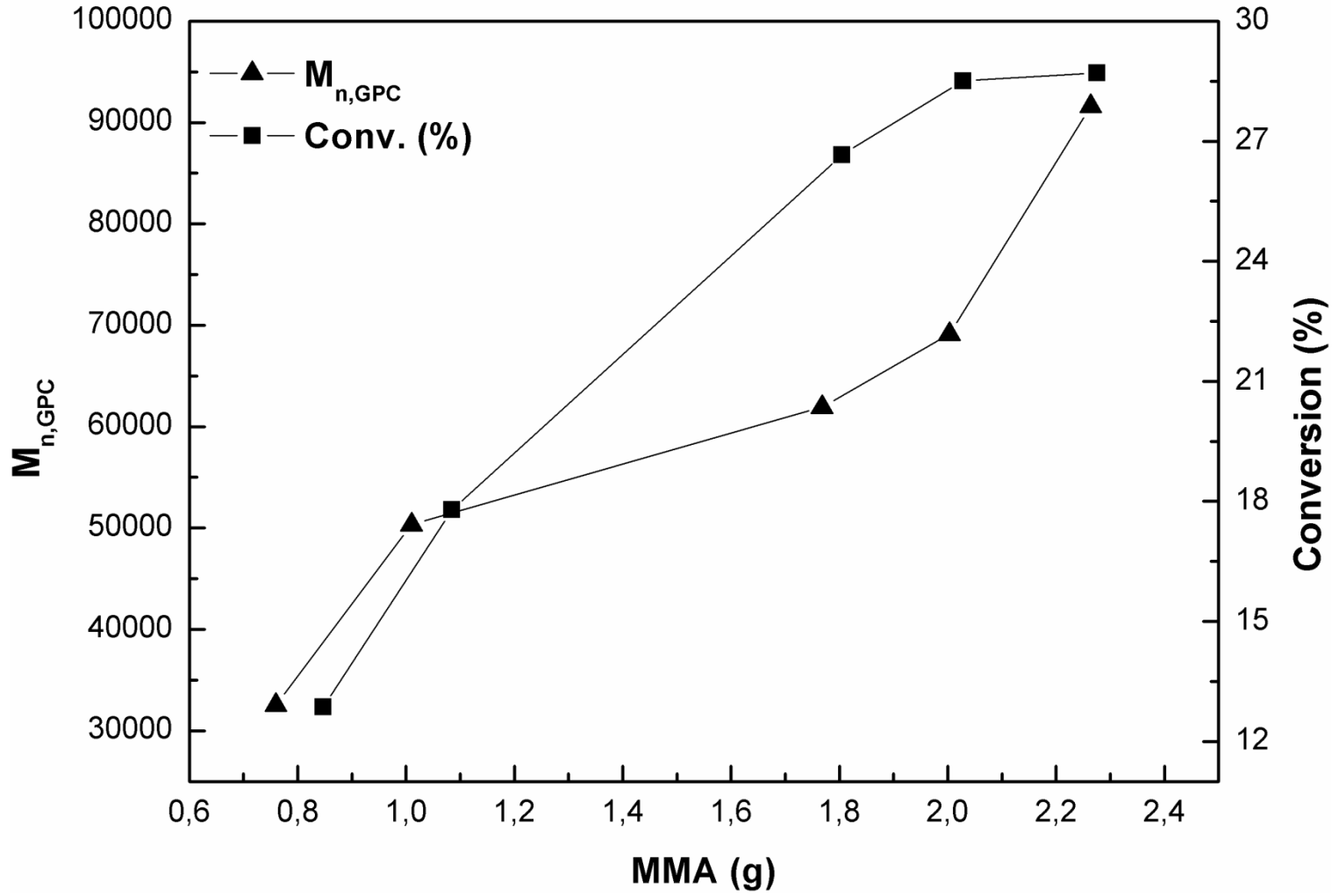
Ek Şekil 10. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için polimerizasyon zamanının M_n üzerine etkisi.



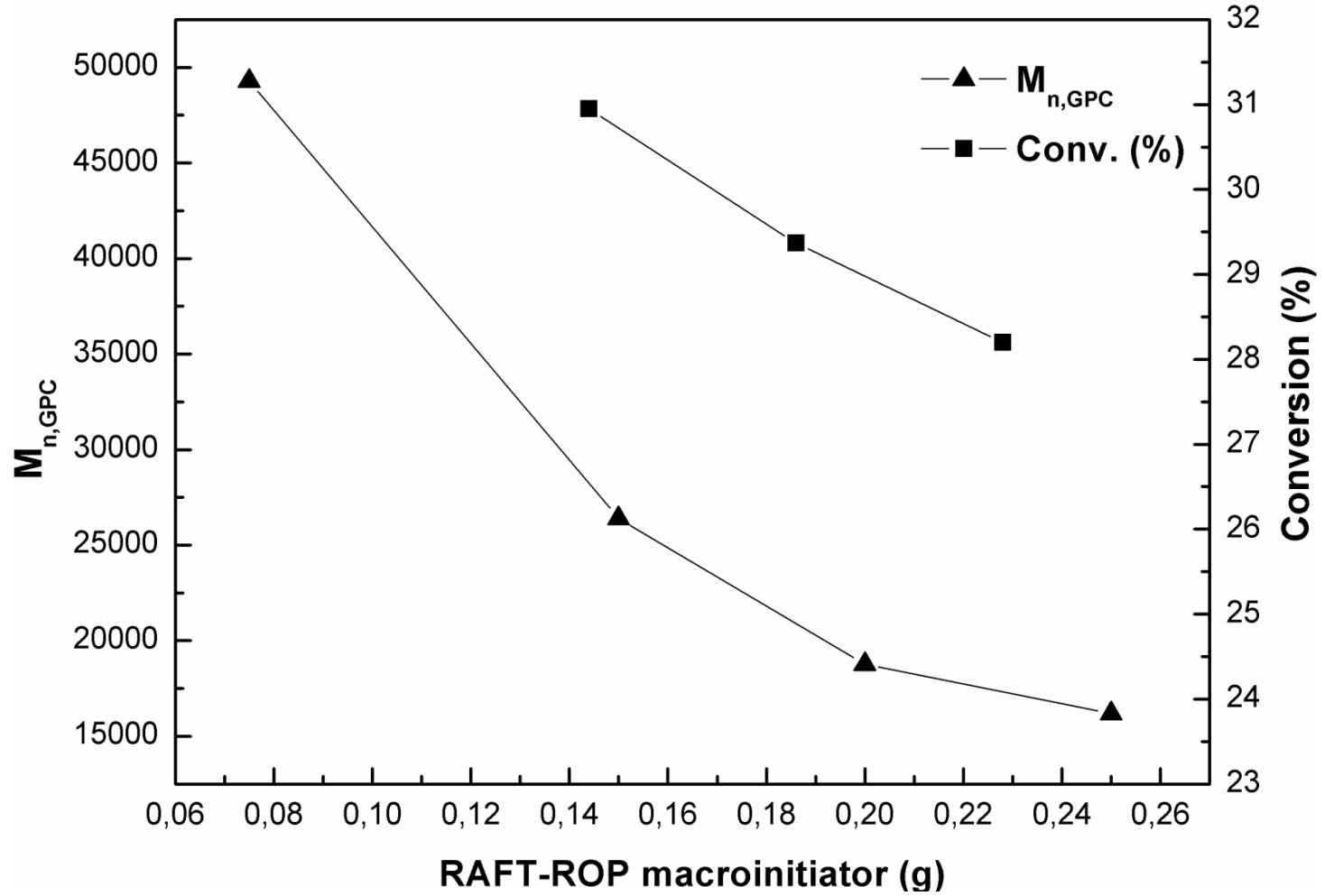
Ek Şekil 11. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için polimerizasyon zamanının M_n üzerine etkisi.



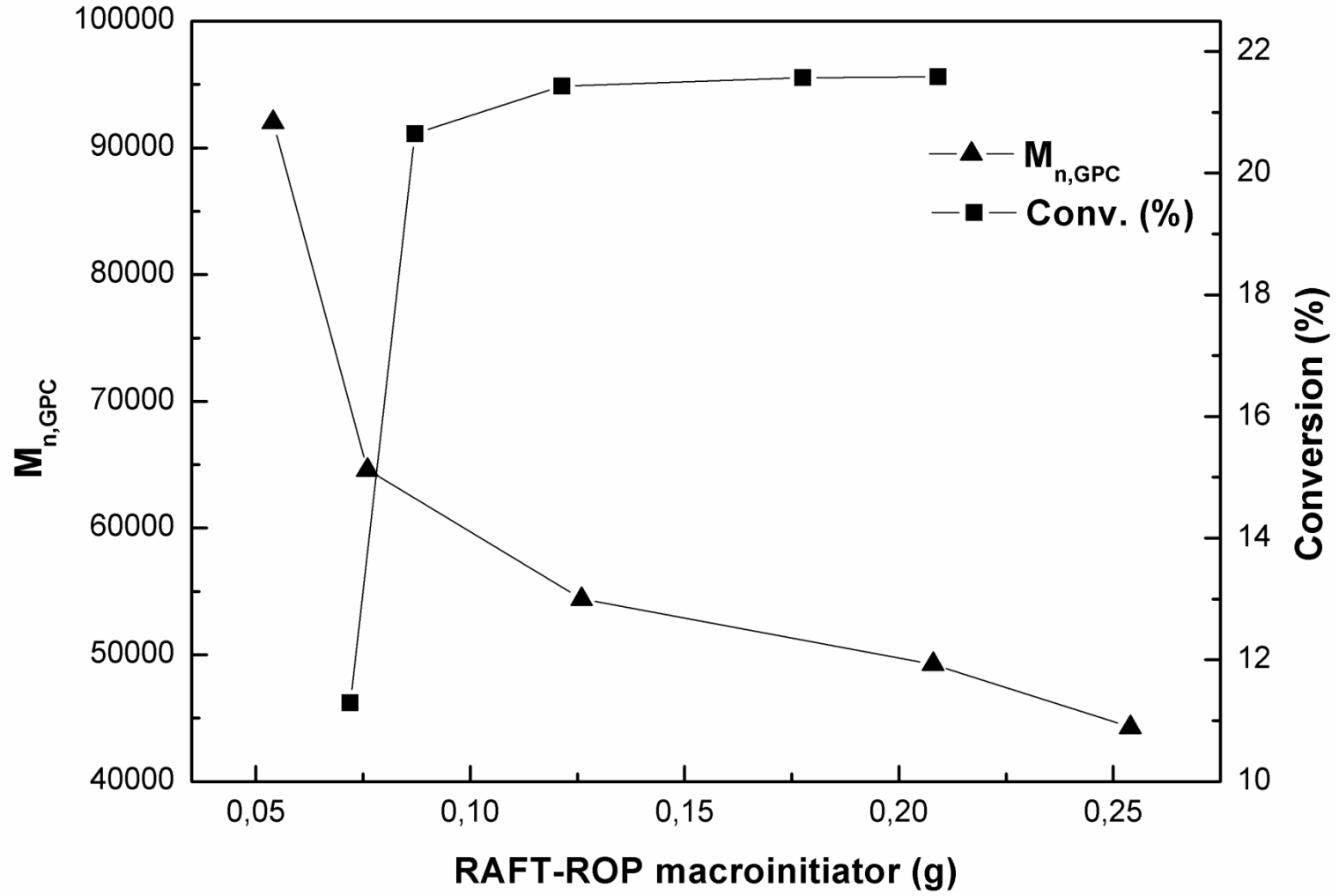
Ek Şekil 12. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için monomer miktarının M_n üzerine etkisi.



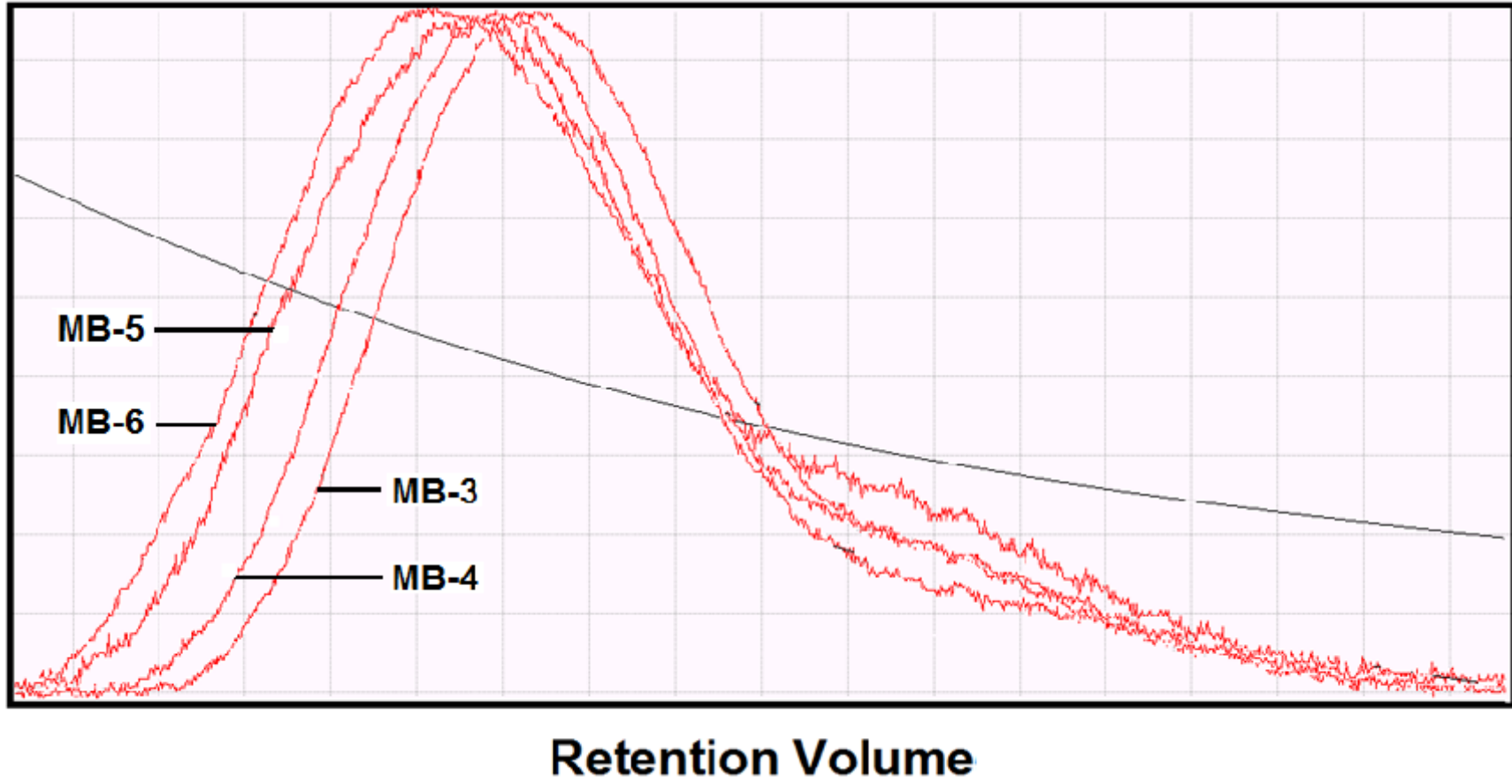
Ek Şekil 13. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için monomer miktarının M_n üzerine etkisi.



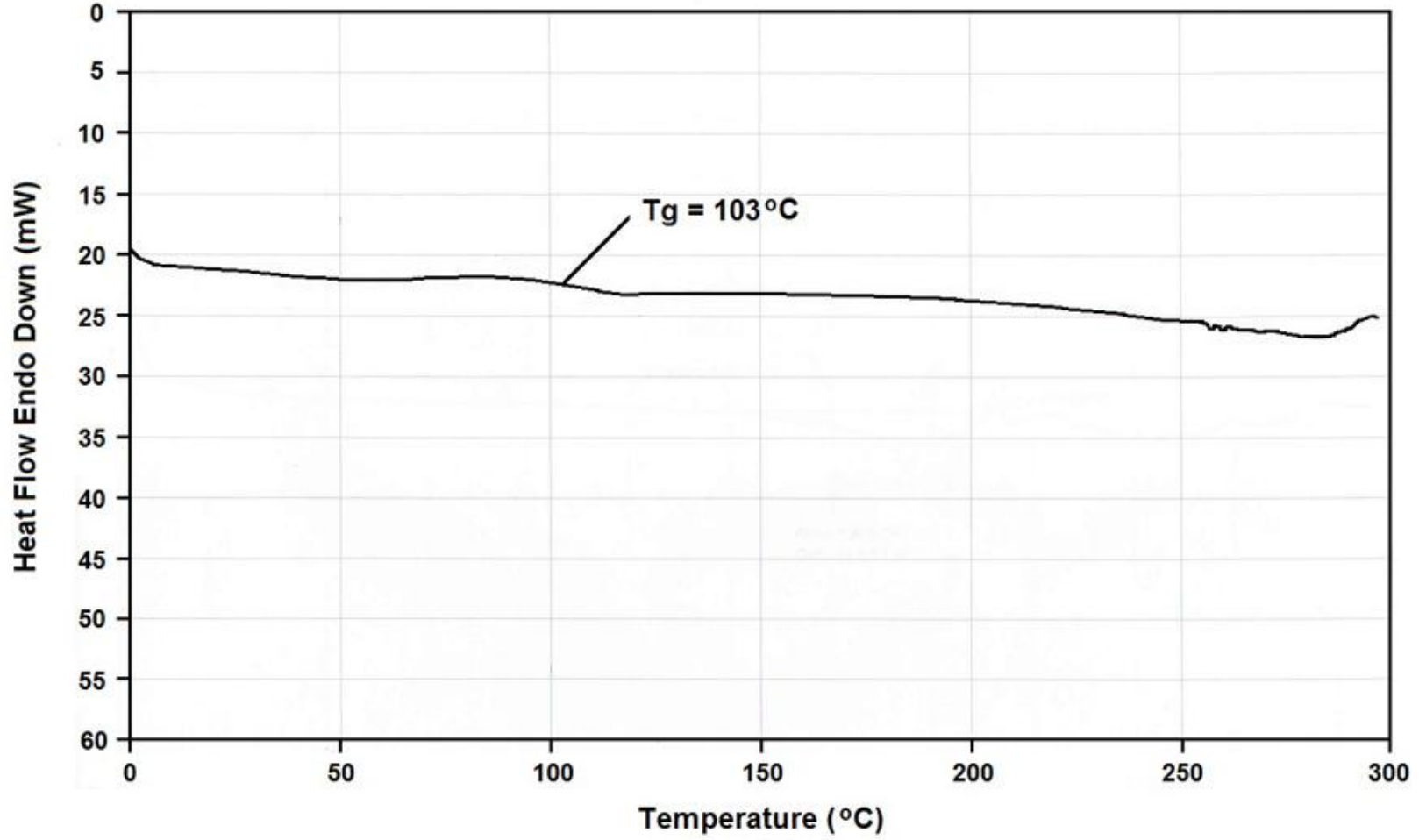
Ek Şekil 14. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerleri için makro RAFT-ROP ajanının M_n üzerine etkisi.



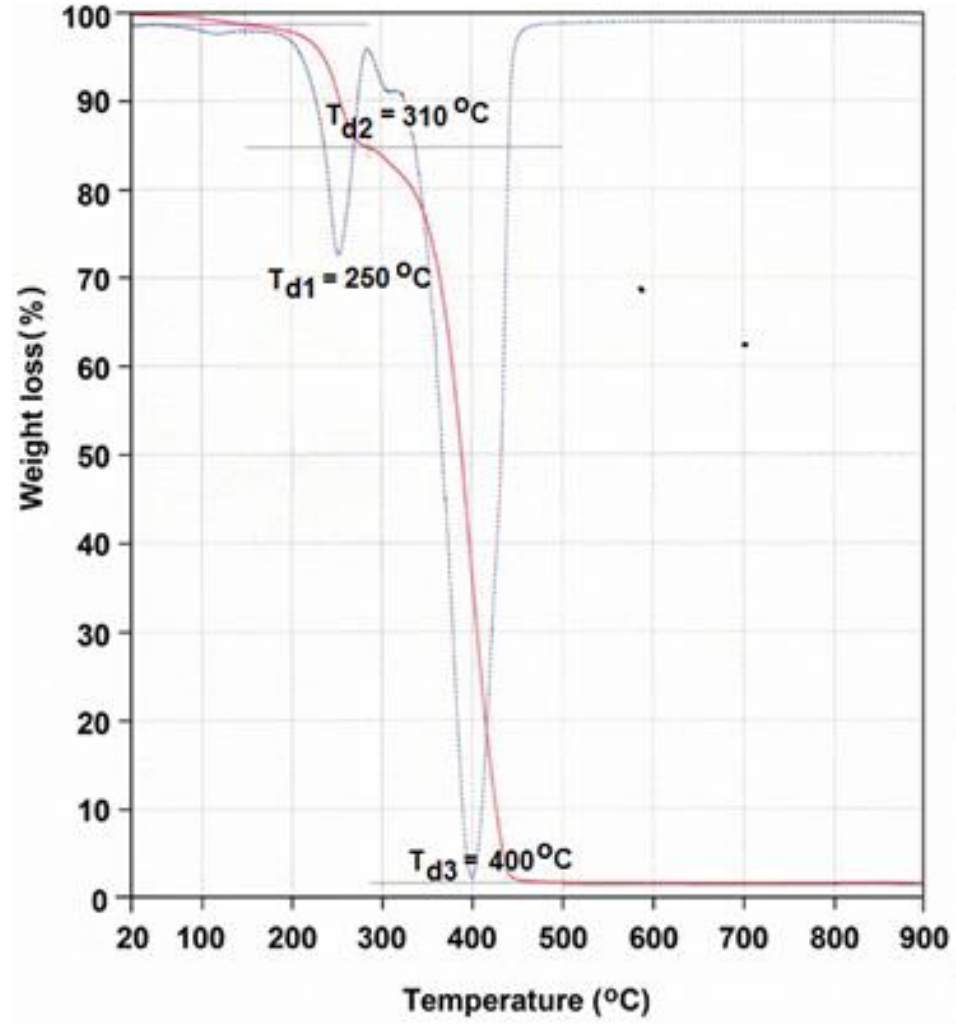
Ek Şekil 15. Poli(MMA-b-EG-b-CL) triblok kopolimerleri için makro RAFT-ROP ajanının M_n üzerine etkisi.



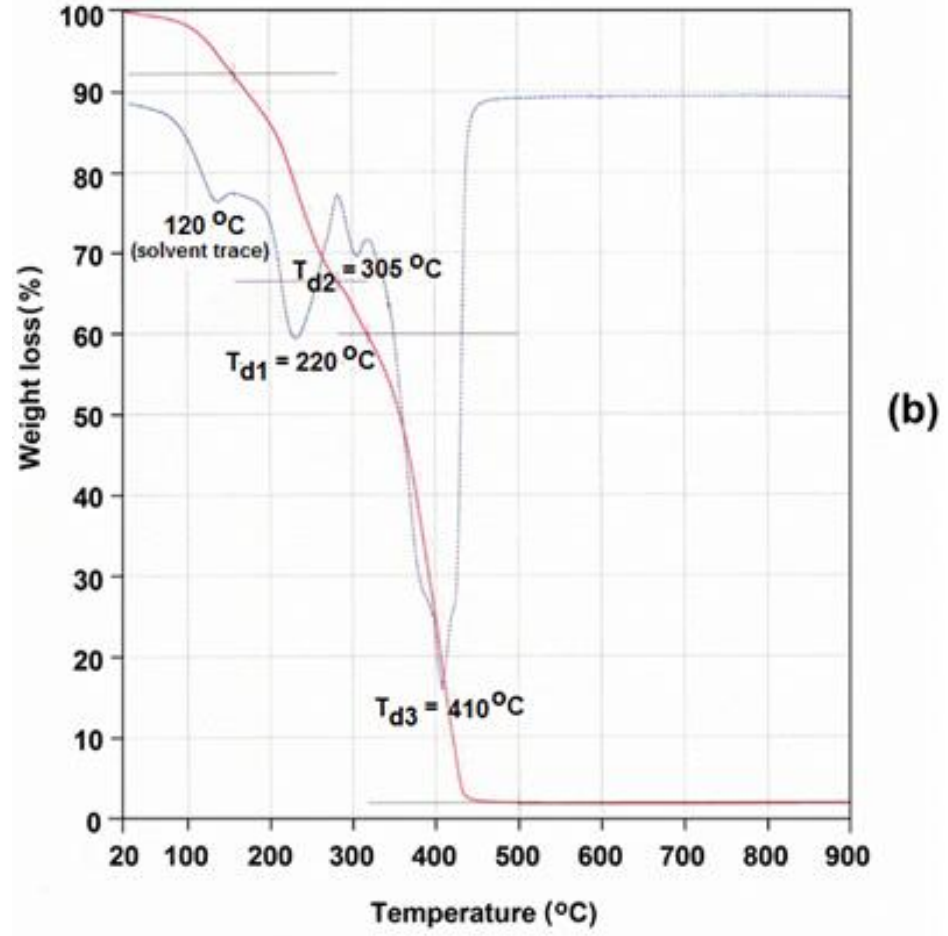
Ek Şekil 16. Poli(MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerlerin zaman ile GPC izleri (KB serileri).



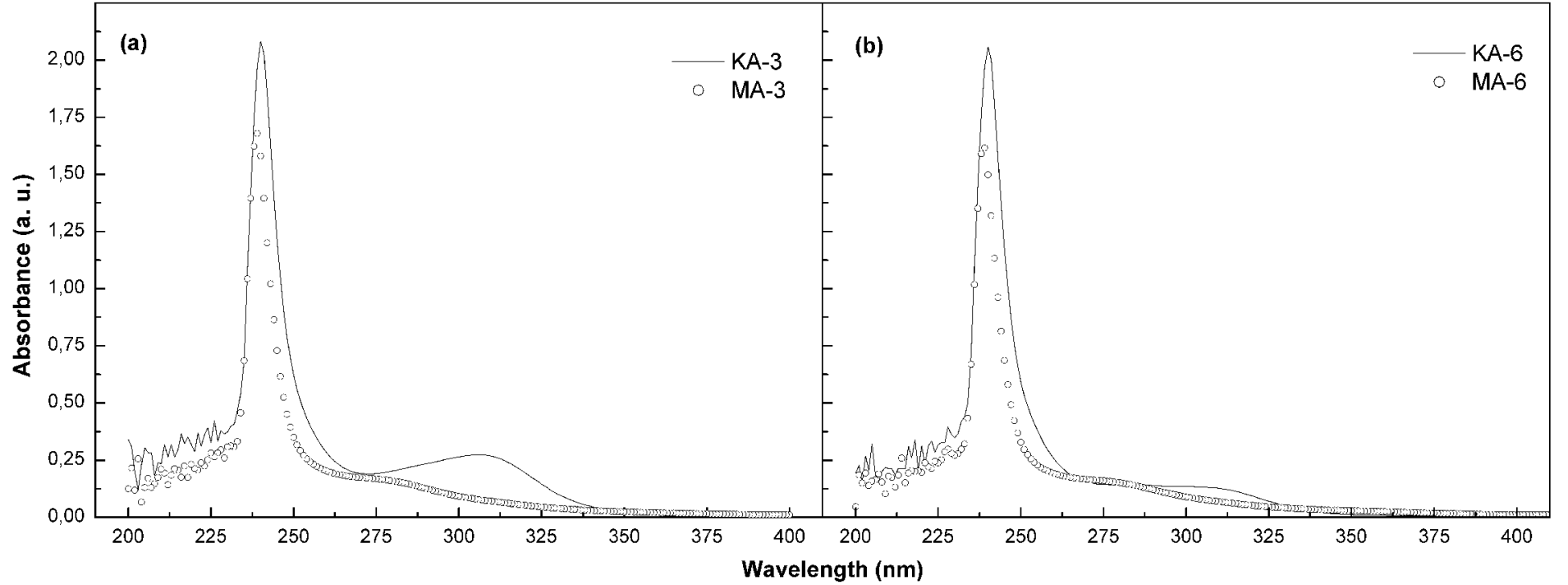
Ek Şekil 17. Poli (MMA-b-EG-b-BL) triblok kopolimerin (KB-6) DSC eğrisi.



Ek Şekil 18. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimer (KB-6) için TGA eğrisi.

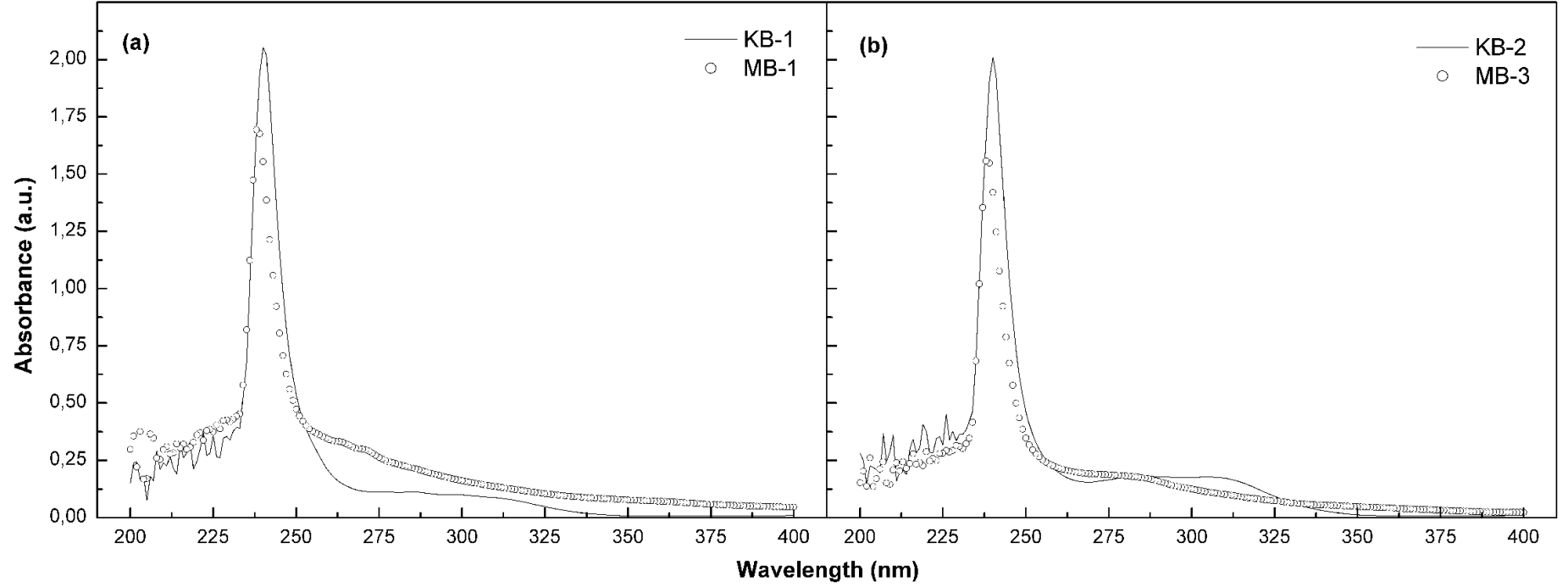


Ek Şekil 19. poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimer (MB-6) için TGA eğrisi.



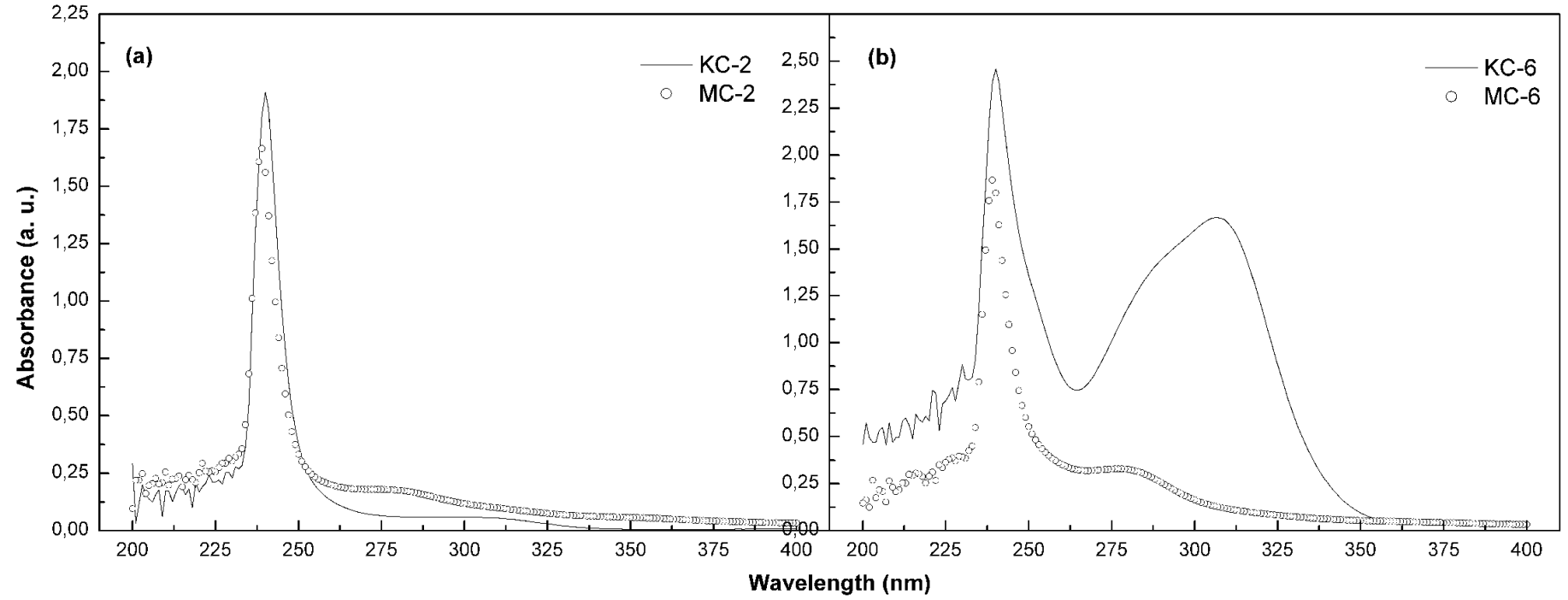
Ek Şekil 20. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.

Ek Şekil 20. Poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 1'deki KA-3 ve KA-6] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 4'teki MA-3 ve MA-6] triblok kopolimerlerinin polimerizasyon zamanına bağlı UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



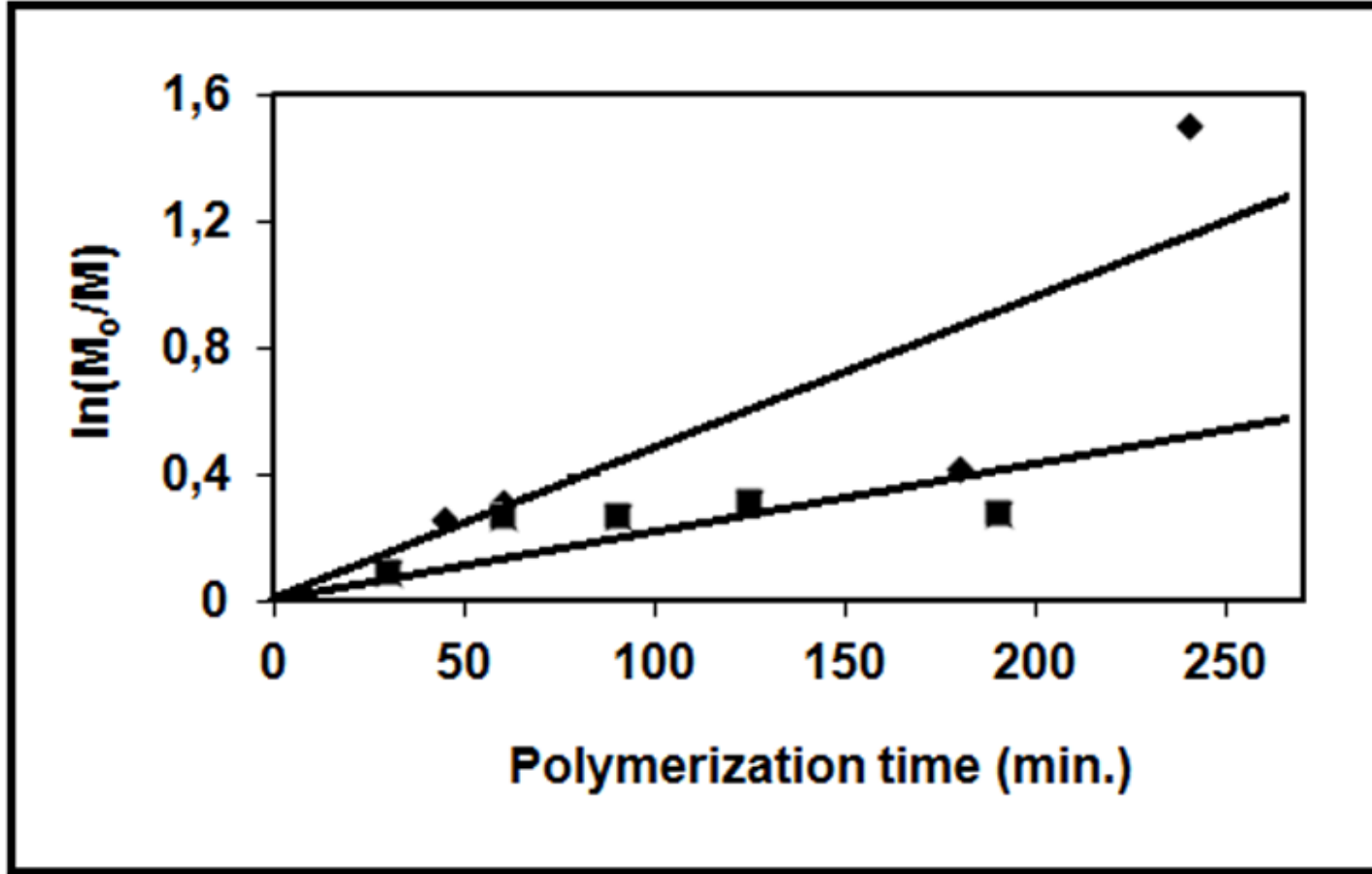
Ek Şekil 21. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.

Ek Şekil 21. Poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 2'deki KB-1 ve KB-2] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 5'teki MB-1 ve MB-3] triblok kopolimerlerin monomer miktarına bağlı UV-Vis absorpsiyon spektrumları.

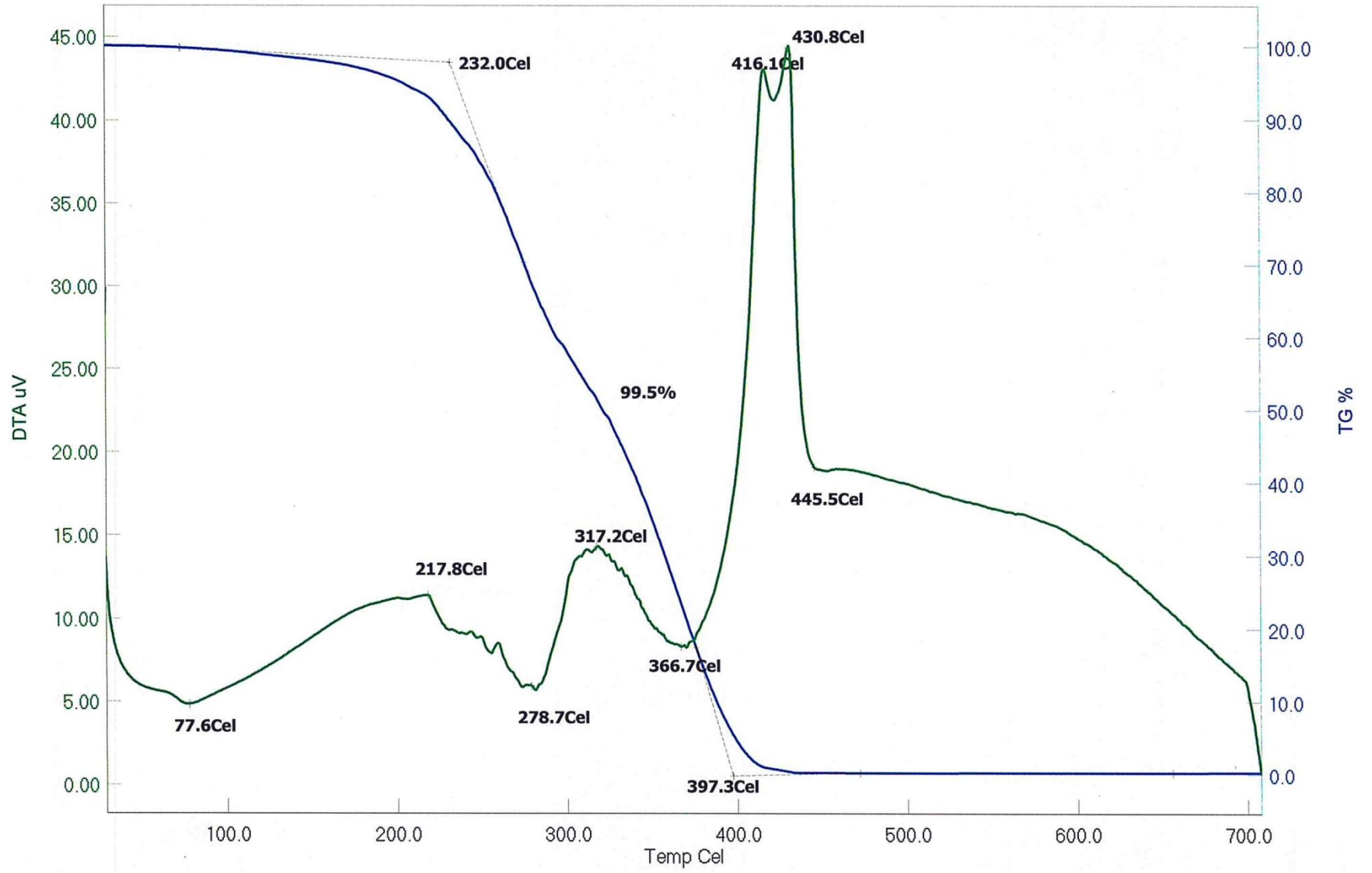


Ek Şekil 22. Blok Kopolimerlerin UV-Vis Soğurma spektrumları.

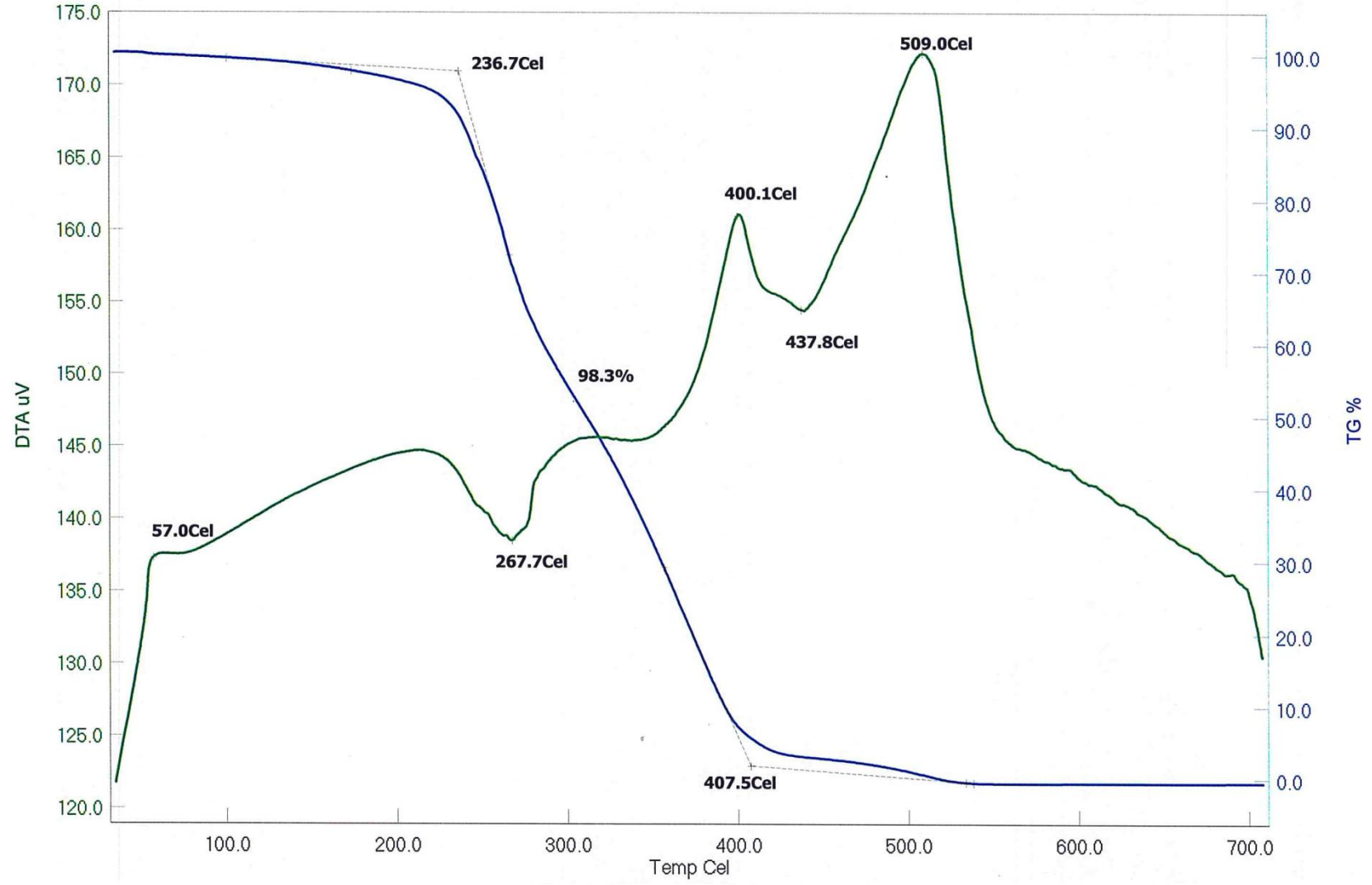
Ek Şekil 22. Poli (MMA-b-EG-b-BL) [Tablo 3'teki KC-2 ve KC-6] ve poli (MMA-b-EG-b-CL) [Tablo 6'daki MC-2 ve MC-6] triblok kopolimerlerin RAFT-ROP makro başlatıcısının atışına göre UV-Vis absorpsiyon spektrumları.



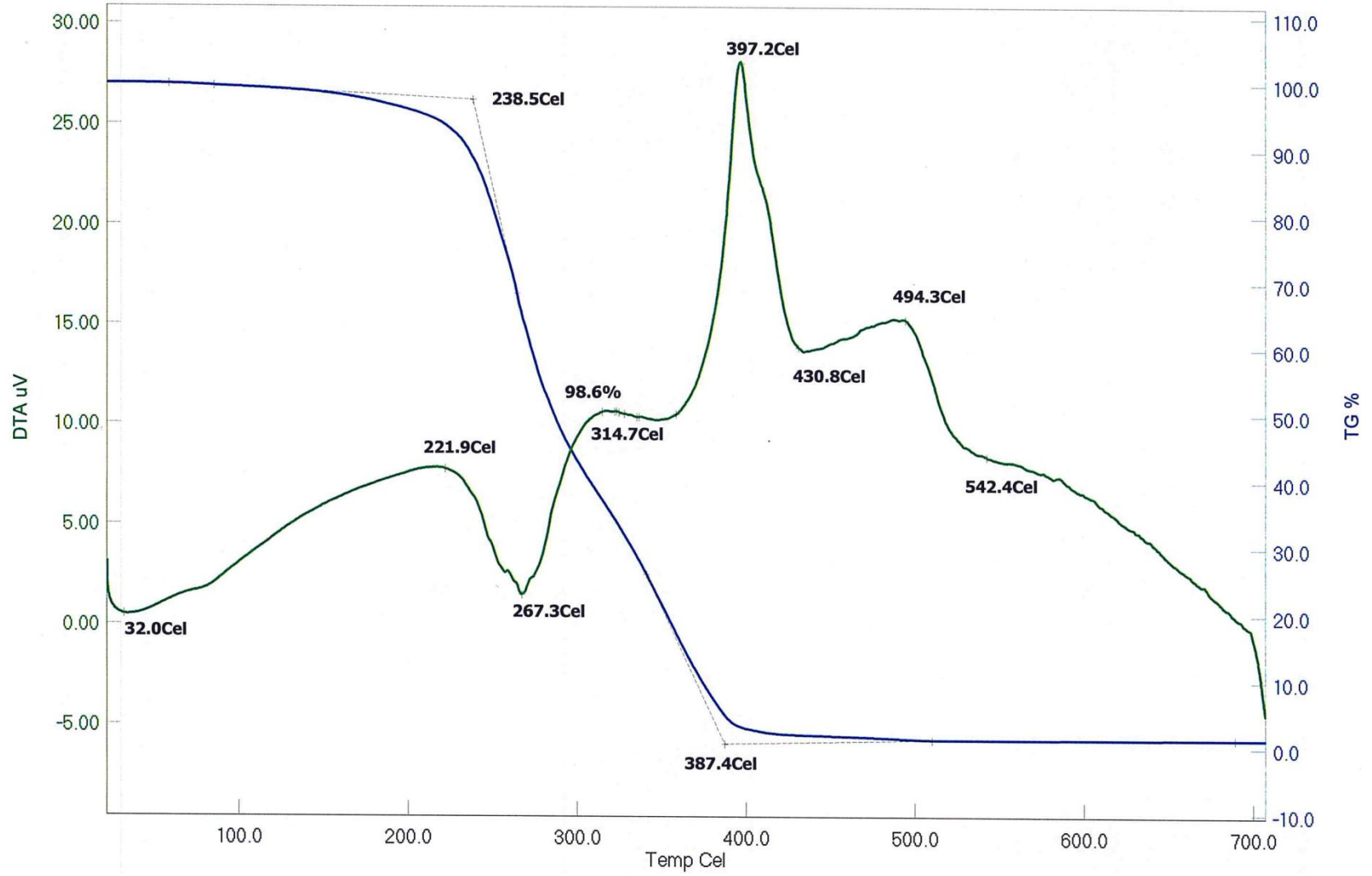
Ek Şekil 23. Aynı anda gerçekleşen ve tek basamakta yapılan polimerizasyon için $\ln(M_0/M)$ değerinin zamana bağımlılığını gösteren grafik (◆: BL, için ■: CL, için).



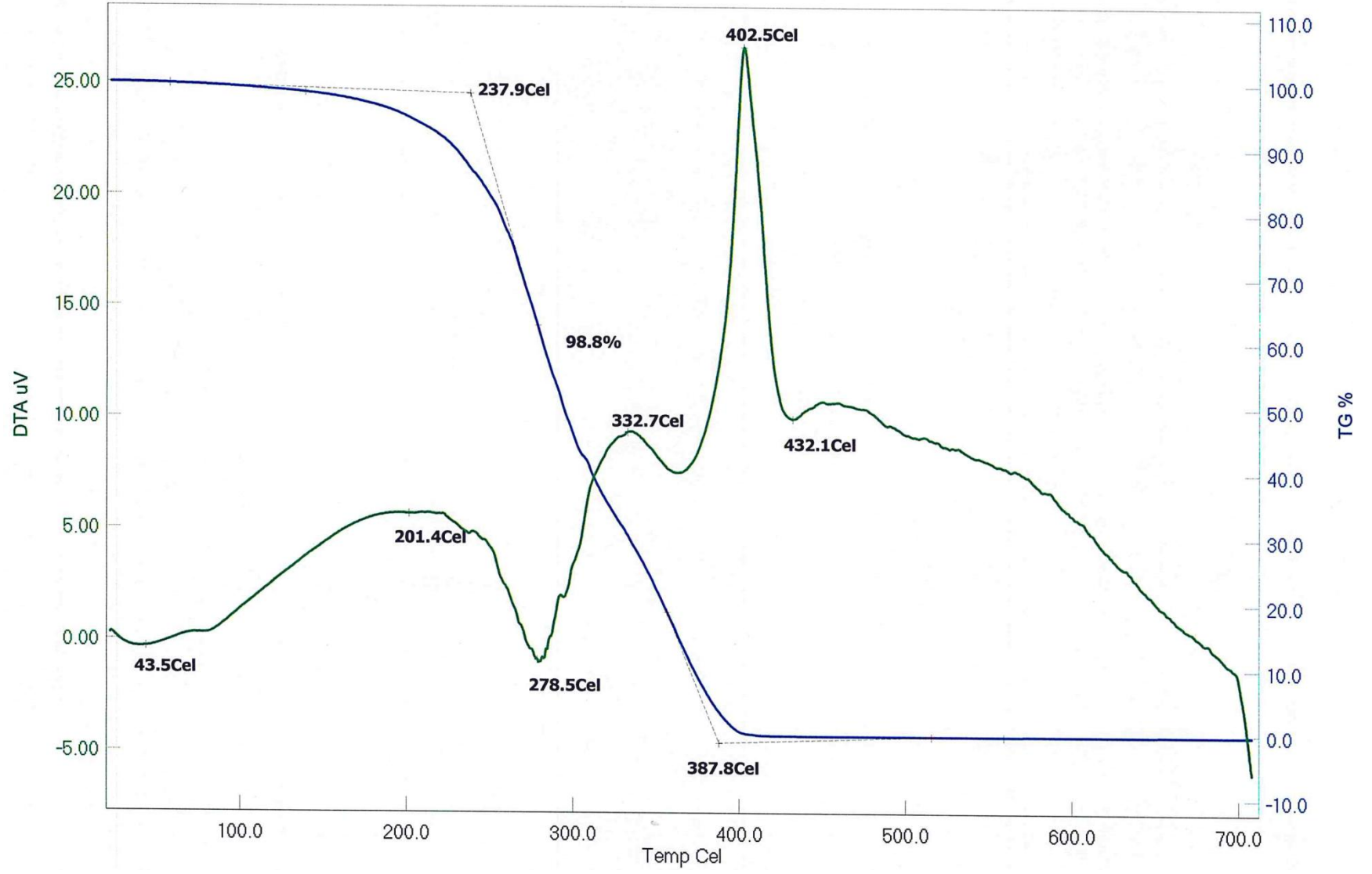
Ek Şekil 24. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) için TGA eğrisi.



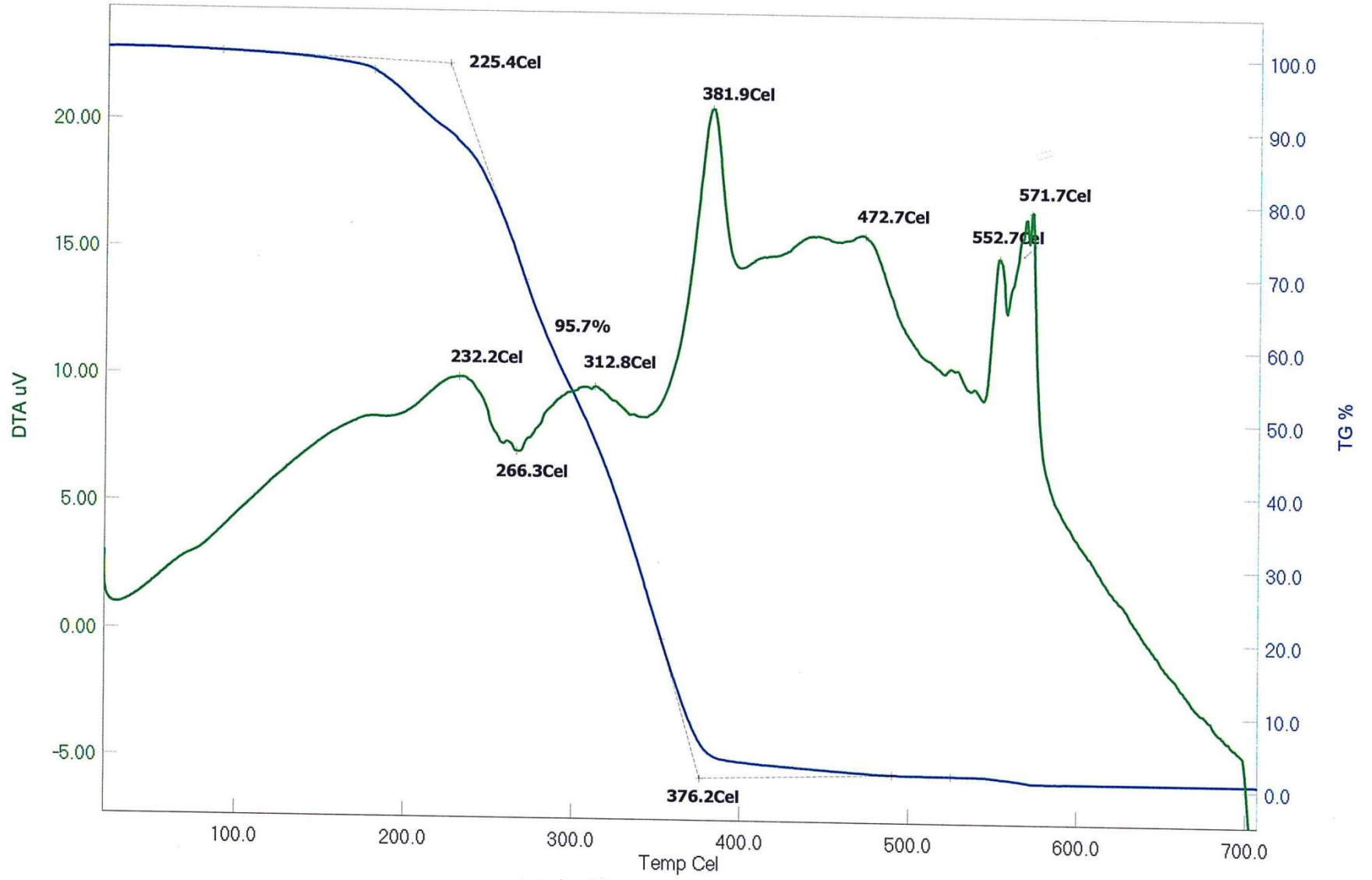
Ek Şekil 25. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) için TGA eğrisi.



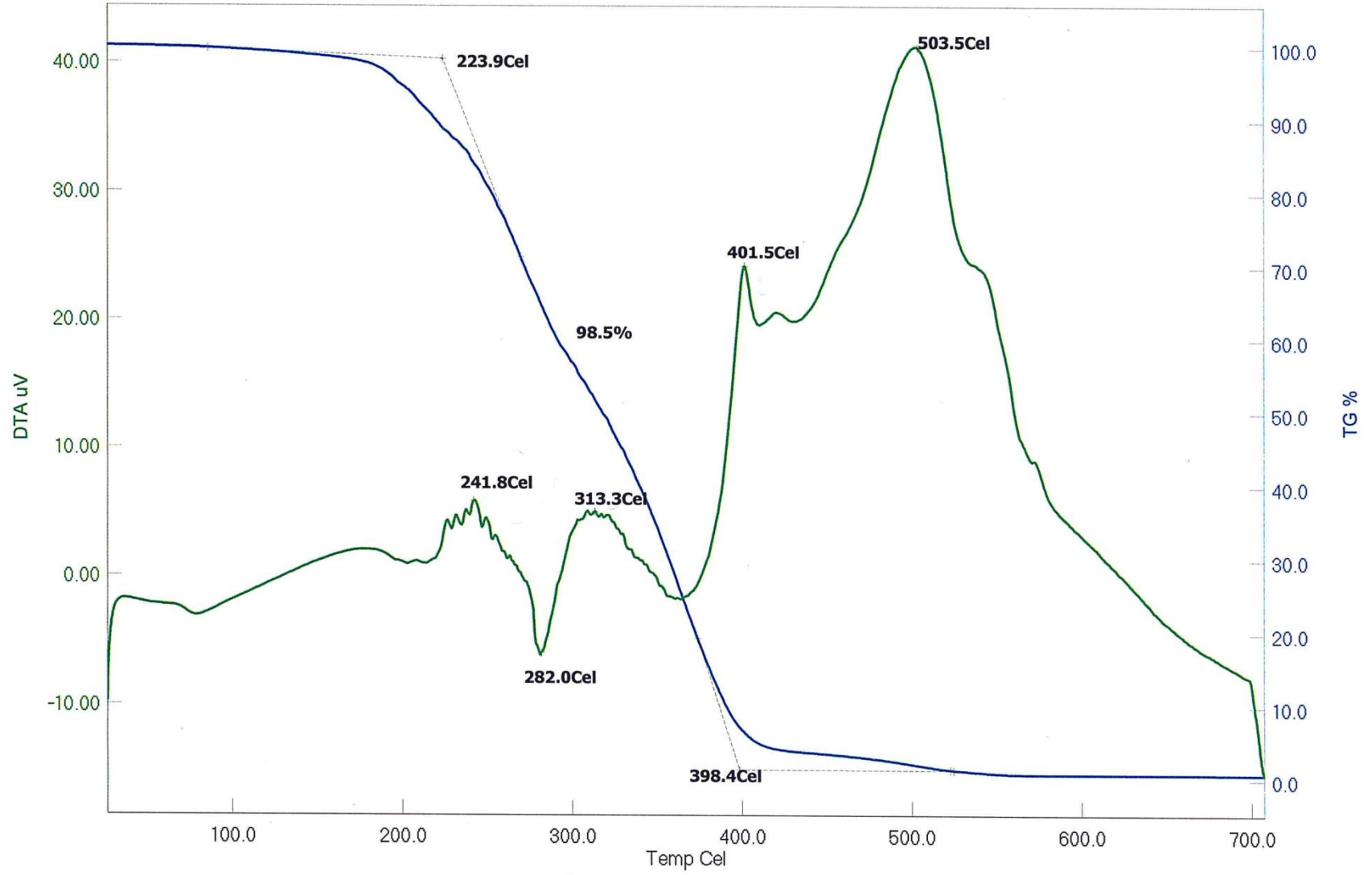
Ek Şekil 26. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) için TGA eğrisi.



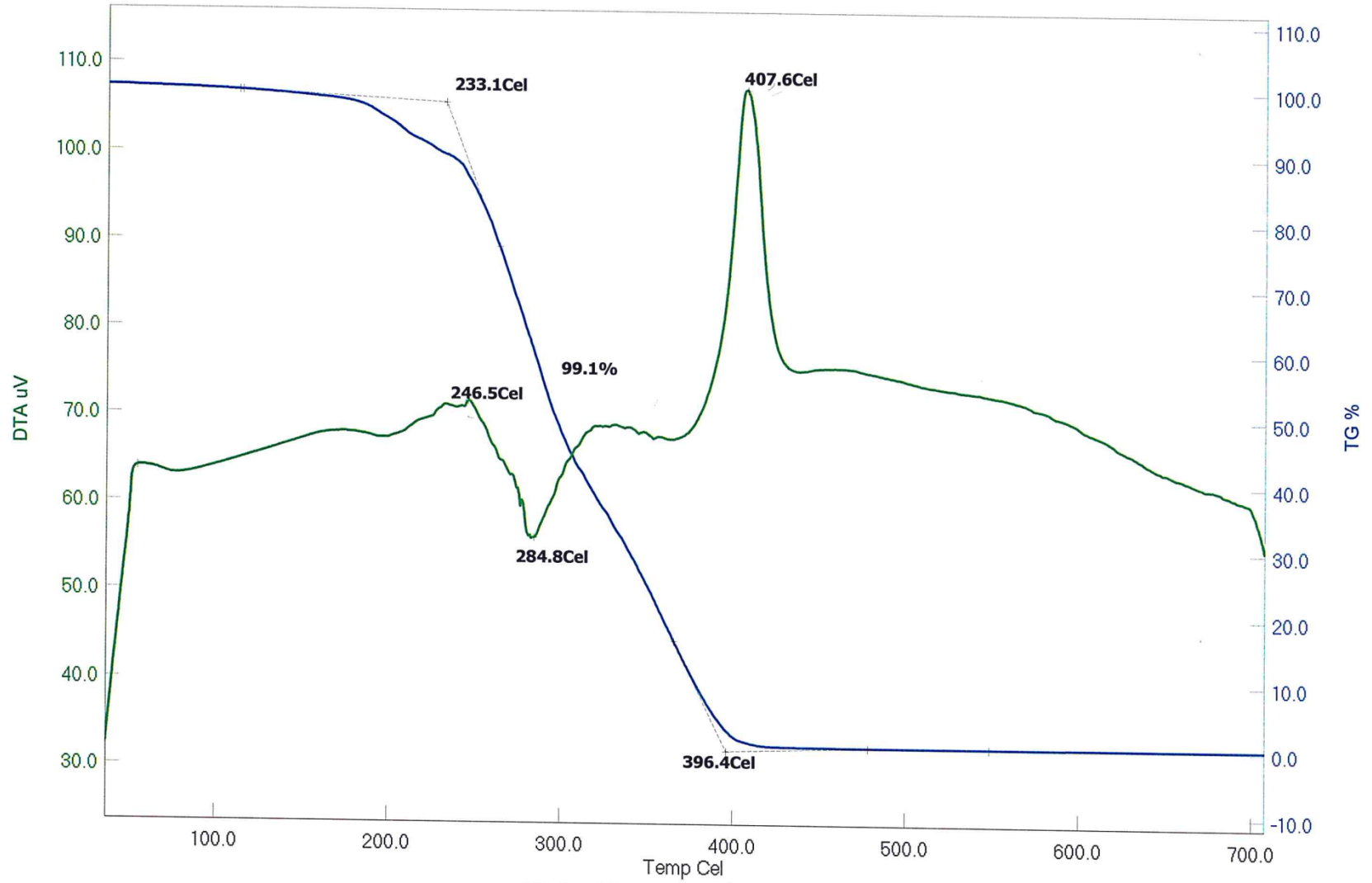
Ek Şekil 27. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) için TGA eğrisi.



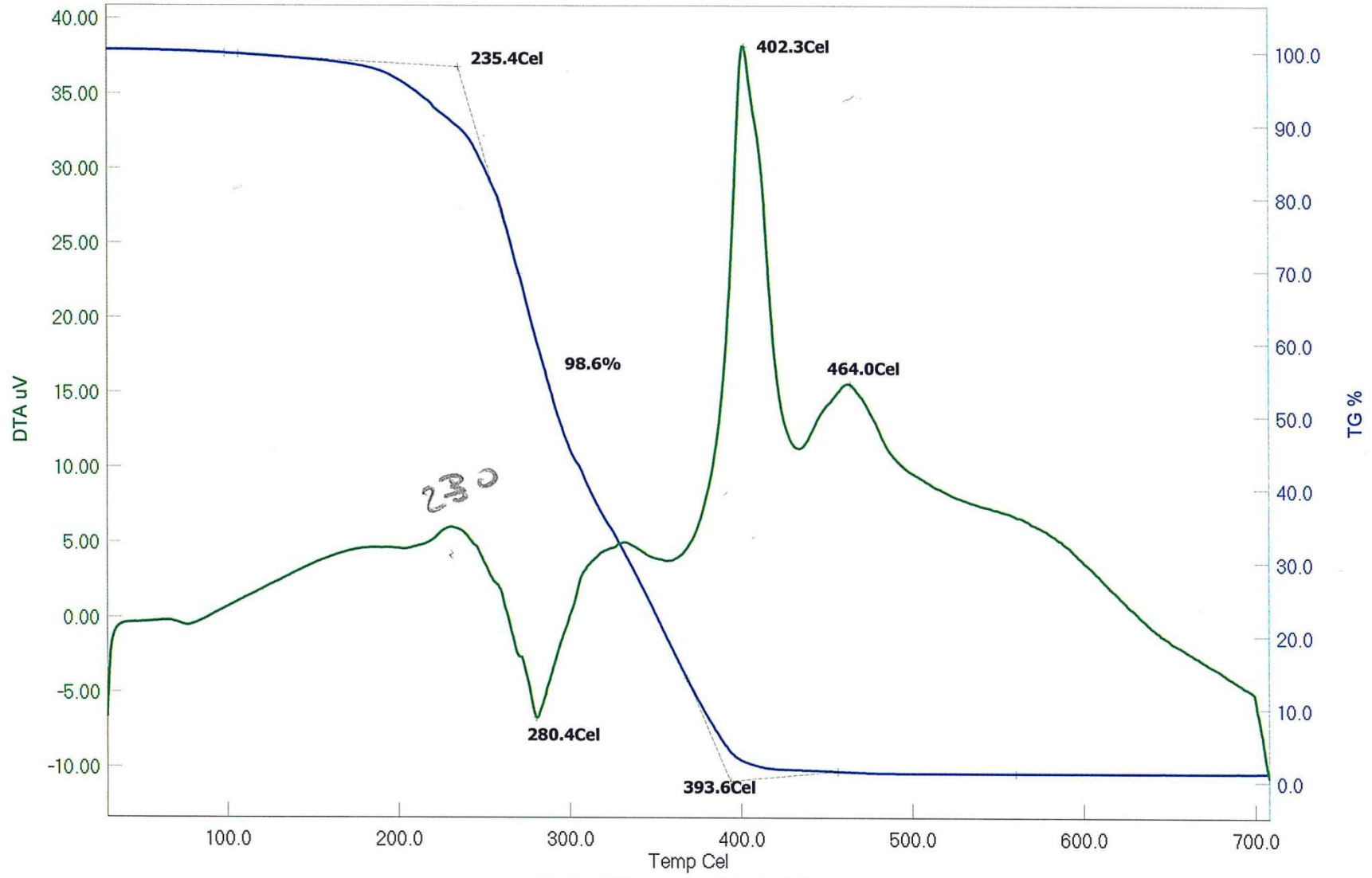
Ek Şekil 28. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) için TGA eğrisi.



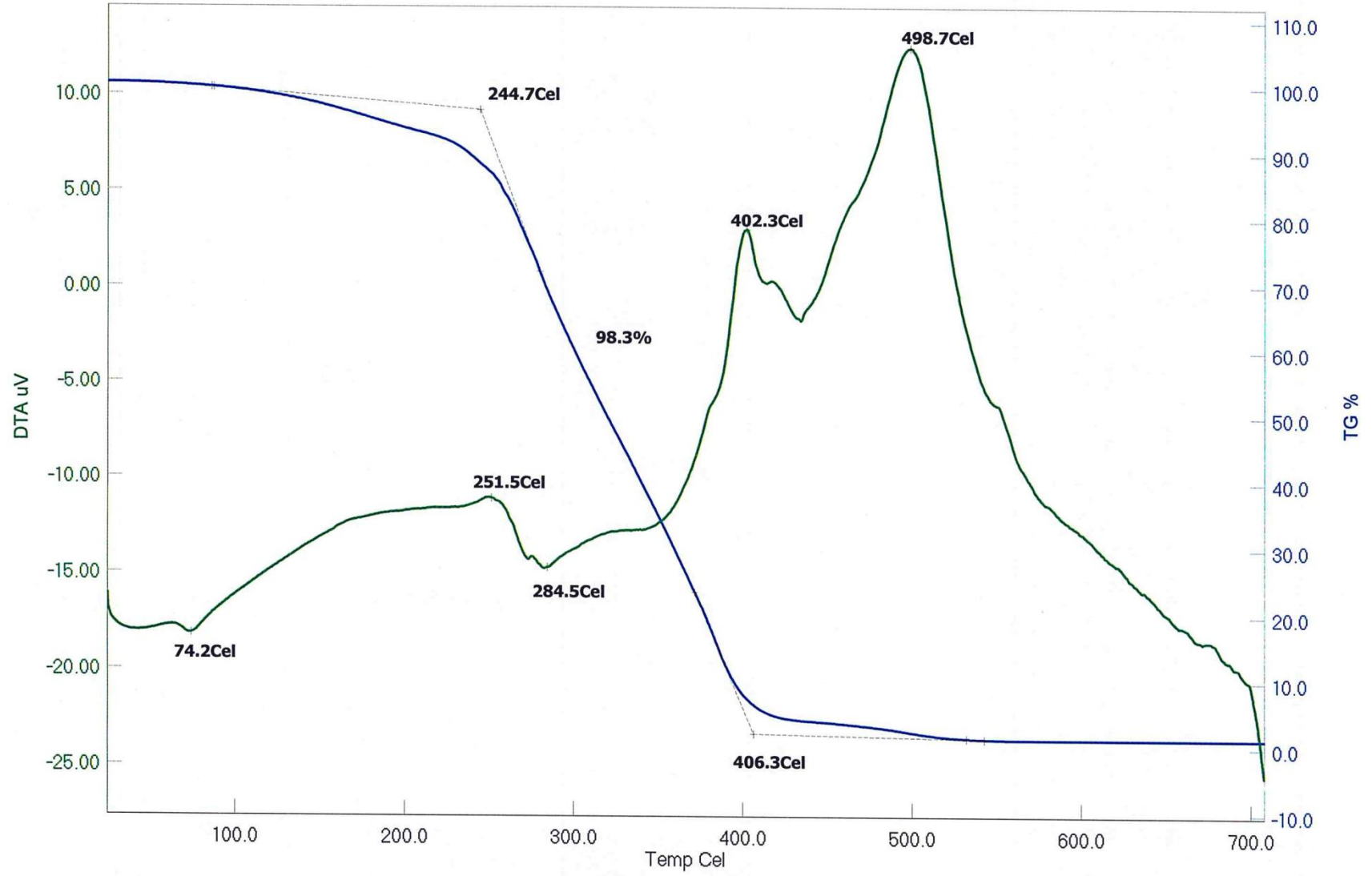
Ek Şekil 29. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) için TGA eğrisi.



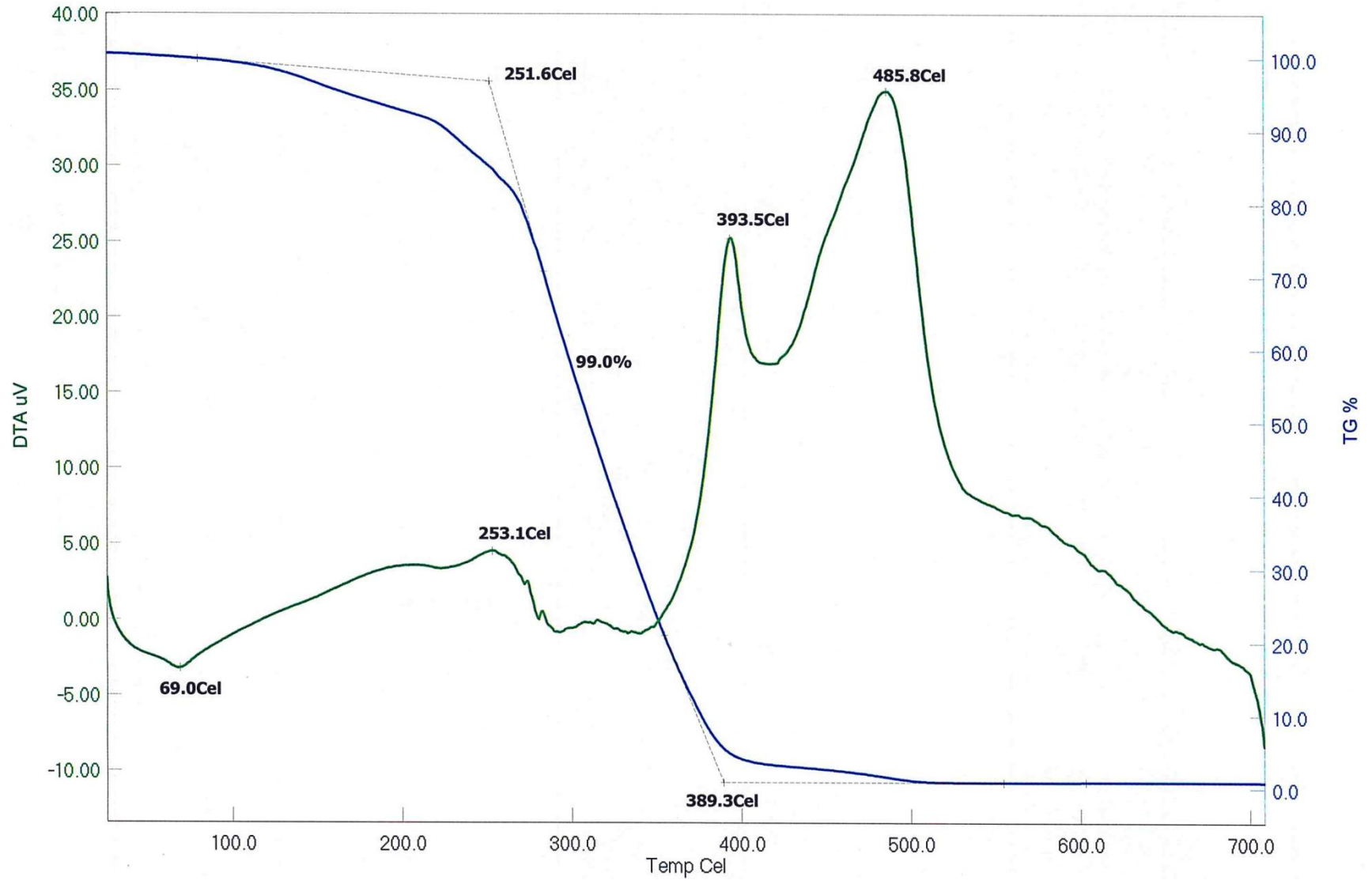
Ek Şekil 30. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) için TGA eğrisi.



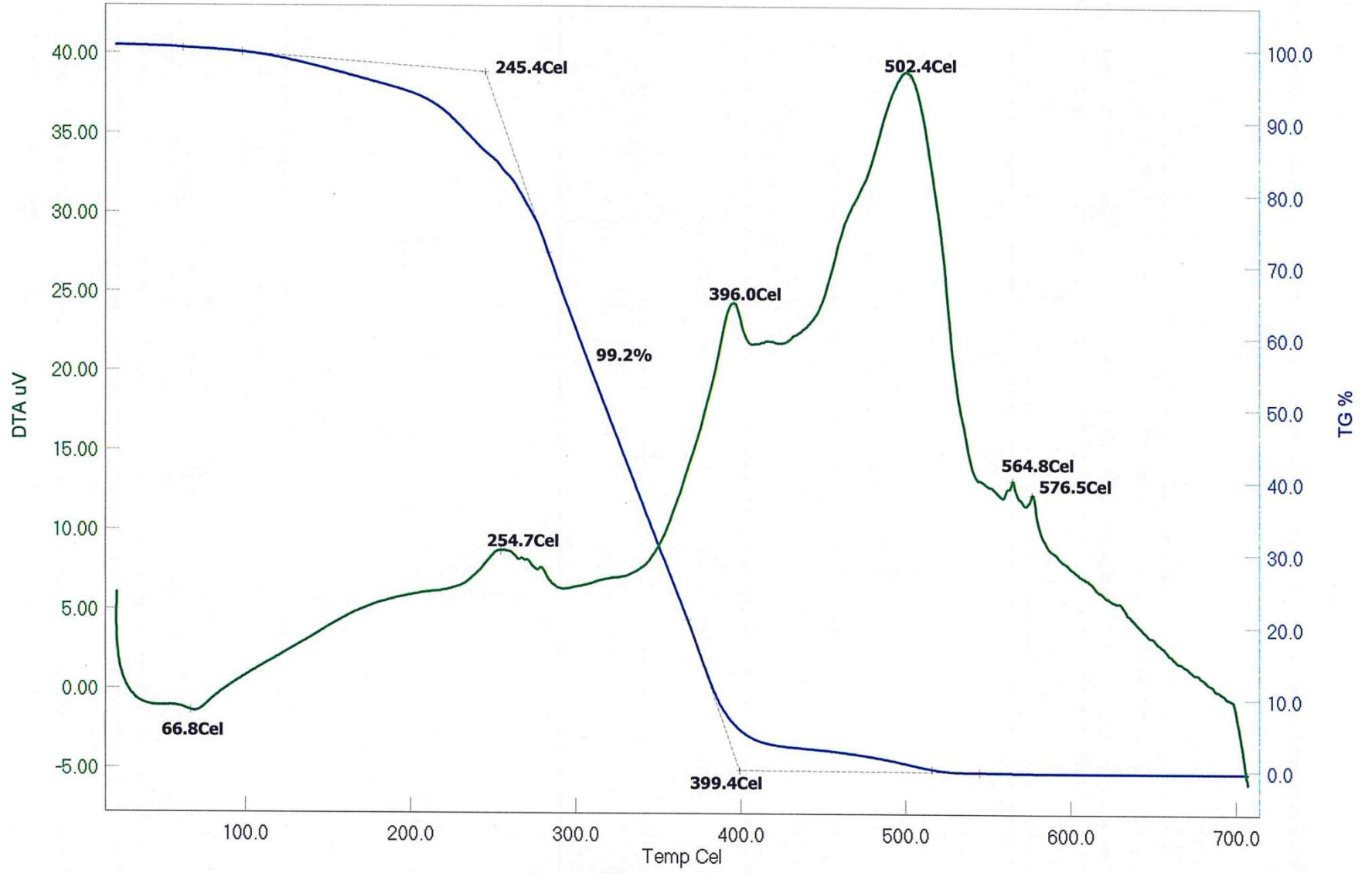
Ek Şekil 31. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) için TGA eğrisi.



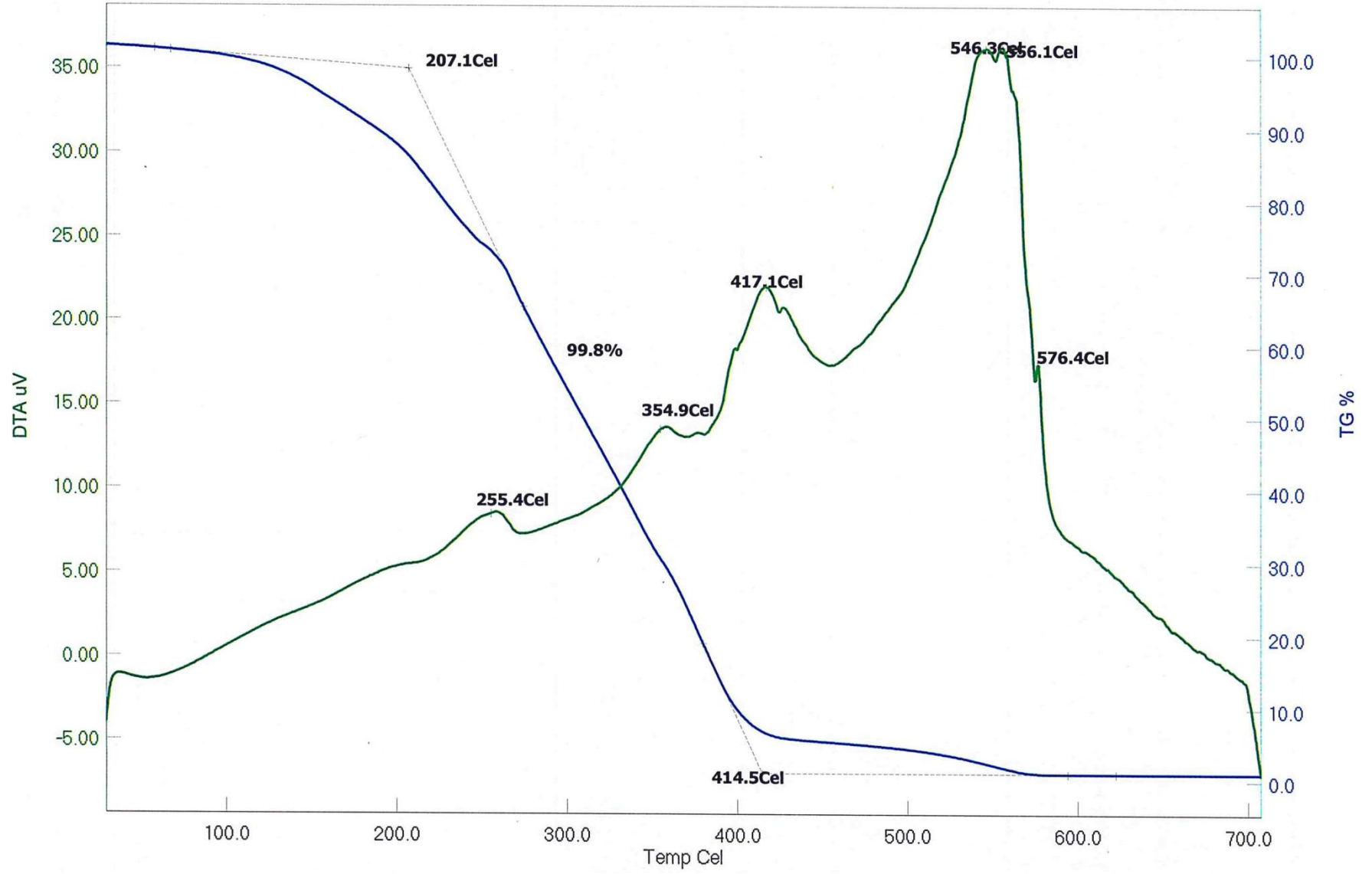
Ek Şekil 32. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) için TGA eğrisi.



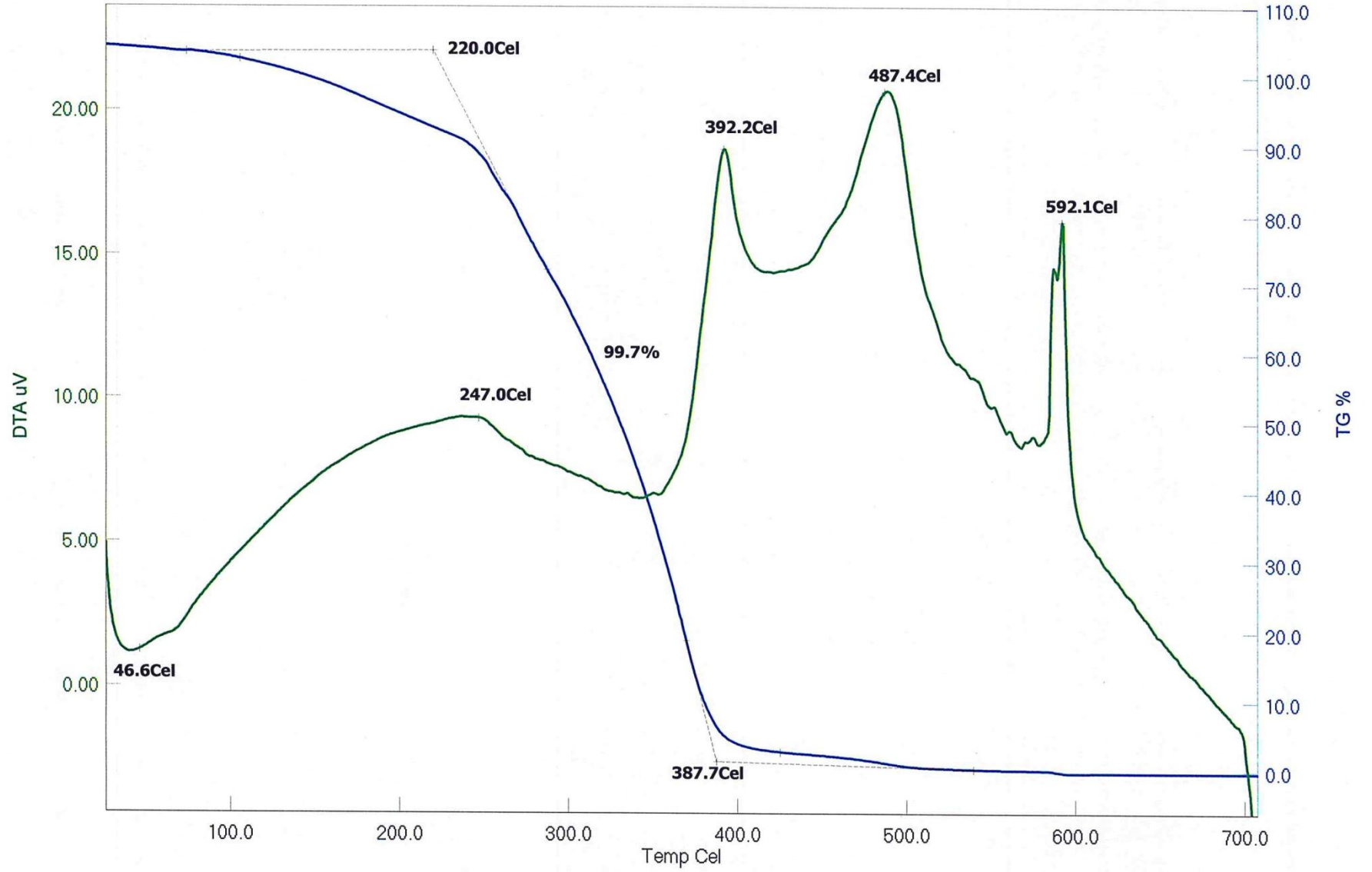
Ek Şekil 33. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) için TGA eğrisi.



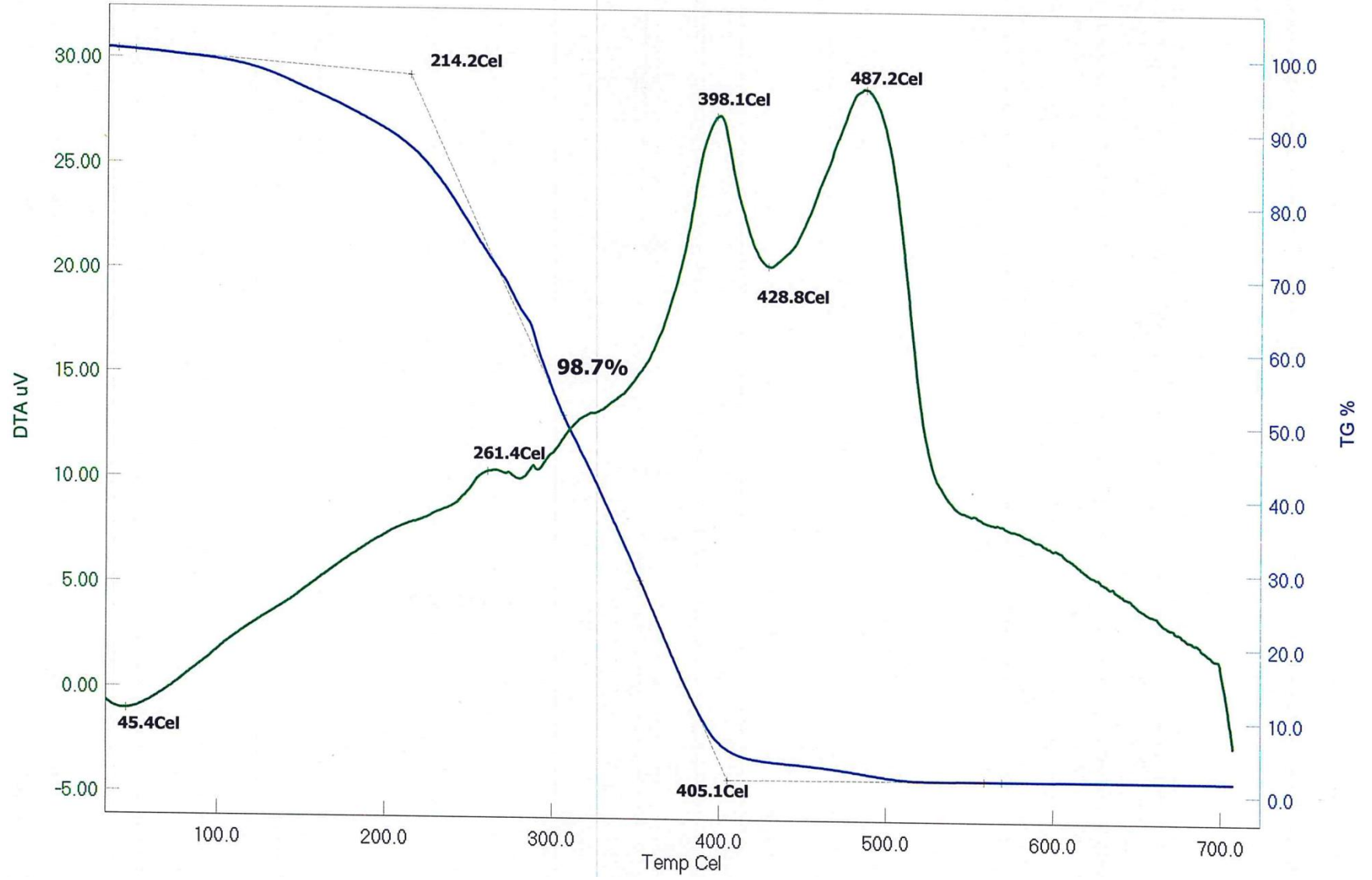
Ek Şekil 34. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) için TGA eğrisi.



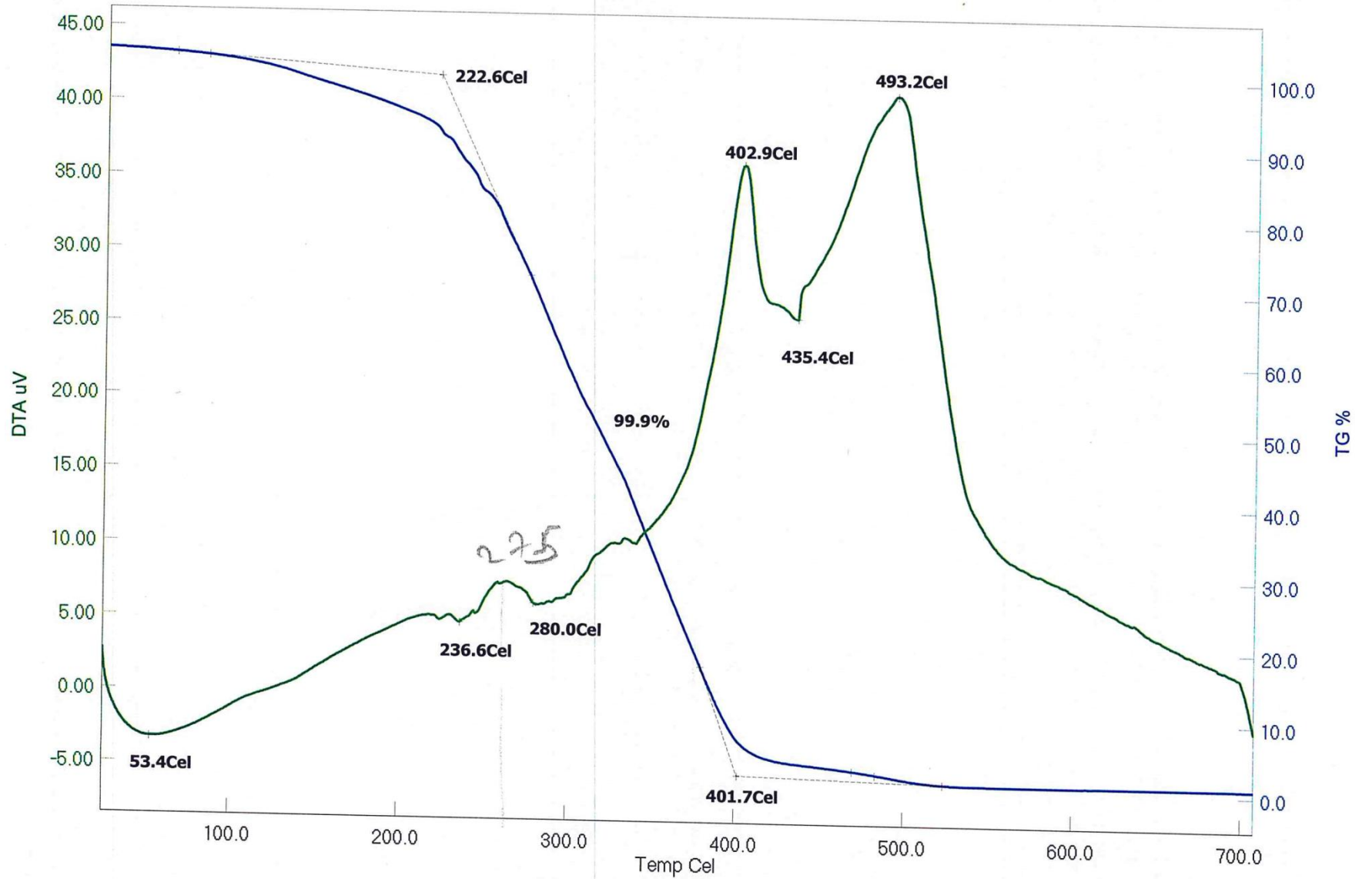
Ek Şekil 35. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) için TGA eğrisi.



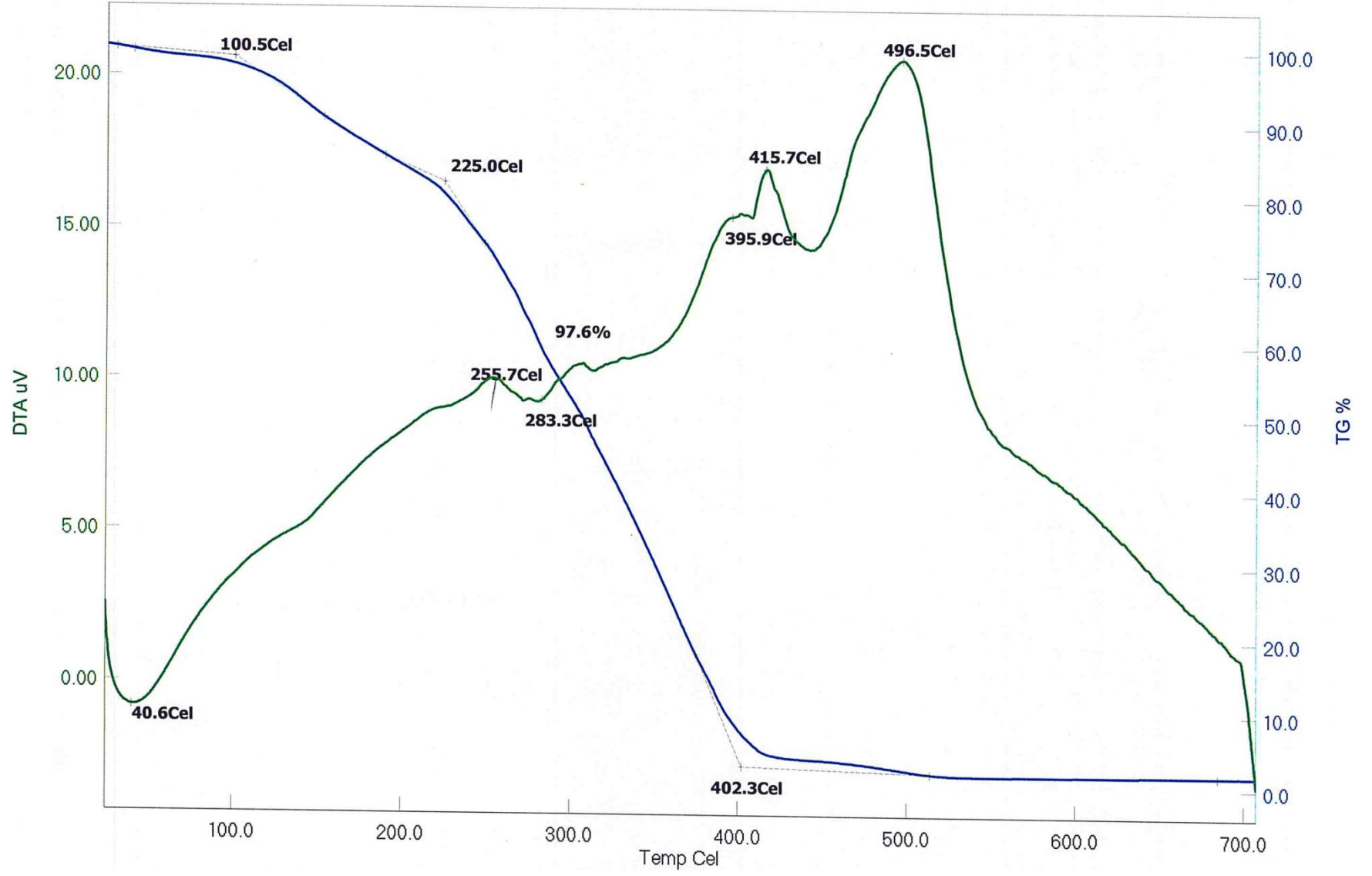
Ek Şekil 36. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) için TGA eğrisi.



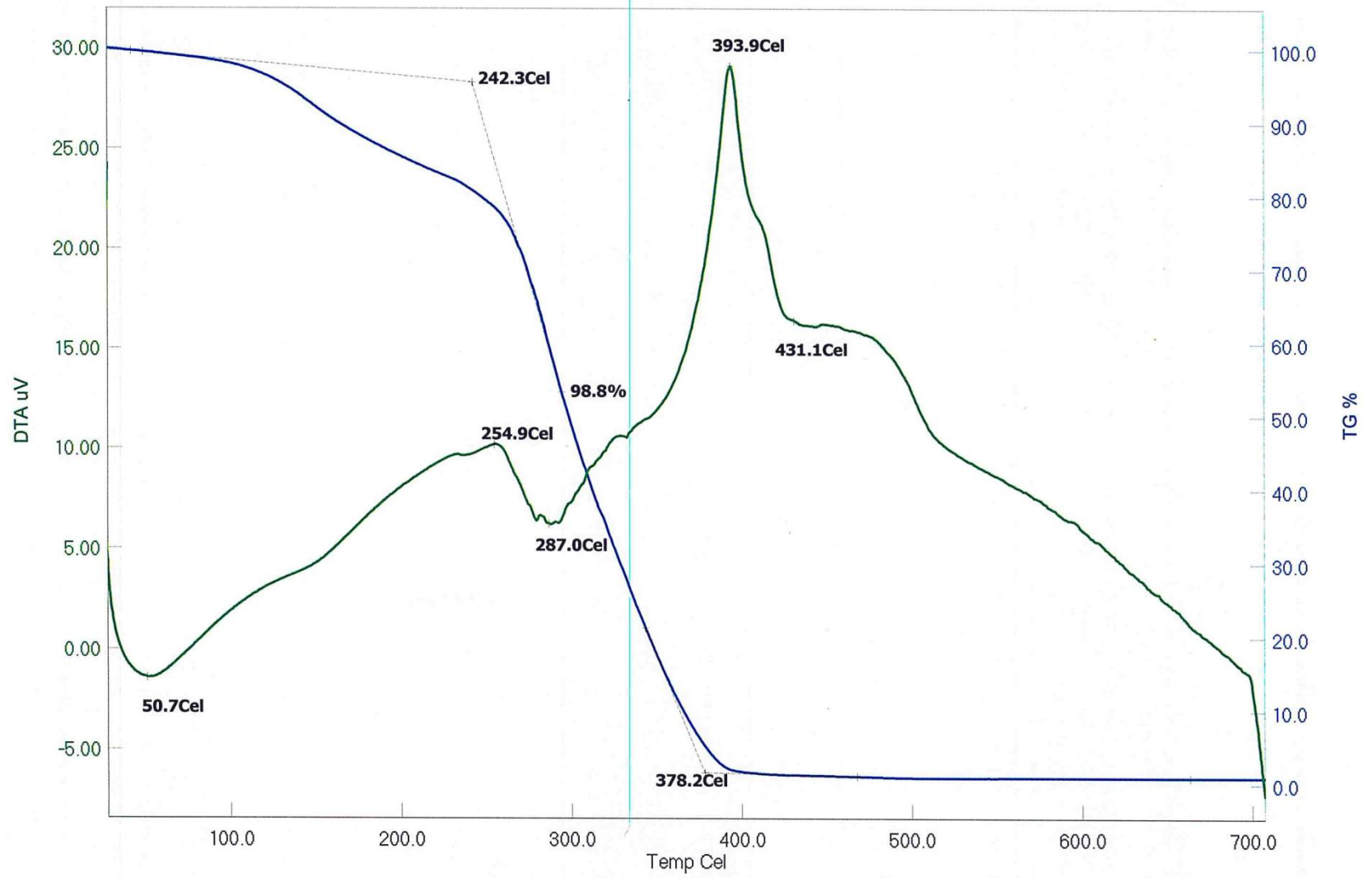
Ek Şekil 37. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) için TGA eğrisi.



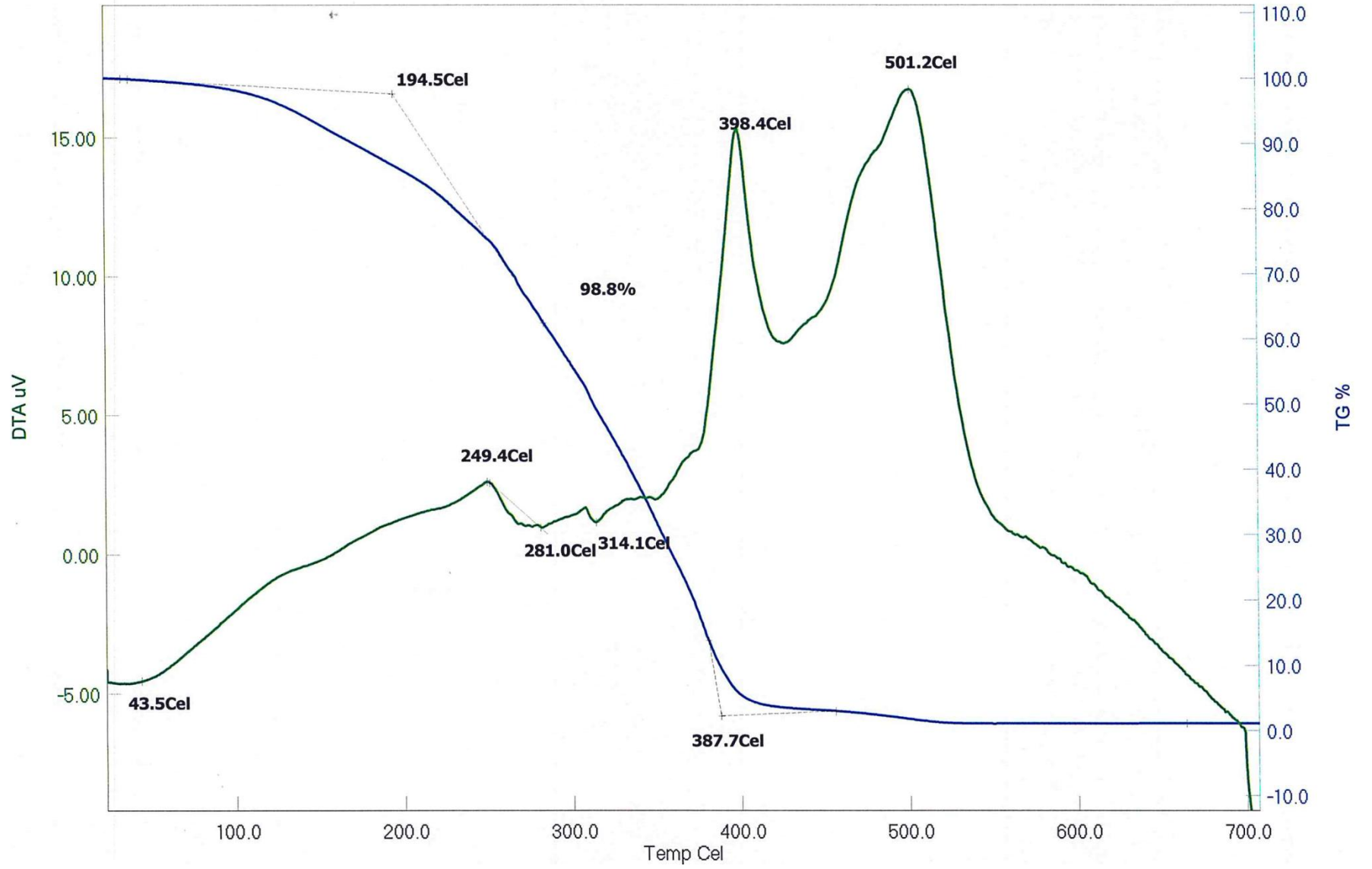
Ek Şekil 38. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-2) için TGA eğrisi.



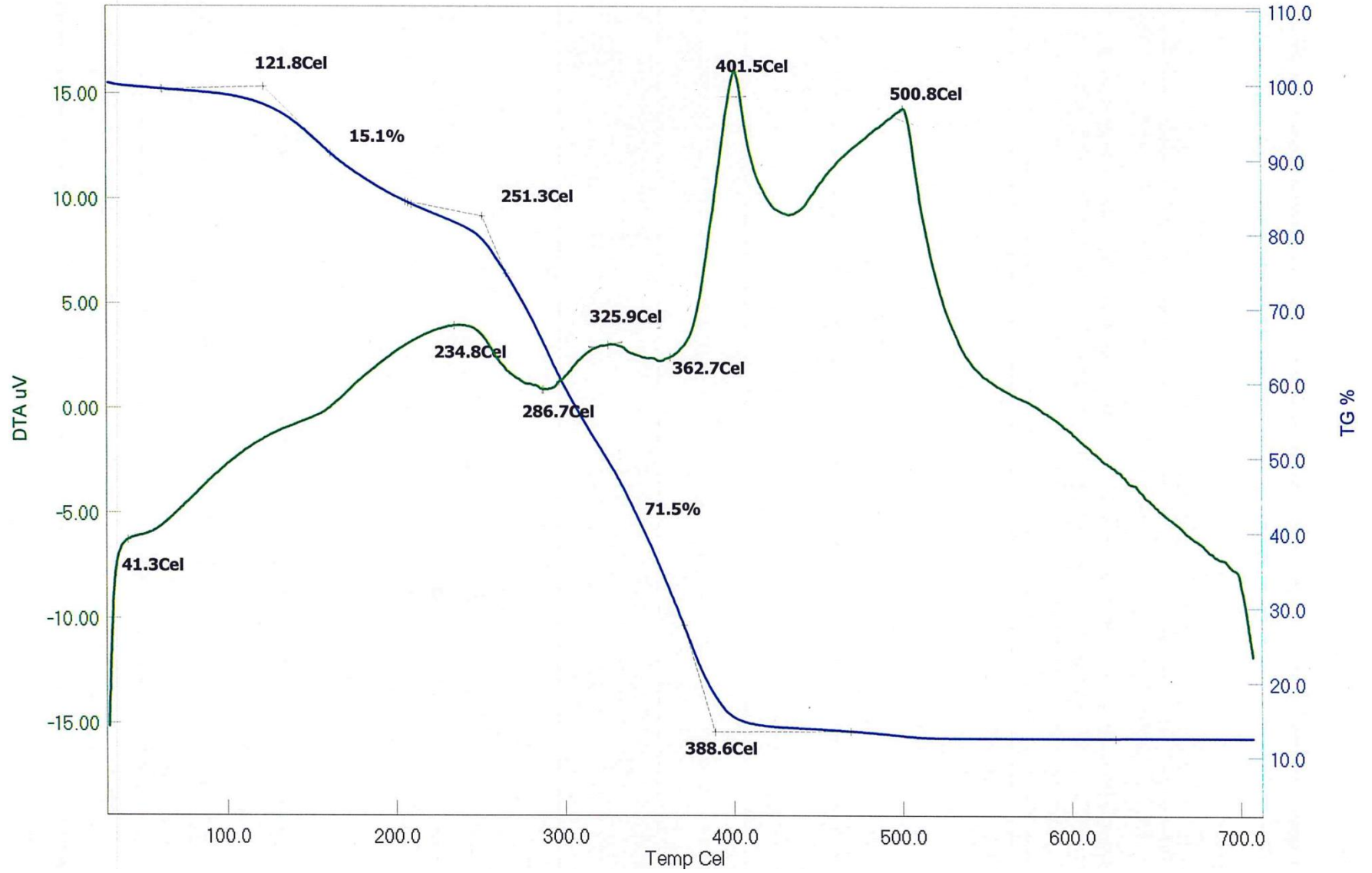
Ek Şekil 39. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) için TGA eğrisi.



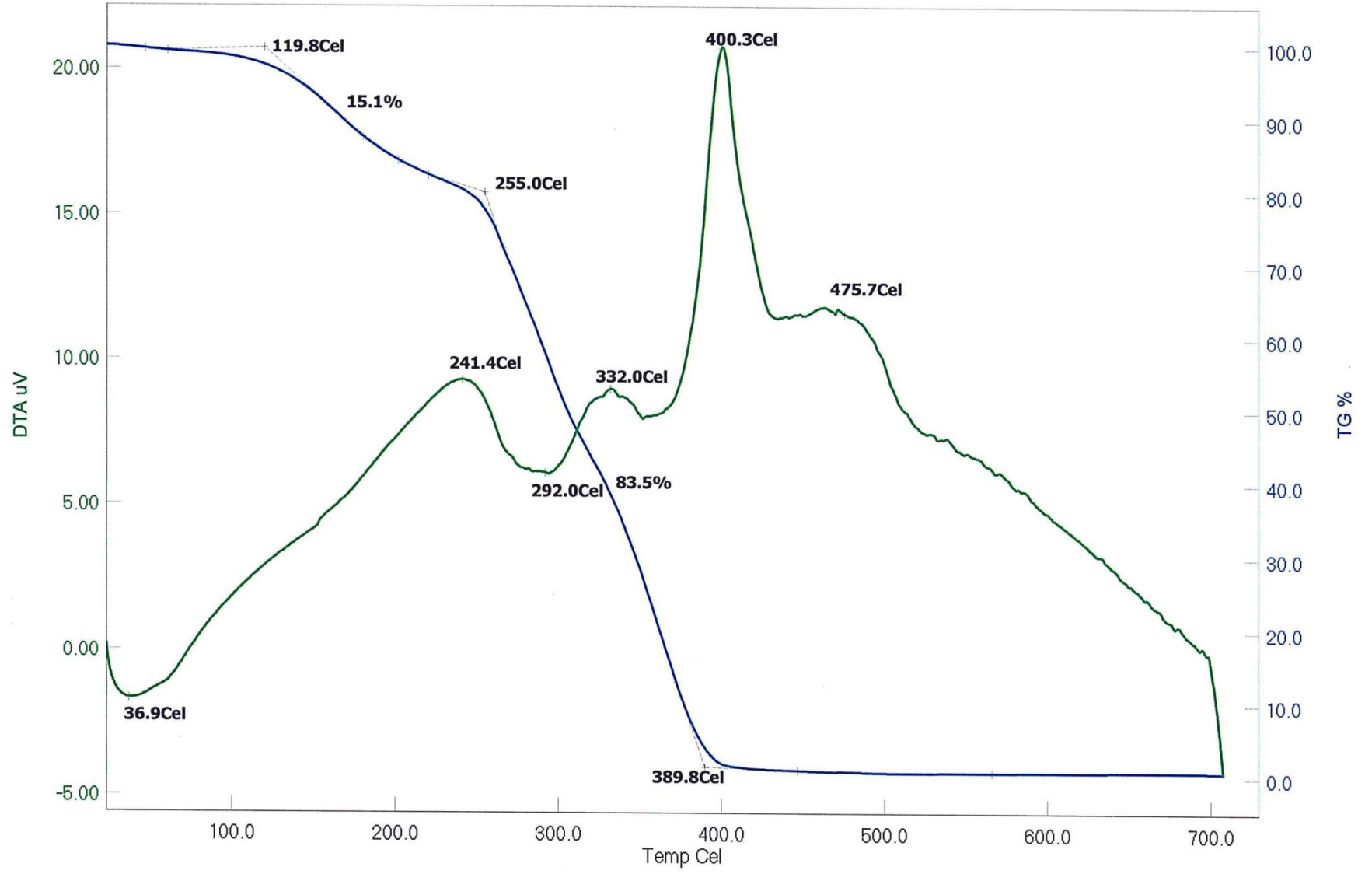
Ek Şekil 40. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) için TGA eğrisi.



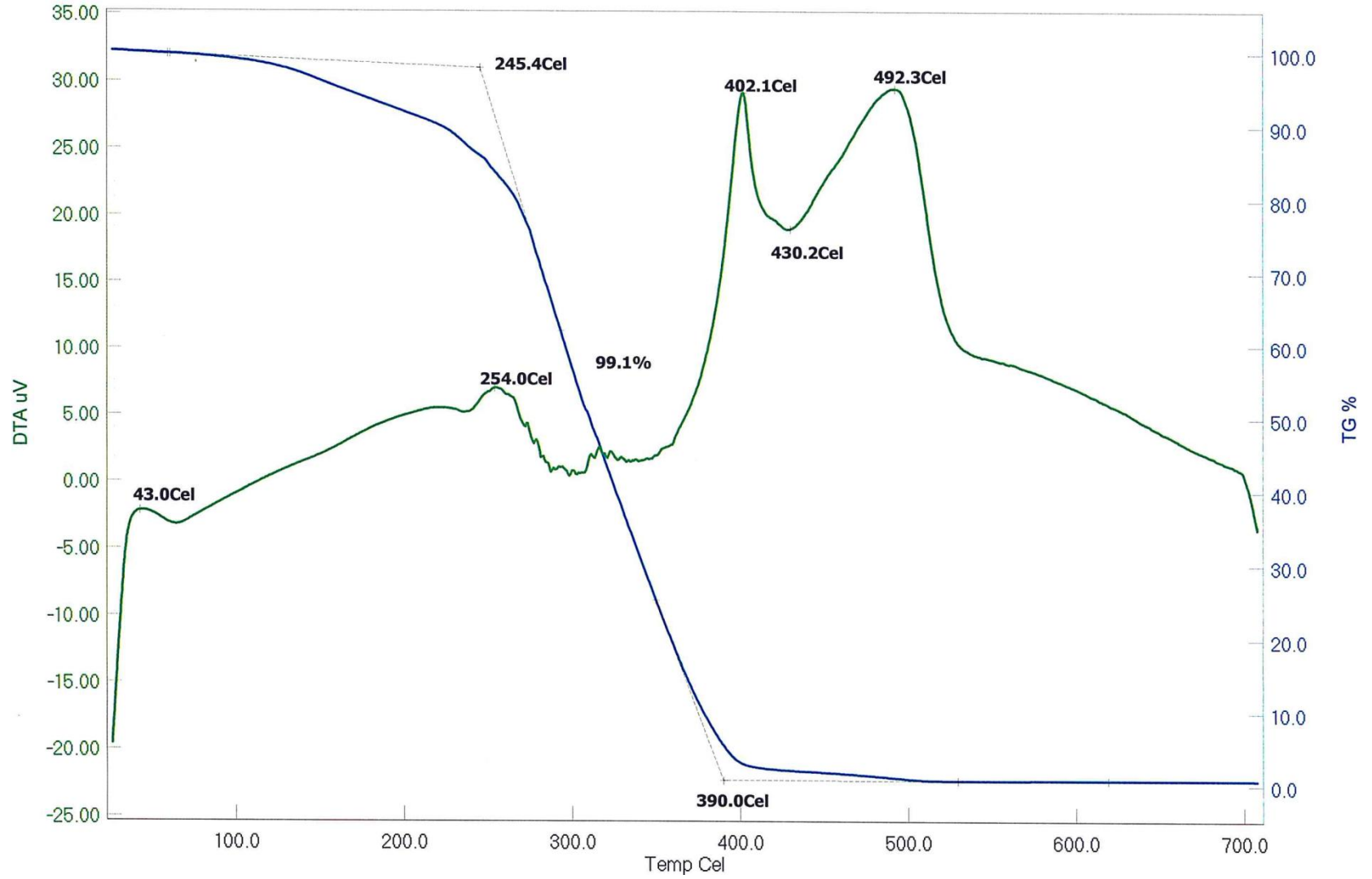
Ek Şekil 41. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) için TGA eğrisi.



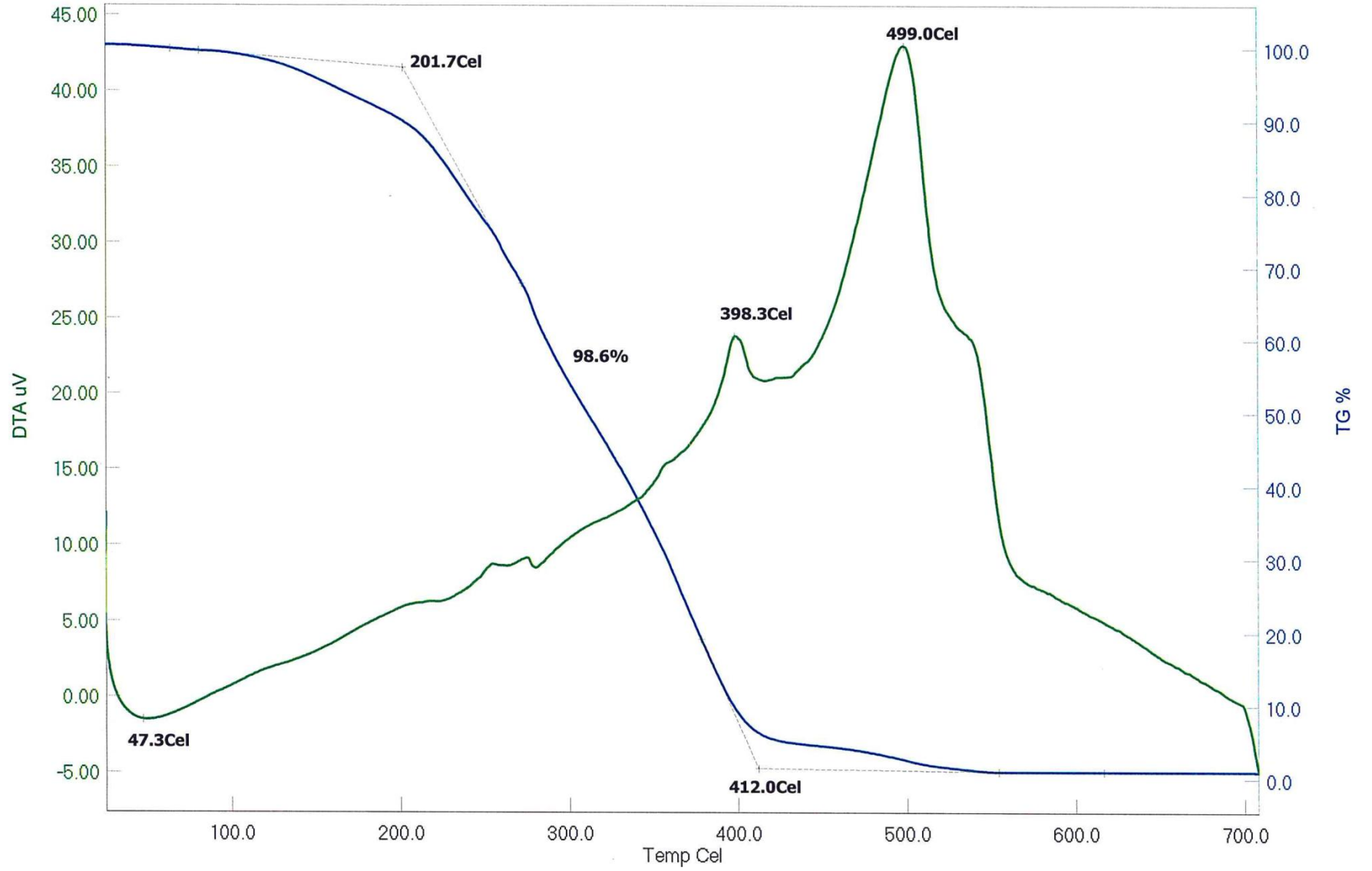
Ek Şekil 42. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) için TGA eğrisi.



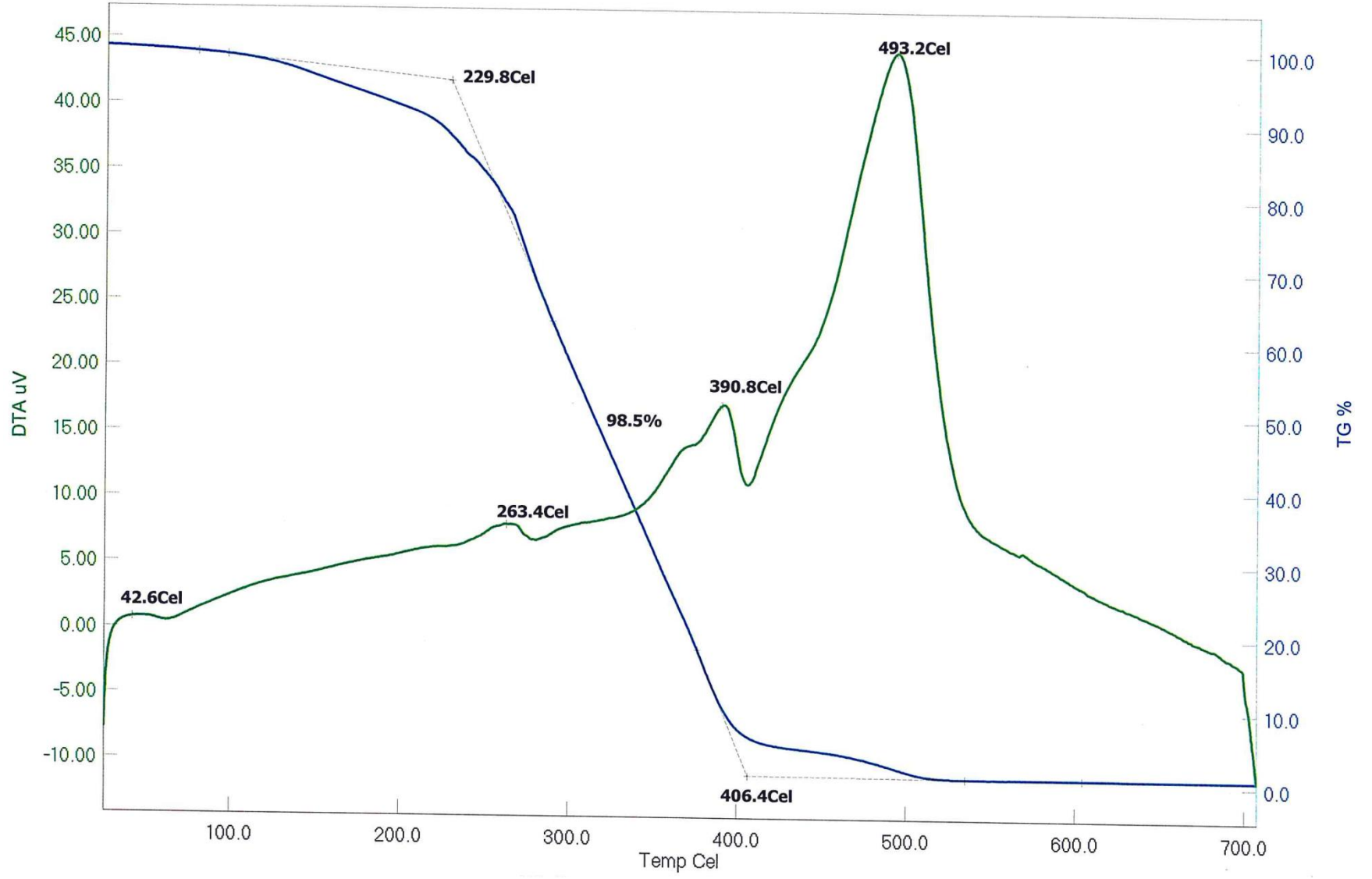
Ek Şekil 43. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) için TGA eğrisi.



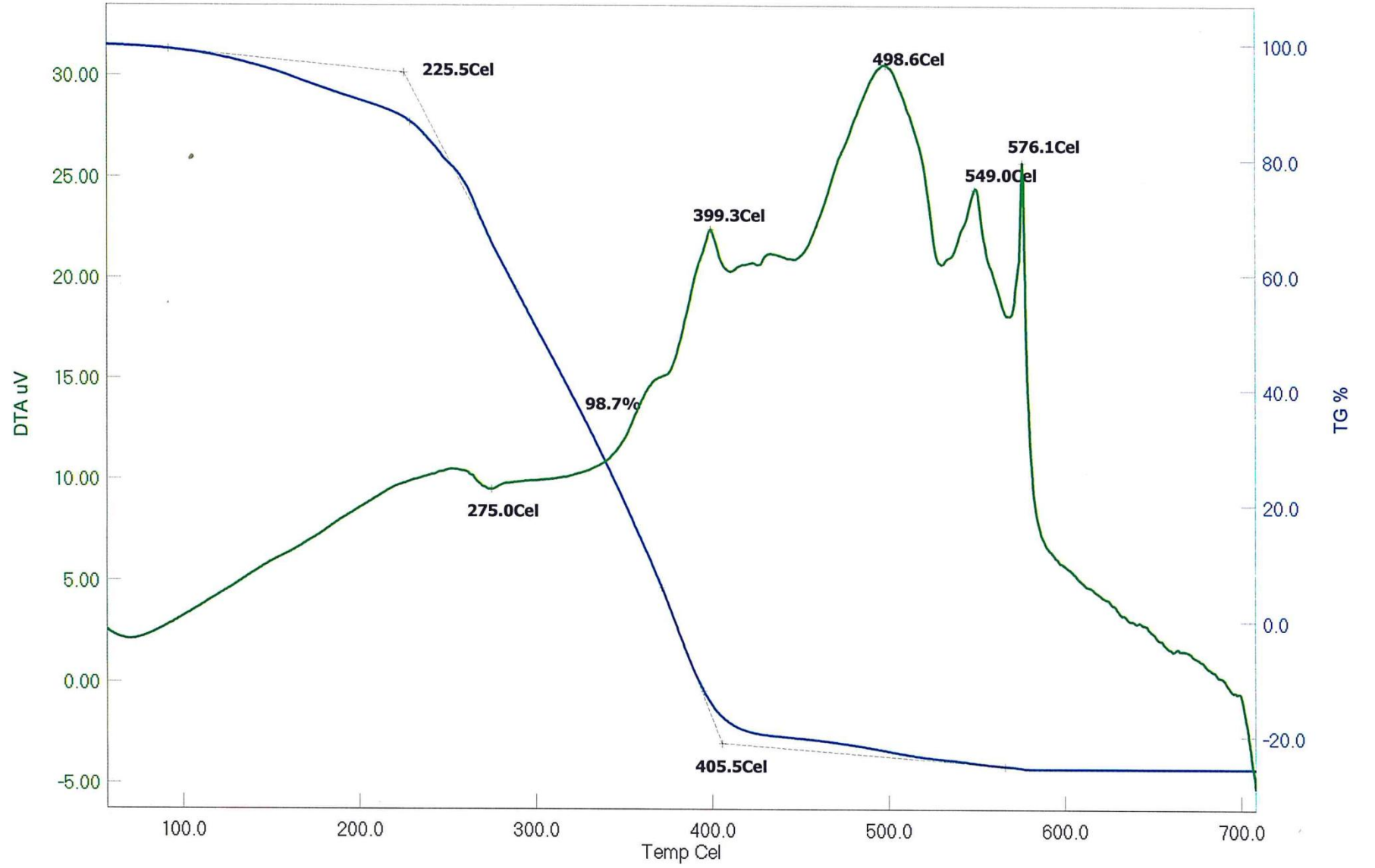
Ek Şekil 44. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) için TGA eğrisi.



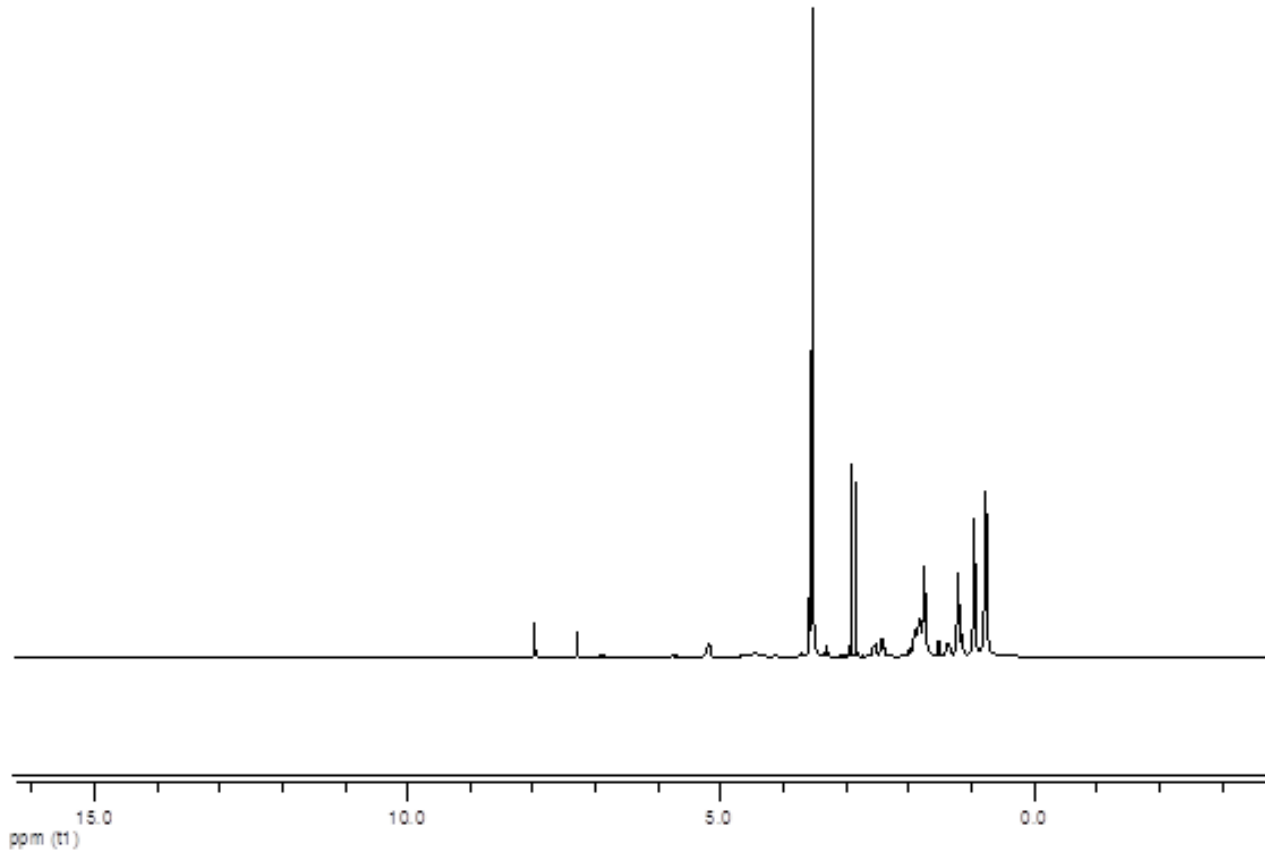
Ek Şekil 45. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) için TGA eğrisi.



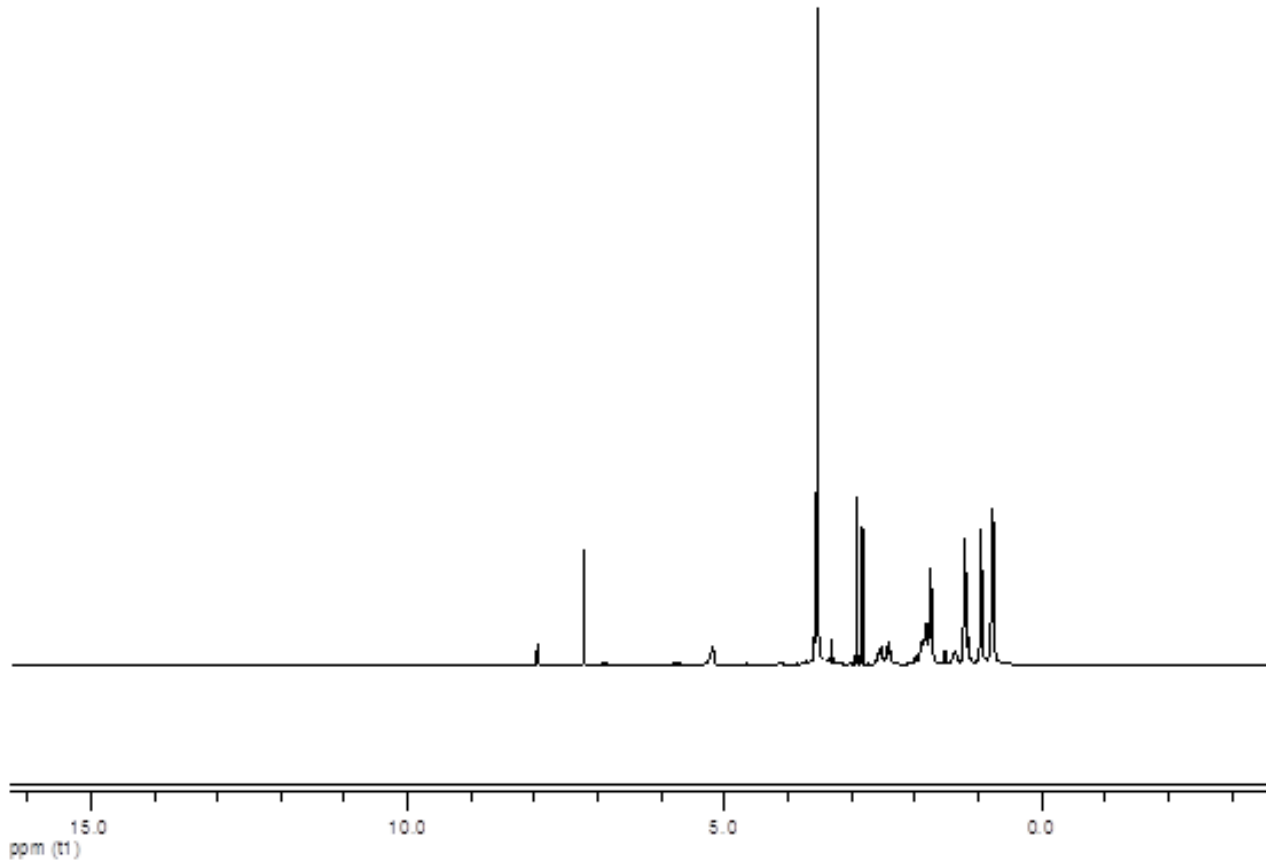
Ek Şekil 46. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) için TGA eğrisi.



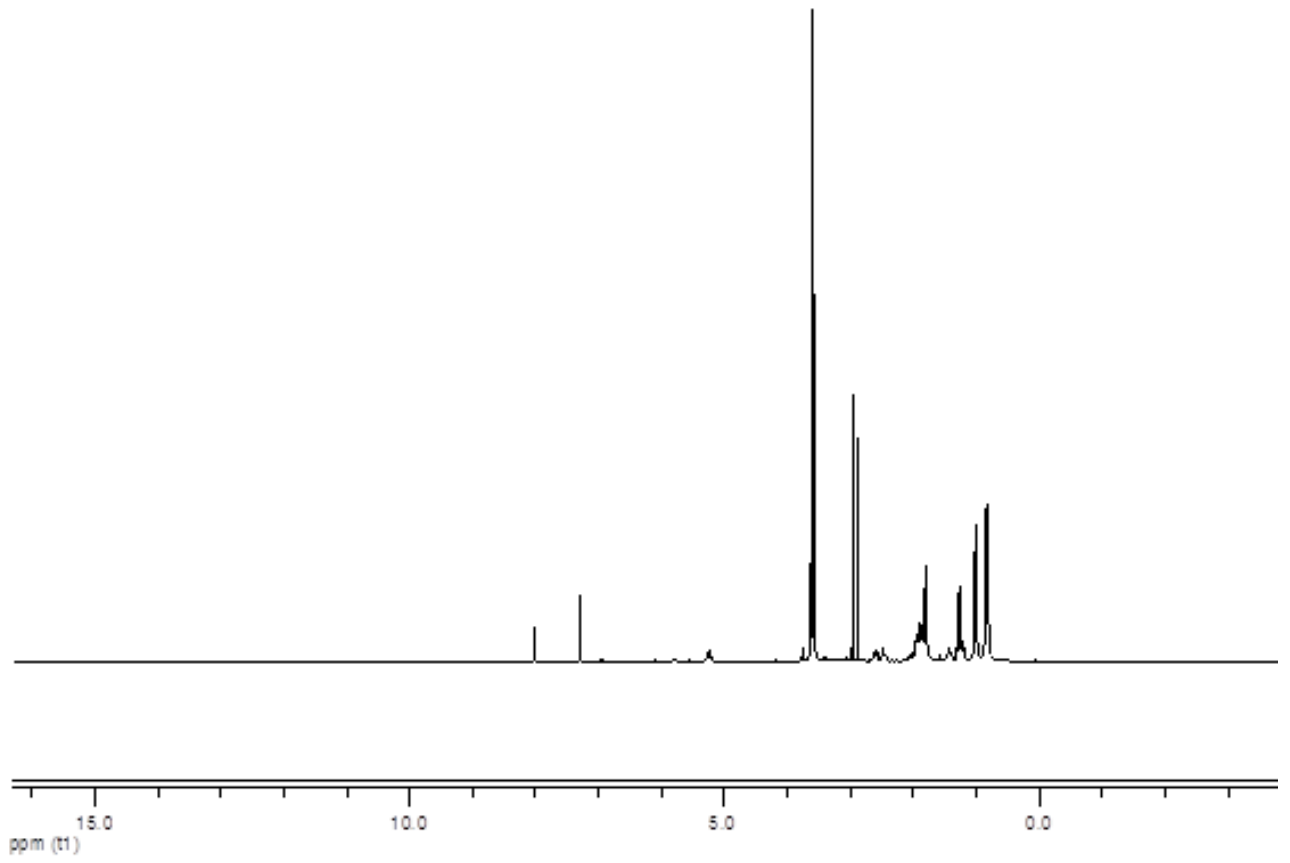
Ek Şekil 47. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) için TGA eğrisi.



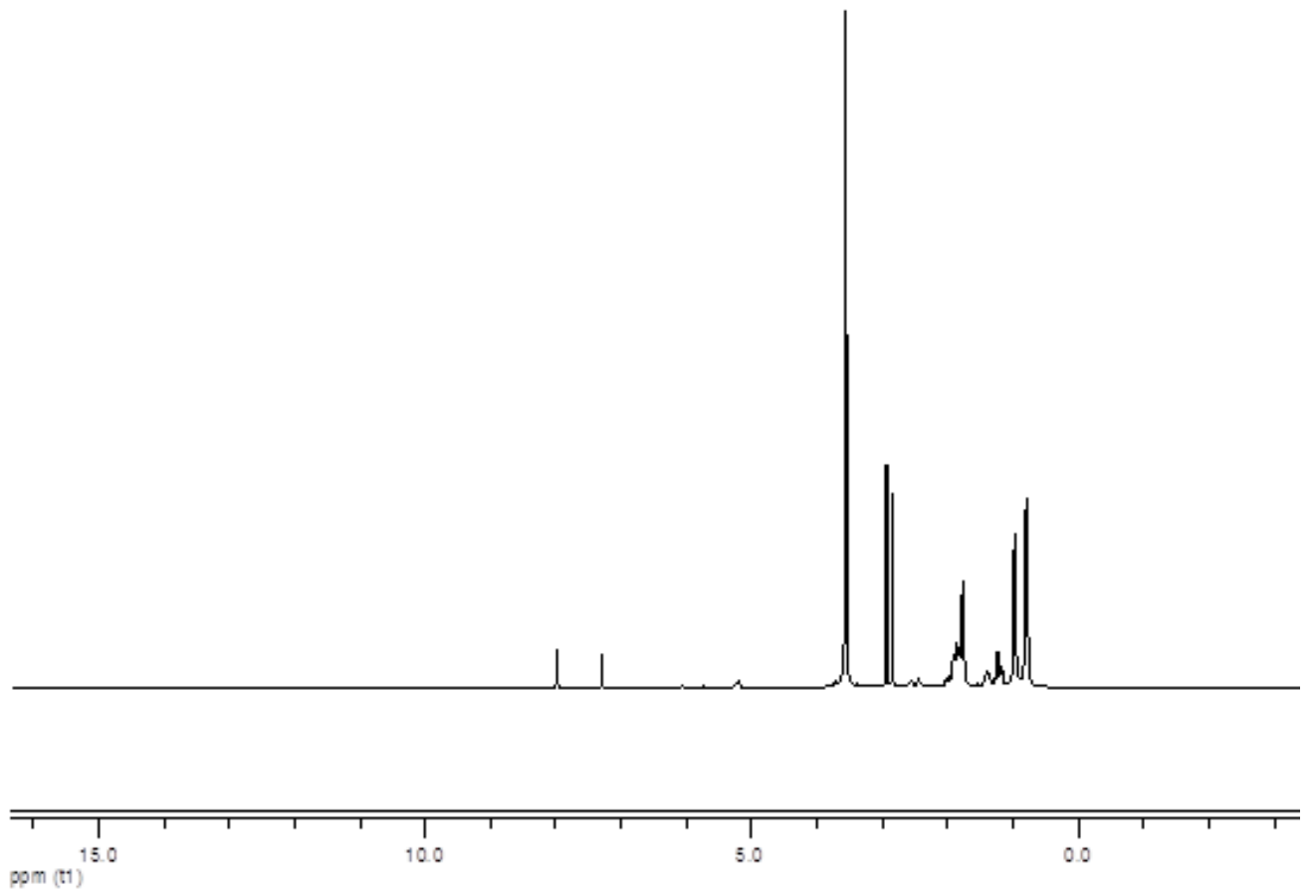
Ek Şekil 48. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) ¹H-NMR spektrumu.



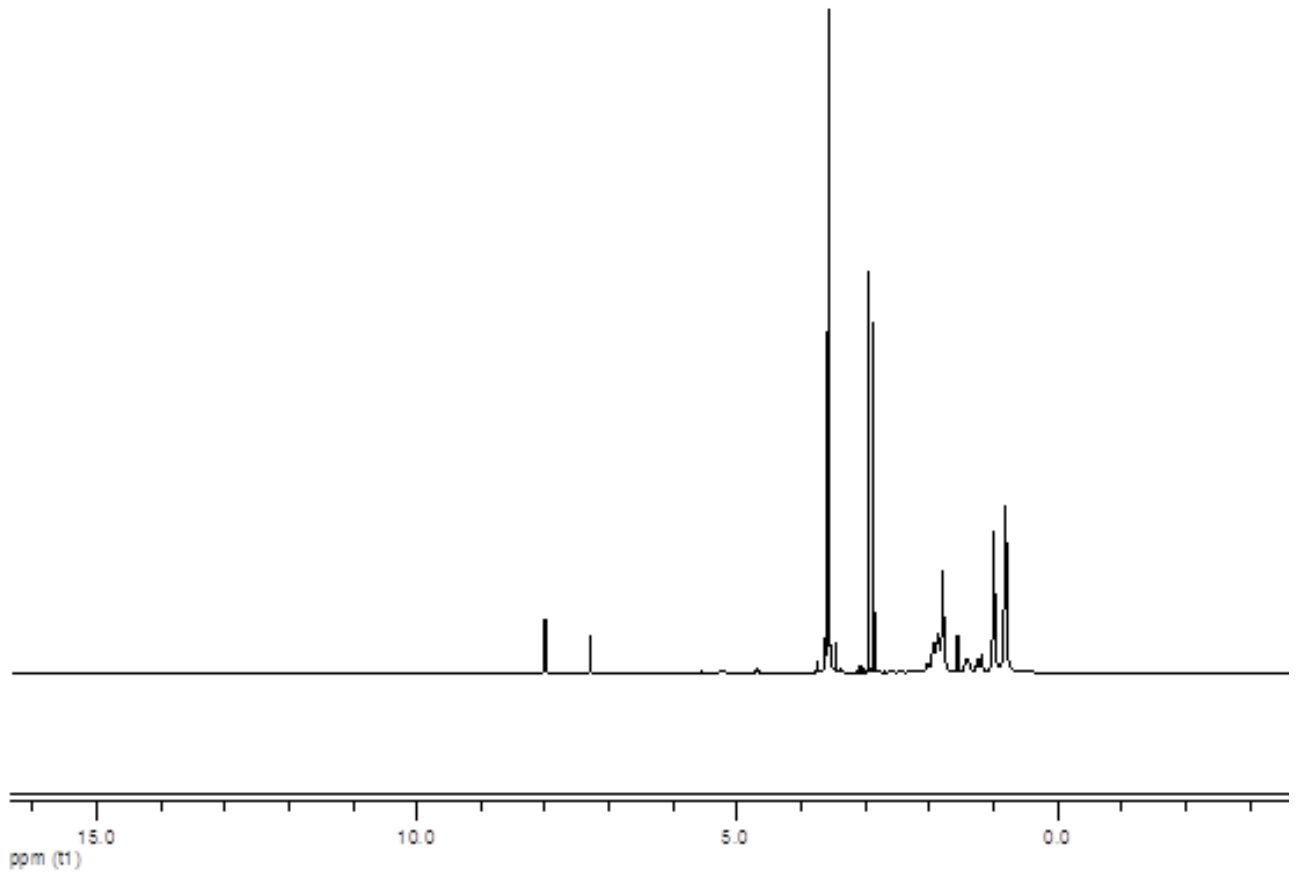
Ek Şekil 49. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



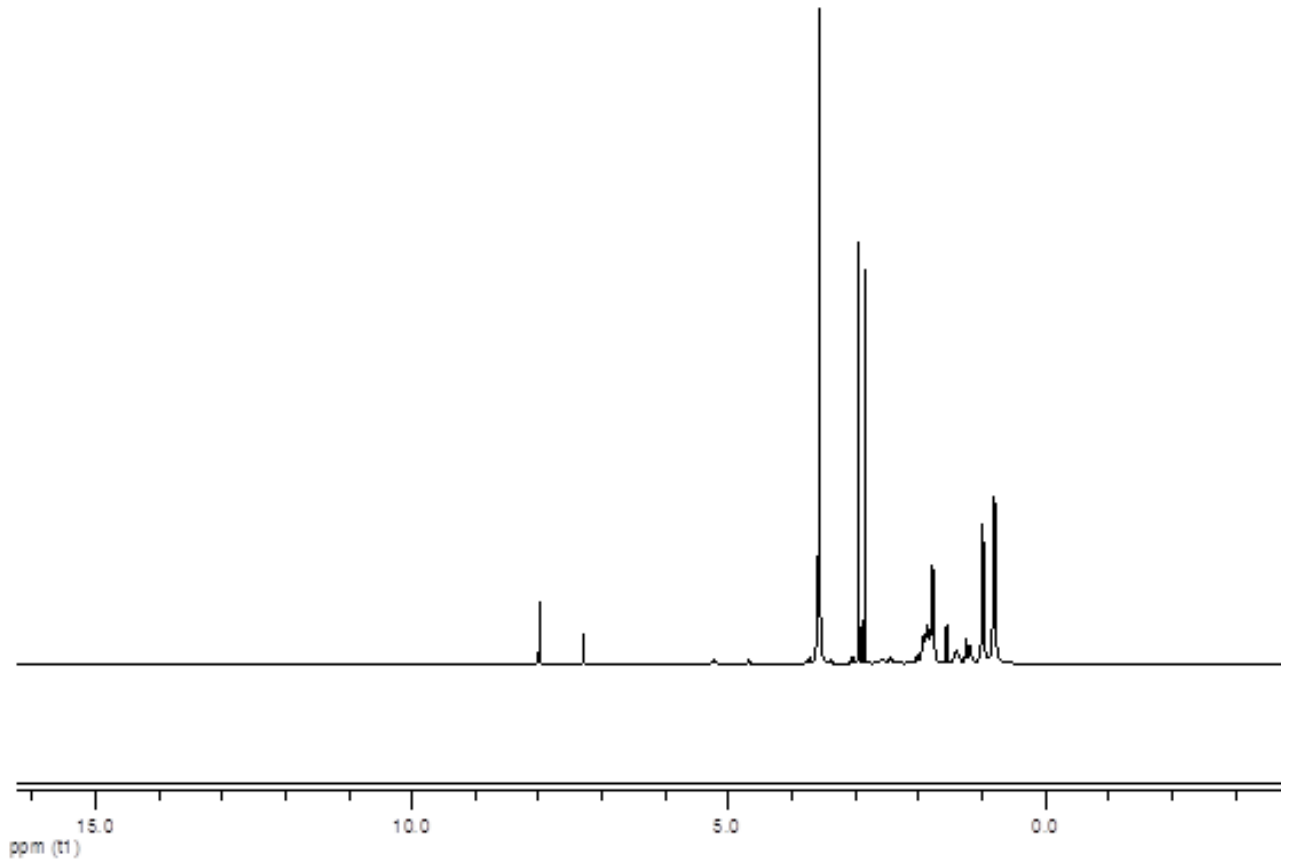
Ek Şekil 50. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



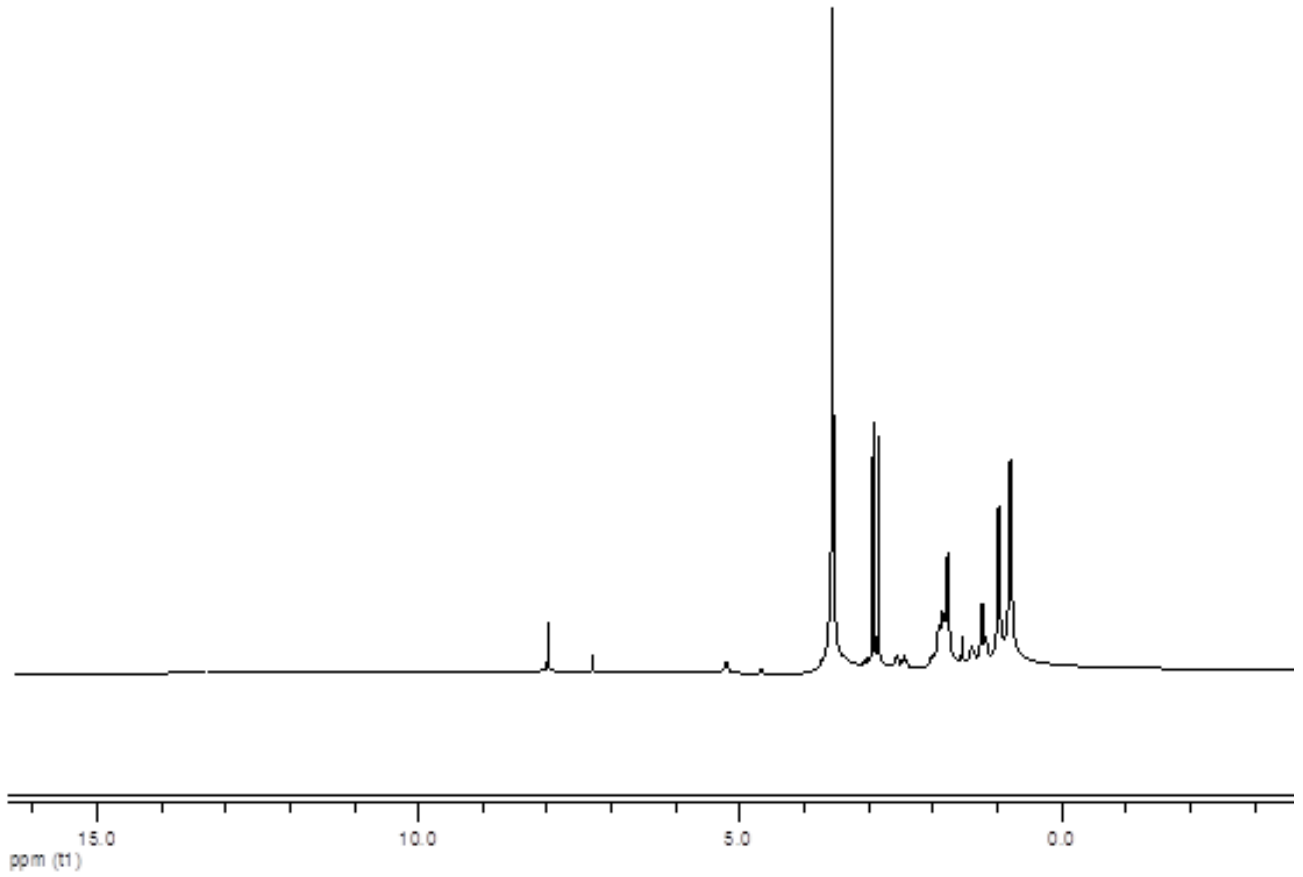
Ek Şekil 51. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



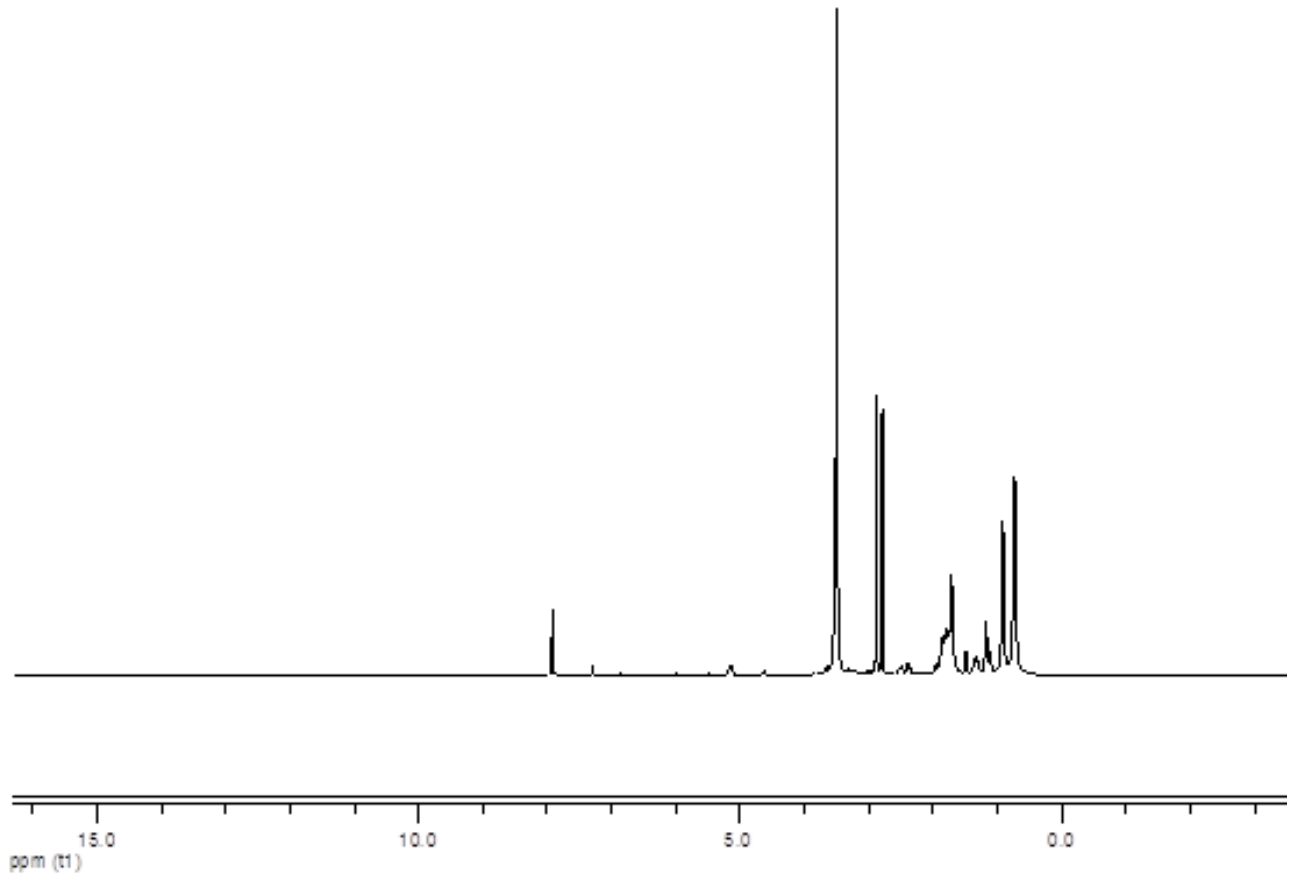
Ek Şekil 52. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-1) ¹H-NMR spektrumu.



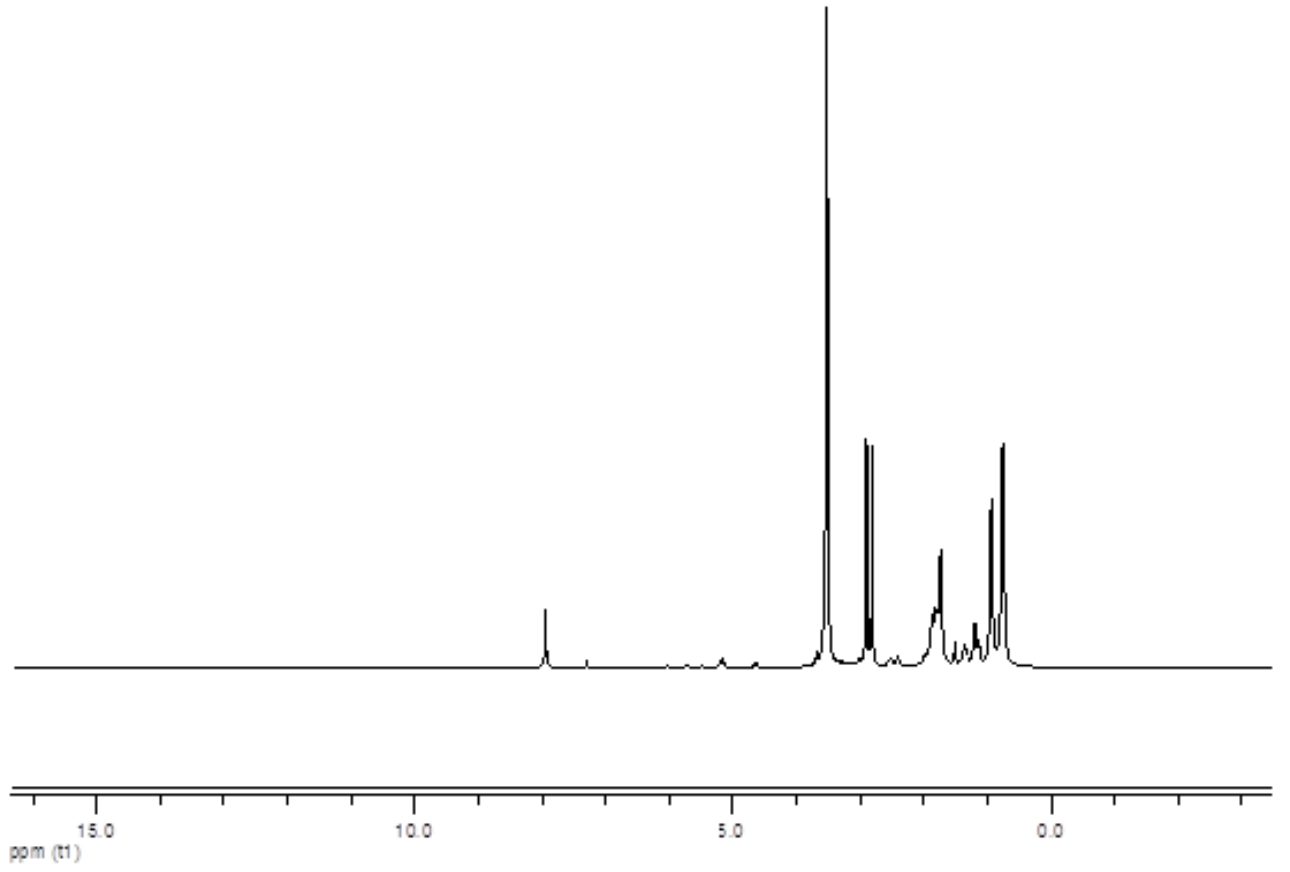
Ek Şekil 53. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-2) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



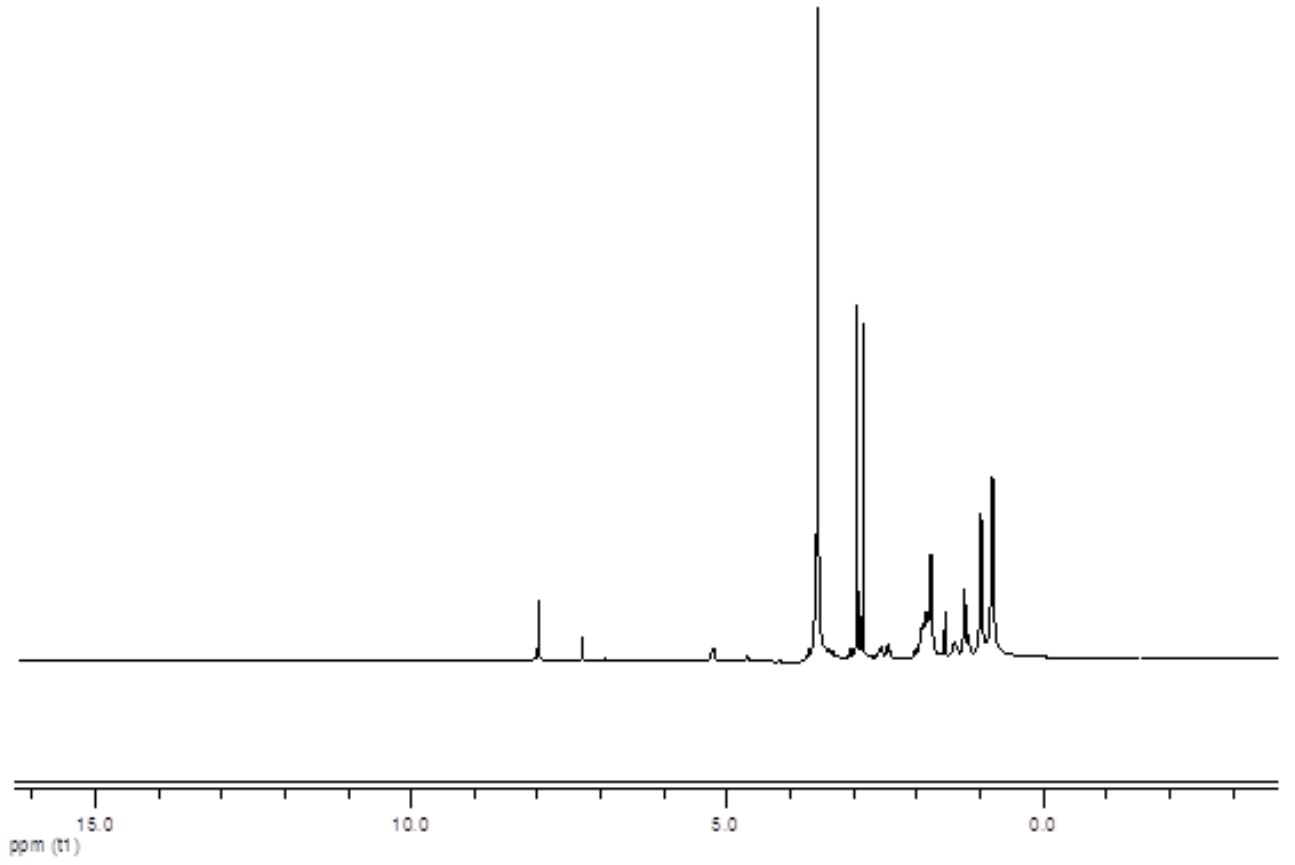
Ek Şekil 54. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-3) ^1H -NMR spektrumu.



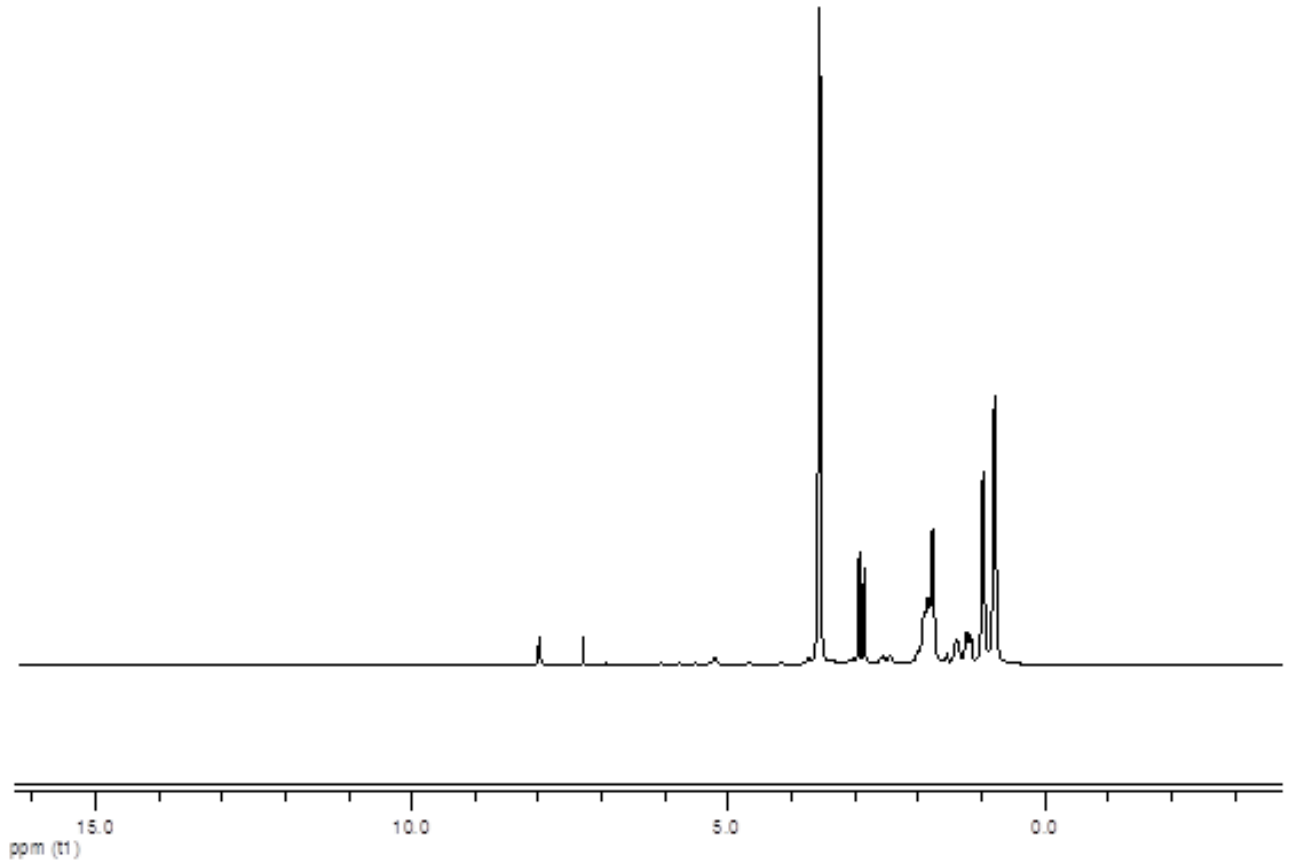
Ek Şekil 55. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-4) ¹H-NMR spektrumu.



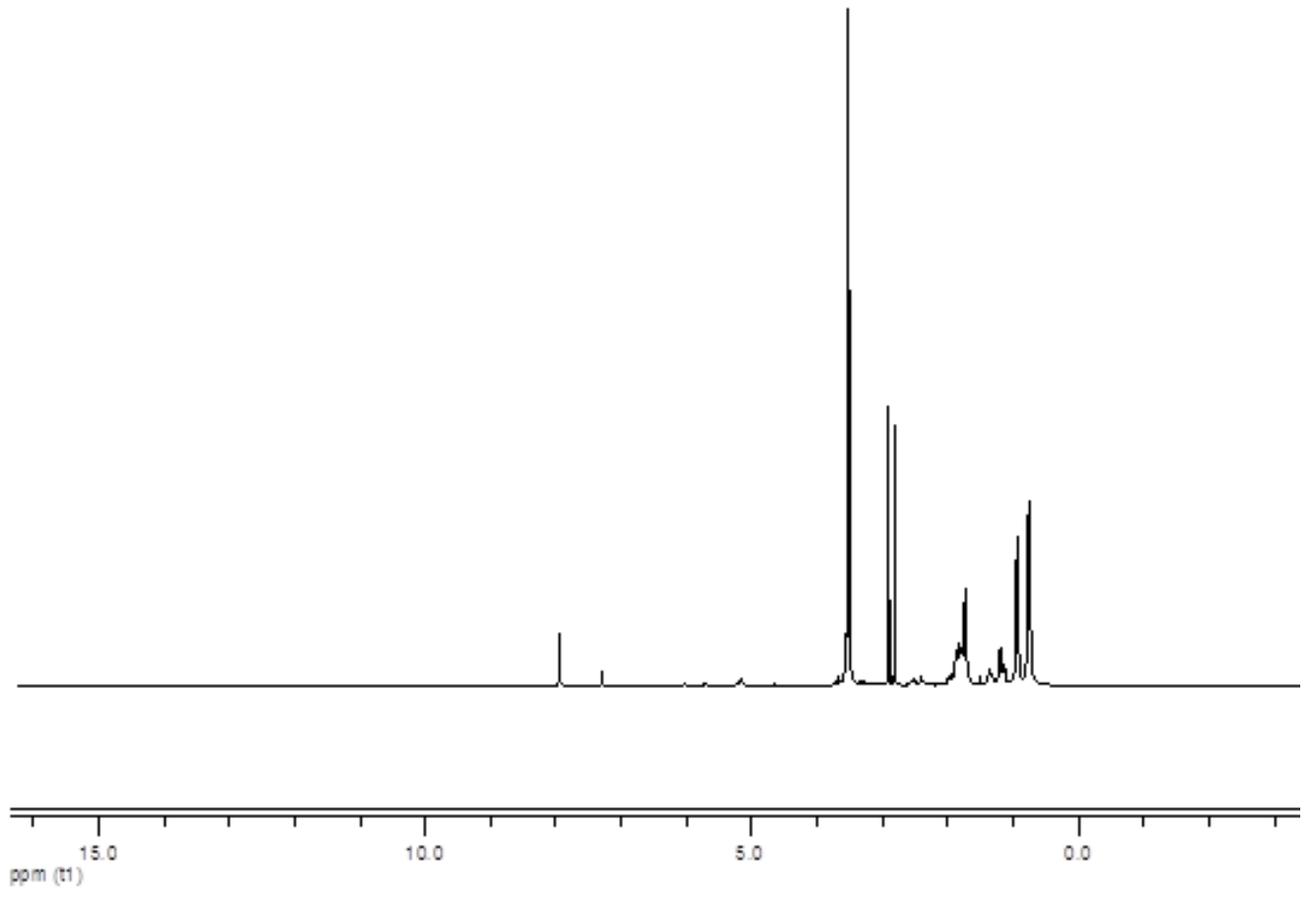
Ek Şekil 56. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



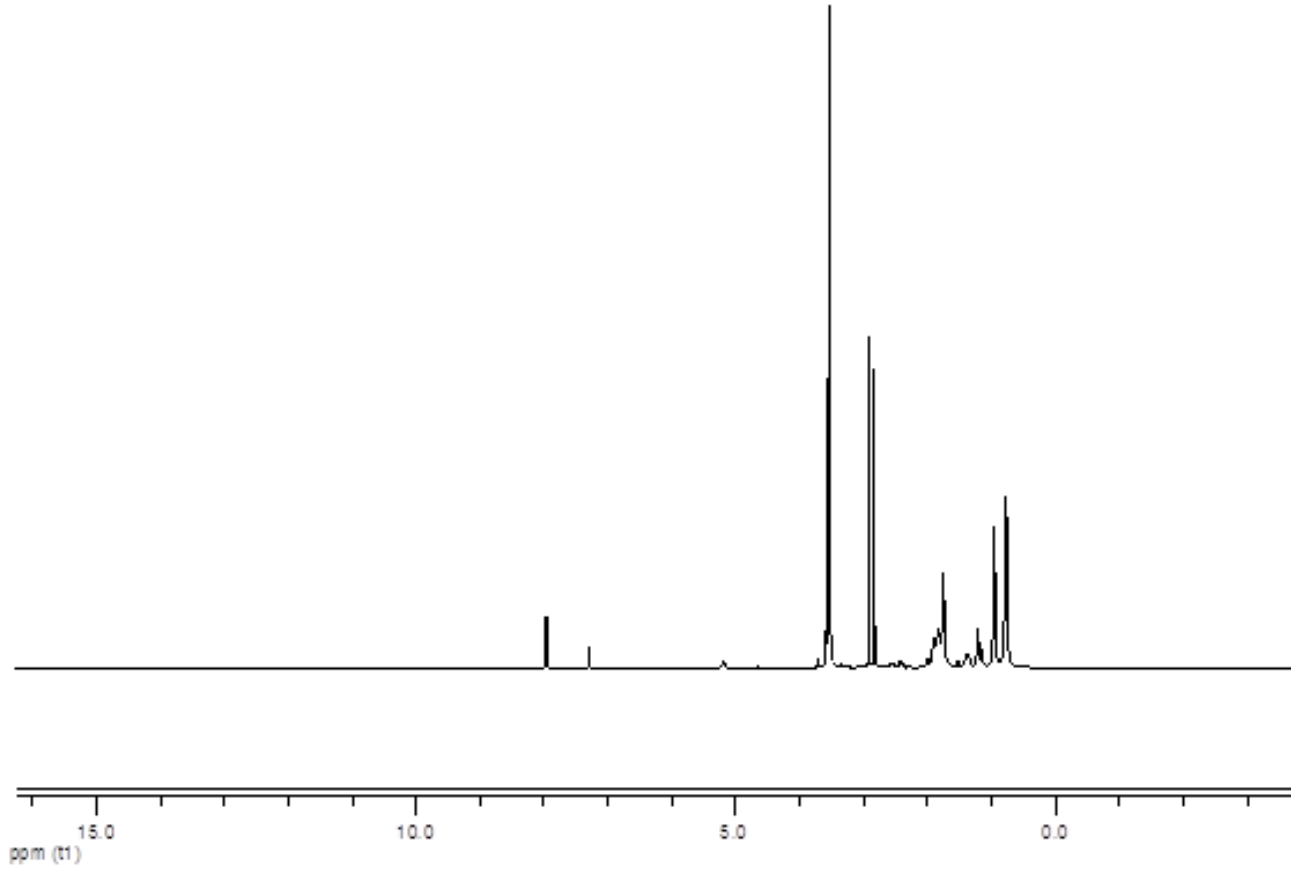
Ek Şekil 57. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-6) ¹H-NMR spektrumu.



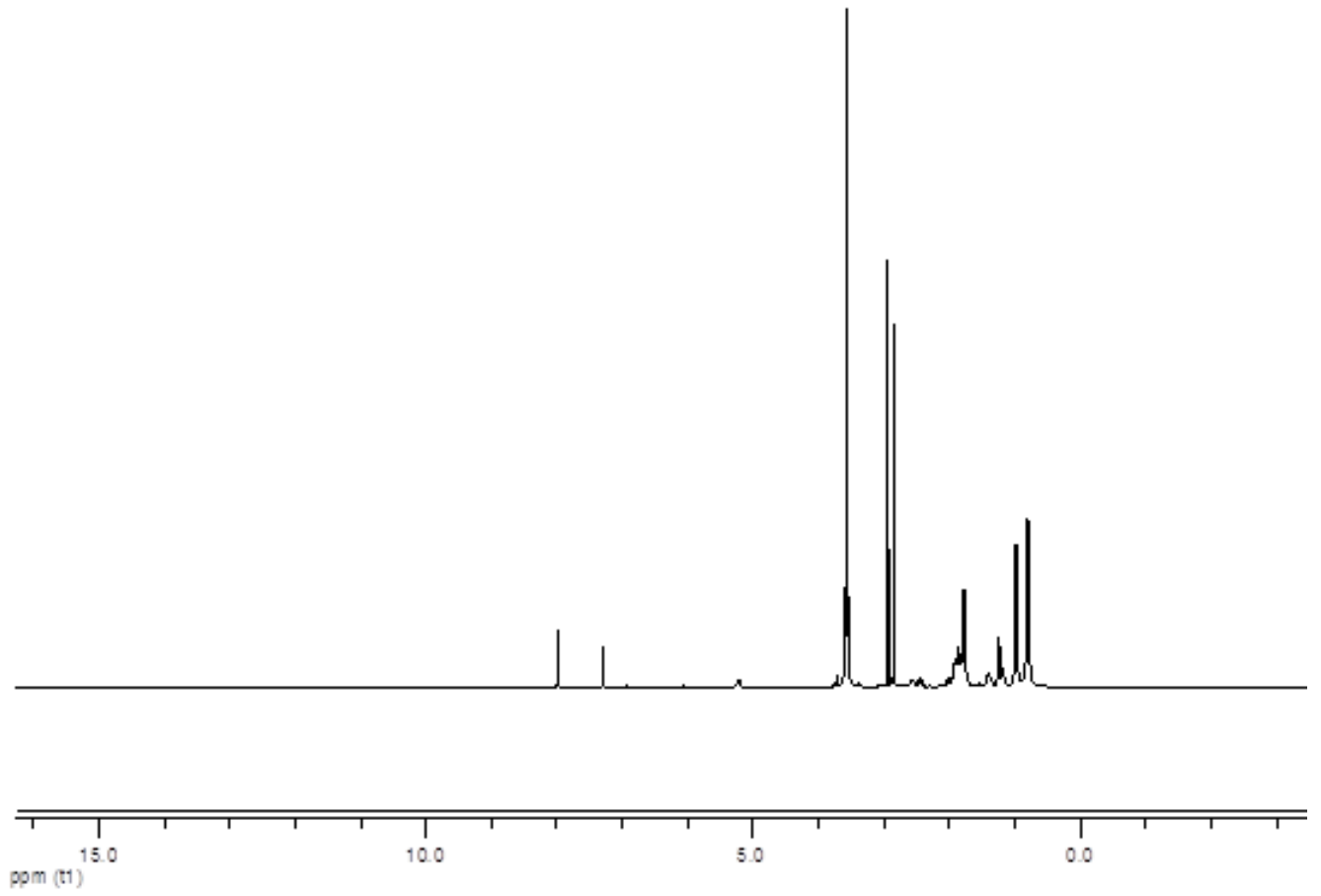
Ek Şekil 58. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) ¹H-NMR spektrumu.



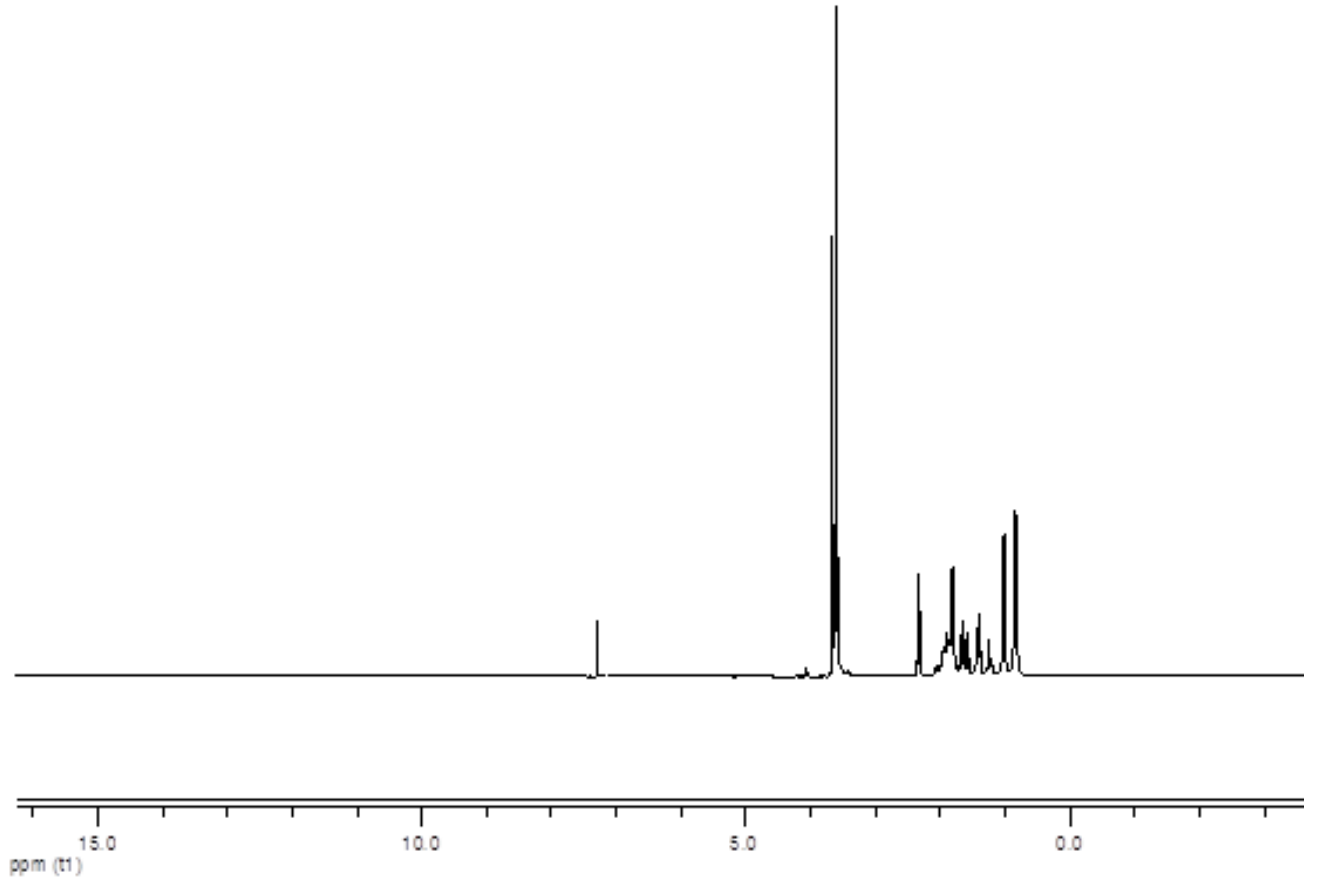
Ek Şekil 59. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) ¹H-NMR spektrumu.



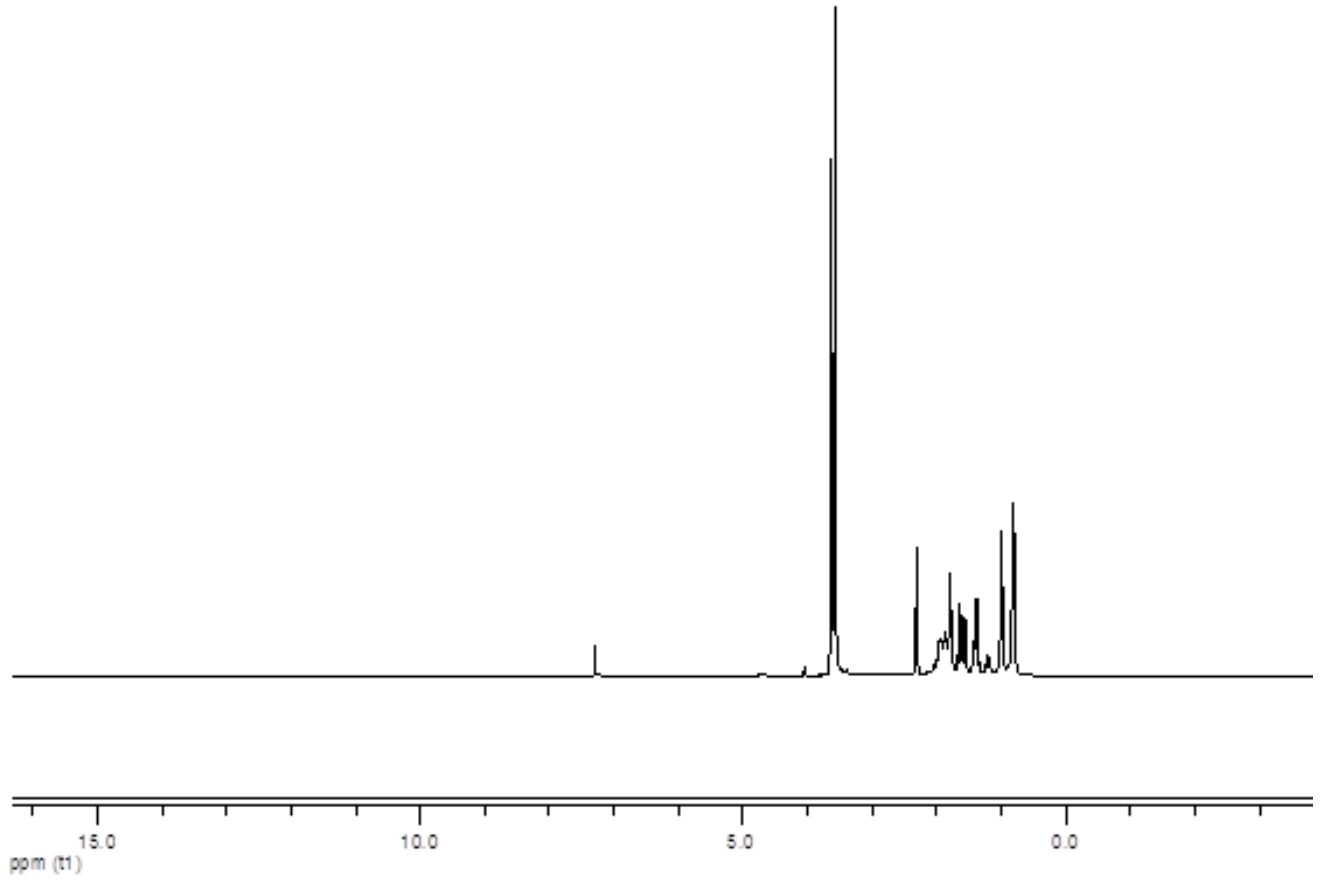
Ek Şekil 60. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) ^1H -NMR spektrumu.



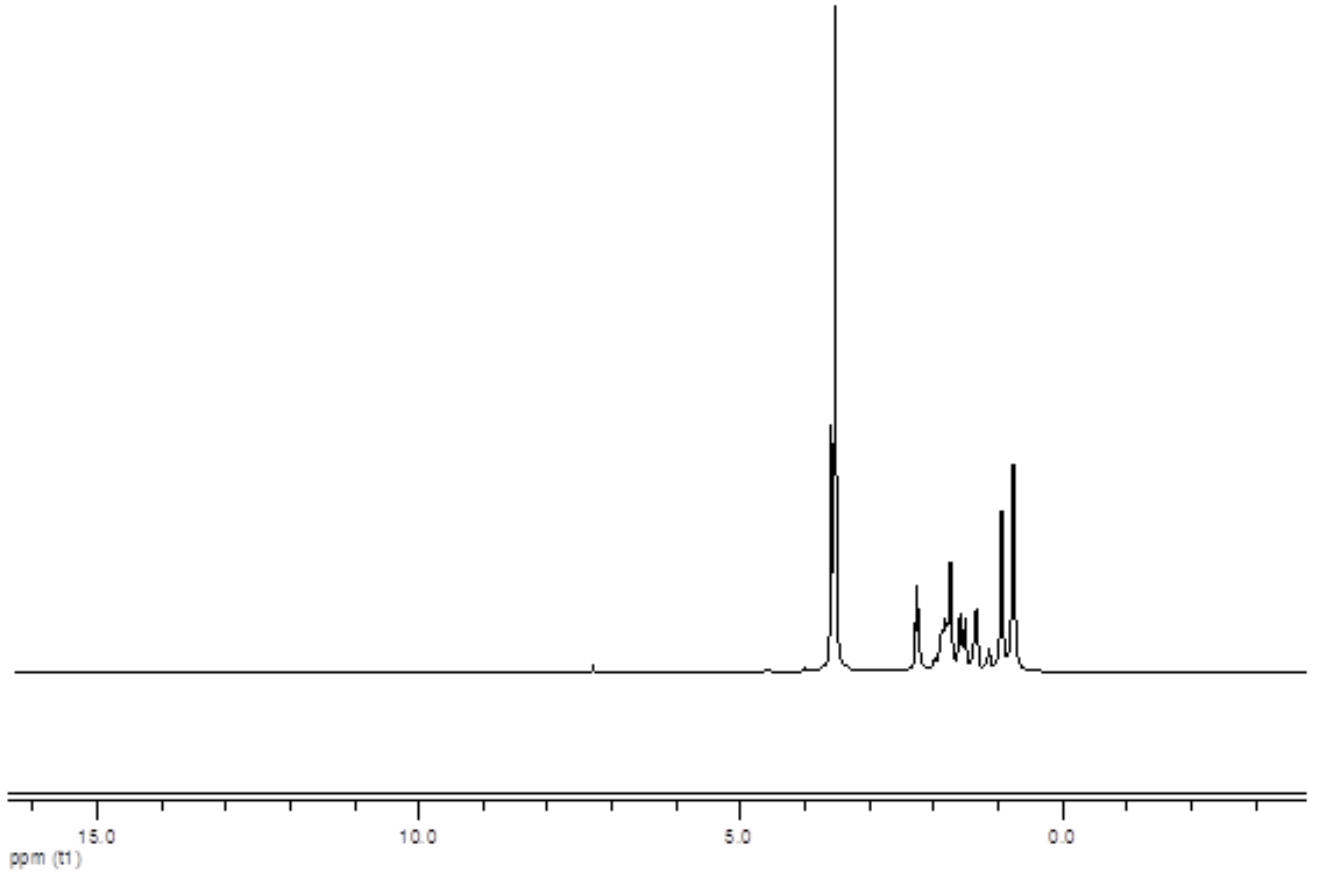
Ek Şekil 61. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) ¹H-NMR spektrumu.



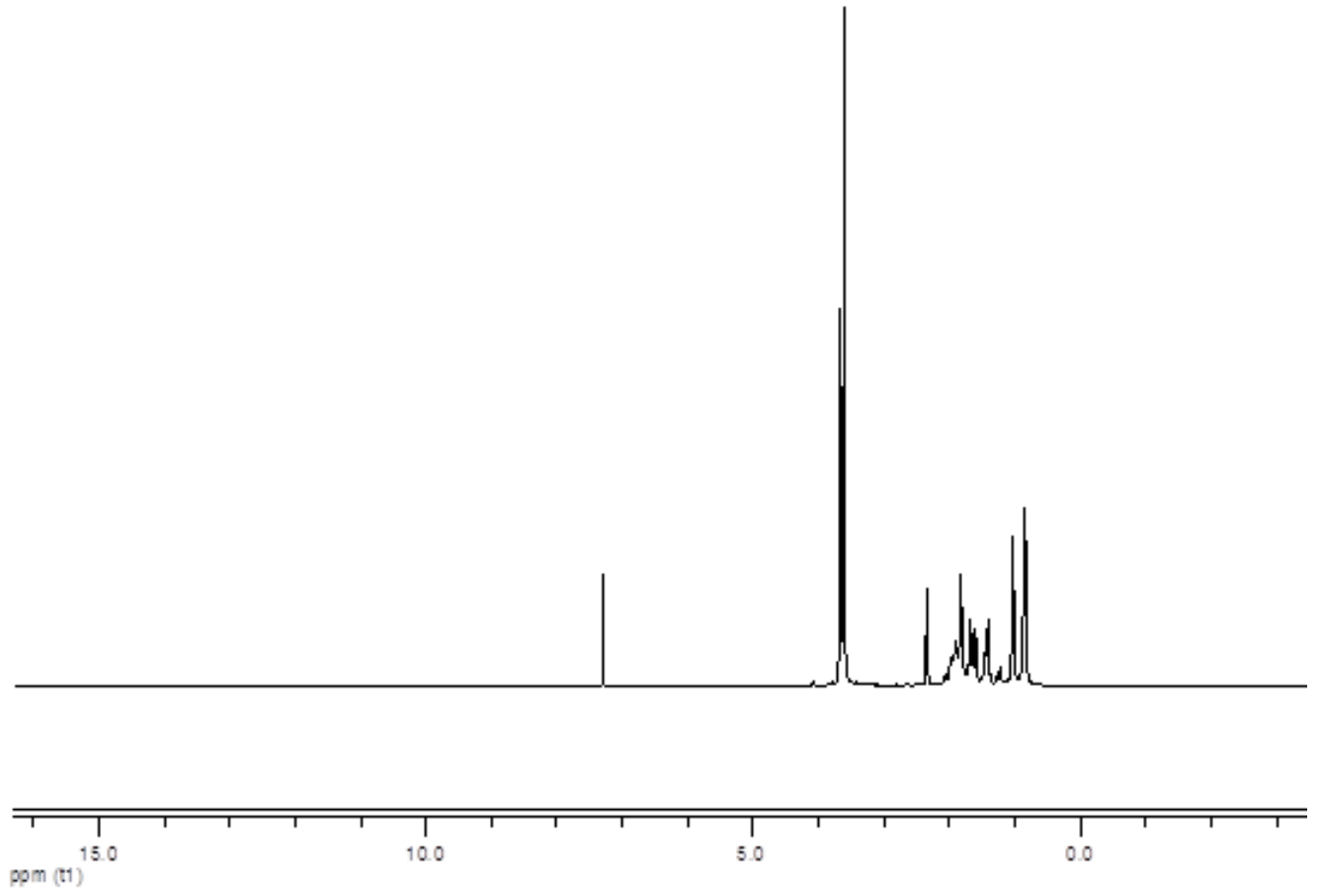
Ek Şekil 62. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) ¹H-NMR spektrumu.



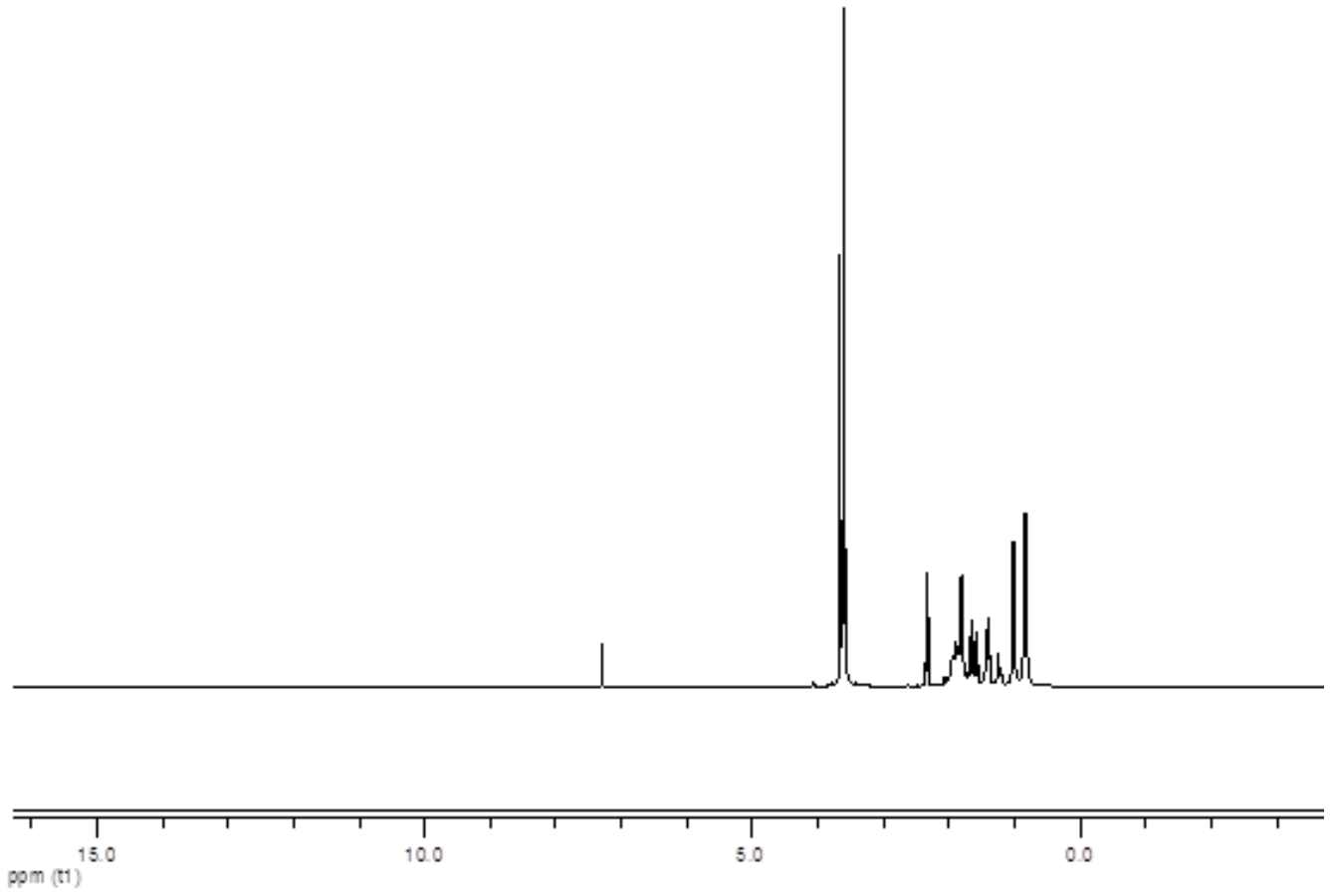
Ek Şekil 63. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) ¹H-NMR spektrumu.



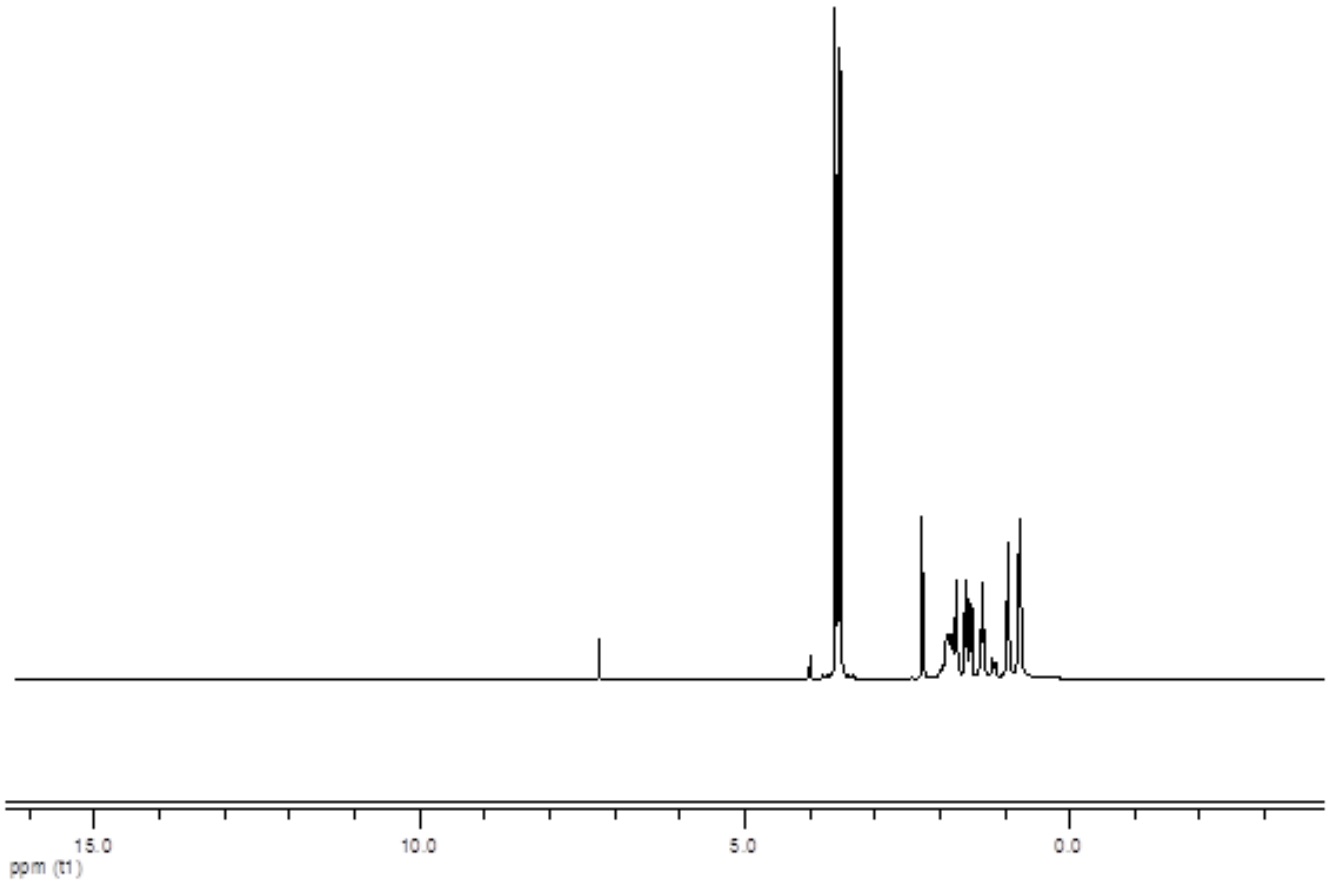
Ek Şekil 64. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) ¹H-NMR spektrumu.



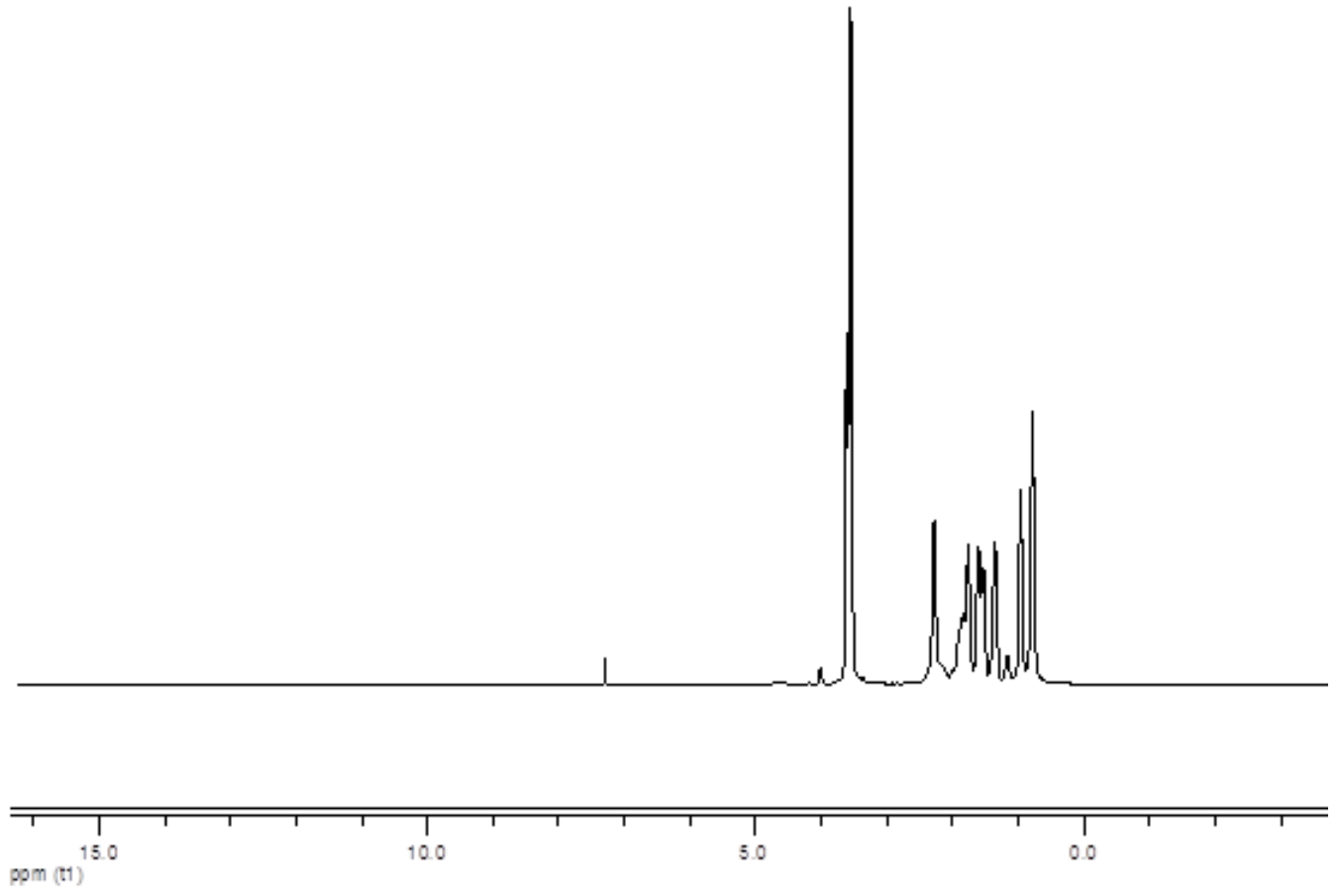
Ek Şekil 65. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



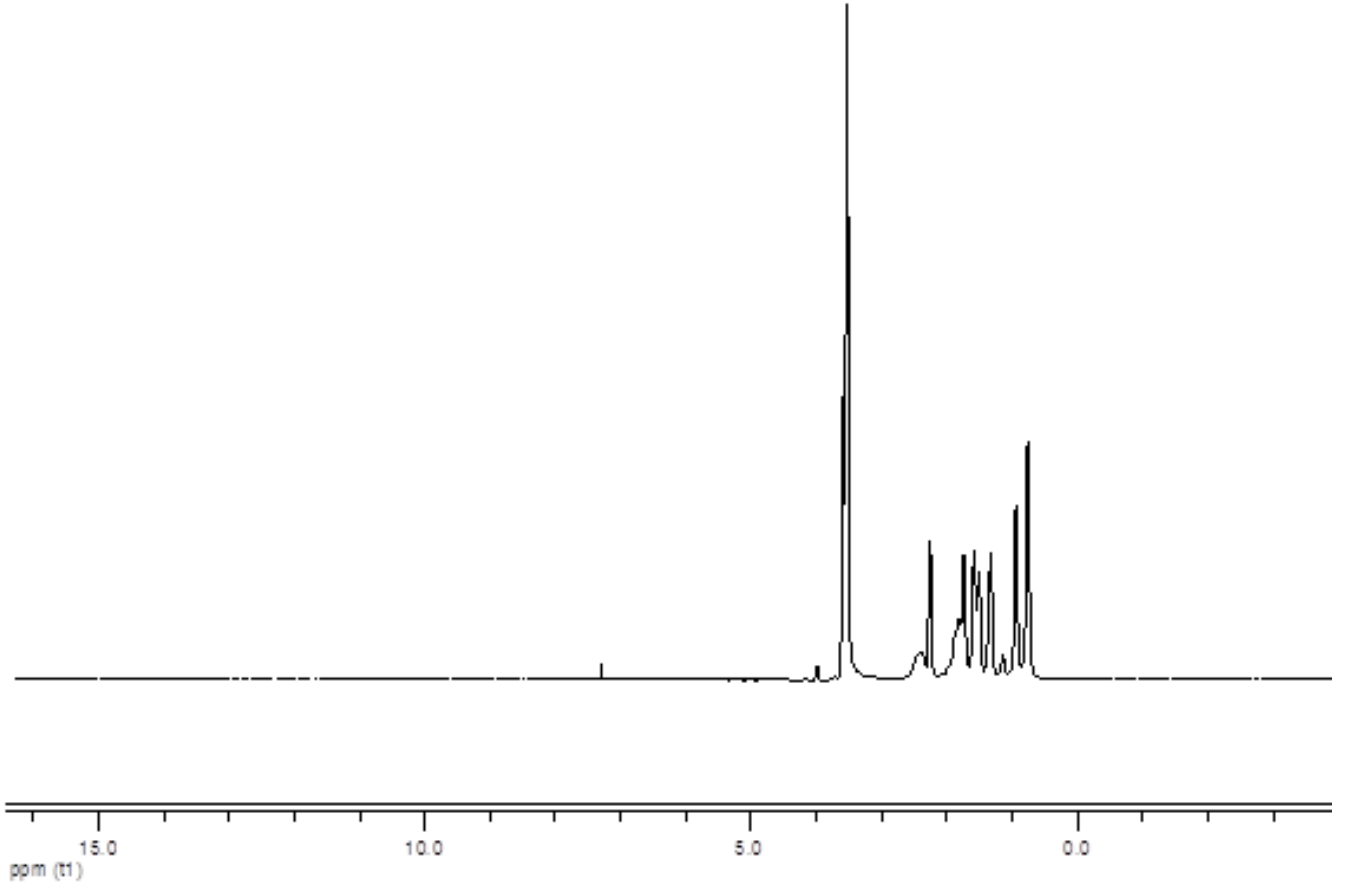
Ek Şekil 66. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) ¹H-NMR spektrumu.



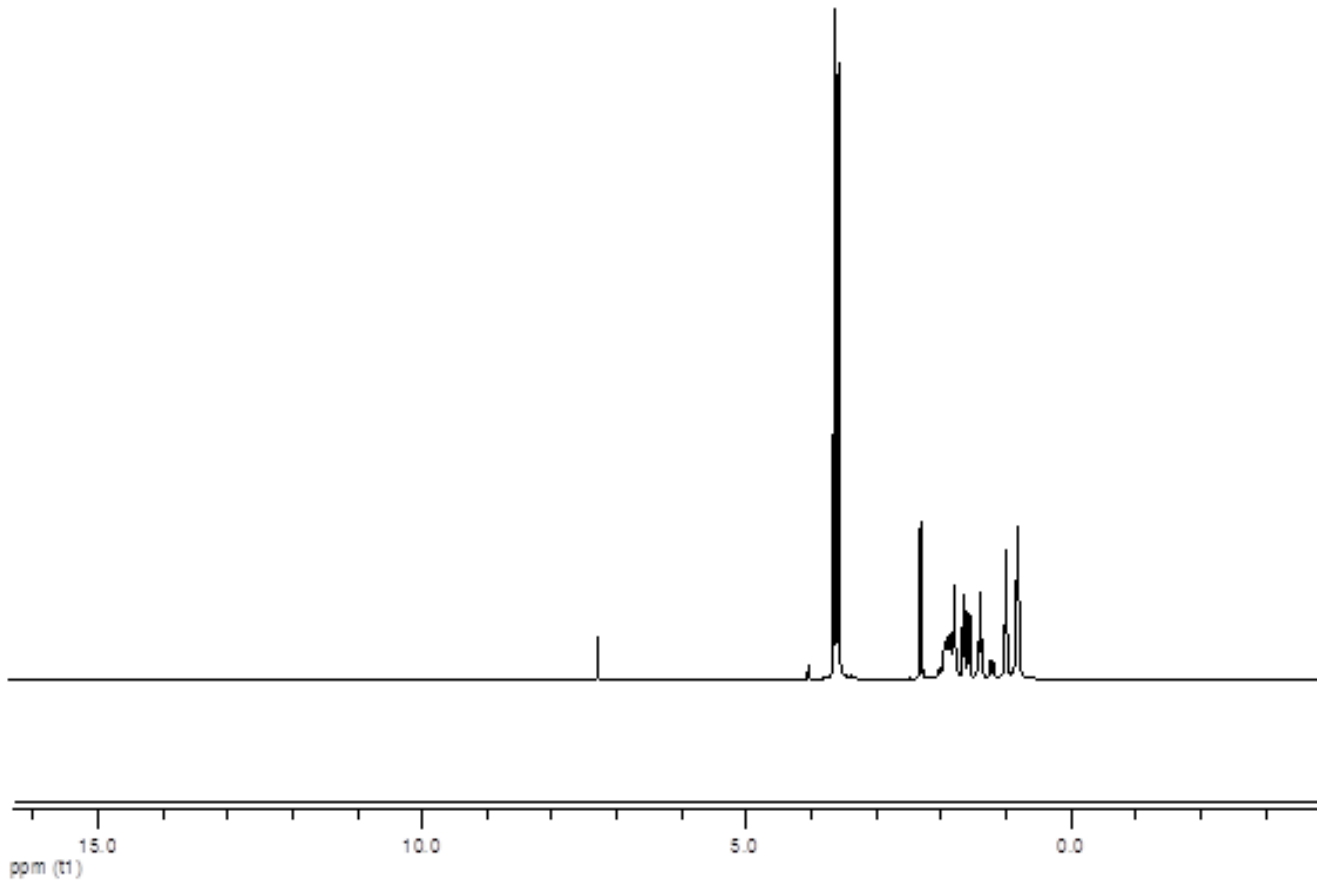
Ek Şekil 67. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) ¹H-NMR spektrumu.



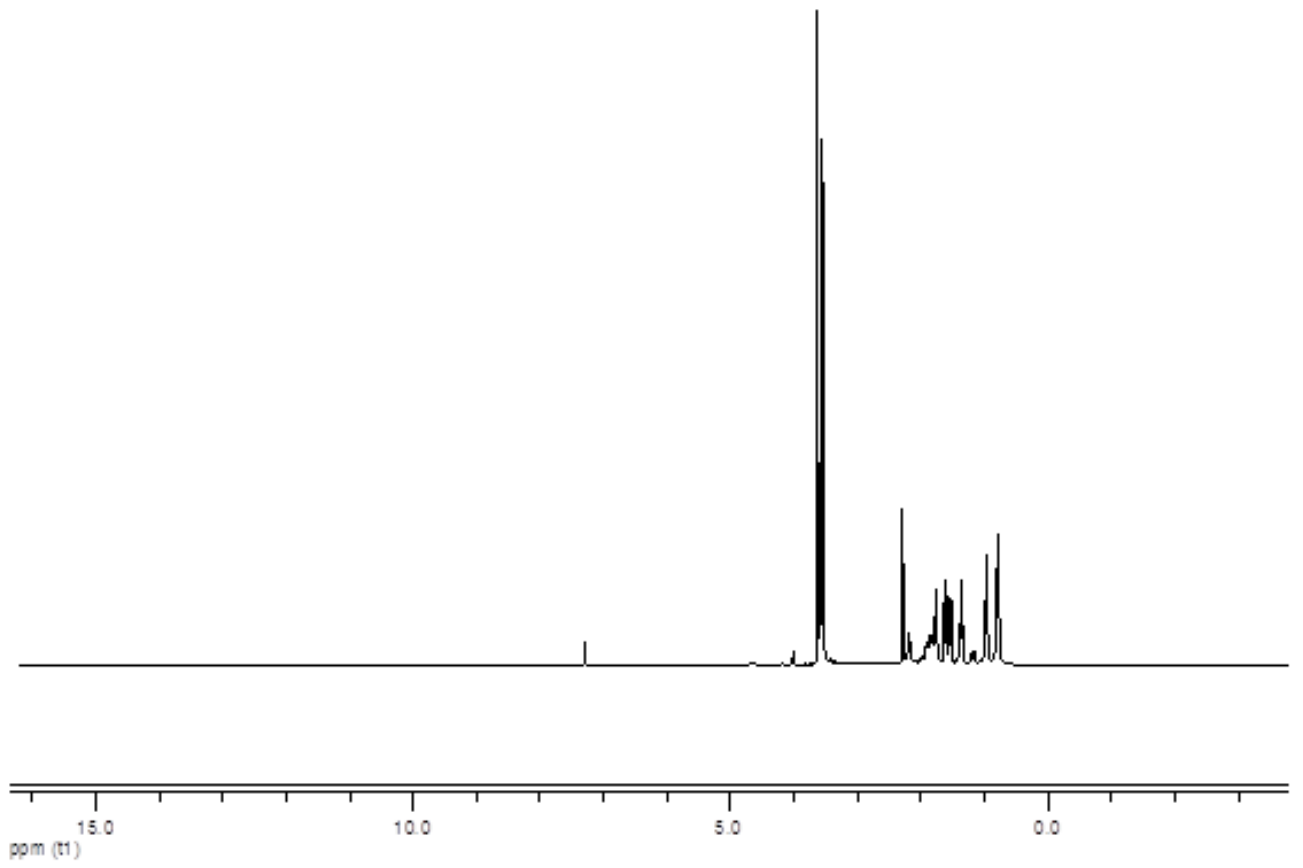
Ek Şekil 68. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-2) ¹H-NMR spektrumu.



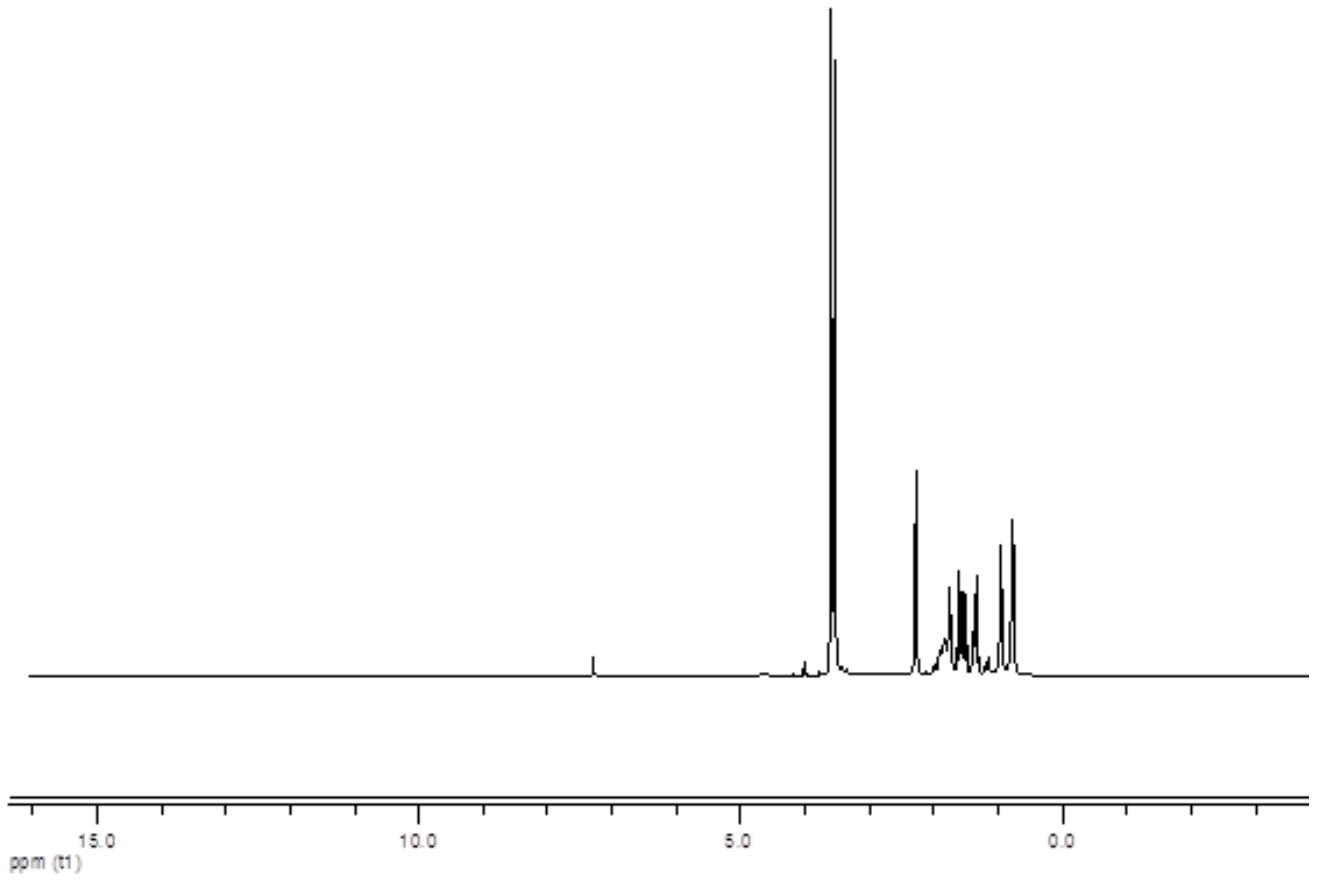
Ek Şekil 69. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



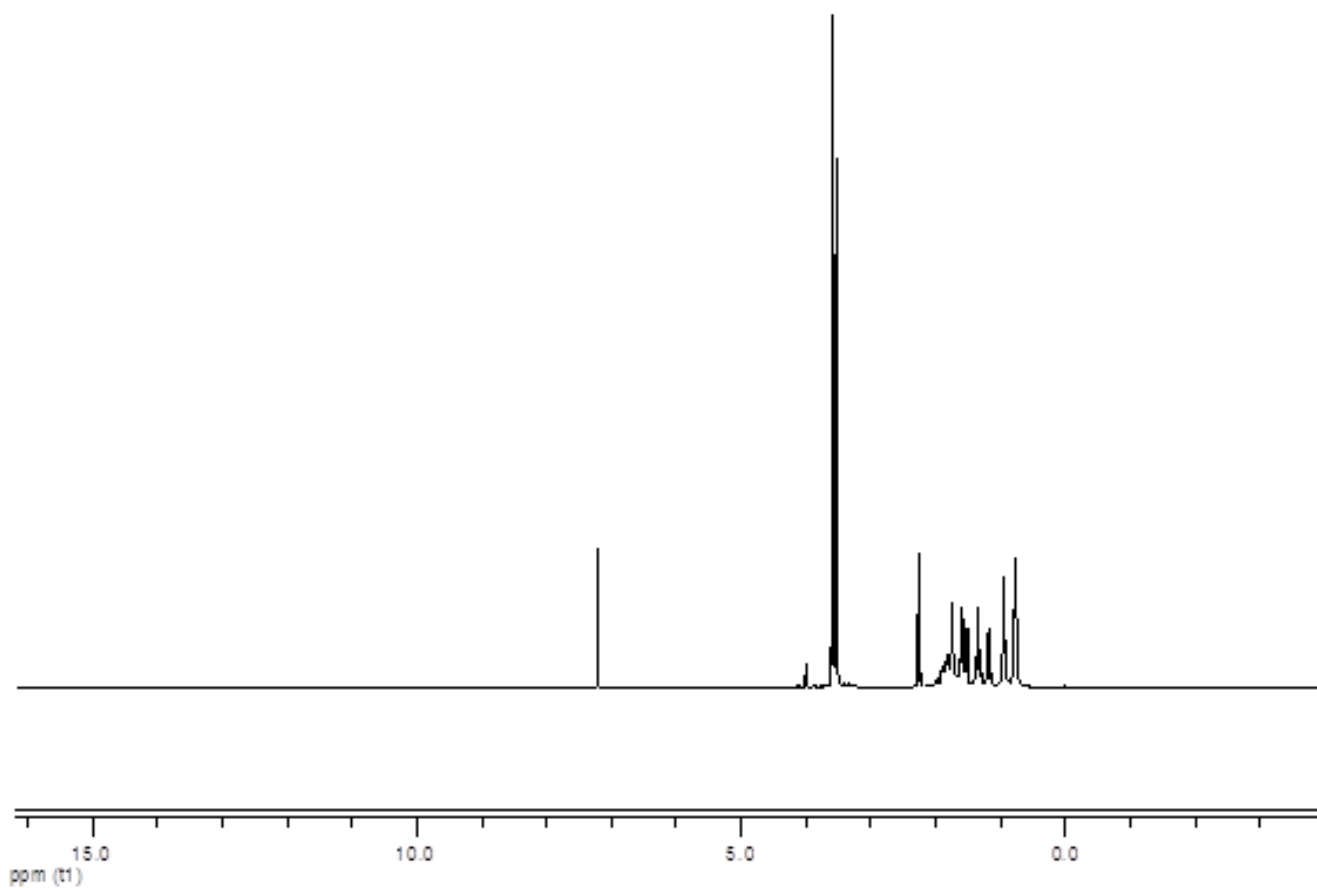
Ek Şekil 70. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



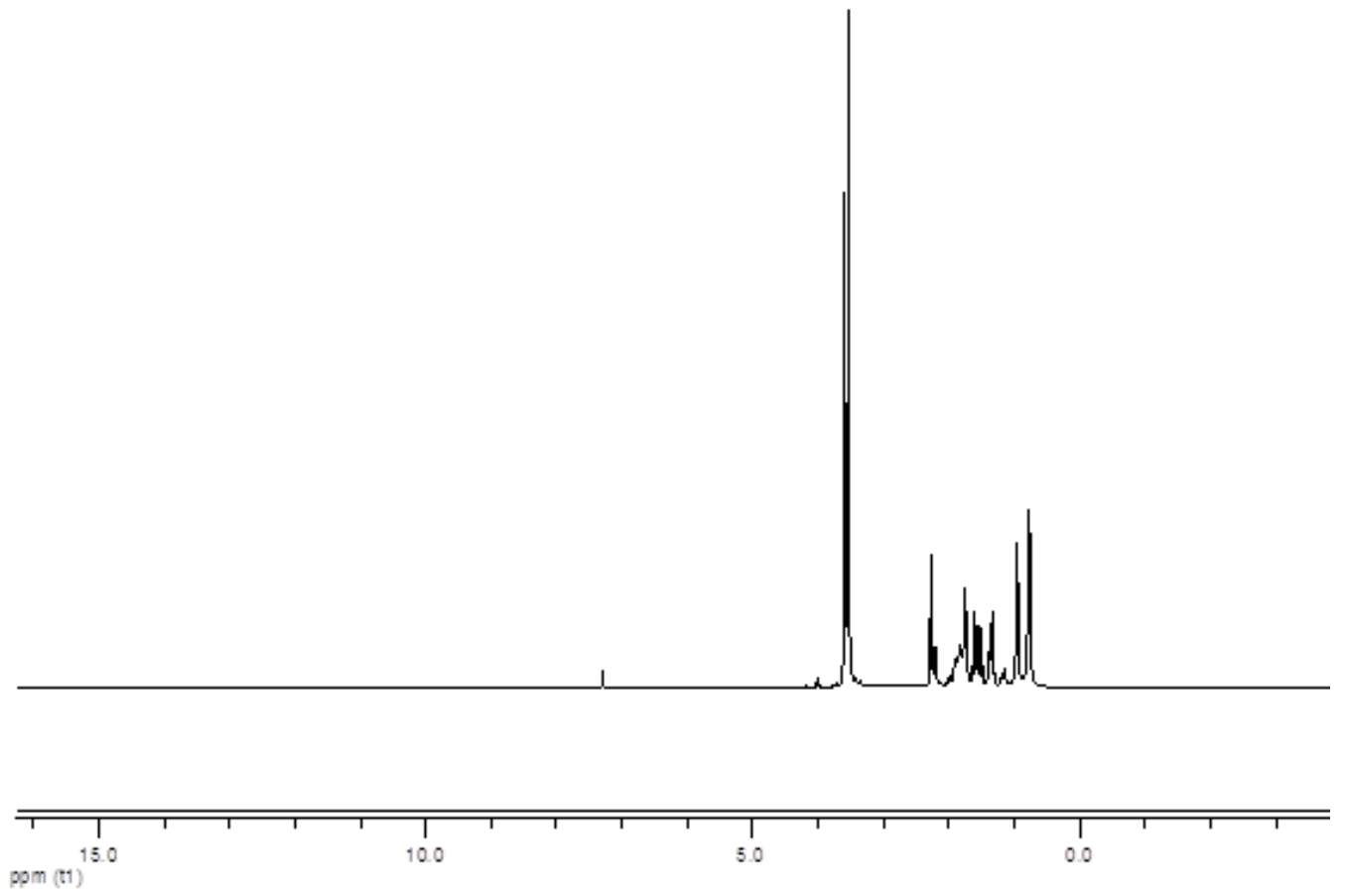
Ek Şekil 71. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



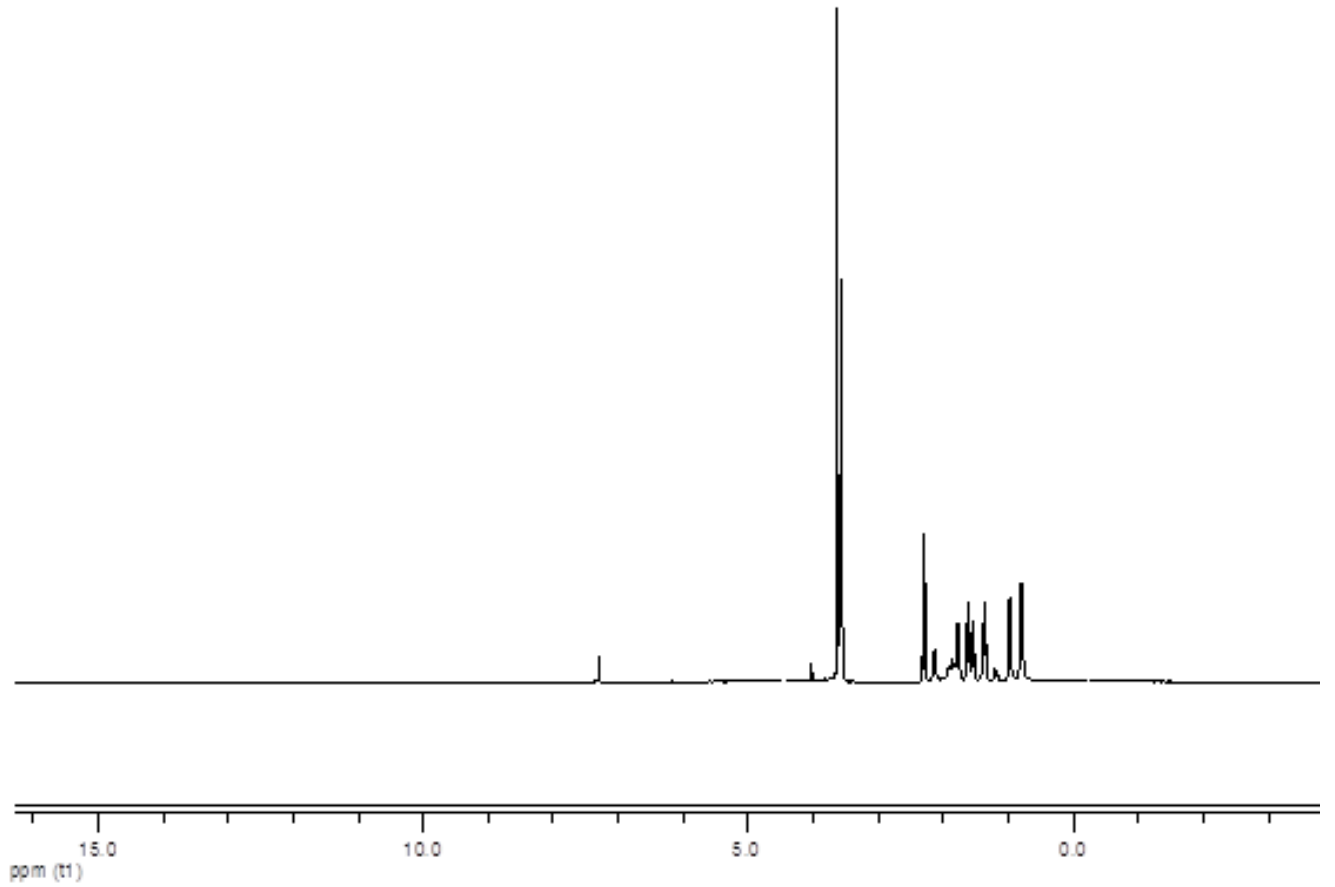
Ek Şekil 72. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) ¹H-NMR spektrumu.



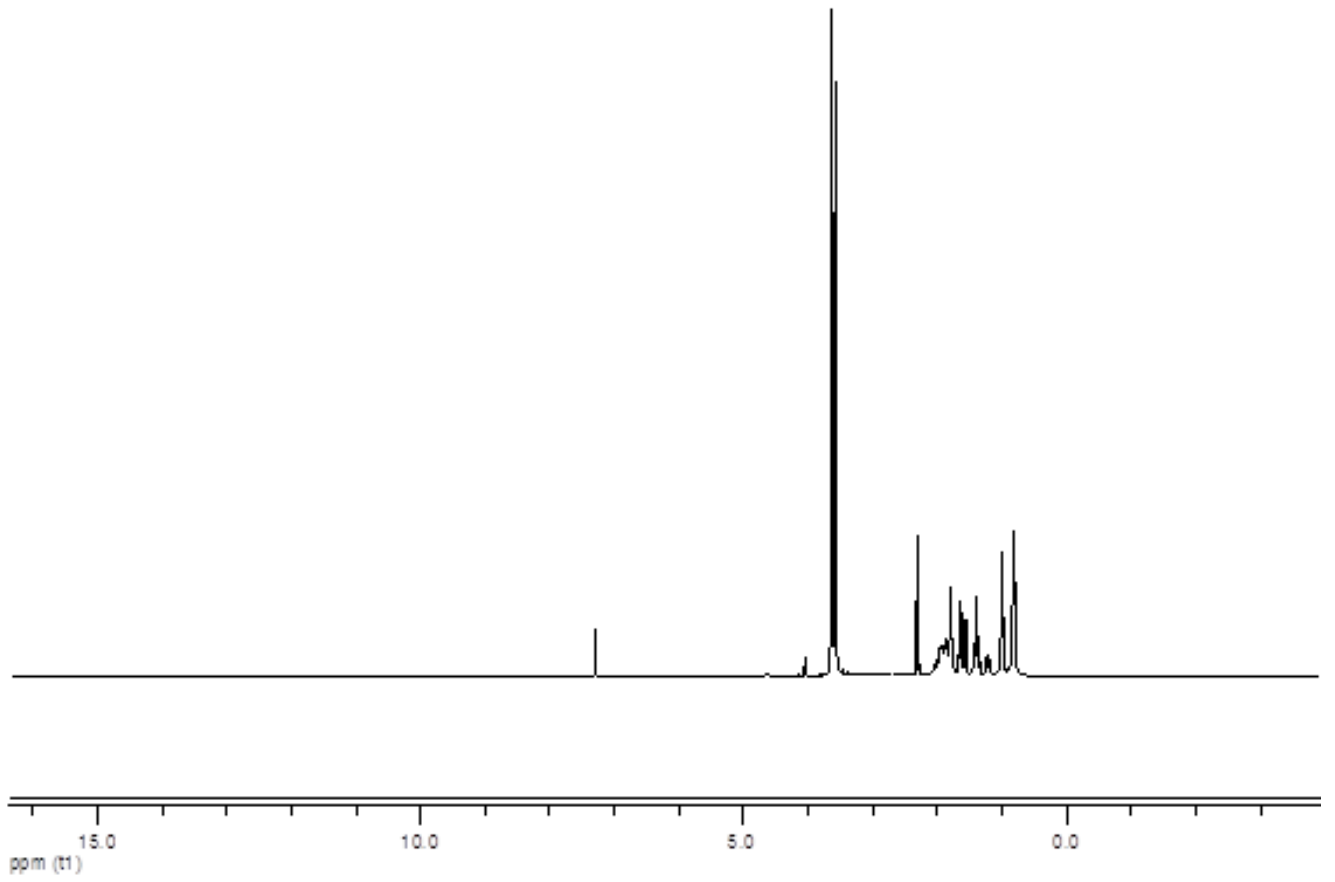
Ek Şekil 73. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



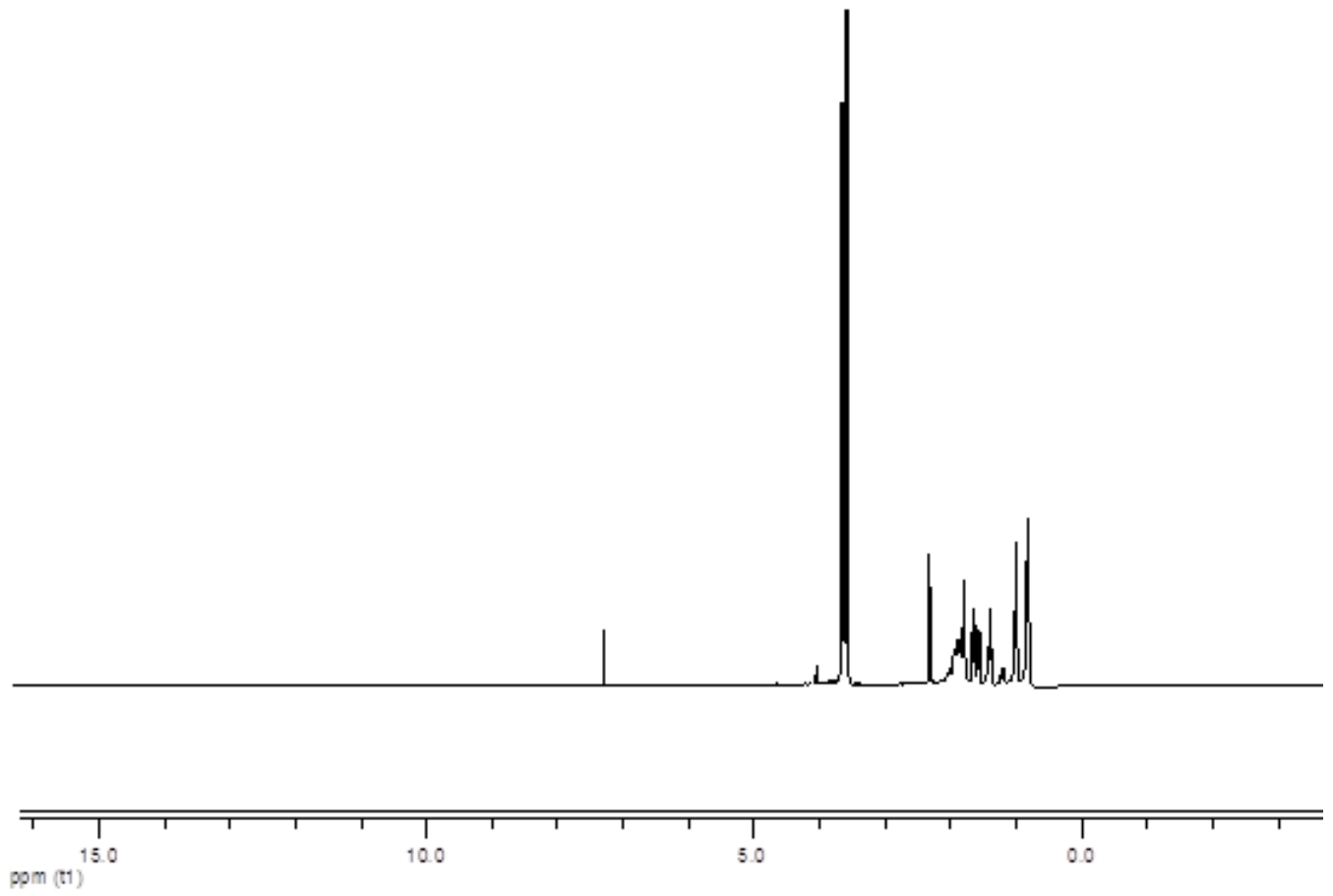
Ek Şekil 74. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) ¹H-NMR spektrumu.



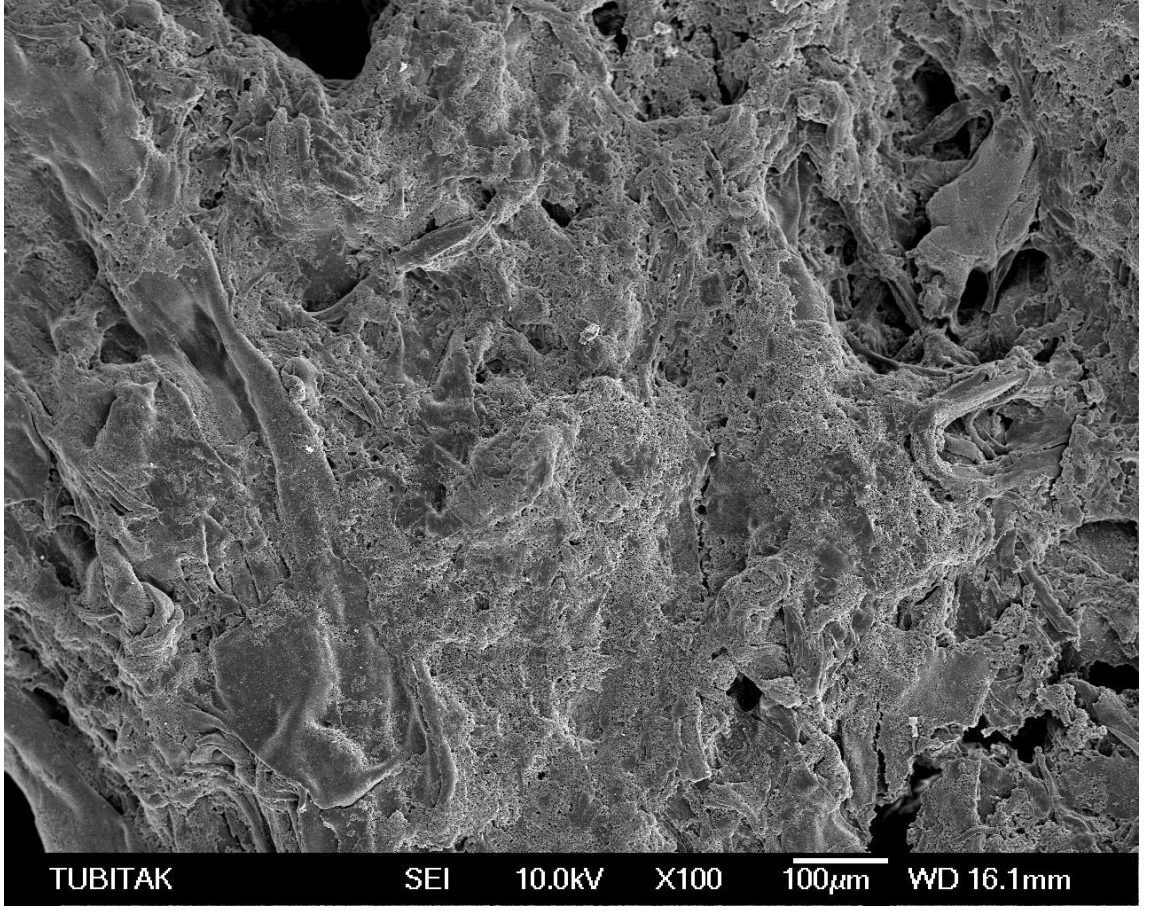
Ek Şekil 75. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) ¹H-NMR spektrumu.



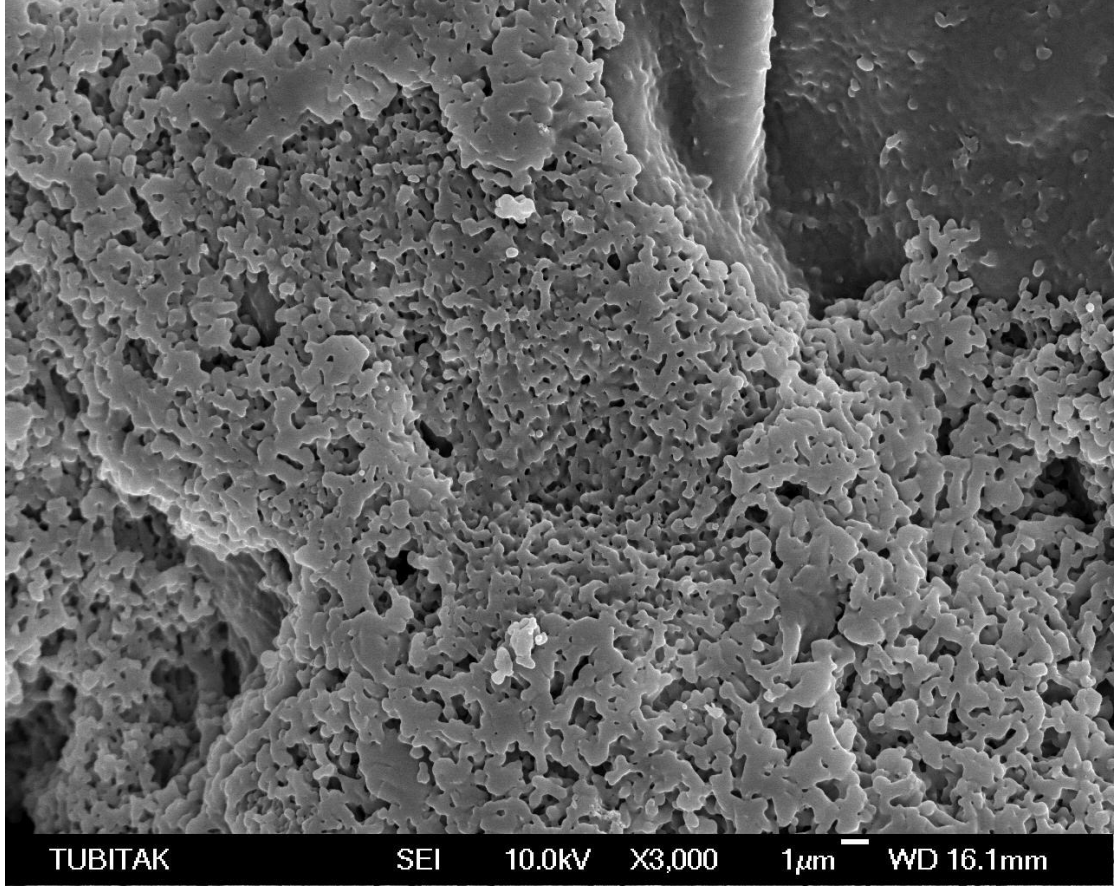
Ek Şekil 76. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) ¹H-NMR spektrumu.



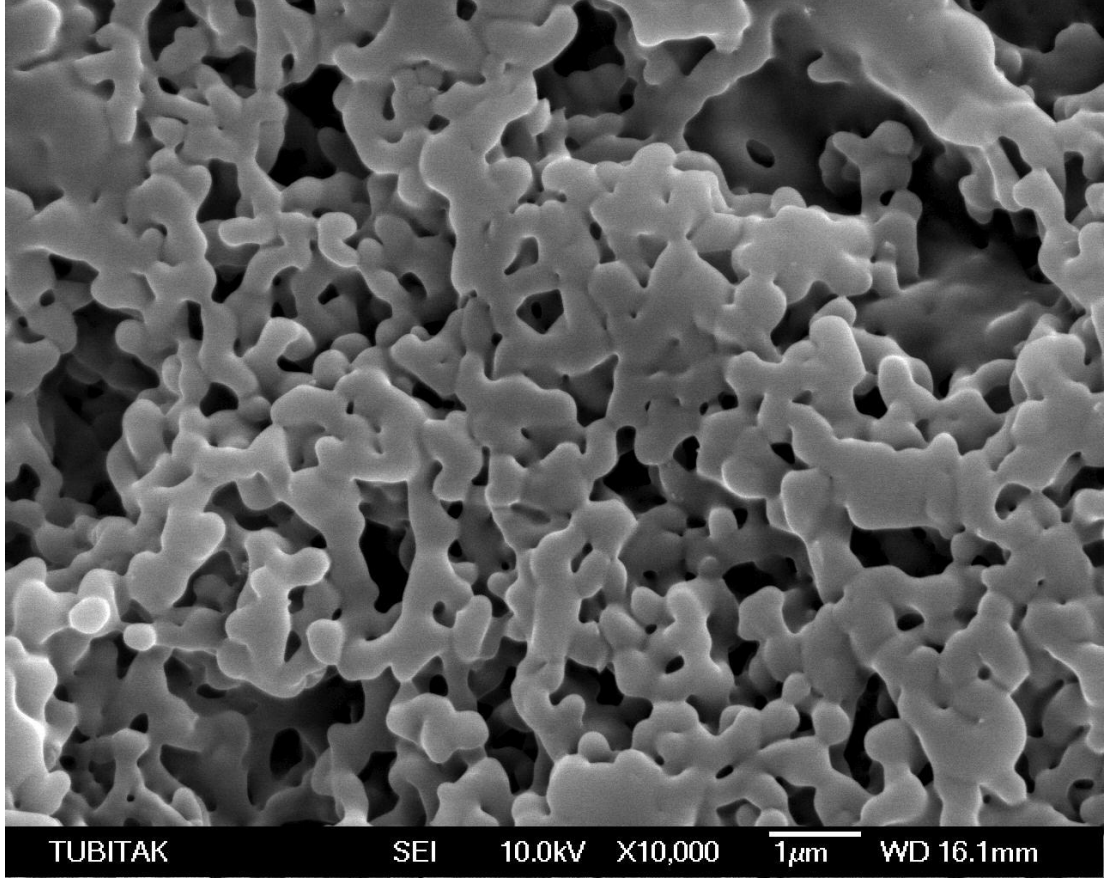
Ek Şekil 77. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) ¹H-NMR spektrumu.



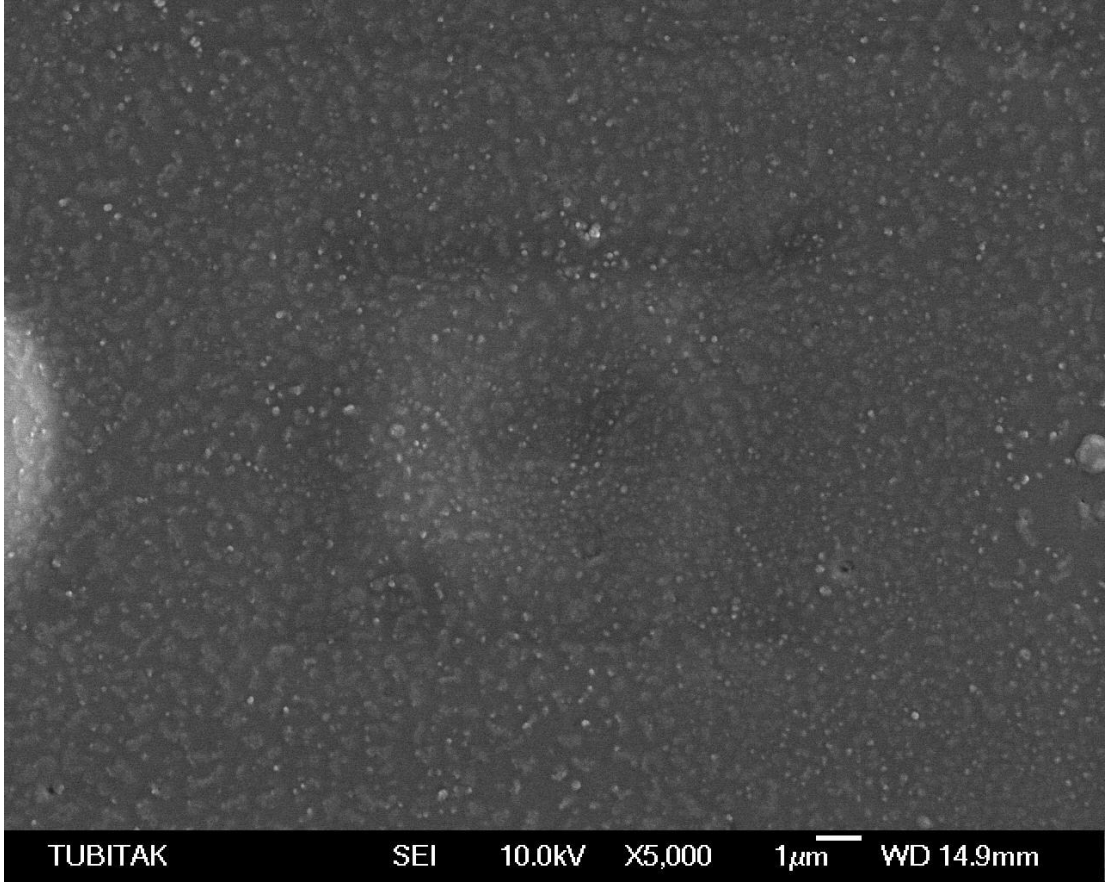
Ek Şekil 78. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).



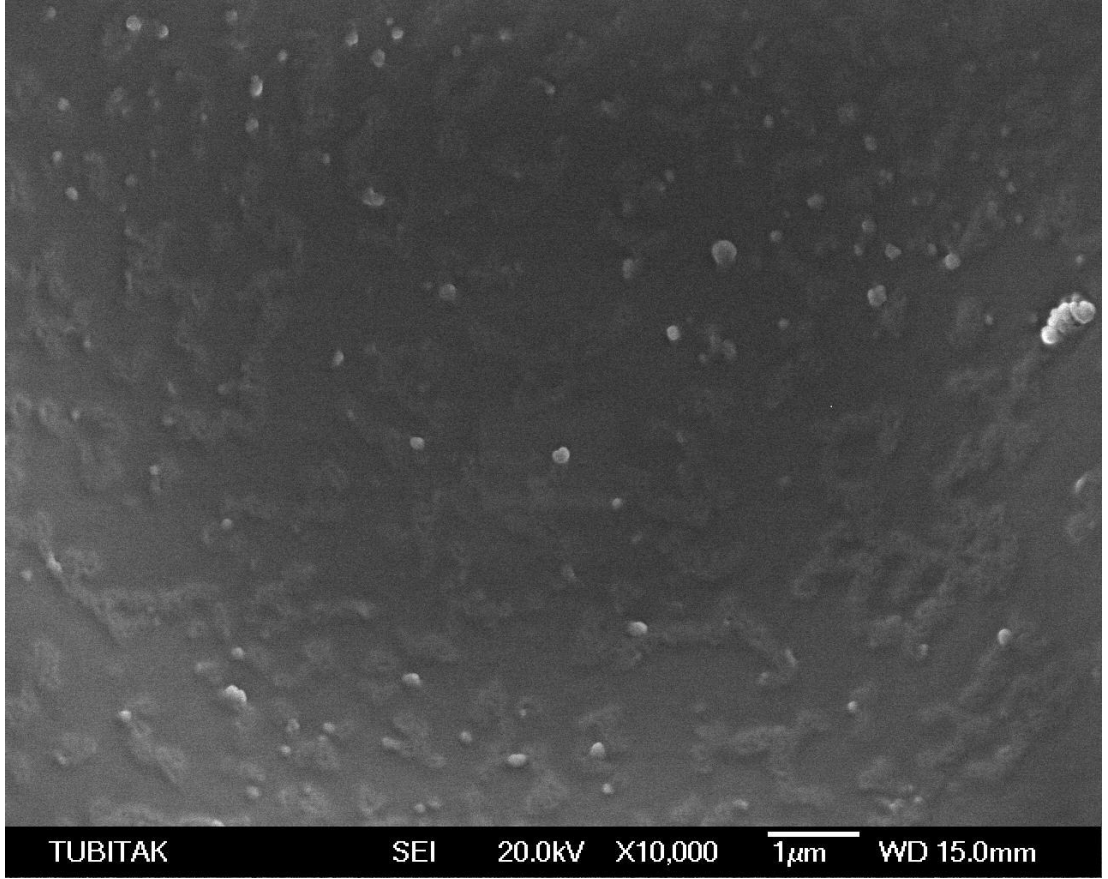
Ek Şekil 79. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).



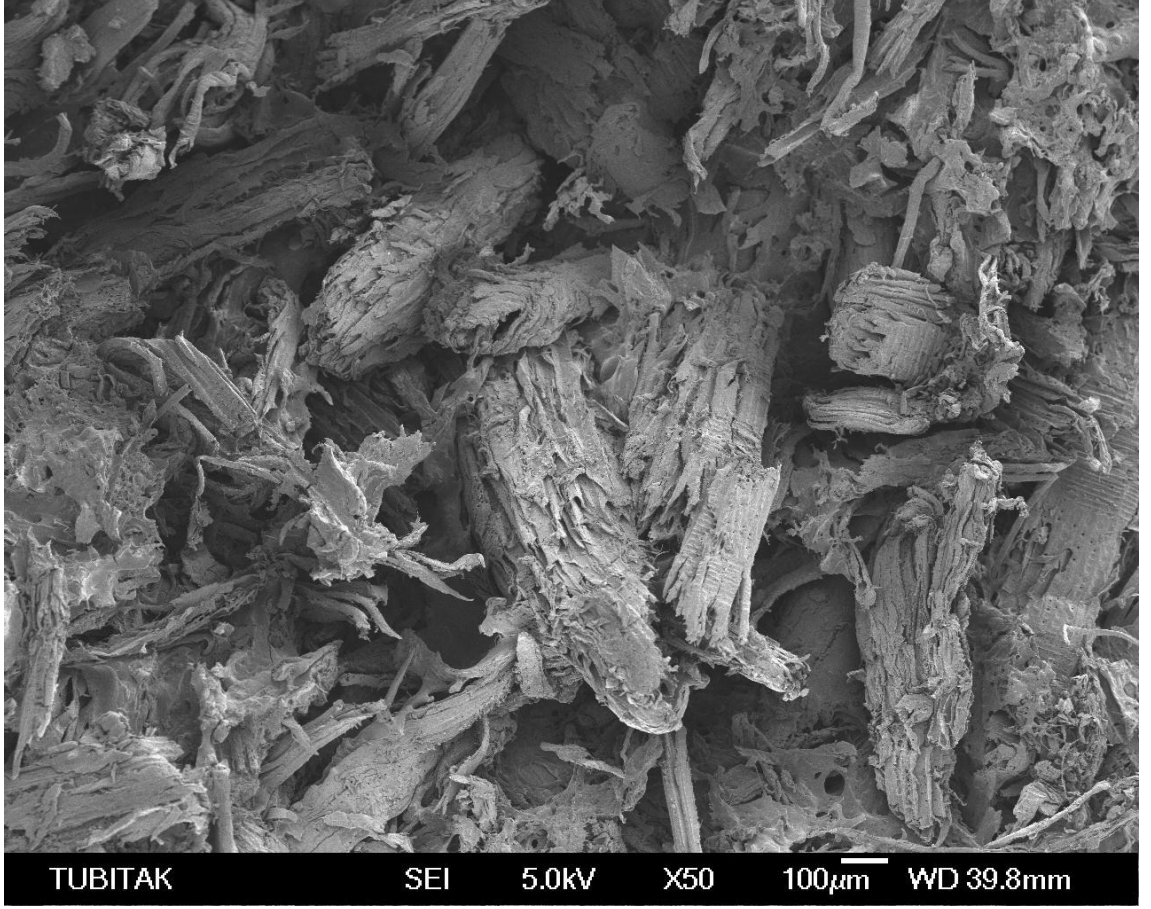
Ek Şekil 80. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (KC-5).



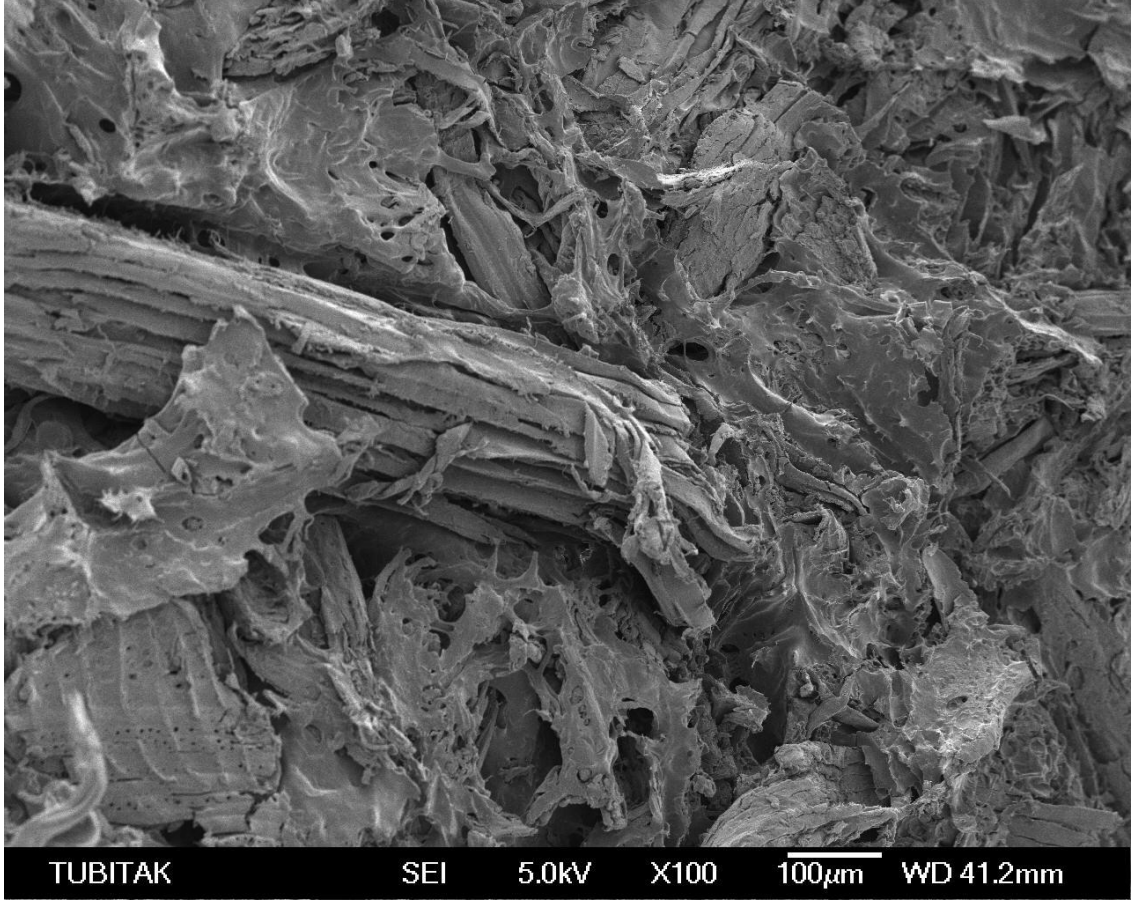
Ek Şekil 81. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (MC-2).



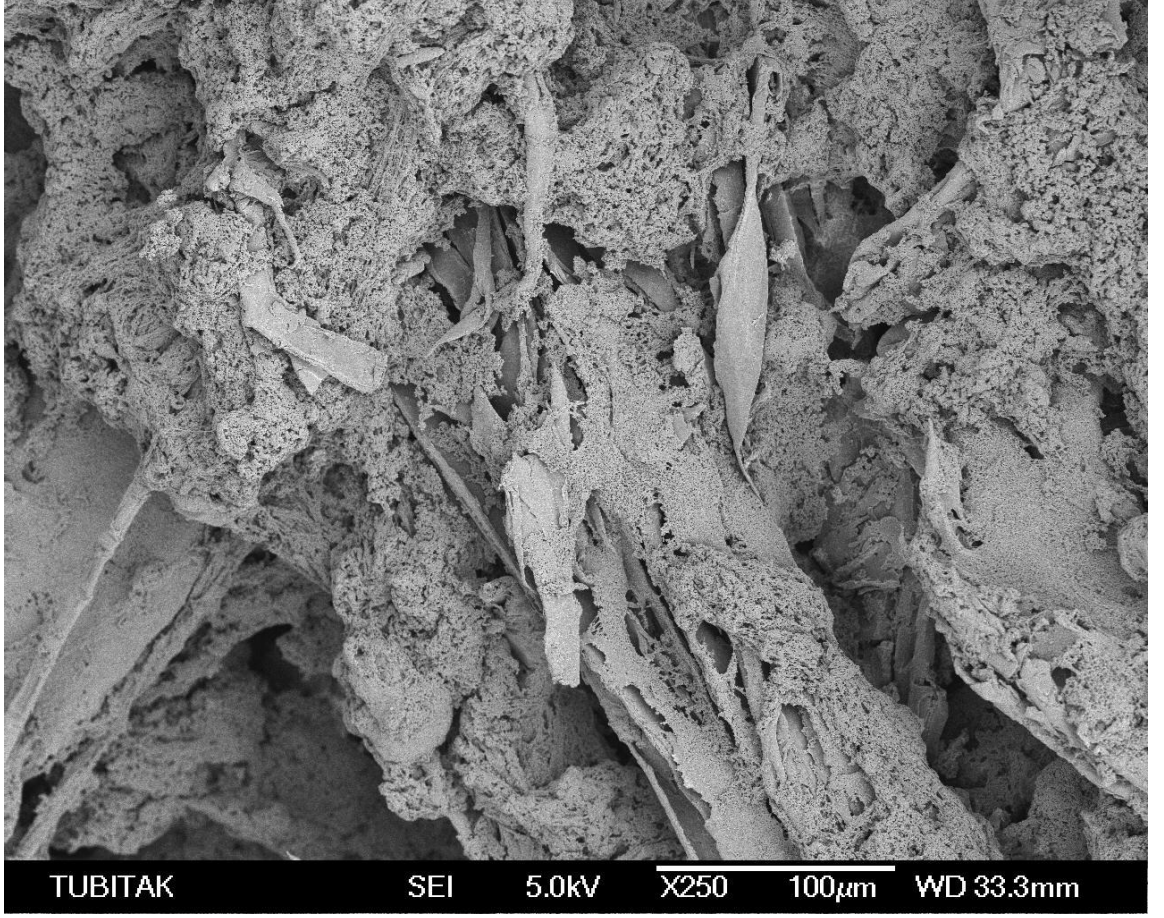
Ek Şekil 82. Blok kopolimer'in SEM görüntüsü (MC-2).



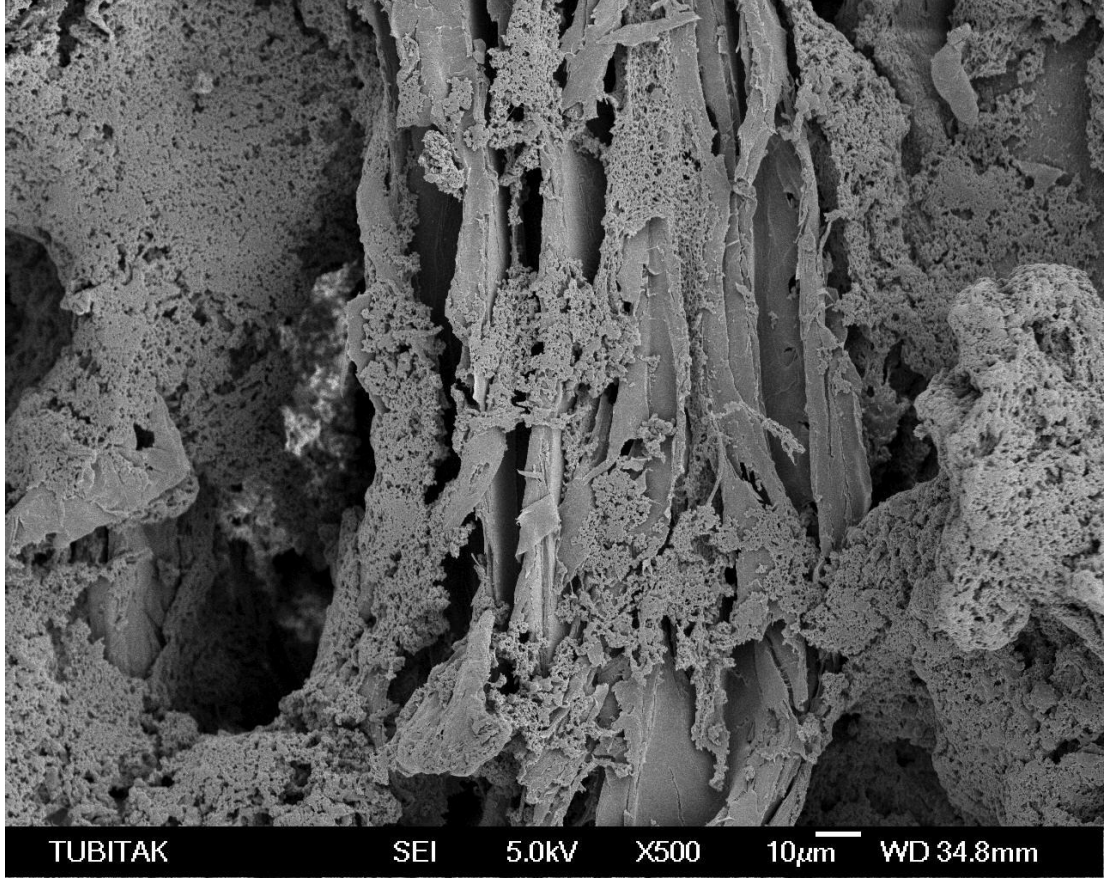
Ek Şekil 83. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının) SEM görüntüsü.



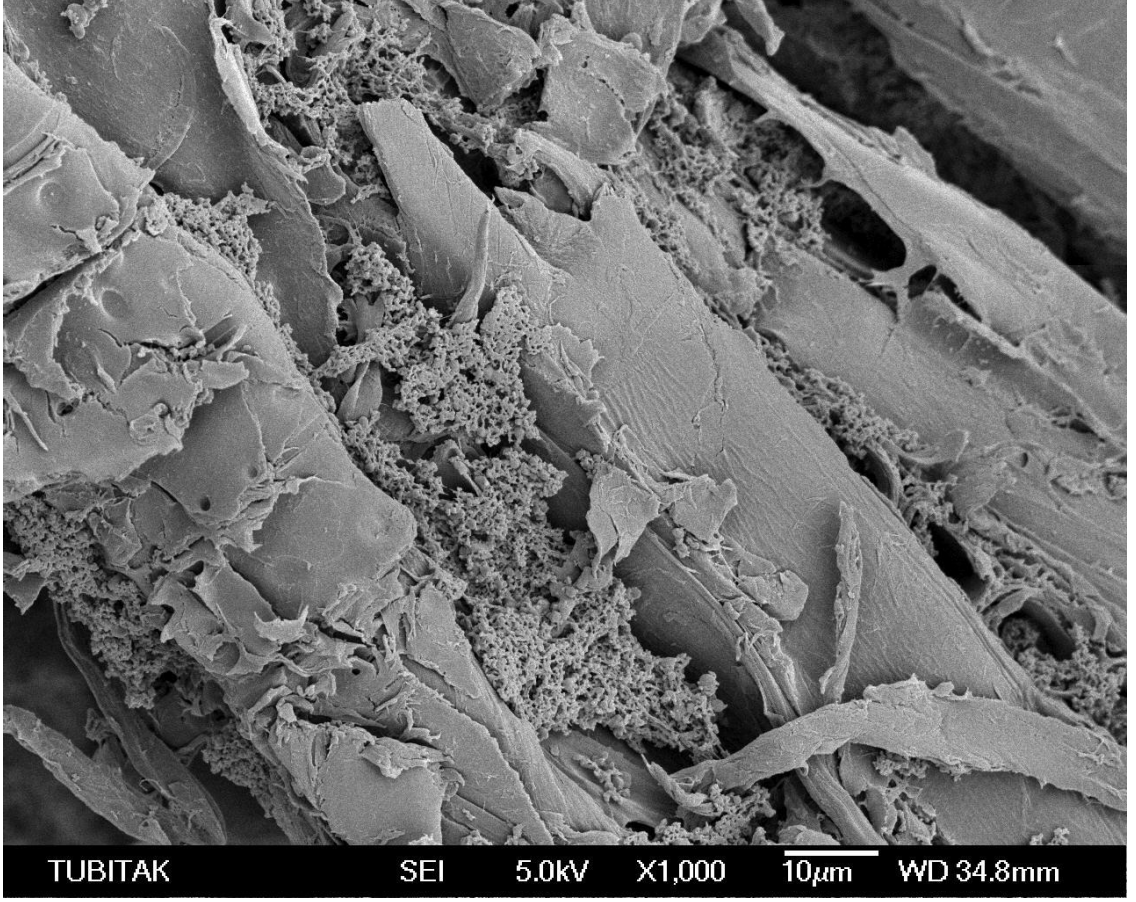
Ek Şekil 84. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının) SEM görüntüsü.



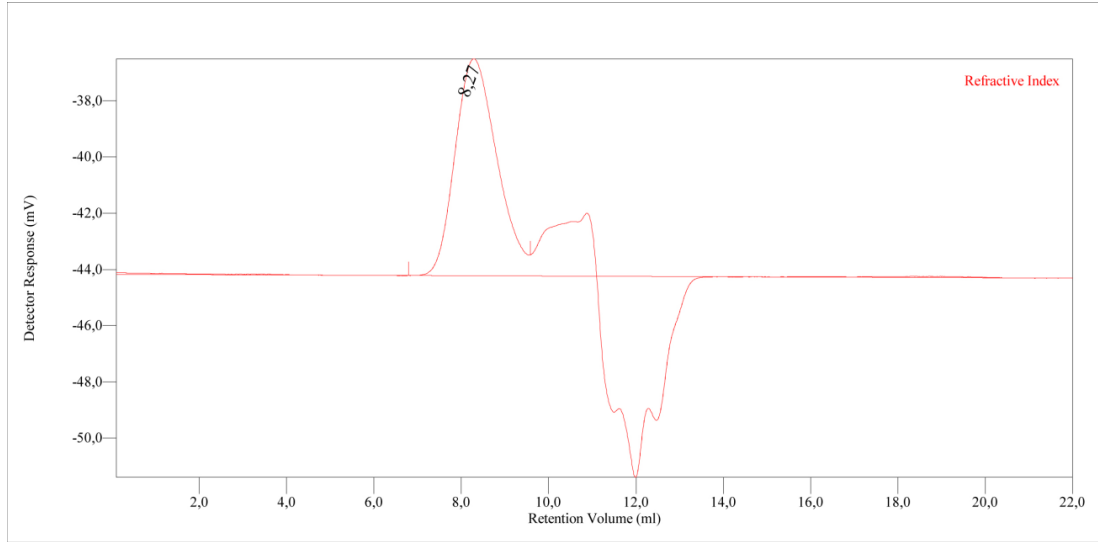
Ek Şekil 85. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının) SEM görüntüsü.



Ek Şekil 86. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının) SEM görüntüsü.



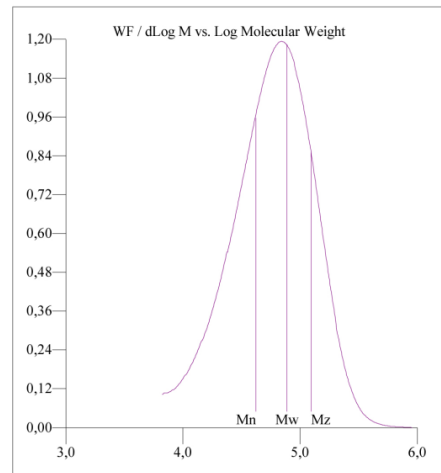
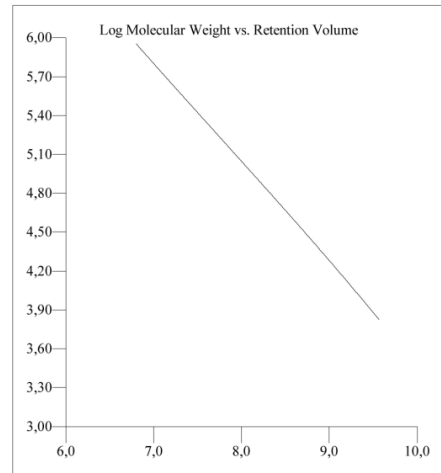
Ek Şekil 87. Kompozit (Blok Kopolimer -Odun Unu Karışımlarının) SEM görüntüsü.



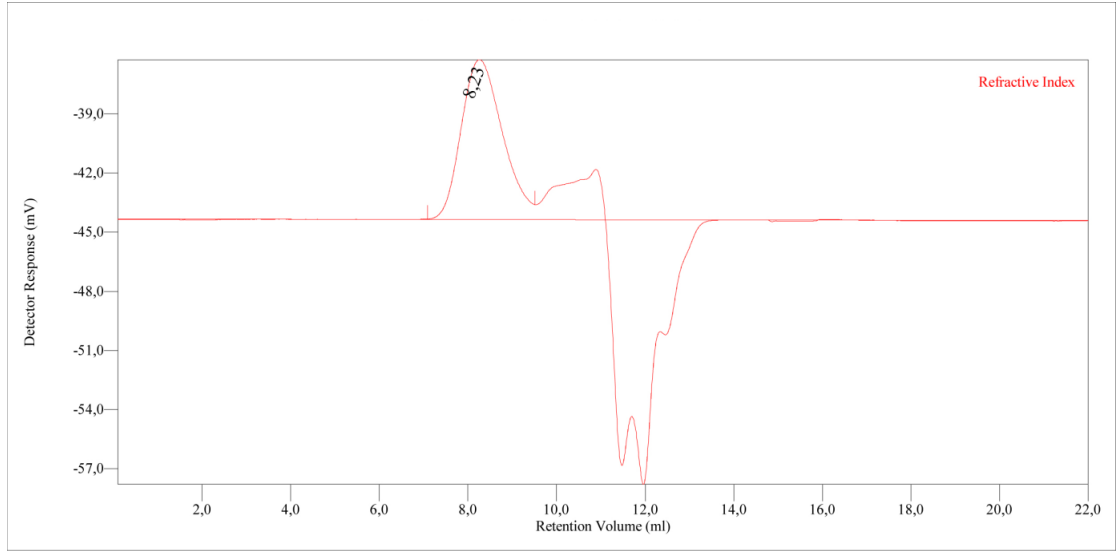
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,267
Mn - (Daltons)	41.931
Mw - (Daltons)	76.894
Mz - (Daltons)	124.155
Mp - (Daltons)	69.261
Mw / Mn	1,834
Percent Above Mw: 0	0,000
Percent Below Mw: 0	0,016
Mw 10.0% Low	13.593
Mw 10.0% High	205.595
RI Area - (mvm)	8,58
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	1-07-01_14:49:15_KA-2_A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 01, 2011 - 14:49:15
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



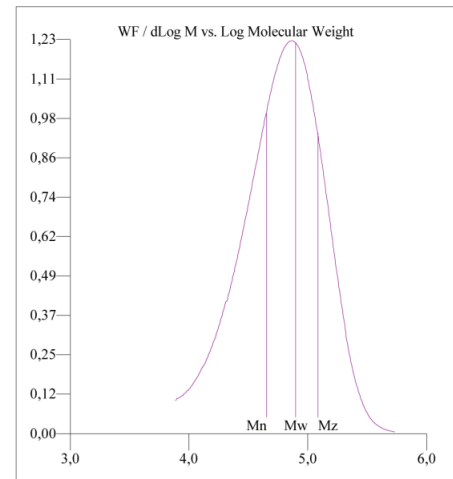
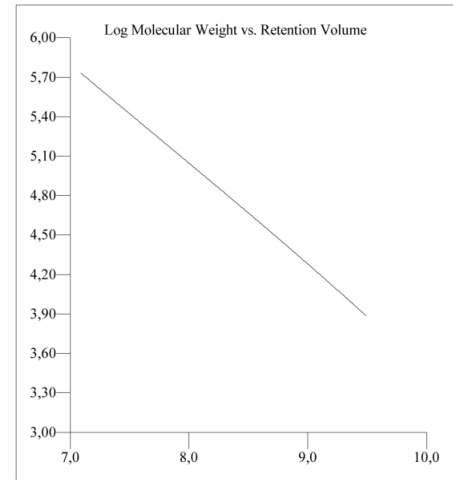
Ek Şekil 88. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-2) GPC analiz diyagramları.



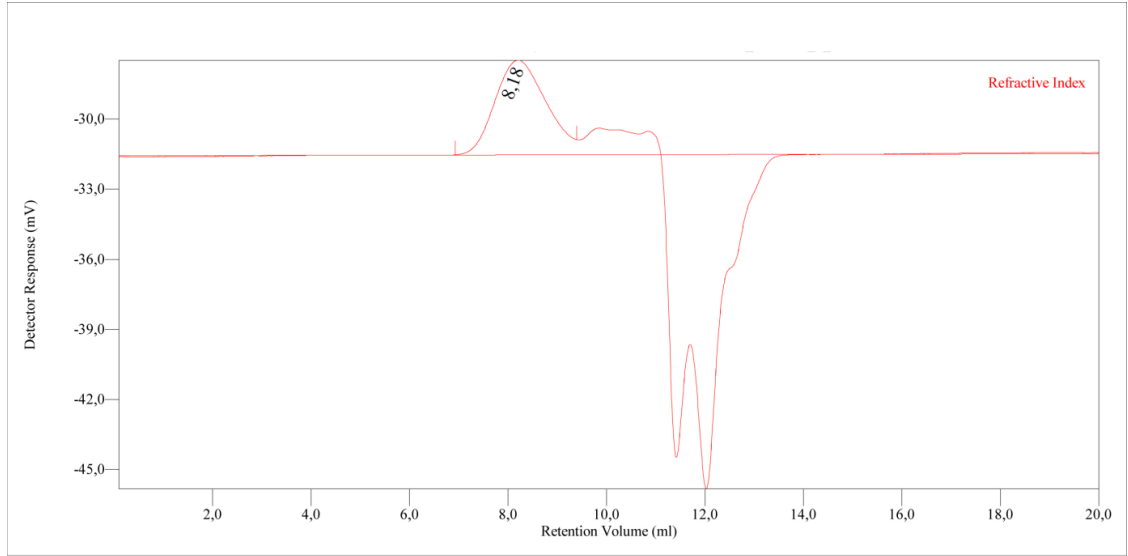
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,233
Mn - (Daltons)	44.998
Mw - (Daltons)	79.138
Mz - (Daltons)	122.460
Mp - (Daltons)	73.849
Mw / Mn	1,759
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0,000
Mw 10.0% Low	14.937
Mw 10.0% High	207.057
RI Area - (mVml)	8,77
UV Area - (mVml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	1-07-01_15;22;22_KA-3_A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 01, 2011 - 15:22:22
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



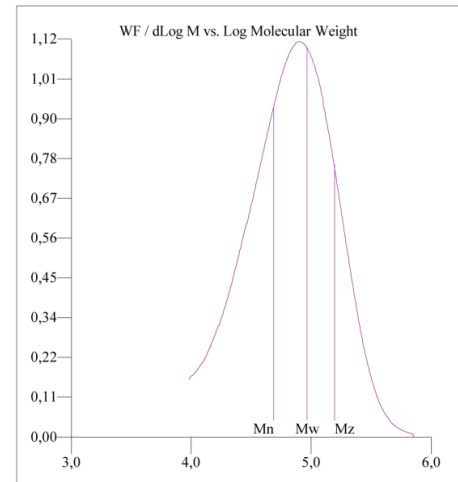
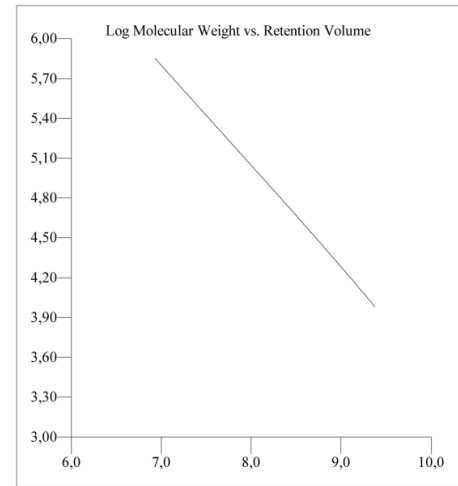
Ek Şekil 89. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-3) GPC analiz diyagramları.



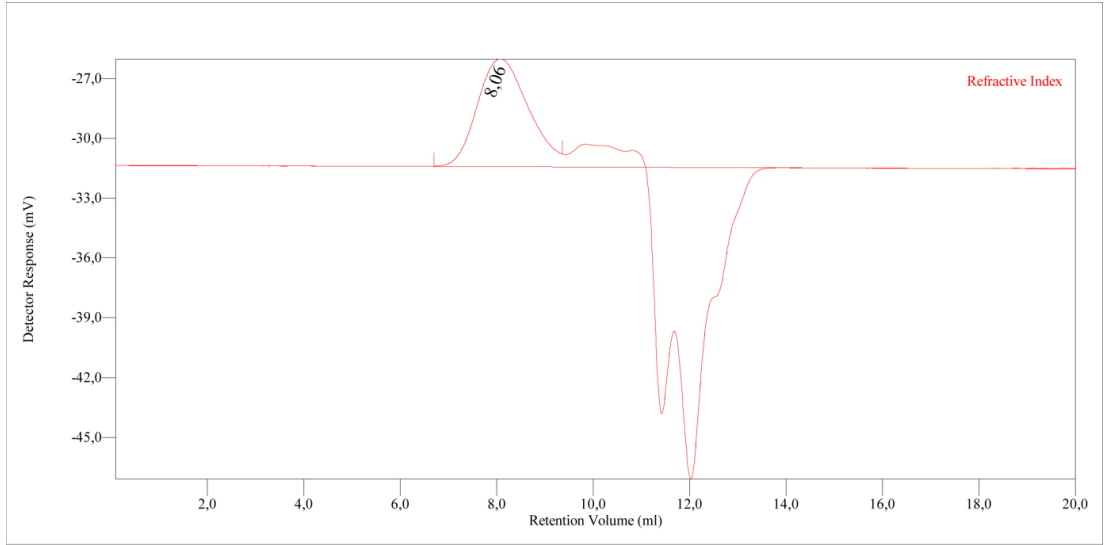
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,183
Mn - (Daltons)	48.959
Mw - (Daltons)	92.707
Mz - (Daltons)	156.787
Mp - (Daltons)	80.050
Mw / Mn	1,894
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	15.839
Mw 10.0% High	260.656
RI Area - (mvm)	4,85
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	2011-07-21 19:24:32 6 A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 19:24:32
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



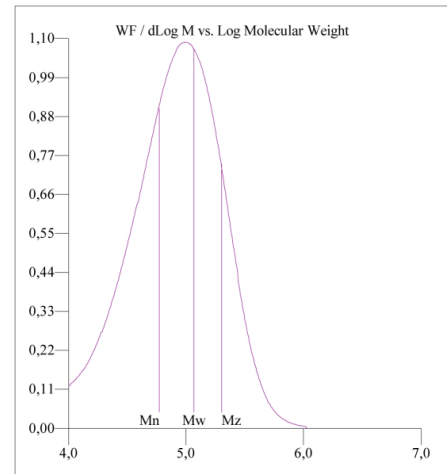
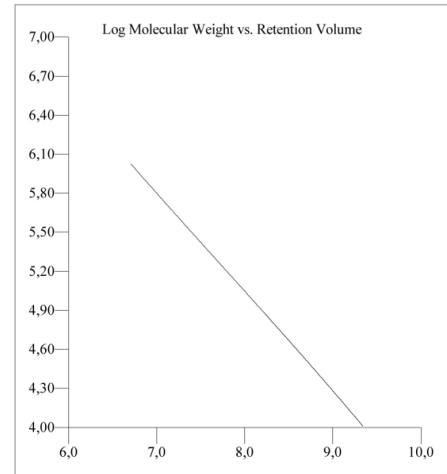
Ek Şekil 90. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-6) GPC analiz diyagramları.



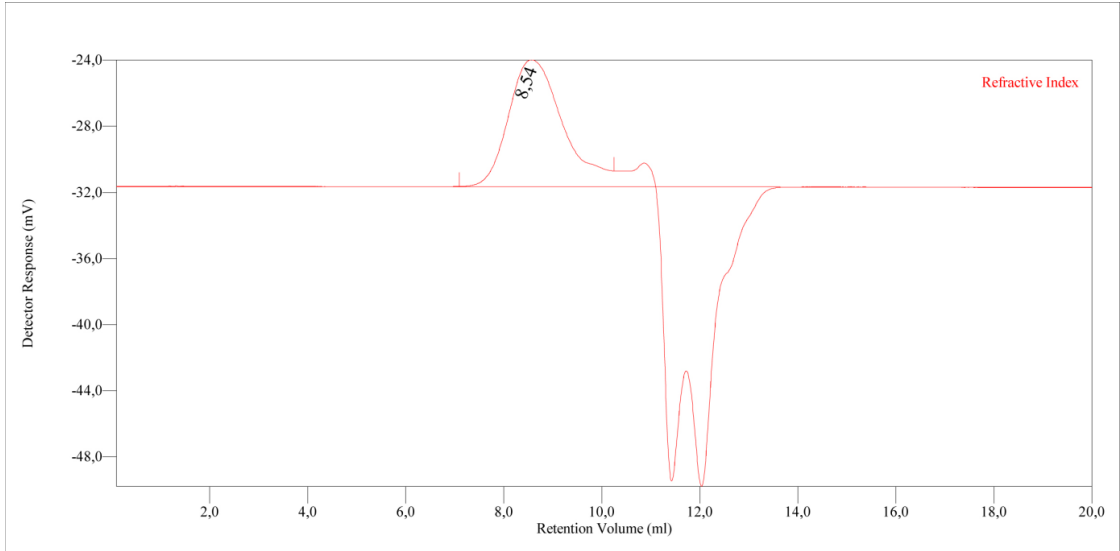
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,058
Mn - (Daltons)	59.215
Mw - (Daltons)	116.284
Mz - (Daltons)	201.911
Mp - (Daltons)	100.183
Mw / Mn	1,964
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,000
Mw 10.0% Low	18.777
Mw 10.0% High	337.677
RI Area - (mvl)	6,60
UV Area - (mvl)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vem
Limits File	2011-07-21 19:55:39 7 A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 19:55:39
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



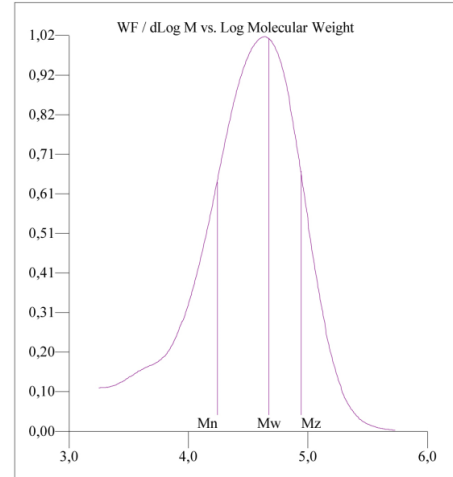
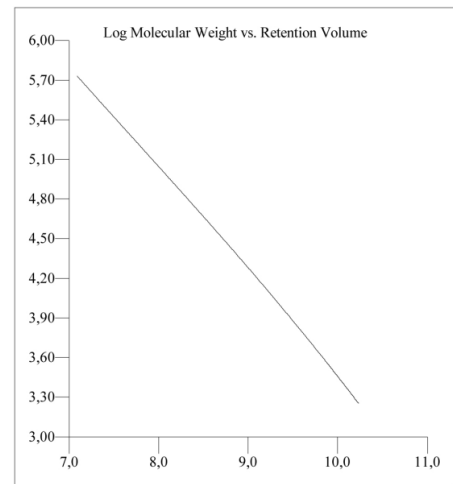
Ek Şekil 91. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KA-7) GPC analiz diyagramları.



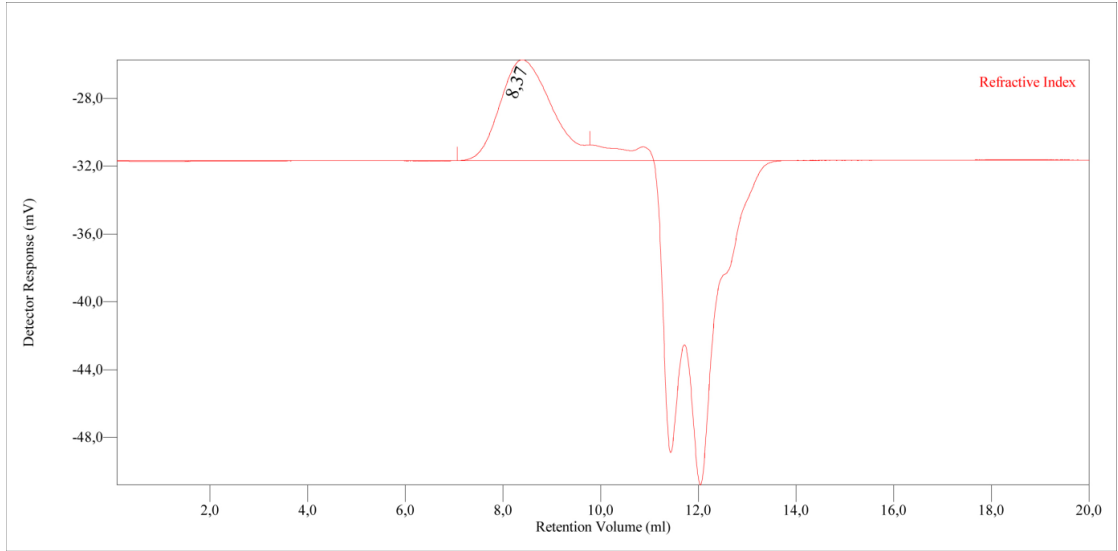
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,542
Mn - (Daltons)	17,578
Mw - (Daltons)	47,114
Mz - (Daltons)	87,796
Mp - (Daltons)	42,999
Mw / Mn	2,680
Percent Above Mw: 0	0,000
Percent Below Mw: 0	0,021
Mw 10.0% Low	4,384
Mw 10.0% High	144,097
RI Area - (mvm)	9,88
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	2011-07-21_20:26:47_8_A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 20:26:47
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



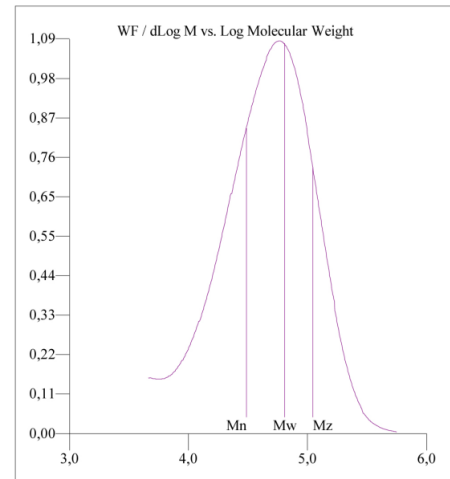
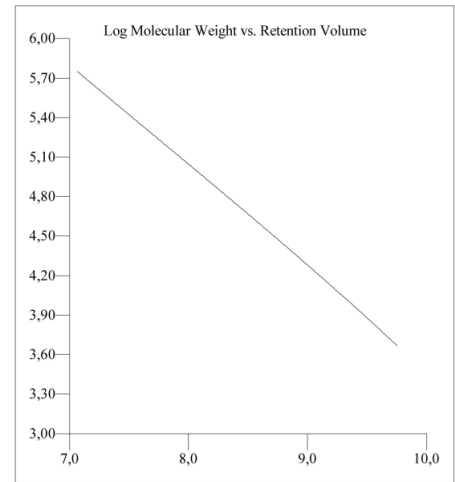
Ek Şekil 92. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-1) GPC analiz diyagramları.



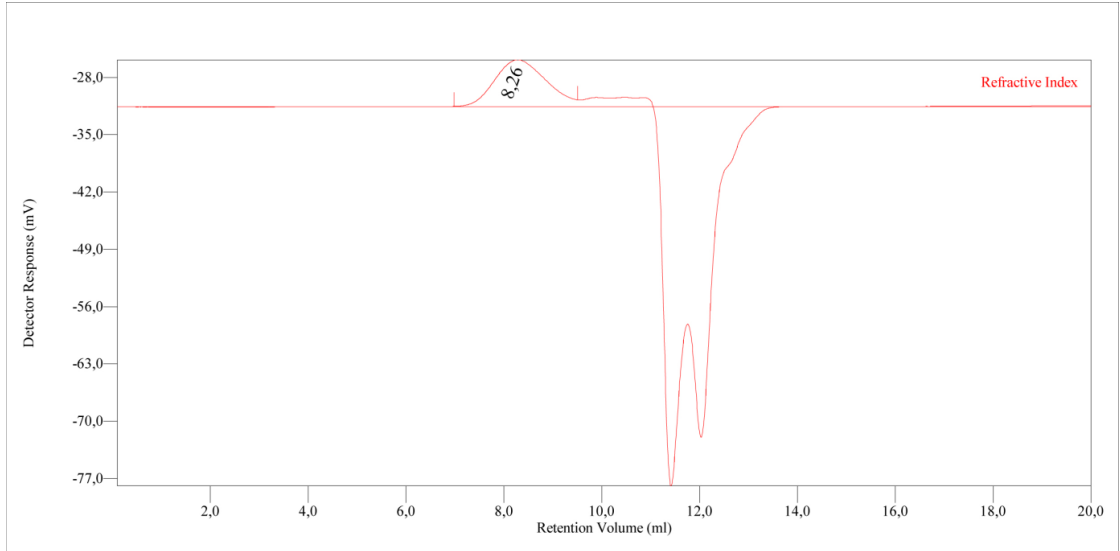
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,367
Mn - (Daltons)	30.686
Mw - (Daltons)	64.112
Mz - (Daltons)	110.962
Mp - (Daltons)	58.506
Mw / Mn	2,089
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	9.035
Mw 10.0% High	183.685
RI Area - (mVml)	7,23
UV Area - (mVml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	2011-07-21_20:57:52_9_A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 20:57:52
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxI
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



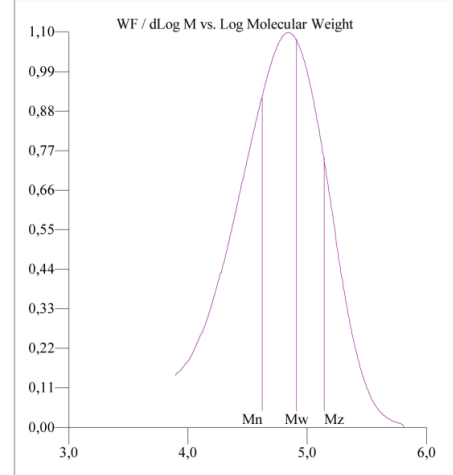
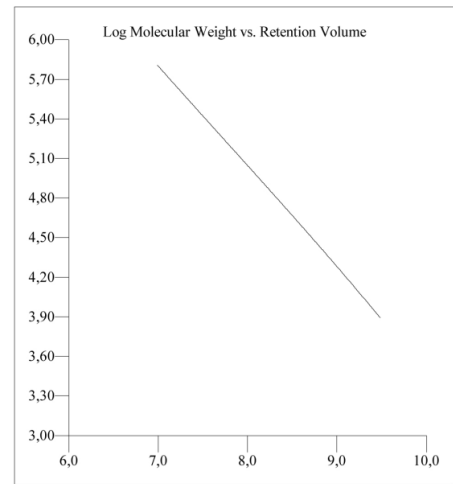
Ek Şekil 93. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-2) GPC analiz diyagramları.



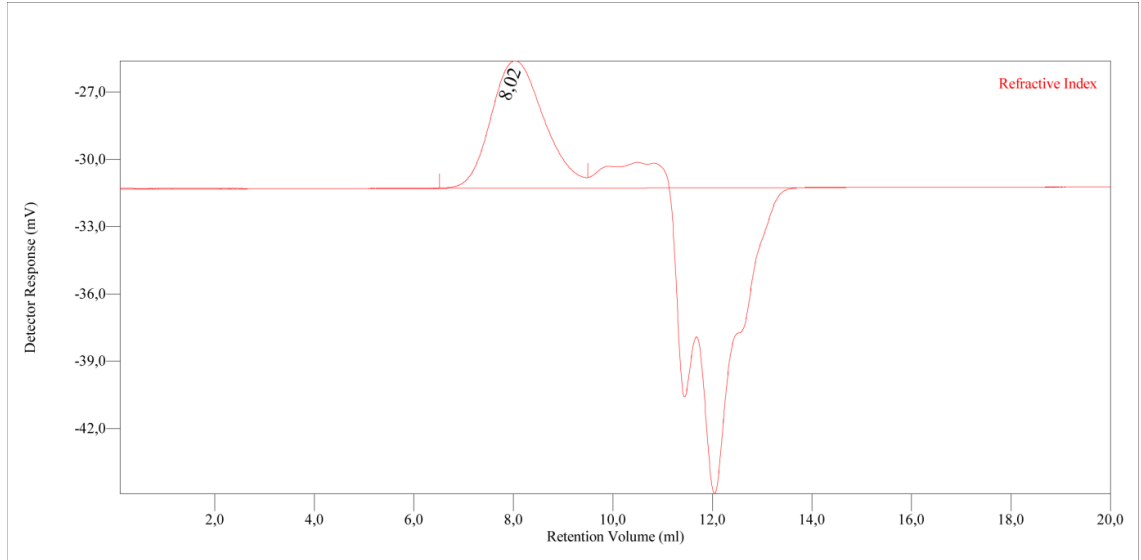
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,258
Mn - (Daltons)	42.072
Mw - (Daltons)	81.151
Mz - (Daltons)	139.002
Mp - (Daltons)	70.232
Mw / Mn	1,929
Percent Above Mw: 0	0,000
Percent Below Mw: 0	0,000
Mw 10.0% Low	13.468
Mw 10.0% High	234.620
RI Area - (mVml)	6,90
UV Area - (mVml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-21 21:28:58 10_A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 21:28:58
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



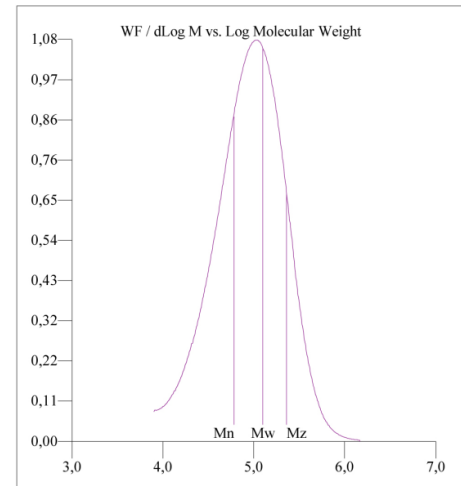
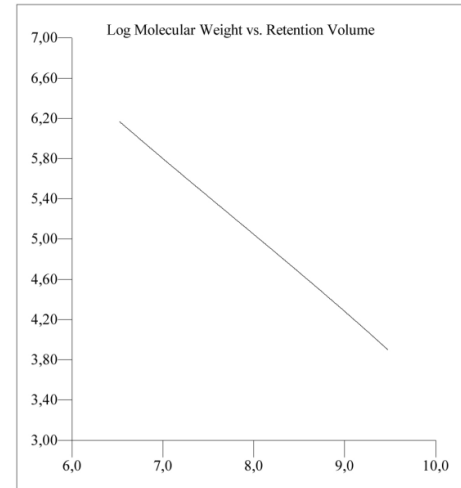
Ek Şekil 94. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-3) GPC analiz diyagramları.



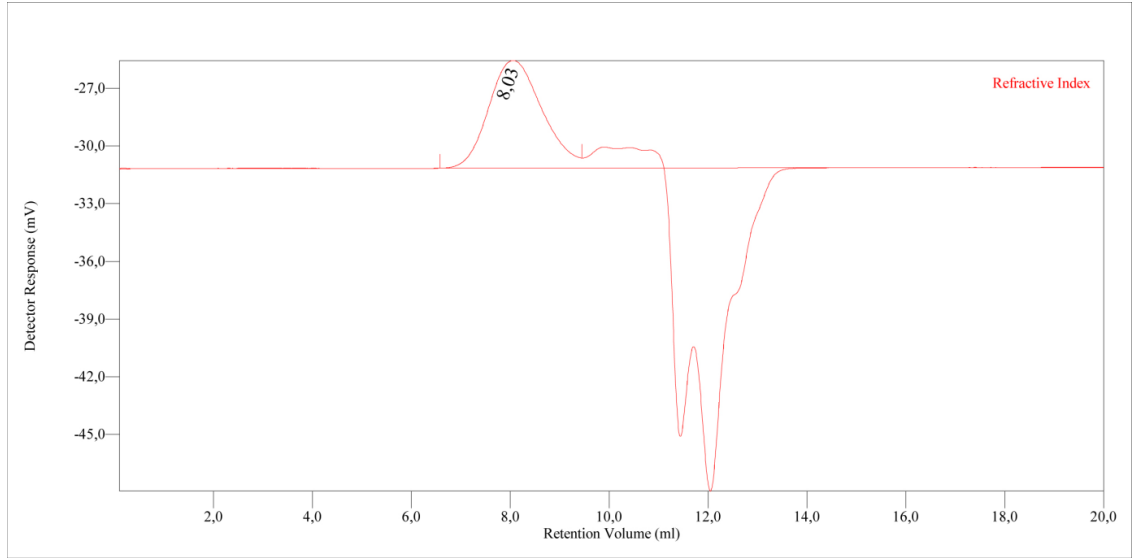
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,017
Mn - (Daltons)	60.607
Mw - (Daltons)	126.698
Mz - (Daltons)	230.383
Mp - (Daltons)	107.685
Mw / Mn	2,090
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	18.606
Mw 10.0% High	382.610
RI Area - (mvml)	7,01
UV Area - (mvml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-21_22:00:04_11_A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 22:00:04
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



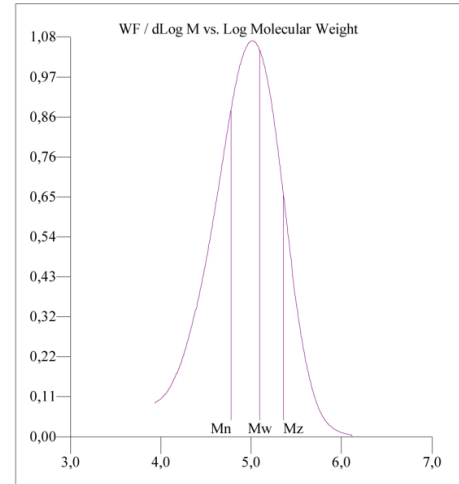
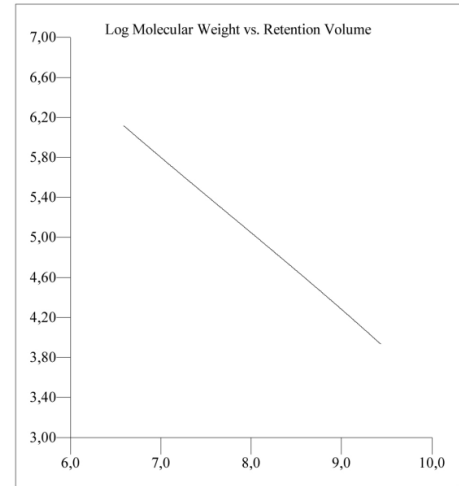
Ek Şekil 95. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-4) GPC analiz diyagramları.



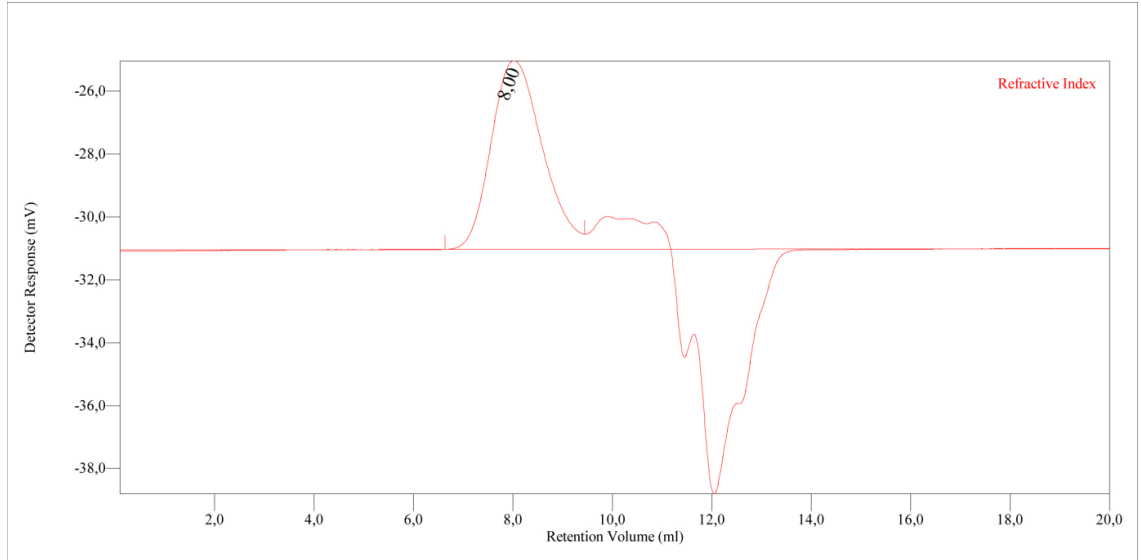
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,033
Mn - (Daltons)	59.942
Mw - (Daltons)	124.776
Mz - (Daltons)	228.035
Mp - (Daltons)	103.879
Mw / Mn	2,082
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	18.328
Mw 10.0% High	373.566
RI Area - (mvm)	6,98
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-21 22:31:11 12_A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 22:31:11
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



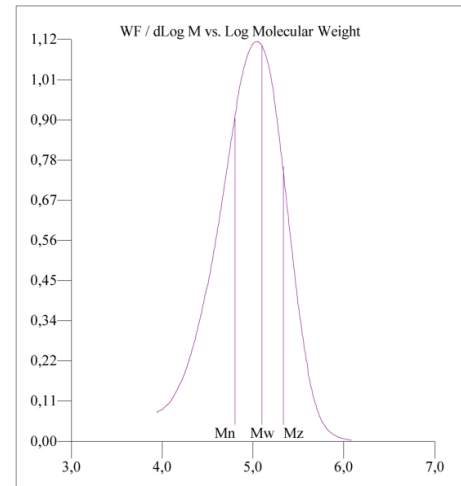
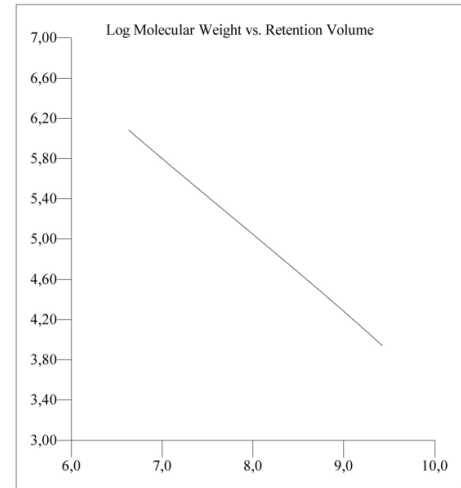
Ek Şekil 96. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-5) GPC analiz diyagramları.



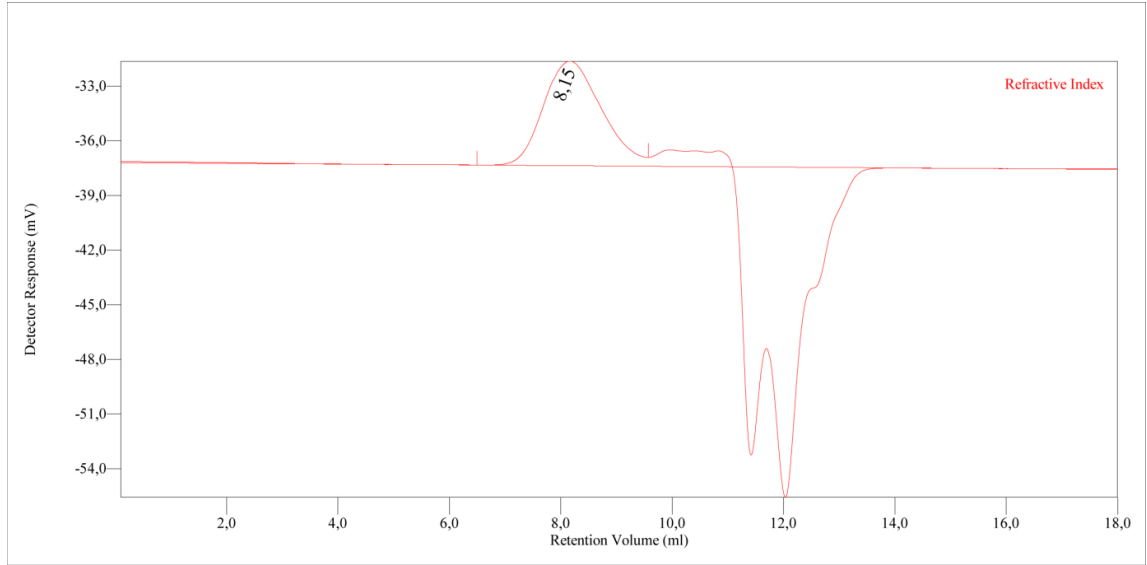
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,000
Mn - (Daltons)	63.428
Mw - (Daltons)	126.017
Mz - (Daltons)	215.671
Mp - (Daltons)	110.815
Mw / Mn	1,987
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,000
Mw 10.0% Low	19.679
Mw 10.0% High	357.328
RI Area - (mvml)	7,17
UV Area - (mvml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-21_23:02:18_13_A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 21, 2011 - 23:02:18
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



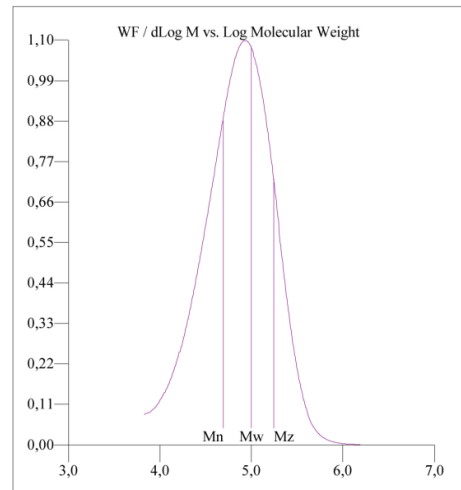
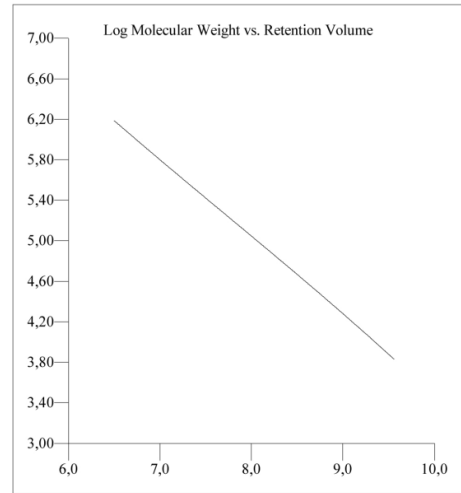
Ek Şekil 97. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KB-6) GPC analiz diyagramları.



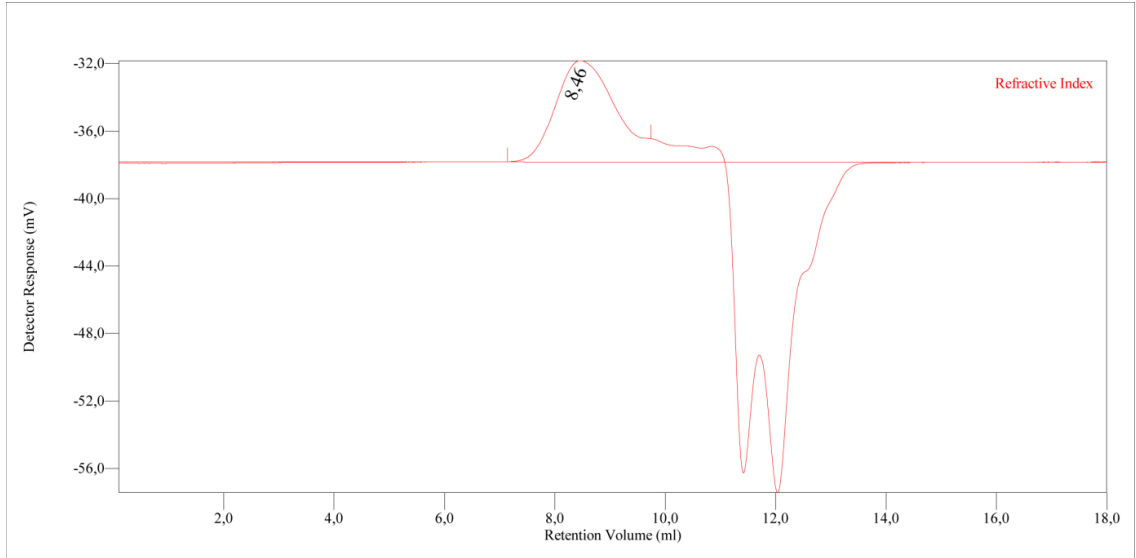
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,150
Mn - (Daltons)	49.287
Mw - (Daltons)	99.876
Mz - (Daltons)	177.105
Mp - (Daltons)	85.462
Mw / Mn	2,026
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,003
Mw 10.0% Low	15.274
Mw 10.0% High	287.068
RI Area - (mvml)	6,91
UV Area - (mvml)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-22 12:56:13 15 A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 22, 2011 - 12:56:13
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



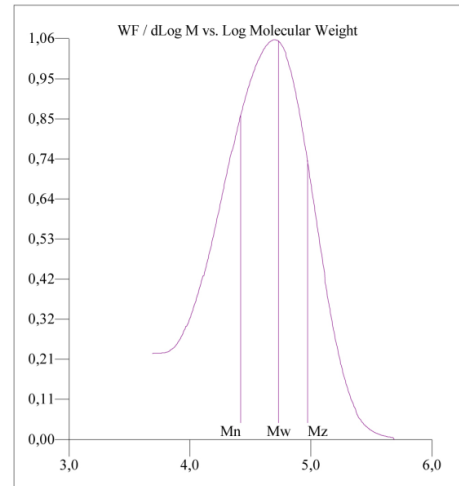
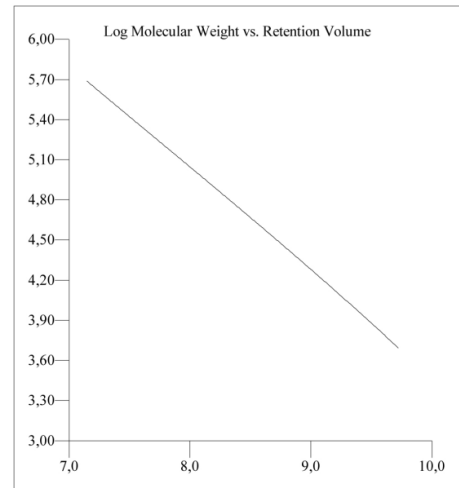
Ek Şekil 98. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-2) GPC analiz diyagramları.



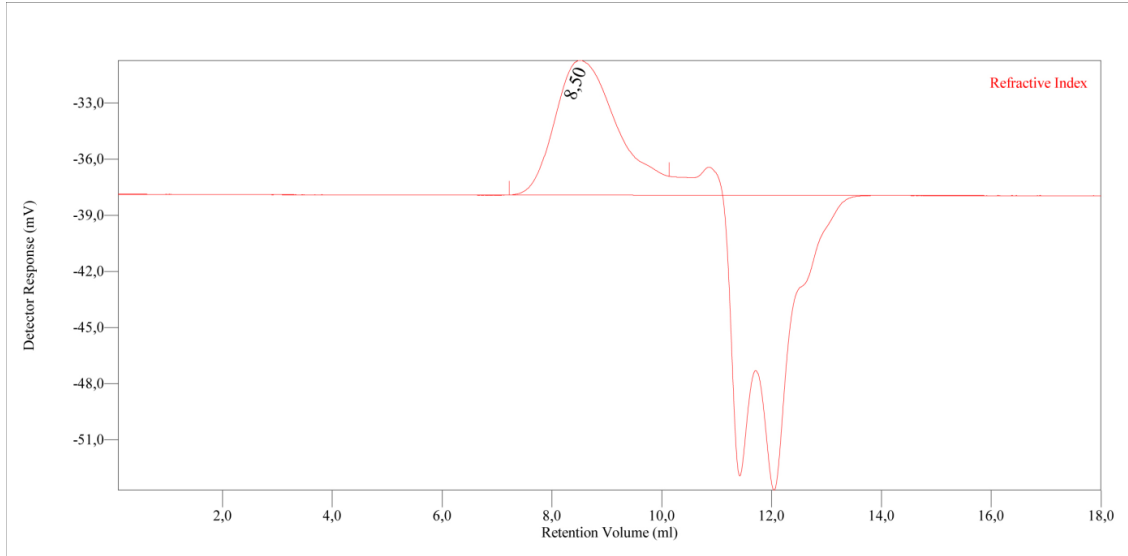
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,458
Mn - (Daltons)	26.394
Mw - (Daltons)	54.029
Mz - (Daltons)	94.351
Mp - (Daltons)	49.832
Mw / Mn	2,047
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	7.934
Mw 10.0% High	158.295
RI Area - (mvm)	7,48
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-22_13:54:25_17_A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 22, 2011 - 13:54:25
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



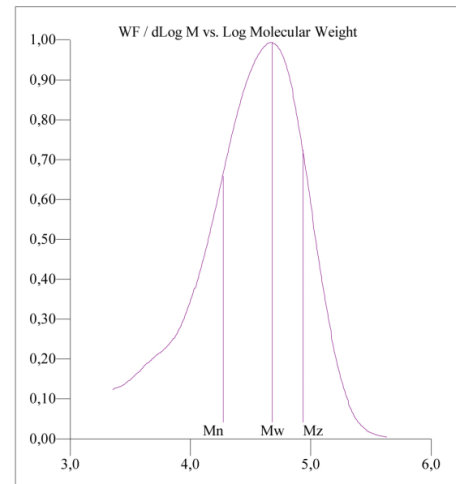
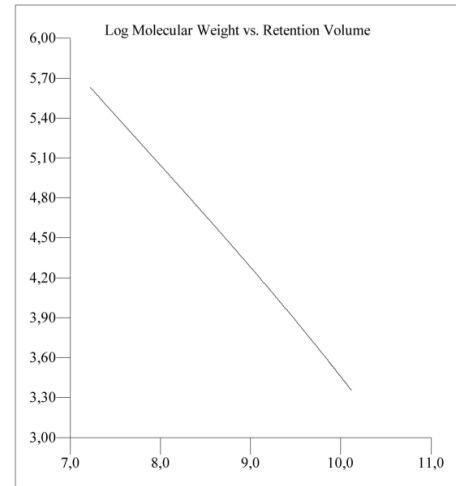
Ek Şekil 99. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-4) GPC analiz diyagramları.



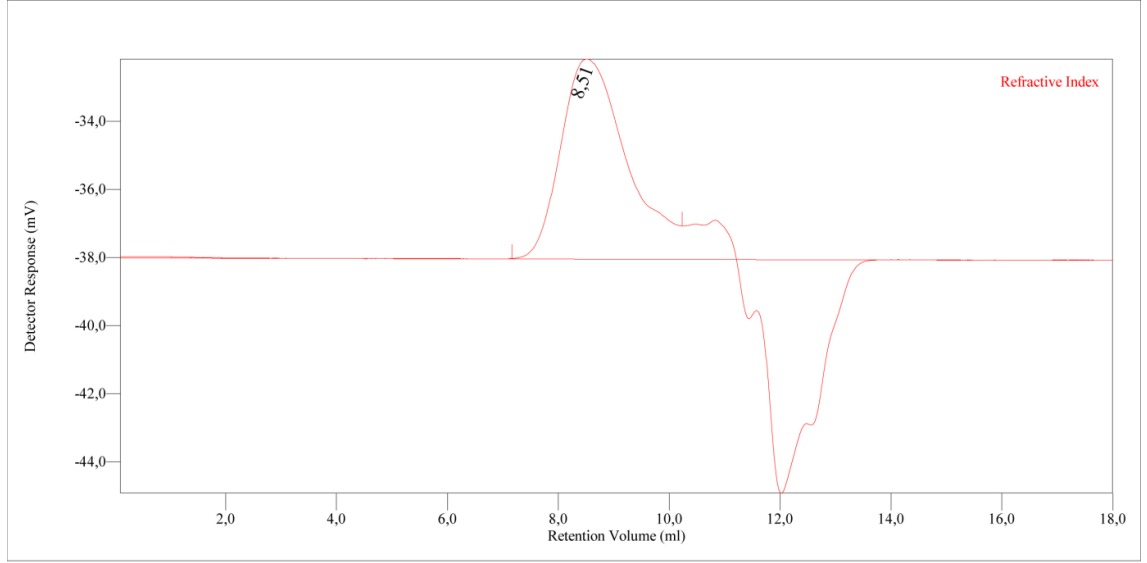
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8,500
Mn - (Daltons)	18.760
Mw - (Daltons)	48.037
Mz - (Daltons)	86.765
Mp - (Daltons)	46.263
Mw / Mn	2,561
Percent Above Mw:	0
Percent Below Mw:	0
Mw 10.0% Low	4.760
Mw 10.0% High	143.877
RI Area - (mvm)	9,50
UV Area - (mvm)	0,00

Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-22 14:23:32 18 A-kalibrasyon-0004-0000.lim
Date Acquired	Jul 22, 2011 - 14:23:32
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniSEC Build Number	354



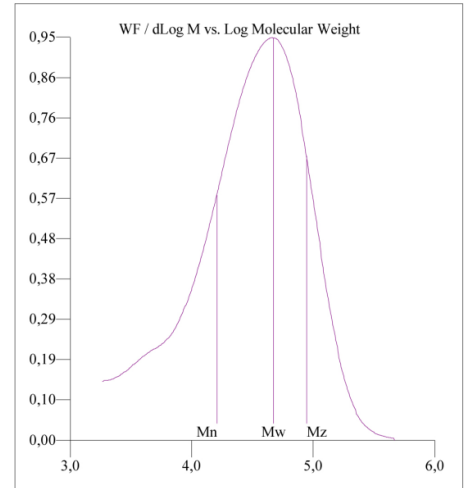
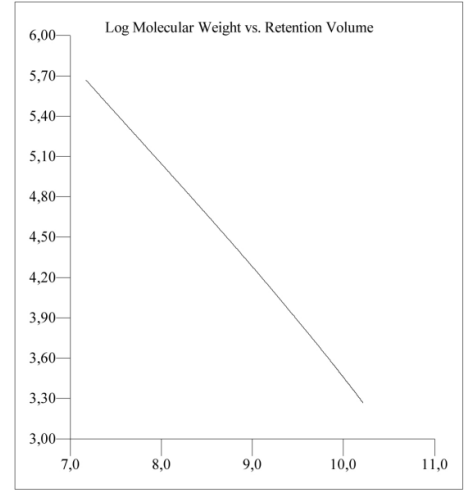
Ek Şekil 100. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-5) GPC analiz diyagramları.



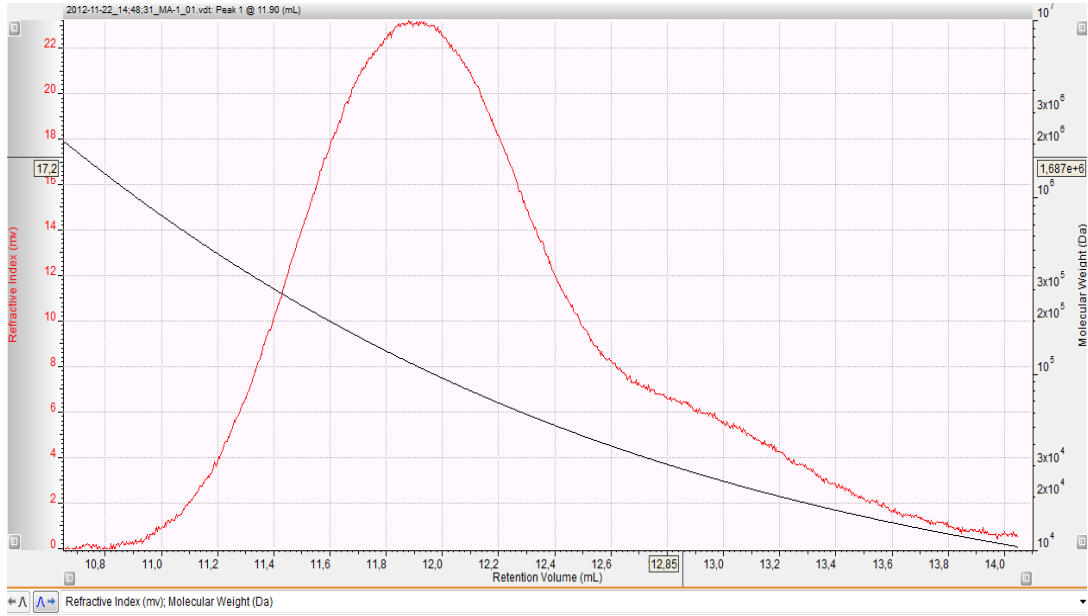
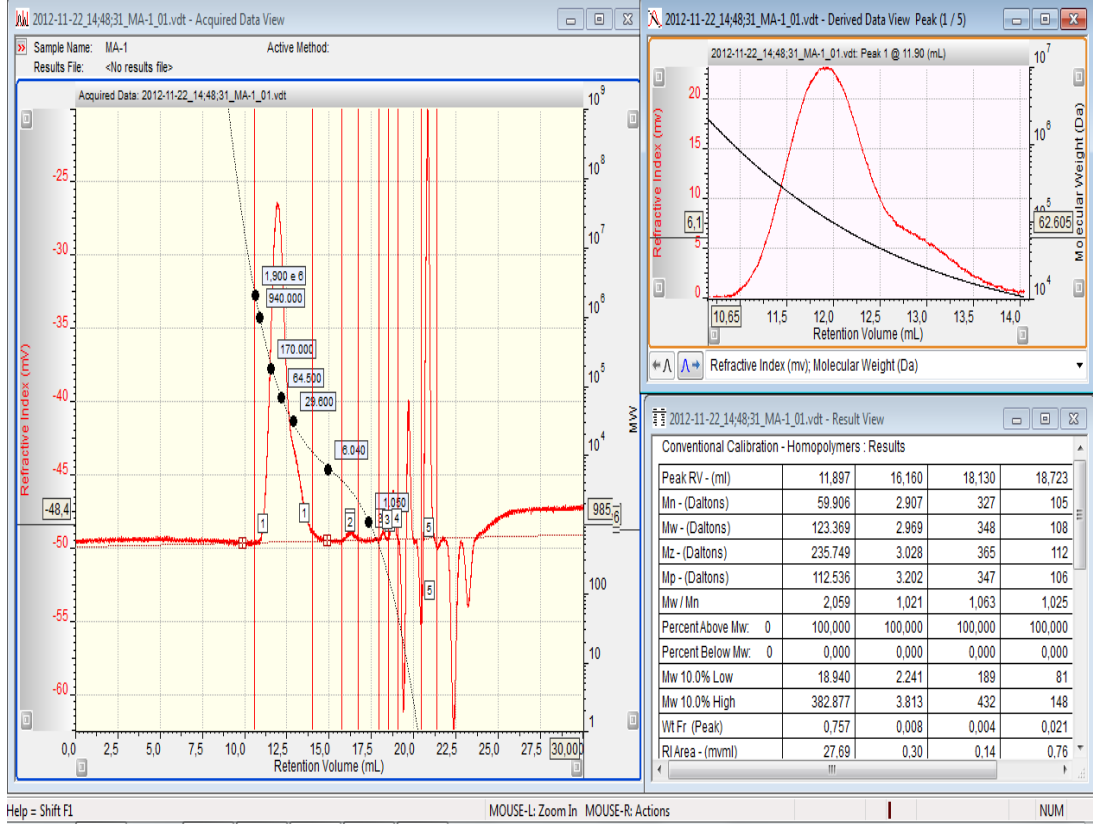
Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	8.508
Mn - (Daltons)	16.187
Mw - (Daltons)	47.036
Mz - (Daltons)	89.051
Mp - (Daltons)	45.588
Mw / Mn	2.906
Percent Above Mw:	0 0,000
Percent Below Mw:	0 0,022
Mw 10.0% Low	3.851
Mw 10.0% High	145.032
RI Area - (mvml)	8,10
UV Area - (mvml)	0,00

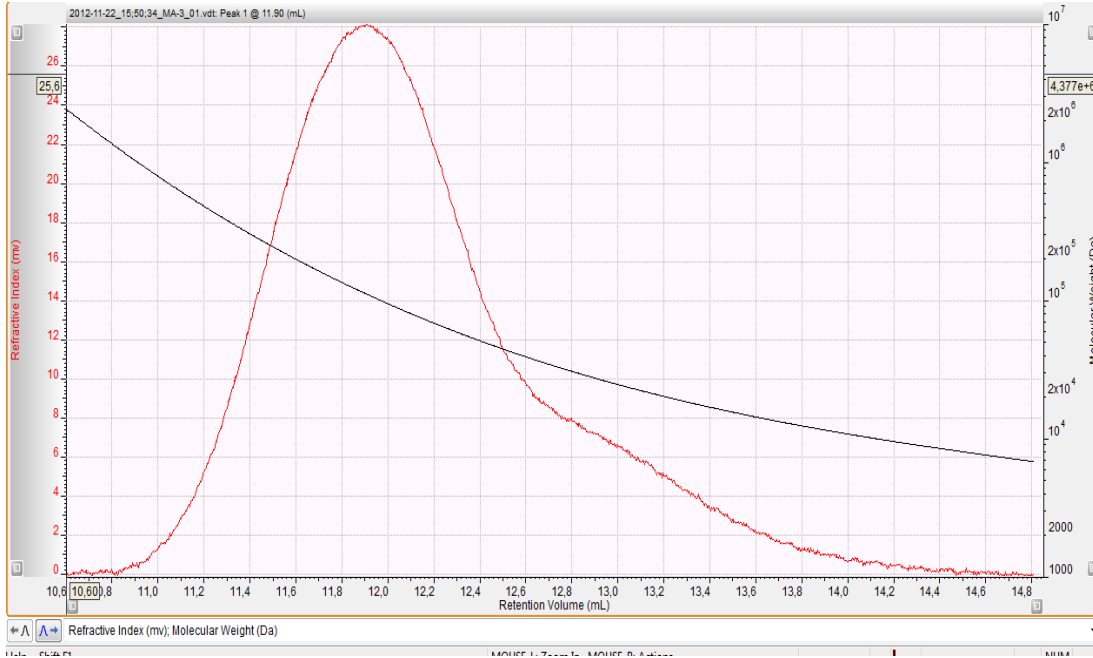
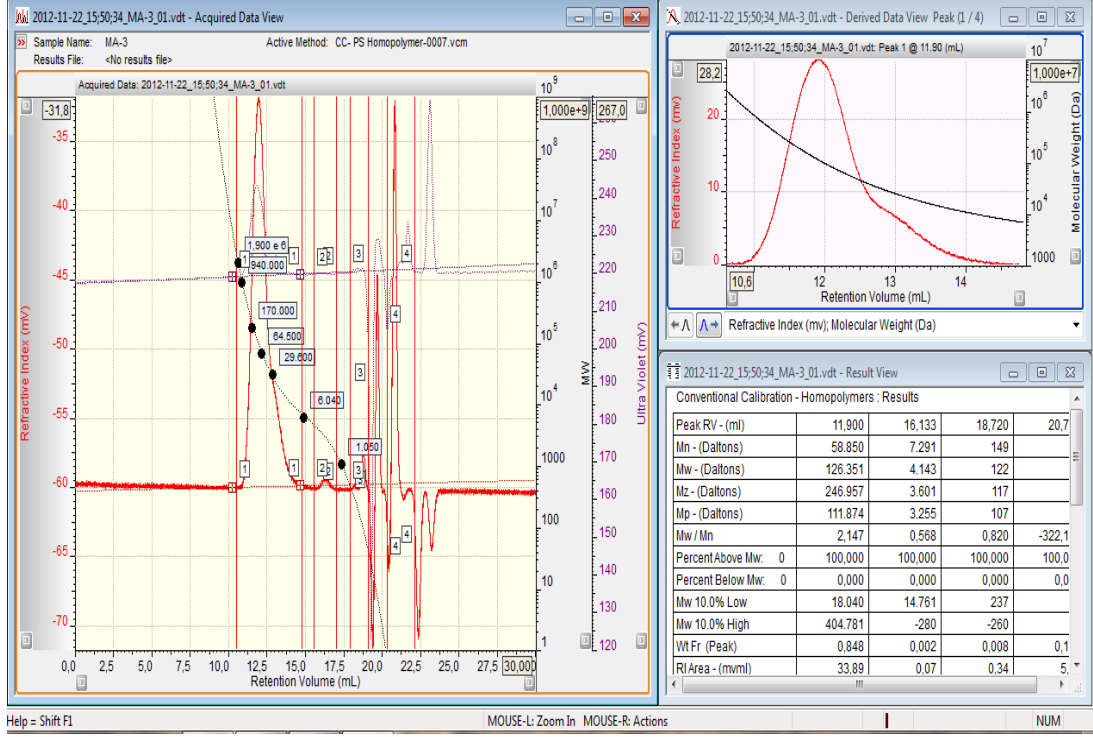
Annotation	
Method File	kalibrasyon-0004.vcm
Limits File	011-07-22 14:52:37 19 A-kalibrasyon-0004-0001.lim
Date Acquired	Jul 22, 2011 - 14:52:37
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	GMHxl
System	System 1
Flow Rate - (ml/min)	1,000
Inj Volume - (ul)	100,0
Volume Increment - (ml)	0,00833
Detector Temp. - (deg C)	35,0
Column Temp. - (deg C)	35,0
OmniseC Build Number	354



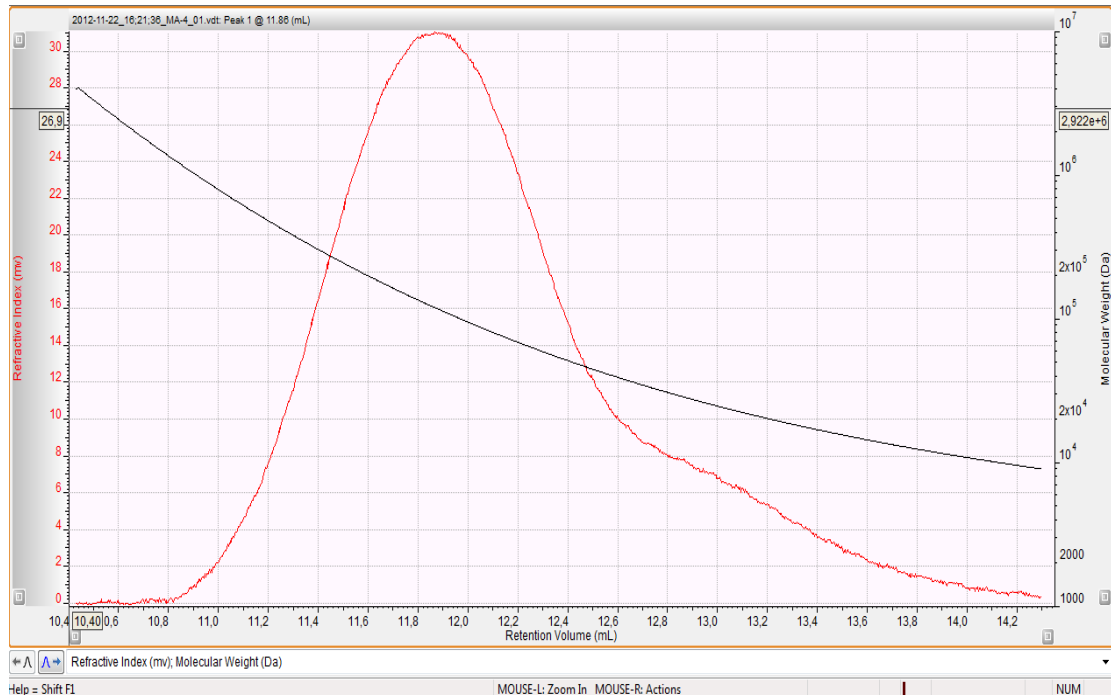
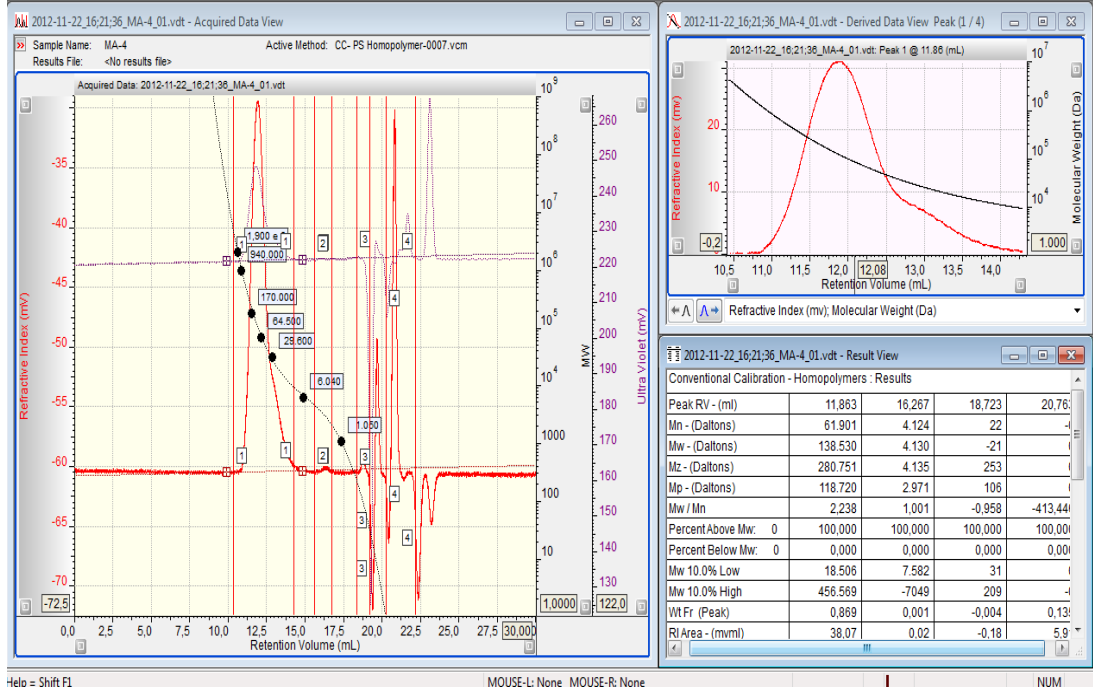
Ek Şekil 101. Poli (MMA-b-EG-b-BL) blok kopolimerin (KC-6) GPC analiz diyagramları.



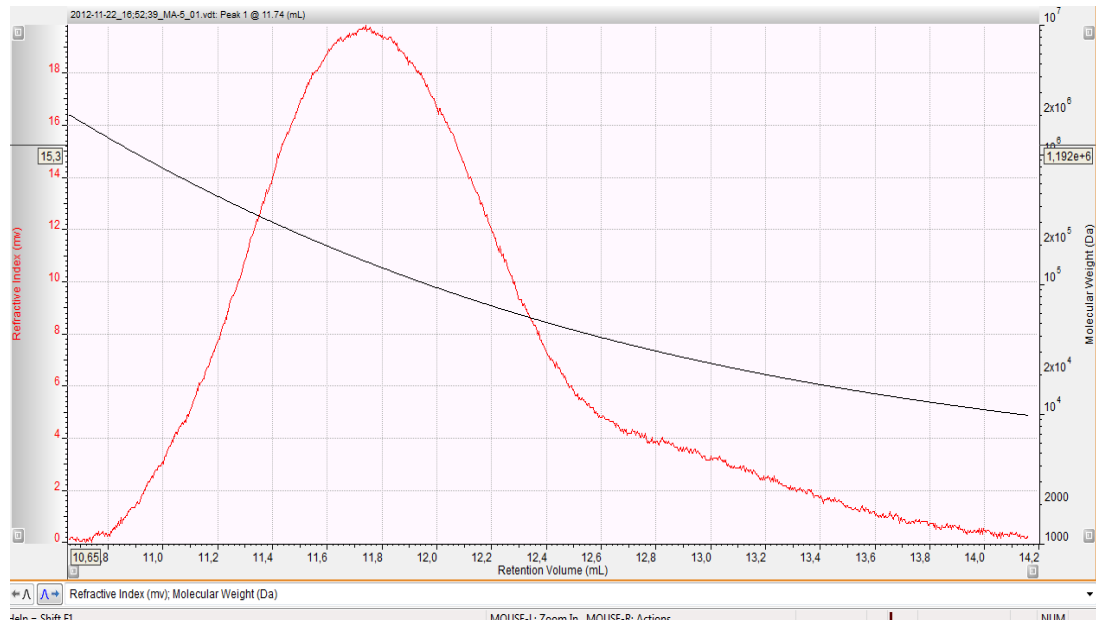
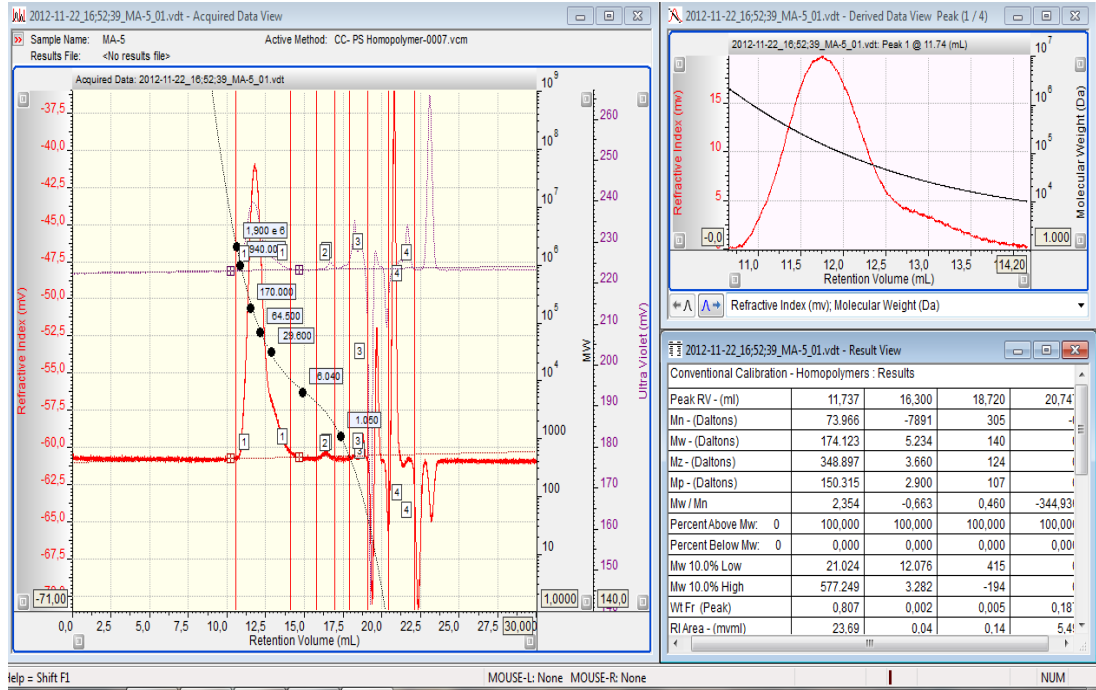
Ek Şekil 102. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-1) GPC analiz diyagramları.



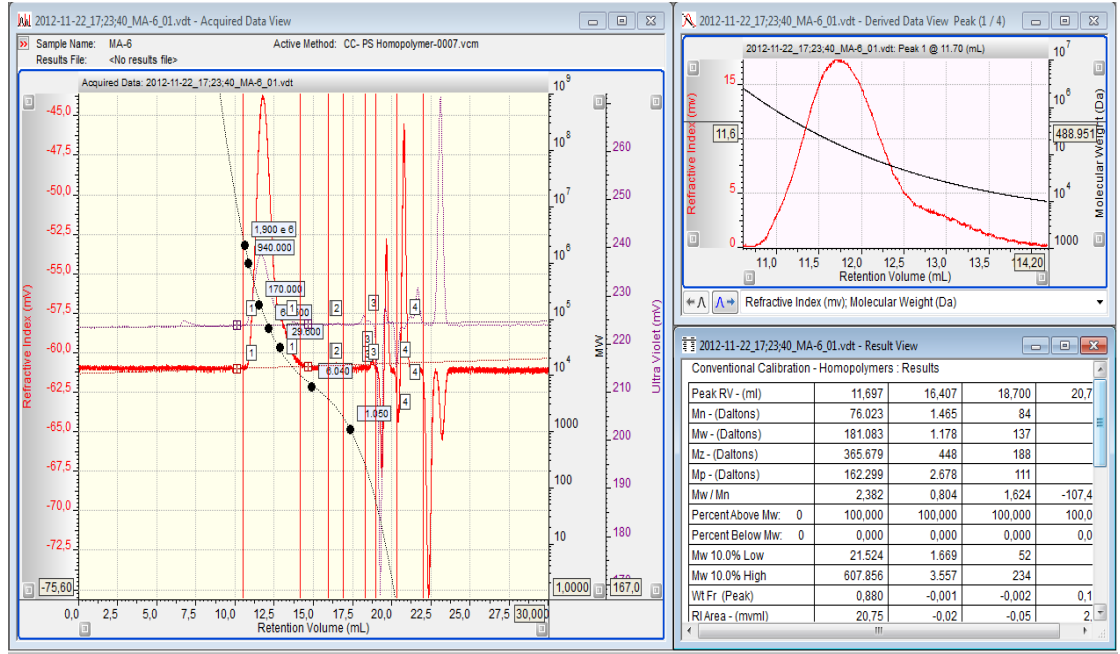
Ek Şekil 103. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-3) GPC analiz diyagramları.



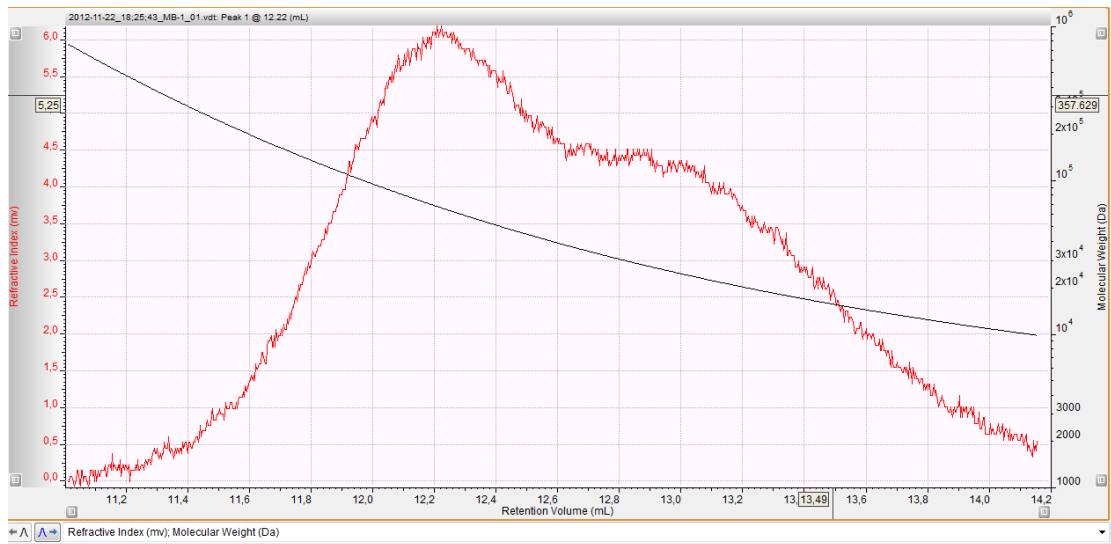
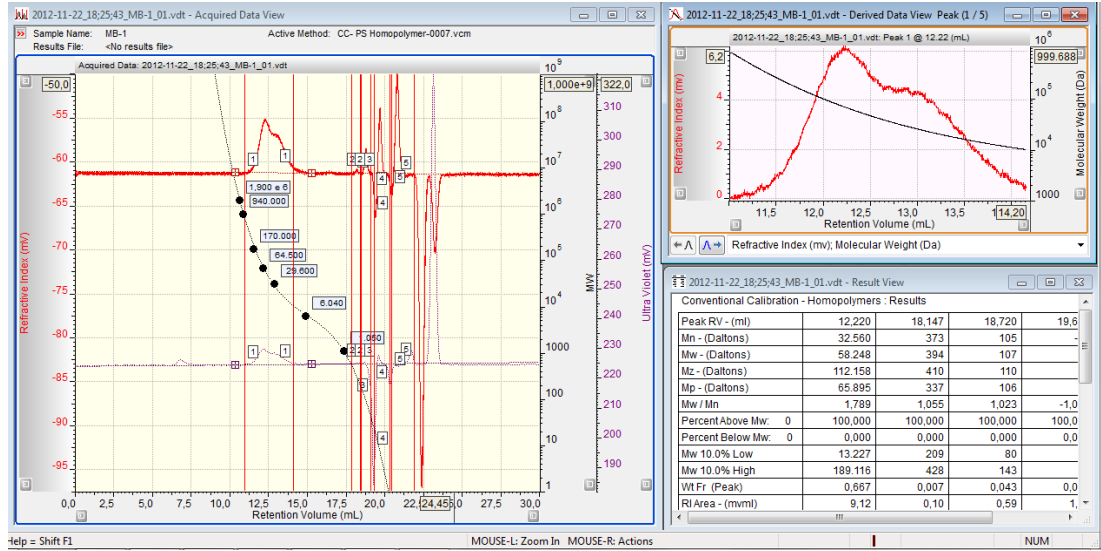
Ek Şekil 104. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-4) GPC analiz diyagramları.



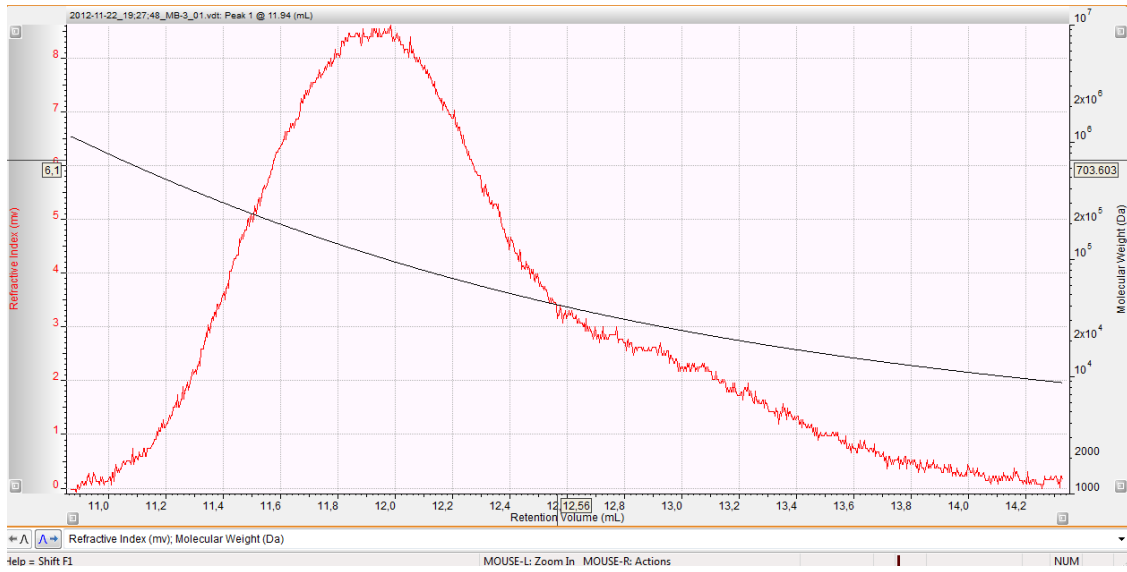
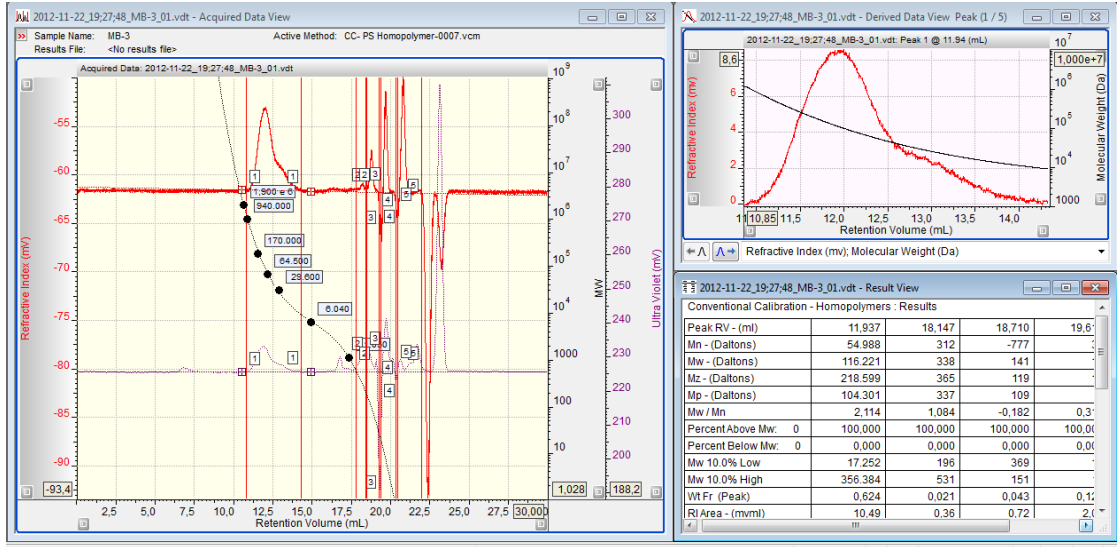
Ek Şekil 105. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-5) GPC analiz diyagramları.



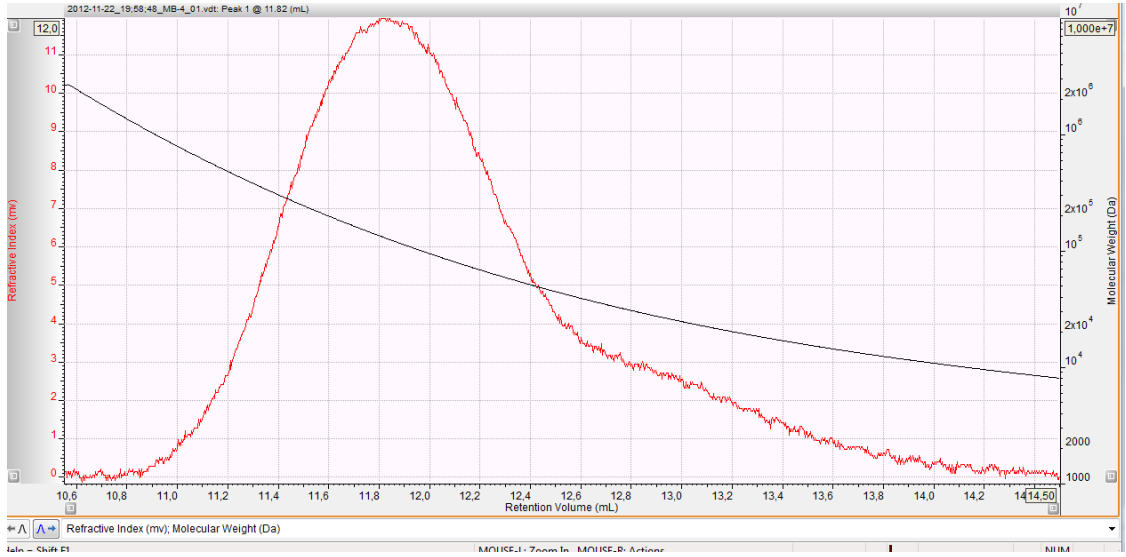
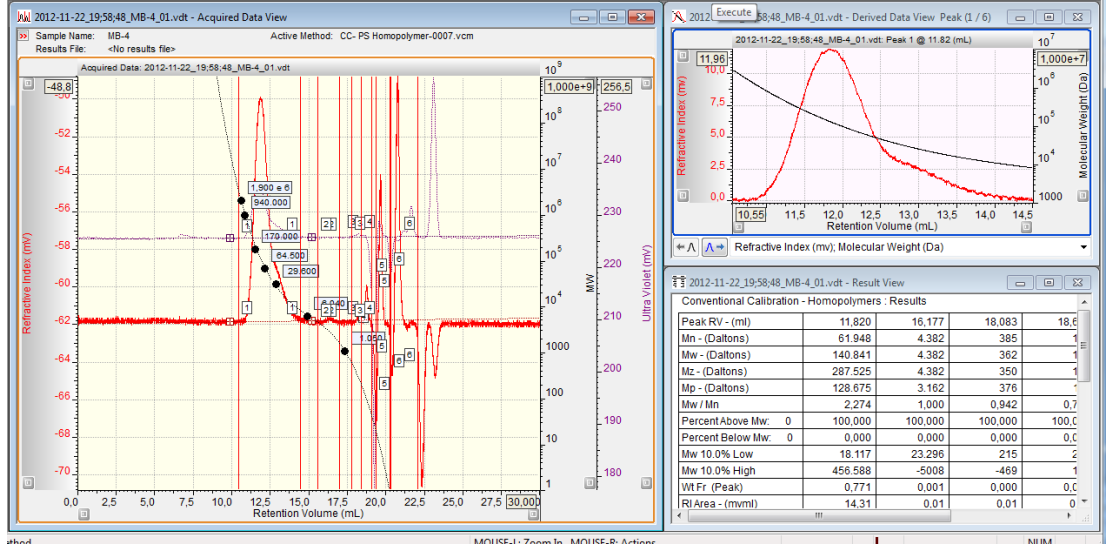
Ek Şekil 106. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MA-6) GPC analiz diyagramları.



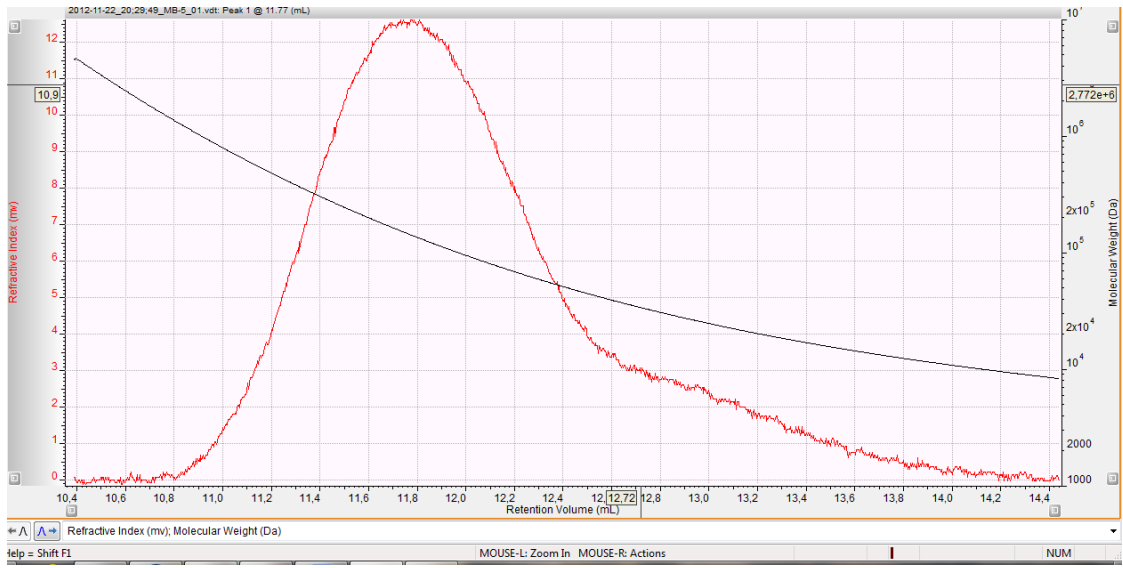
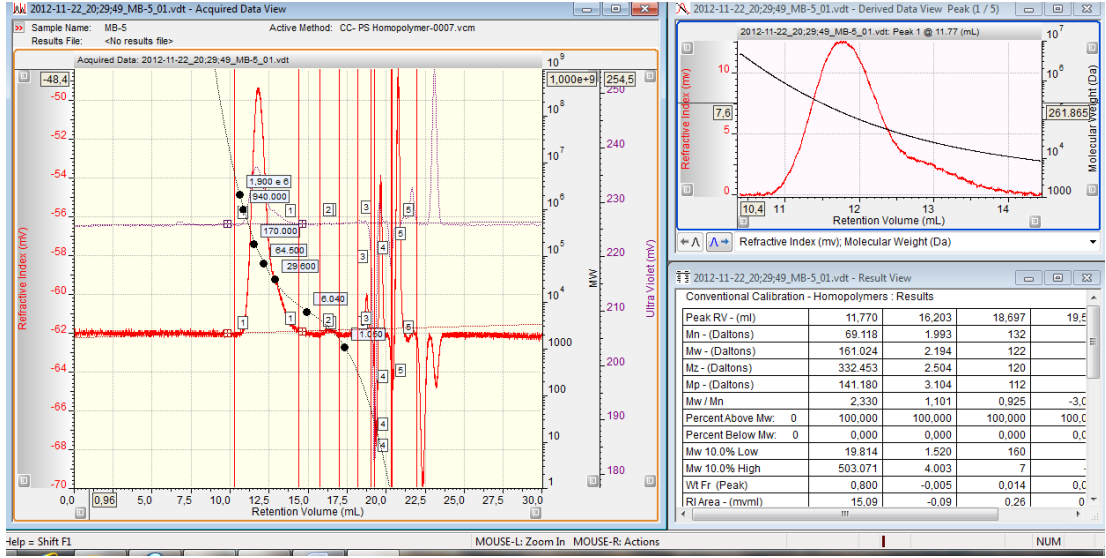
Ek Şekil 107. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-1) GPC analiz diyagramları.



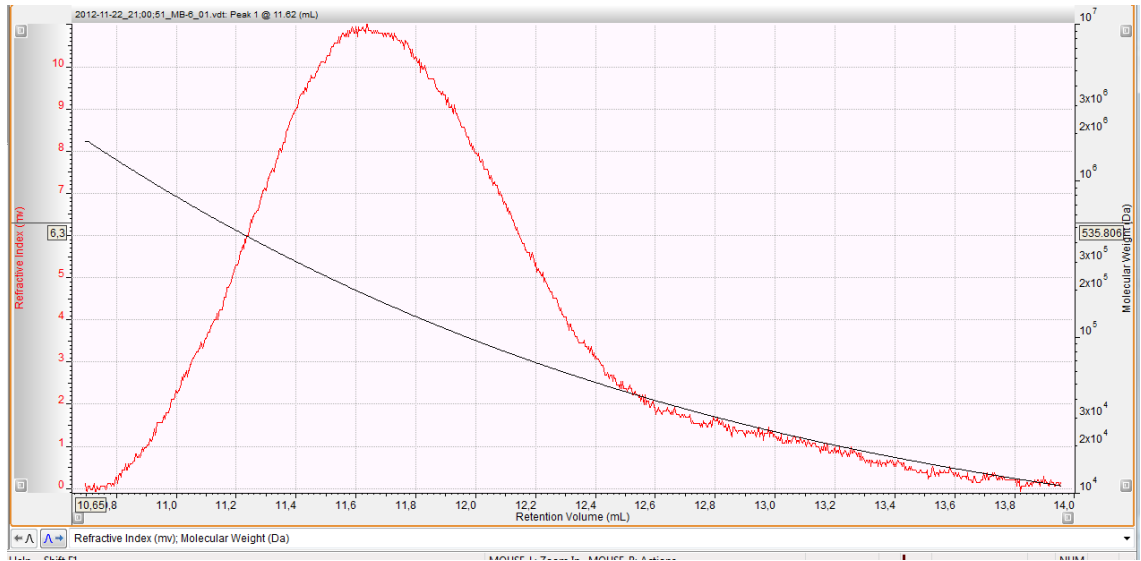
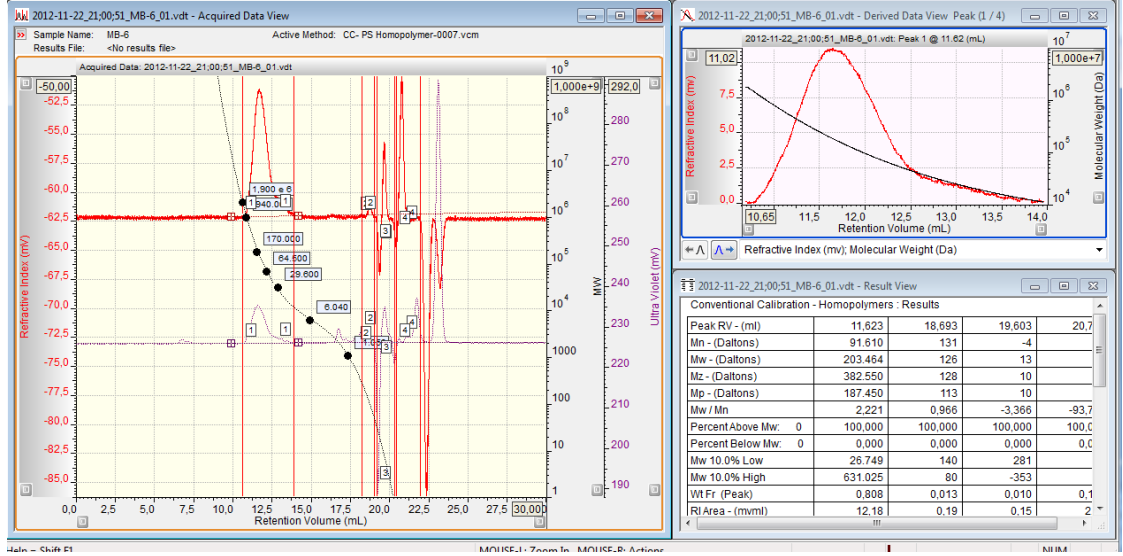
Ek Şekil 108. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-3) GPC analiz diyagramları.



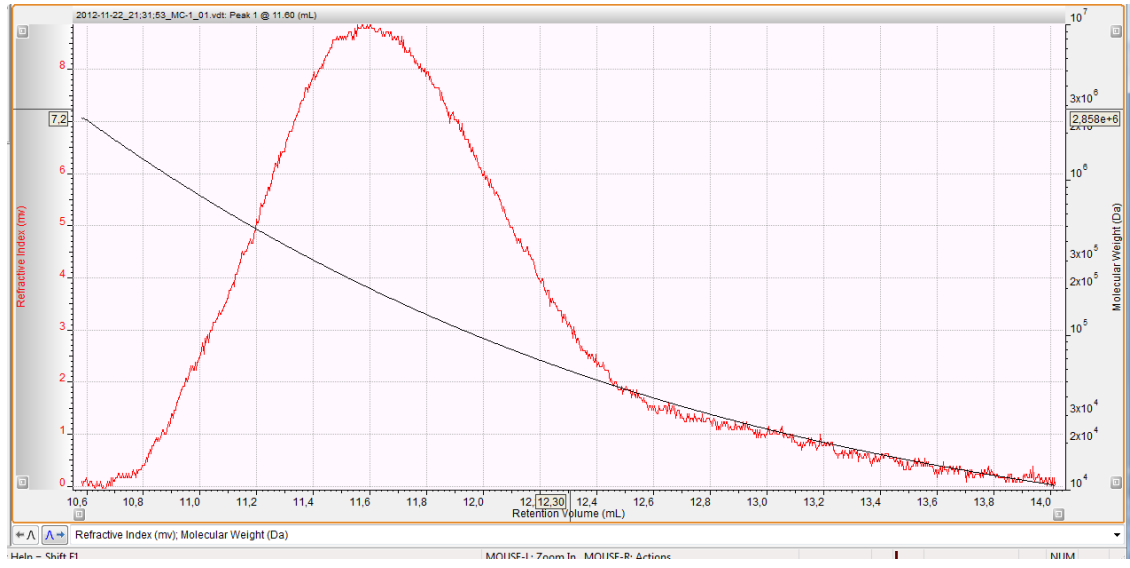
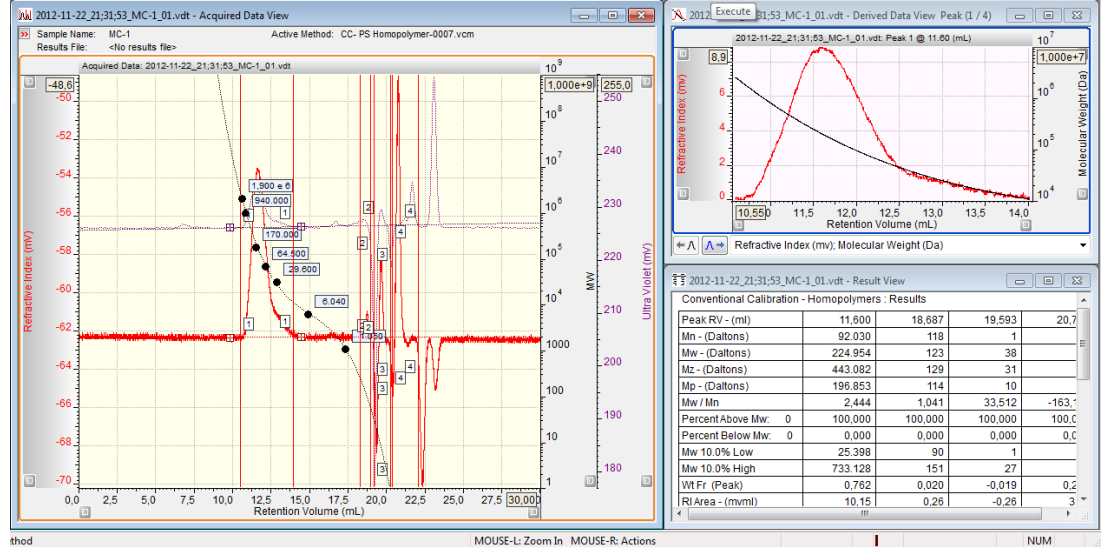
Ek Şekil 109. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-4) GPC analiz diyagramları.



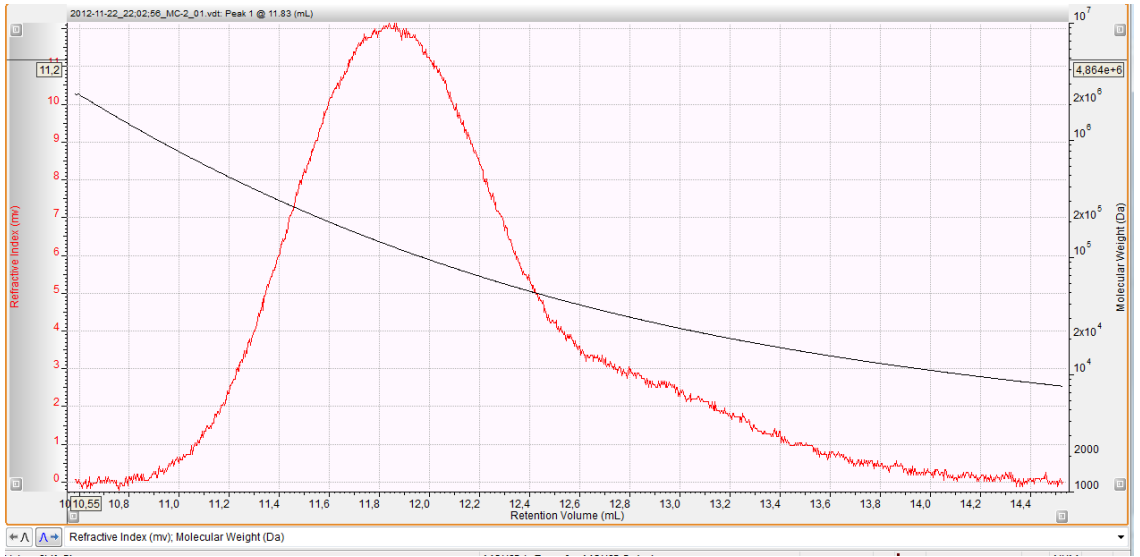
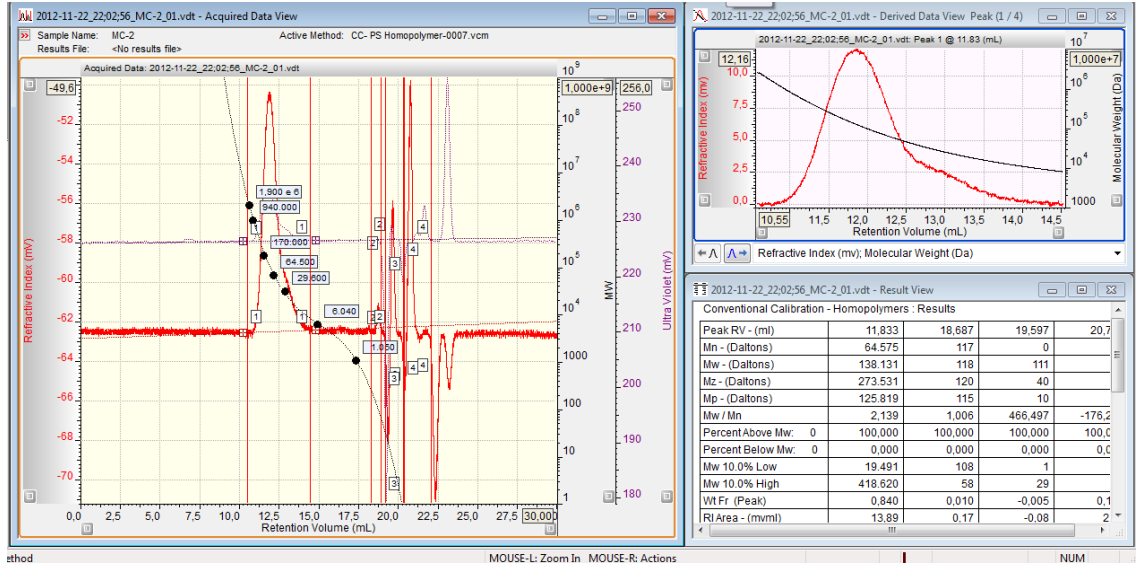
Ek Şekil 110. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-5) GPC analiz diyagramları.



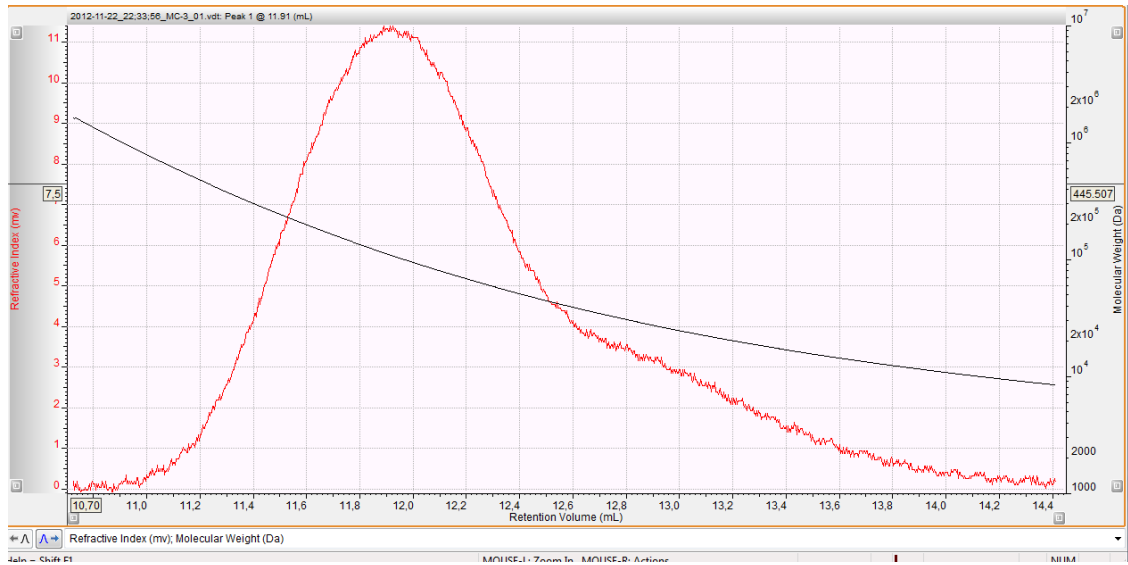
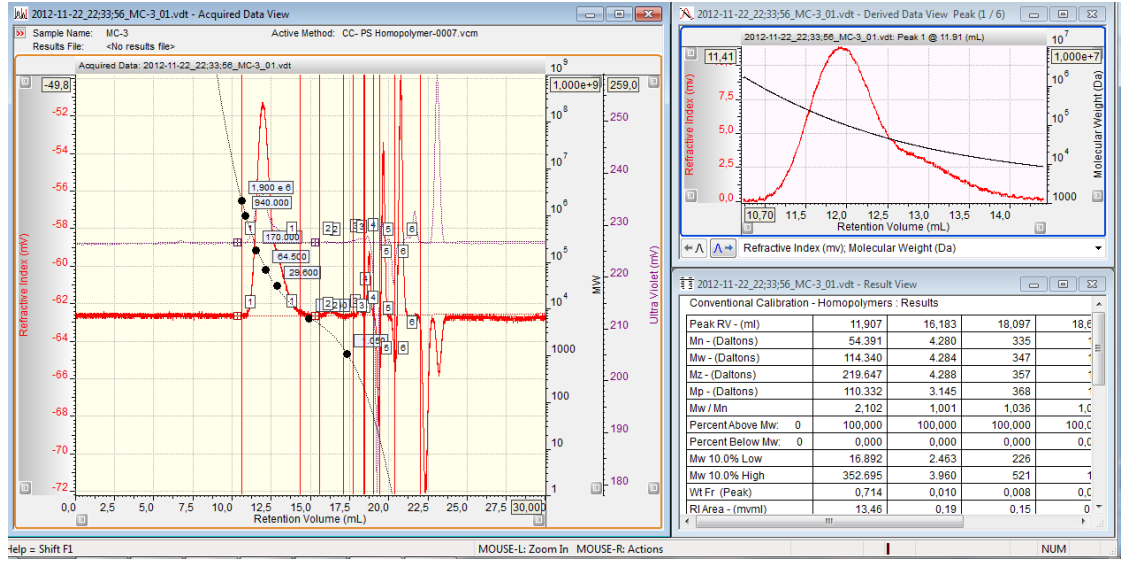
Ek Şekil 111. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MB-6) GPC analiz diyagramları.



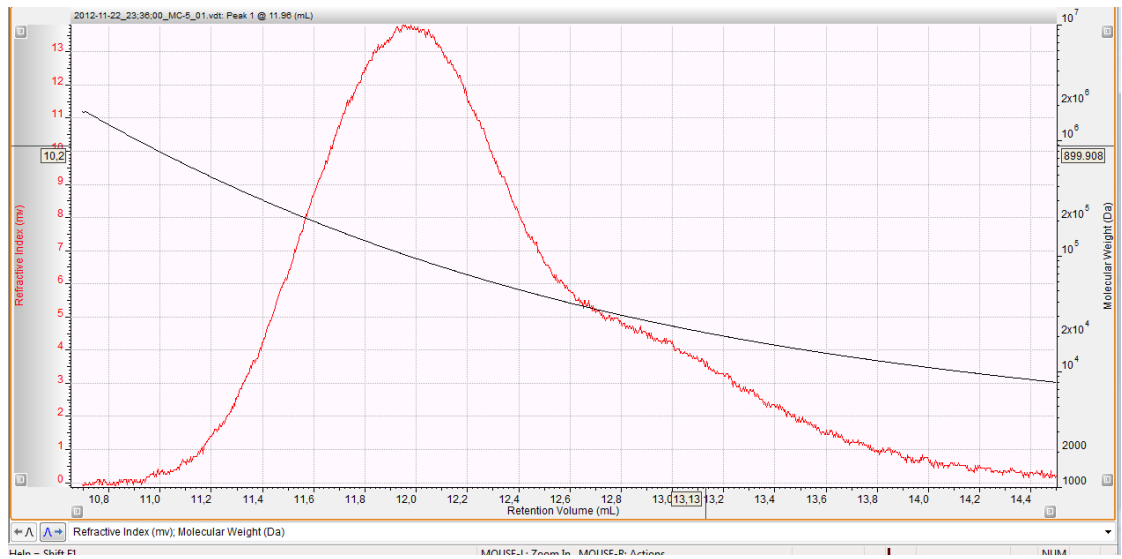
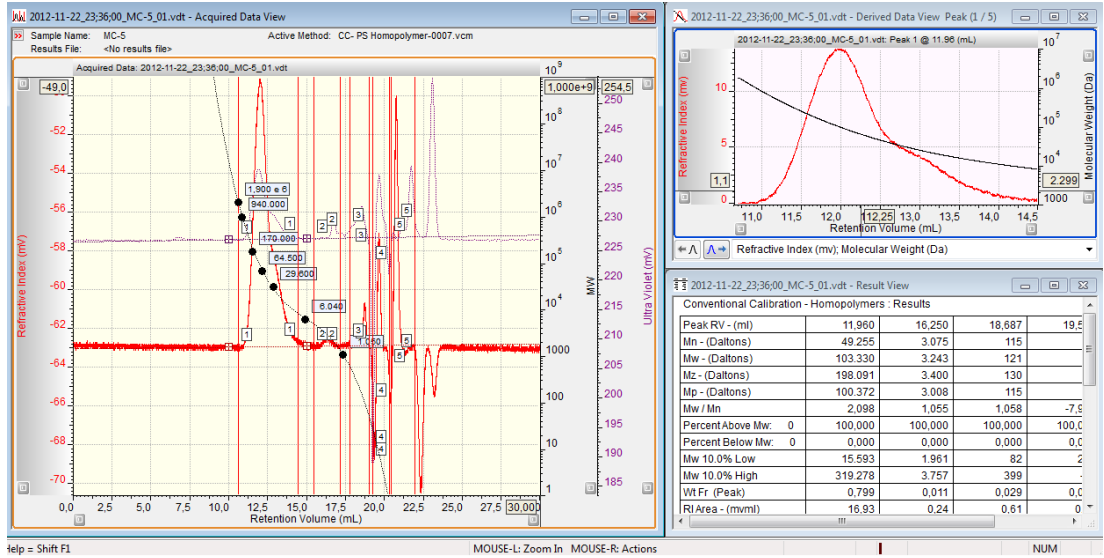
Ek Şekil 112. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-1) GPC analiz diyagramları.



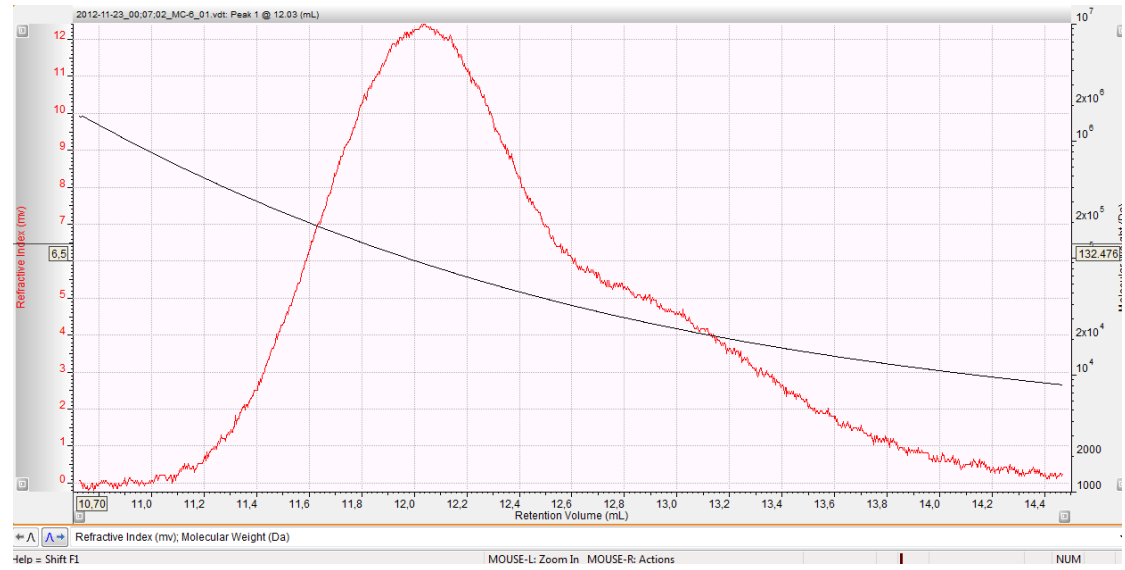
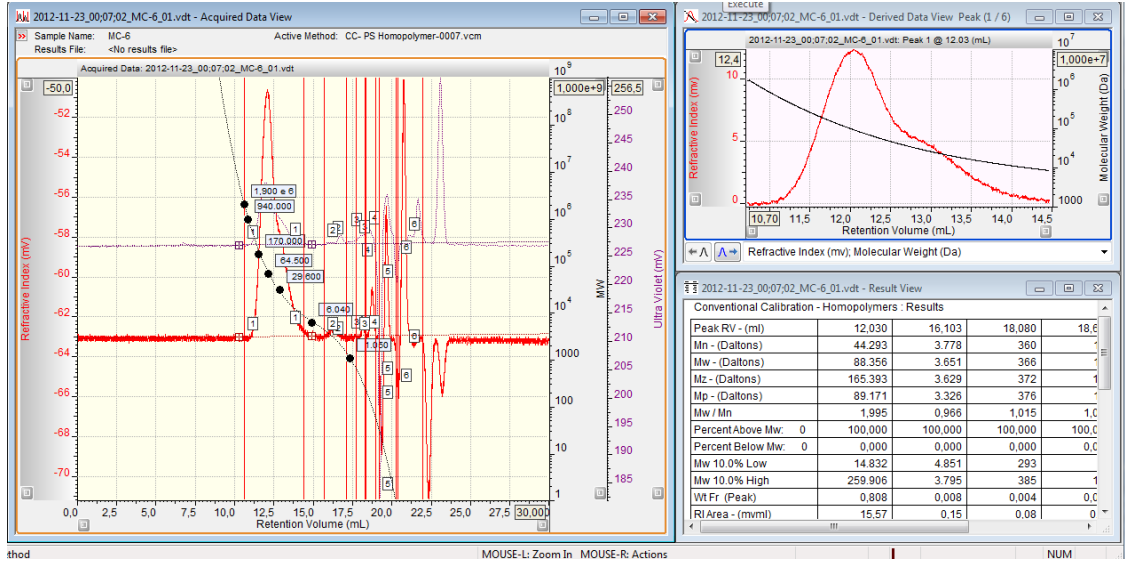
Ek Şekil 113. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-2) GPC analiz diyagramları.



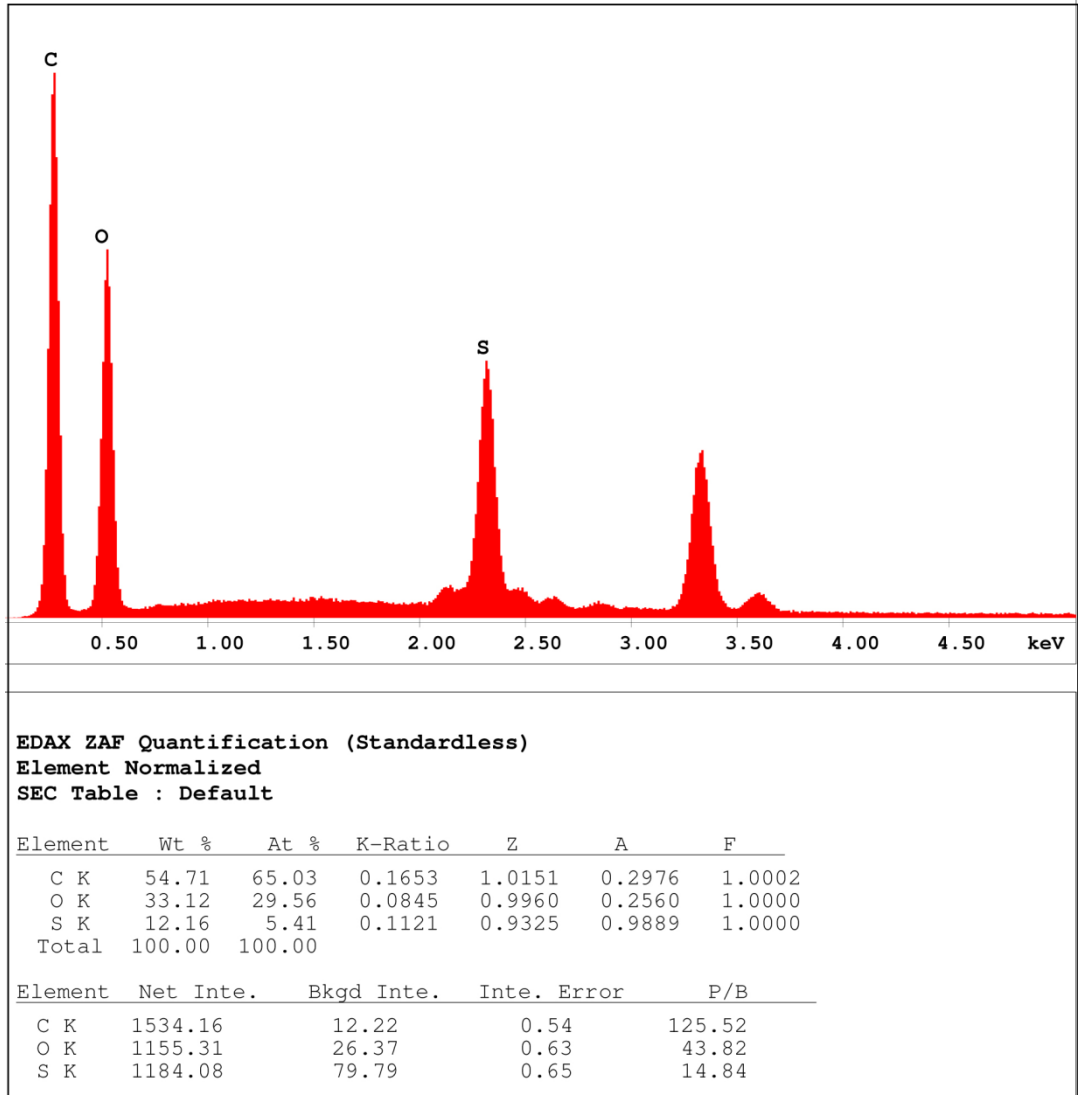
Ek Şekil 114. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-3) GPC analiz diyagramları.



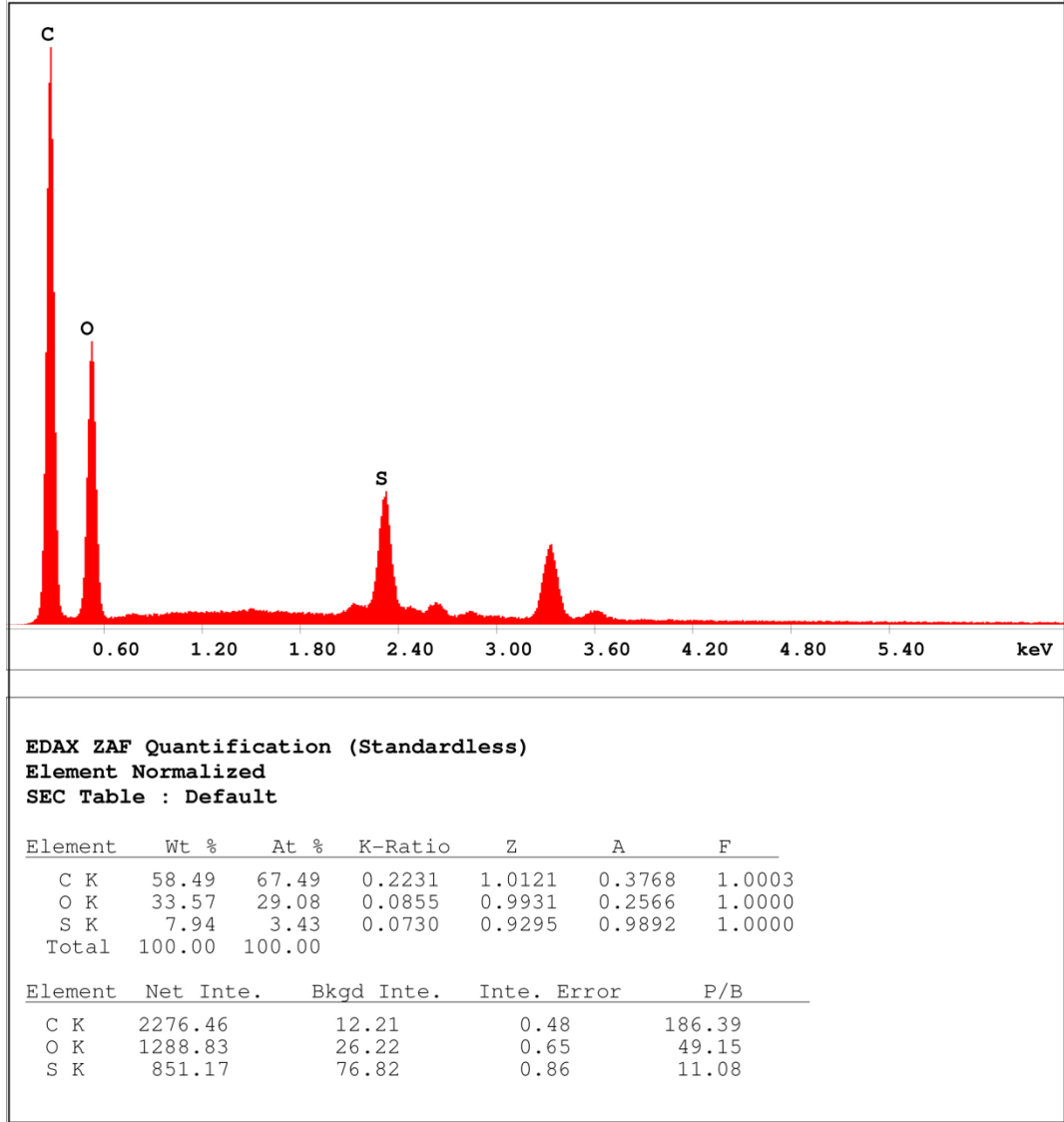
Ek Şekil 115. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-5) GPC analiz diyagramları.



Ek Şekil 116. Poli (MMA-b-EG-b-CL) blok kopolimerin (MC-6) GPC analiz diyagramları.



Ek Şekil 117. Makro RAFT-ROP ajanının (PEG-1500 kullanılarak sentezlenen) EDS spektrumu.



Ek Şekil 118. Makro RAFT-ROP ajanının (PEG-3000 kullanılarak sentezlenen) EDS spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı	:	Melahat GÖKTAŞ
Doğum Yeri	:	Arpaçay/KARS
Doğum Tarihi	:	15.05.1983

Öğrenim Durumu:

Lisans	:	Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2002-2006
Yüksek Lisans	:	Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2008-2010
Doktora	:	Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2010-2014

Araştırma Projeleri	:	<ol style="list-style-type: none">1. Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleşen Metil Metakrilatın RAFT ve ϵ-Kaproilaktonun Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Biyobozunur Blok Kopolimer Sentezi. 108T981 No'lu Tübitak Hızlı Destek Projesi. (Bursiyer) Tamamlandı. 20102. Yeni Bir Makromonomerik Geri Donüşümlü Katılma/Bölünme Zincir Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleşen NIPAM' ın RAFT ve β-Butirolakton Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi. Blok Kopolimerlerin ve Blok Kopolimer-Odun Unu Karışımlarının Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. 110T541 no'lu TÜBİTAK Hızlı Destek Projesi (Bursiyer) Tamamlandı 2011.
----------------------------	---	---

	<p>3. Yeni Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Makromonomerik Başlatıcıları ile Metil Metakrilat ve Stirenin Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu ve Polimerizasyon Kinetiğinin Araştırılması, 2009-FEF-02 no'lu KAÜ Bilimsel Araştırma Fonu Projesi (BAP). (Araştırmacı). Tamamlandı, 2010.</p> <p>4. Yeni Geri Dönüşümlü Katılma/Bölünme Zincir Transfer (RAFT) Makromonomerik Başlatıcıları ile Vinil Pridin ve NIPAM'ın Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu ve Polimerizasyon Kinetiğinin İncelenmesi. Graft Kopolimerlerin ve Graft Kopolimer-Odun Unu Karışımlarının Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. 2010-FEF-16 no'lu KAÜ Bilimsel Araştırma Fonu Projesi (Araştırmacı) Tamamlandı 2012.</p> <p>5. Serbest Radikalik ve Geri Dönüşümlü Katılgı-Ayrılgımlı Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonları ile Bir Makroperoksi Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu. 2011FEF40 no'lu KAÜ Bilimsel Araştırma Fonu Projesi (BAP) (Araştırmacı) Tamamlandı 2013.</p>
--	--

Yüksek Lisans Tezi:	Tersinir Katılgımlı /Ayrılgımlı Zincir Transfer Polimerizasyonu Ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerlerin Sentezi (Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK Danışmanlığında).
----------------------------	---

Doktora Tezi:	İki Fonksiyonel Gurup İhtiva Eden Polietilen Glikol Bazlı Yeni Bir Makro RAFT-ROP Başlatıcı Kullanılarak Tersinir Katılgımlı /Ayrılgımlı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu İle Aynı Anda Tek Basamakta Triblok Kopolimerlerin Sentezi (Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ Danışmanlığında)
----------------------	--

YAYINLARI

SCI İndeksine Giren Dergilerde Yayınlanan Makaleler:

1. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).
2. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer, "Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization", *J.Macromol. Sci. Part A*, 48, 65-70 (2011).
3. Öztürk, T., M.N. Atalar, M. Göktaş ve B. Hazer, "One-Step Synthesis of Block-Graft Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Macroinitiator" *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 51, 2651–2659 (2013).
4. Öztürk, T., M. Göktaş., B. Savaş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., "Synthesis and characterization of poly(vinylchloride-graft-2-vinylpyridine) graft copolymers using a novel macroinitiator by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization" *e-Polymers*, 14 :1, 27–34 (2014).

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler:

1. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., "Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu," *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).

2. Öztürk, T., M. Gökteş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak*, PP-035 (2010).
3. Öztürk, T., M. Gökteş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak*, PP-089 (2010).
4. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer, “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak*, PP-036 (2010).
5. Öztürk, T., M. Gökteş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXV. Ulusal Kimya Kongresi, Erzurum*, PP-089 (2011).

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler:

1. Gökteş, M., T. Öztürk., M. Yavuz and B. Hazer “One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymer via Simultaneous Atom Transfer Radical and Ring-Opening Polymerization,” *AMWC 2013 World Congress* ,Ref no: 437 İzmir, 2013.
2. Kaygın, O., M. Gökteş., T. Öztürk and B. Hazer, “Synthesis of Poly(epichlorohydrin-graft-methyl methacrylate) Graft Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization,” *AMWC 2013 World Congress*, Ref no: 438 İzmir, 2013.