

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

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

**Barış KARTAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

**OCAK-2014
KARS**

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

T.C.

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

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

**Barış KARTAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

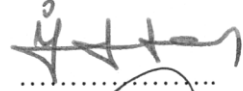


**Danışman
Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK**

OCAK-2014

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Barış KARTAL'ın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı “**Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi**” adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy **birliği**... ile kabul edilmiştir.

17 / 01 / 2014

	Adı ve Soyadı	İmza
Başkan :	Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK (Tez danışmanı)	
Üye :	Yrd.Doç.Dr. Ahmet Turan TEKEŞ	
Üye :	Yrd.Doç.Dr. Füreyya Elif ÖZBEK	

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

Doç.Dr.Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışma; Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışması 112T716 numaralı **“Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanları ile Kontrollü Blok Kopolimerlerin Sentezi”** adlı TÜBİTAK projesi ile desteklenmiştir.

Öncelikle yüksek lisans tezimin hazırlanması sürecinde beni yönlendirdiği, bilgisini, değerli görüşlerini ve deneyimini bana aktardığı için danışman Hocam Sayın *Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK*'a teşekkürlerimi sunarım. Yine çalışmalarım esnasında ve tezin hazırlanması sürecinde bilgi birikimini ve katkılarını esirgemeyen, laboratuvar arkadaşım, değerli *doktora öğrencisi Ümit YILDIKO*'ya, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan çok değerli dostlarım *Abdi SARIGÜL*'e, *Serdar YILMAZ*'a ve *Mustafa KURT*'a, çalışmalarım süresince yardım ve desteklerini esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım *Soner ÖZTÜRK*'e, *Ahmet Çağrı ATA*'ya, *Ertuğrul ÇİFTÇİ*'ye, tez yazım aşamasında karşılaştığım her türlü problemde gönülden destek veren yüksek lisans öğrencisi *Metin BİÇİL*'e ve ev arkadaşım *Osman SAVAŞ*'a teşekkürü bir borç bilirim.

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

Hayatım boyunca bana desteklerini eksik etmeyen, benim için her türlü fedakarlıkta bulunan, beni yüreklendiren, bana güvenen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2014

Barış KARTAL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ONAY SAYFASI	iii
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
GRAFİKLER DİZİNİ	xviii
TABLolar DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Homopolimer ve Kopolimer	3
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.3. Polimerlerin Sentezi	4
2.3.1. Basamaklı Polimerizasyon	5
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu	6
2.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	6
2.3.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar	9
2.3.2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlıca Monomerler	10
2.3.2.2. İyonik Polimerizasyon	10
2.3.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon	10
2.3.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon	12
2.4. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	13
2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri	15
2.6. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu	16
2.6.1. Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (NMP)	18
2.6.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	19
2.6.3. Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)	21
2.6.3.1. RAFT Mekanizması	23

2.6.3.1.1. RAFT Polimerizasyonun Başlama Basamağı	23
2.6.3.1.2. Büyüme - Fragmantasyon Yolu ile Zincir Transferi	23
2.6.3.1.3. Tekrar Başlama	24
2.6.3.1.4. Zincir Dengelenmesi	24
2.6.3.1.5. Sonlanma	24
2.6.4. RAFT Ajanları	26
2.6.4.1. RAFT Ajan Sentezi	28
2.6.5. RAFT’da Kullanılan Monomerler	31
2.6.6. RAFT Polimerizasyonun Reaksiyon Koşulları	32
2.6.6.1. Başlatıcı Seçimi	32
2.6.6.2. Sıcaklık	32
2.6.6.3. Basınç	33
2.6.6.4. Çözelti Seçimi	33
2.6.7. Stiren’in RAFT ile Polimerizasyonu ve Teorik Molekül Ağırlığı	33
2.6.8. RAFT Ajanı İle Blok Kopolimer Sentezi	34
2.6.8.1. Diblok Kopolimerler	35
2.6.8.2. Triblok Kopolimerler	35
3. YAPILAN ÇALIŞMALAR	39
3.1. Kullanılan Maddeler	39
3.2. Kullanılan Aletler	39
3.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı	39
3.2.2. Vakumlu Etüv	39
3.2.3. Mantolu Isıtıcı	39
3.2.4. Yağ Banyosu	40
3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	40
3.2.6. FT-IR Spektrofotometre	40
3.2.7. NMR Spektrofotometre	40
3.2.8. Elementel Analiz Cihazı	40
3.2.9. Diferansiyel Taramalı Spektrometre (DSC)	41
3.2.10. Rotary Evaporator	41
3.3. Deneylerin Yapılışı	42
3.3.1. Difonksiyonel Makro Ksantat RAFT Ajanlarının Sentezi	42

3.3.1.1. PEG-400 Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	43
3.3.1.2. PEG-600 Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	43
3.3.1.3. PEG-1000 Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	43
3.3.1.4. PEG-1500 Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	44
3.3.1.5. PEG-3000 Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	44
3.3.1.6. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	45
3.3.1.7. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	45
3.3.1.8. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	45
3.3.1.9. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi	46
3.4. Difonksiyonel Makro Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu	46
3.4.1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	47
3.4.2. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	48
3.4.3. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	48
3.4.4. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	49
3.4.5. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	49
3.4.6. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	50
3.4.7. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	50
3.4.8. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	51
3.4.9. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	51

4. BULGULAR	53
4.1. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro Raft Ajanlarının Sentezi	53
4.2. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu	57
4.2.1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	57
4.2.2. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	60
4.2.3. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	62
4.2.4. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	65
4.2.5. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	67
4.2.6. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	70
4.2.7. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	72
4.2.8. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyonu	75
4.2.9. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu	77
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	81
6. KAYNAKLAR	83
7. EKLER	92
ÖZGEÇMİŞ	183

ÖZET

Bu çalışmada kontrollü polimerizasyon teknikleri arasından, tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polimerizasyonda kullanılmak için bir seri makro-RAFT ajanları sentezlenmiştir. RAFT polimerizasyonu, polimer yapının zincir boyu, molekül ağırlığı ve polidispersitesine bağlı olarak değişen termal, mekanik, optik gibi özellikleri bakımından önemlidir. RAFT ajanlarının sentezinde polietilen glikolün (PEG) farklı moleküler ağırlıktaki (400, 600, 1000, 1500 ve 3000 g/mol) serisi ile KOH ve CS₂ reaksiyonundan PEG-ksantat esteri elde edildikten sonra benzoil klorür türevleri ile sonlandırılmıştır. RAFT ajanı yapısında R grubu tekrar polimerleşmeyi başlatma yeteneğine sahip bileşiktir. R grubu olarak benzoil klorür, 4-kloro benzoil klorür ve 4-metil benzoil klorür bileşikleri kullanılmıştır. Elde edilen RAFT ajanları kullanılarak stirenin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılabilen bir seri yeni blok kopolimerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Dar moleküler ağırlık dağılımına sahip (PDI = 1,2-1,4) PS-b-PEG-b-PS tri blok kopolimerlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yeni tip makro RAFT ajanlarının ve polimerlerin yapıları GPC, ¹H-, ¹³C-NMR, FT-IR, EA ve DSC spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

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

ABSTRACT

In this work, Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization was carried out among the controlled polymerization techniques, For This purpose, a series of macro-RAFT agents were synthesized to use in polymerization. RAFT polymerization, the chain length of the polymer structure, which varies depending on molecular weight and polydispersity thermal, mechanical, optical properties such as are important. A series of polyethylene glycol (PEG) having different molecular weight (400, 600, 1000, 1500 and 3000 g/mol) was reacted KOH and CS₂ to yield PEG-potassium xanthate esters. The obtained xanthate esters from polyethylene glycols PEG were terminated with benzoyl chloride derivatives. Capable of reinitiating polymerization R group compounds there are in the structure of RAFT agents. Benzoyl chloride, 4-chloro benzoyl chloride and 4-methyl benzoyl chloride compounds, as R groups are used.. Polymerization of styrene was carried out by using obtained the RAFT agent a new range of potential applications can be used in a variety of block copolymer synthesis and characterization were performed. PS-b-PEG-b-PS block copolymers having narrow molecular weight distribution (PDI = 1.2 to 1.4) have been synthesized. Synthesized new type RAFT agents and the polymers of structures were characterized by GPC, ¹H-, ¹³C-NMR, FT-IR, EA and DSC, spectroscopic methods.

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

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. PET Oluşum Mekanizması	5
Şekil 2. Kondenzasyon Reaksiyonu ile Etilen Glikol Diasetet Oluşumu	6
Şekil 3. Radikal polimerizasyonlarda kullanılan vinil monomerlerin genel gösterimi	10
Şekil 4. Kuvvetli Asit ve Lewis Asitlerinin İyonlarına Ayrışma Tepkimesi	11
Şekil 5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonların Ana Tipleri: NMP, ATRP ve RAFT.	18
Şekil 6. NMP Mekanizması	19
Şekil 7. ATRP Mekanizması	20
Şekil 8. RAFT Polimerizasyonu ile Radikal Polimerizasyonu ile Karşılaştırılması	22
Şekil 9. RAFT Polimerizasyonun Genel Mekanizması	25
Şekil 10. RAFT ajanının yapısı	26
Şekil 11. Tiyokarboniltiyo RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün Yapısal Özellikleri	27
Şekil 12. RAFT Ajanında Bulunan Z ve R Gruplarına Ait Örnekler	27
Şekil 13. Fonksiyonel RAFT ajan örnekleri	28
Şekil 14. Alkillenmiş Ajan ile Karboditiyoat Tuzunun Reaksiyonuyla Benzil Ditiyobenzoatın Sentezi	29
Şekil 15. Bir Ditiyoasidin Bir Çift Bağa Katılarak Kümil Benzoat'ın Sentezi	29
Şekil 16. Simetrik Olmayan Tritiyokarbonat'ın Sentezi	30
Şekil 17. Tiyolesterin Sülfürlenmesi ile tert-butil ditiyobenzoat'ın Sentezi	30
Şekil 18. Ester Değişimi Uyarılmış-Radikal Tarafından Siyanoizopropil Ditiyobenzoat'ın Sentezi	31
Şekil 19. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Nötral Monomerler	31
Şekil 20. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Anyonik Monomerler	31
Şekil 21. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Katyonik Monomerler	32
Şekil 22. a) RAFT Ajanı ile Birbirini Takip Eden Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi	35
Şekil 22. b) Birbirine Z Grupları Üzerinden Bağlanan İki RAFT Ajanın	36

Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi	
Şekil 22. c) Birbirine R Grupları Üzerinden Bağlanan İki RAFT Ajanın Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi	36
Şekil 22. d) Üzerinde Ayrılan İki Grubun Bulunduğu RAFT Ajanın Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi	37
Şekil 23. ABA ya da BAB Blok Kopolimerlerin Oluşumunda Kullanılan ve Birbirine Z ya da R Grupları Üzerinden Bağlanan Difonksiyonel Simetrik RAFT Ajanları	37
Şekil 24. Ksantat Makro RAFT Ajanların Genel Sentez Reaksiyonu	42
Şekil 25. PS-b-PEG-b-PS Blok Kopolimerin Genel Oluşum Reaksiyonu	47
Ek Şekil 1. PEG-400 FT-IR Spektrumu	92
Ek Şekil 2. PEG-600 FT-IR Spektrumu	93
Ek Şekil 3. PEG-1000 FT-IR Spektrumu	94
Ek Şekil 4. PEG-1500 FT-IR spektrumu	95
Ek Şekil 5. PEG-3000 FT-IR Spektrumu	96
Ek Şekil 6. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	97
Ek Şekil 7. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	98
Ek Şekil 8. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	99
Ek Şekil 9. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	100
Ek Şekil 10. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	101
Ek Şekil 11. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	102
Ek Şekil 12. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	103
Ek Şekil 13. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	104
Ek Şekil 14. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	105
Ek Şekil 15. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	106

Ek Şekil 16. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	107
Ek Şekil 17. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	108
Ek Şekil 18. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	109
Ek Şekil 19. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	110
Ek Şekil 20. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	111
Ek Şekil 21. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu	112
Ek Şekil 22. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	113
Ek Şekil 23. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu	114
Ek Şekil 24. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	115
Ek Şekil 25. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	116
Ek Şekil 26. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	117
Ek Şekil 27. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	118
Ek Şekil 28. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	119
Ek Şekil 29. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	120
Ek Şekil 30. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	121
Ek Şekil 31. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	122

Ek Şekil 32. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	123
Ek Şekil 33. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	124
Ek Şekil 34. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	125
Ek Şekil 35. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	126
Ek Şekil 36. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	127
Ek Şekil 37. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	128
Ek Şekil 38. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	129
Ek Şekil 39. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹ H-NMR Spektrumu	130
Ek Şekil 40. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	131
Ek Şekil 41. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹ H-NMR Spektrumu	132
Ek Şekil 42. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	133
Ek Şekil 43. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	134
Ek Şekil 44. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	135
Ek Şekil 45. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	136
Ek Şekil 46. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	137
Ek Şekil 47. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	138

Ek Şekil 48. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	139
Ek Şekil 49. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	140
Ek Şekil 50. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³ C-NMR Spektrumu	141
Ek Şekil 51. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	142
Ek Şekil 52. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	143
Ek Şekil 53. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	144
Ek Şekil 54. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	145
Ek Şekil 55. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	146
Ek Şekil 56. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	147
Ek Şekil 57. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	148
Ek Şekil 58. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	149
Ek Şekil 59. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları	150
Ek Şekil 60. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BB-1) GPC Analiz Diyagramı	151
Ek Şekil 61. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BB-2) GPC Analiz Diyagramı	151
Ek Şekil 62. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BB-3) GPC Analiz Diyagramı	152
Ek Şekil 63. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BB-4) GPC Analiz Diyagramı	152
Ek Şekil 64. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BB-0) GPC Analiz Diyagramı	153
Ek Şekil 65. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BK-1) GPC Analiz Diyagramı	153
Ek Şekil 66. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BK-2) GPC Analiz Diyagramı	154
Ek Şekil 67. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BK-3) GPC Analiz Diyagramı	154

Ek Şekil 68. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BK-4) GPC Analiz Diyagramı	155
Ek Şekil 69. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BK-0) GPC Analiz Diyagramı	155
Ek Şekil 70. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BS-1) GPC Analiz Diyagramı	156
Ek Şekil 71. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BS-2) GPC Analiz Diyagramı	156
Ek Şekil 72. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BS-3) GPC Analiz Diyagramı	157
Ek Şekil 73. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BS-4) GPC Analiz Diyagramı	157
Ek Şekil 74. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BS-0) GPC Analiz Diyagramı	158
Ek Şekil 75. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-1) GPC Analiz Diyagramı	158
Ek Şekil 76. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-2) GPC Analiz Diyagramı	159
Ek Şekil 77. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-3) GPC Analiz Diyagramı	159
Ek Şekil 78. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-4) GPC Analiz Diyagramı	160
Ek Şekil 79. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-5) GPC Analiz Diyagramı	160
Ek Şekil 80. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BÜ-0) GPC Analiz Diyagramı	161
Ek Şekil 81. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BE-1) GPC Analiz Diyagramı	161
Ek Şekil 82. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BE-2) GPC Analiz Diyagramı	162
Ek Şekil 83. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BE-3) GPC Analiz Diyagramı	162
Ek Şekil 84. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BE-4) GPC Analiz Diyagramı	163
Ek Şekil 85. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BE-0) GPC Analiz Diyagramı	163
Ek Şekil 86. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BM-1) GPC Analiz Diyagramı	164
Ek Şekil 87. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BM-2) GPC Analiz Diyagramı	164
Ek Şekil 88. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BM-3) GPC Analiz Diyagramı	165
Ek Şekil 89. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BM-4) GPC Analiz Diyagramı	165
Ek Şekil 90. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BM-0) GPC Analiz Diyagramı	166
Ek Şekil 91. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BT-1) GPC Analiz Diyagramı	166
Ek Şekil 92. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BT-2) GPC Analiz Diyagramı	167
Ek Şekil 93. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BT-3) GPC Analiz Diyagramı	167
Ek Şekil 94. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BT-4) GPC Analiz Diyagramı	168
Ek Şekil 95. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BT-0) GPC Analiz Diyagramı	168
Ek Şekil 96. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (Bİ-1) GPC Analiz Diyagramı	169
Ek Şekil 97. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (Bİ-2) GPC Analiz Diyagramı	169
Ek Şekil 98. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (Bİ-3) GPC Analiz Diyagramı	170
Ek Şekil 99. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (Bİ-4) GPC Analiz Diyagramı	170

Ek Şekil 100. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (Bİ-0) GPC Analiz Diyagramı	171
Ek Şekil 101. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BF-1) GPC Analiz Diyagramı	171
Ek Şekil 102. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BF-2) GPC Analiz Diyagramı	172
Ek Şekil 103. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BF-3) GPC Analiz Diyagramı	172
Ek Şekil 104. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BF-4) GPC Analiz Diyagramı	173
Ek Şekil 105. PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerin (BF-0) GPC Analiz Diyagramı	173
Ek Şekil 106. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	174
Ek Şekil 107. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	175
Ek Şekil 108. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	176
Ek Şekil 109. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	177
Ek Şekil 110. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	178
Ek Şekil 111. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	179
Ek Şekil 112. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	180
Ek Şekil 113. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	181
Ek Şekil 114. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi	182

GRAFİKLER DİZİNİ

	Sayfa
Grafik 1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	58
Grafik 2. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ Grafiği	59
Grafik 3. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman grafiği	59
Grafik 4. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	61
Grafik 5. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ Grafiği	61
Grafik 6. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	62
Grafik 7. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	63
Grafik 8. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ Grafiği	64
Grafik 9. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	64
Grafik 10. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	66
Grafik 11. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ Grafiği	66
Grafik 12. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	67
Grafik 13. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	68
Grafik 14. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_o / [M] - Zaman$ Grafiği	69
Grafik 15. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	69

Grafik 16. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	71
Grafik 17. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği	71
Grafik 18. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	72
Grafik 19. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	73
Grafik 20. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği	74
Grafik 21. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	74
Grafik 22. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	76
Grafik 23. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği	76
Grafik 24. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	77
Grafik 25. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği	78
Grafik 26. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği	79
Grafik 27. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği	79

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Katyonik Polimerizasyon Adımları	11
Tablo 2. RAFT ajanı olarak kullanılan bileşikler	28
Tablo 3. PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin FT-IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR verileri	53
Tablo 4. PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin Elementel Analiz Sonuç Verileri	55
Tablo 5. PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin Deneysel Sonuç Verileri	56
Tablo 6. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	58
Tablo 7. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	60
Tablo 8. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	63
Tablo 9. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	65
Tablo 10. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	68
Tablo 11. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyon Verileri	70
Tablo 12. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	73
Tablo 13. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyon Verileri	75
Tablo 14. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri	78
Tablo 15. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro Raft Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu FT-IR, ¹ H- NMR ve DSC Verileri	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	2,2'-azobisisobutironitril
I	Başlatıcı
M	Monomer
KOH	Potasyum hidroksit
CS ₂	Karbon disülfür
NMP	Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
RAFT	Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi
TEMPO	2, 2, 6, 6-tetrametilpiperidinil-1-oksi
R•	Radikal
P _n •	Polimerik radikal
ACVA	4,4'-Azobis(4-siyanovalerik asit)
PET	Polietilen tereftalat
PE	Polietilen
PAN	Poli(akrilonitril)
PVC	Polivinilklorür
ABS	akrilonitril-butadien-stiren
b	Blok
\bar{M}_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\bar{M}_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
\bar{M}_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
H.I	Heterojenlik indisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
PDI	Polidispersite

1. GİRİŞ

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı molekülün kimyasal bağlarla bağlanarak, oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir[1-4].

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan iner ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerden dolayı, yalnız kimyacıların değil, makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

Polimerlerin çeşitli özellikleri, polimerlerin ucunda bulunan fonksiyonel gruplar yardımıyla değiştirilebilmektedir. Bu değişim genellikle fonksiyonel grubun diğer polimerizasyonun başlatılmasında kullanımıyla ya da başka uyumlu bir fonksiyona sahip polimerlerle reaksiyon sonucunda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenlerle son yıllarda polimerlerin kontrollü bir polimerizasyon sonucu iyi tanımlanmış, dar molekül ağırlığına sahip ve istenen fonksiyonel grupların yapıya ilave edilmesine olanak sağlayan polimerizasyon yöntemleri üzerinde yoğun çalışmalar gerçekleştirilmektedir [2,5].

Bu tez çalışmamızda kontrollü polimerizasyon teknikleri arasından, tersinir katılma-ayrılma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda kullanılmak üzere bir seri makro RAFT ajanları sentezlenmiştir. RAFT polimerizasyonu, polimer yapının zincir boyu, molekül ağırlığı ve polidispersisine bağlı olarak değişen termal, mekanik, optik gibi özellikleri bakımından önemlidir [6]. RAFT ajanlarının sentezinde polietilen glikolün (PEG)'ün farklı moleküler ağırlık serisi kullanılmıştır. Bu amaçla polietilen glikoller KOH ve CS₂ ile reaksiyonundan PEG-ksantat esteri elde edildikten sonra benzoil klorür türevleri ile sonlandırılmıştır. RAFT ajanı yapısında R grubu tekrar polimerleşmeyi başlatma yeteneğine sahip bileşiktir. R grubu olarak benzoil klorür, 4-kloro benzoil klorür ve 4-metil benzoil klorür bileşikleri kullanılmıştır. Elde edilen RAFT ajanları kullanılarak stirenin polimerizasyonu

gerçekleştirilmiştir. Çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılabilen bir seri yeni blok kopolimerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Dar moleküler ağırlık dağılımına sahip PS-b-PEG-b-PS tri blok kopolimerler elde edilmiştir.

Serbest radikal polimerizasyon; yaygın endüstriyel uygulamalara sahip, vinil monomerlerinin büyük kısmının polimerleştirilebildiği, kolay deneysel koşullarda yürüyen bir polimerizasyon yöntemidir. Ancak tüm bu iyi özelliklerinin yanında reaksiyon boyunca; molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı kontrolünün mümkün olmaması, zincir mimarisine istenilen özelliklerde elde edilememesi ve seçici olmayan bir reaksiyon olması nedeniyle iyi tanımlanmış, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip ve istenilen molekül ağırlığında hazırlanmış polimerlerin elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Yaşayan polimerizasyon yönteminde ise, bu kontrolün mümkün olması, dar polidispersiteye sahip ve farklı zincir mimarisinde çeşitli blok kopolimerlerin elde edilebilmesi mümkündür. Kontrollü radikal polimerizasyonu, serbest radikal polimerizasyonun uygun reaksiyon şartları altında yürümesi, fonksiyonel monomerlerle çalışılabilme kolaylığı ve çeşitli safsızlıkları tolere edebilme özellikleri ile living polimerizasyonun zincir uzunluğu kontrolü, dar polidispersite ve iyi tanımlanmış polimerlerin sentez edilebilmesi özelliklerini bir araya getirerek geniş uygulama alanlarına sahip [7] yeni polimer çeşitlerinin sentezini mümkün kılmaktadır. Bu iki polimerizasyon yönteminin avantajlarını bir arada bulundurmasından dolayı RAFT polimerizasyonu amacımıza yönelik polimerleri sentezlememiz için tercih edilmiştir.

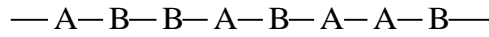
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Homopolimer ve Kopolimer

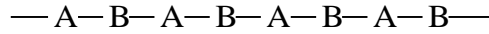
Tek bir cins monomerin polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere homopolimer denir. Polivinil klorür(PVC), polistiren(PS), polietilen(PE) homopolimerler için birer örnektir.

İki veya daha fazla cins monomerin polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere ise kopolimer denir [8]. Kopolimerler monomerlerin dizilişlerine göre dört gruba ayrılırlar. A ve B farklı iki monomer olarak alınırsa;

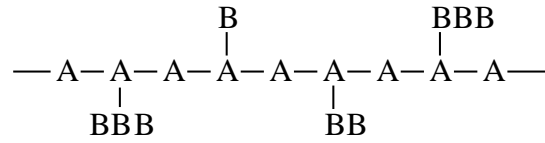
1. A ve B monomerleri polimer zinciri boyunca düzensiz olarak sıralanmasıyla elde edilen kopolimerlere gelişigüzel kopolimerler denir.



2. Monomerlerin polimer zinciri boyunca birbiri ardında eşit oranda bağlanmasıyla elde edilen polimerlere artarda kopolimerler denir.



3. A monomerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerinden oluşmuş oligomerlerin aşılması sonucu oluşan polimerlere Aşı(graft) kopolimerleri denir.



4. A monomerinden oluşan polimer bloklarının B monomeri ile oluşmuş polimer bloklarına birbiri ardına bağlanmasıyla oluşan kopolimerlere blok kopolimer denir [9,10].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çok çeşitli özelliklere sahip olduklarından dolayı sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. En önemlilerini aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

- a) Sentez biçimi ve doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal-yapay polimerler)
- b) Organik ve Anorganik olmalarına göre (organik-anorganik polimerler)
- c) Zincir yapısına göre (homopolimer-kopolimer)
- d) Sentezlenme tepkimesine göre (basamaklı-zincir)
- e) Isısal davranışlarına göre (termoplastik- termosetting polimerler)
- f) Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre (lineer, dallanmış, kristal-amorf polimerler)

2.3. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

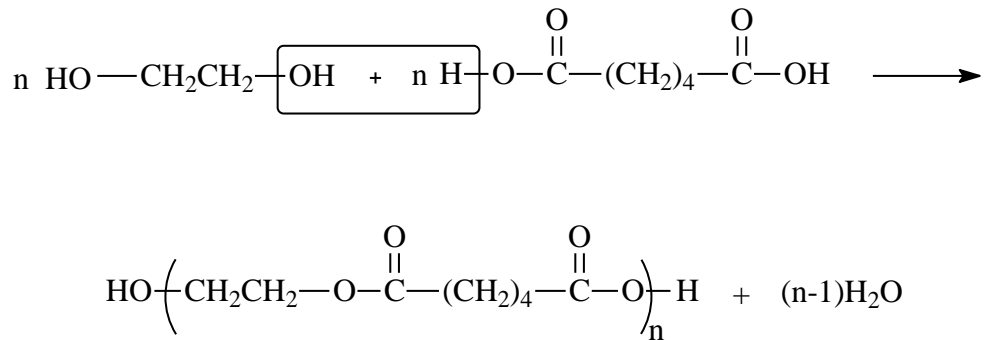
- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

bu iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere de katılma polimeri denir [8]. Kondenzasyon polimerleri, katılma tepkimeleriyle elde edilirken katılma polimerleri ise monomer moleküllerinin büyümekte olan polimer zincirine katılmasıyla elde edilir.

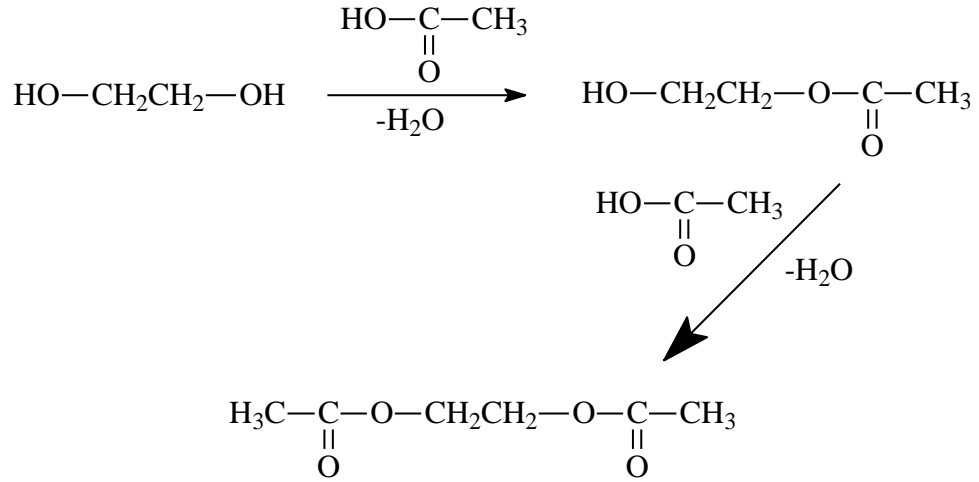
2.3.1. Basamaklı Polimerizasyon

Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimelerdir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondenzasyon polimerizasyonu kavramı da kullanılır.

Kondenzasyon tepkimelerinde genellikle –OH, –NH₂, –COOH gibi iki ya da daha fazla fonksiyonel grup taşıyan moleküller kondenzasyon tepkimeleri ile birleşerek daha büyük bir molekül oluşturur ve bu esnada su, amonyak gibi küçük bir molekülün ayrılması gözlenir. Basamaklı polimerizasyonda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Şekil 1’de reaksiyona giren etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Bir poliester olan üründe köseli parantez içindeki birim polimer zincirinde yenilendiği için bu birimlere yenilenen birim denir. Reaksiyon tüm fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer. Şekil 2. deki gibi monomerlerden birini bifonksiyonel seçersek, reaksiyon sadece iki adım ilerler. Tepkime sonucu yüksek mol kütleli etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak, etilen glikol diasetat üzerinde ileri kondenzasyon tepkimesine katılacak fonksiyonel grup kalmadığı için tepkime bu adımdan ileriye gitmez. Kısacası kondenzasyon mekanizması ancak yapıda fonksiyonel grubun olması halinde meydana gelir [1,8].



Şekil 1. PET Oluşum Mekanizması



Şekil 2. Kondenzasyon Reaksiyonu ile Etilen Glikol Diasetet Oluşumu

2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülerine girmeleriyle oluşur. Monomer molekülleri büyüme reaksiyonunda zincire tek tek katılırlar ve monomerin konsantrasyonu giderek azalır. Bu polimerizasyonda reaksiyon süresi uzatılırsa verimde artma olurken molekül ağırlığında önemli bir değişme meydana gelmez. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer veya tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Zincir taşıyıcı bir iyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. İyonik karakterli zincir polimerleşmesinde, büyüyen zincirin monomer katan ucu katyonik özellikte ise olaya katyonik polimerleşme, anyonik özellikte ise anyonik polimerleşme denir.

2.3.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden gerçekleşen türüdür. Serbest radikaller, bağımsız olarak bulunan çiftleşmemiş elektronlara denir ve reaksiyon ortamında kısa bir süre için yüksek derecede reaktif halde bulunurlar. Serbest radikal polimerizasyonu, serbest radikali bulunan aktif merkez ucuna monomerin eklenmesiyle oluşan polimerizasyondur. Bu işlem birkaç basamakta meydana gelir. İlk önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartla serbest radikallere ayrılır. Bu

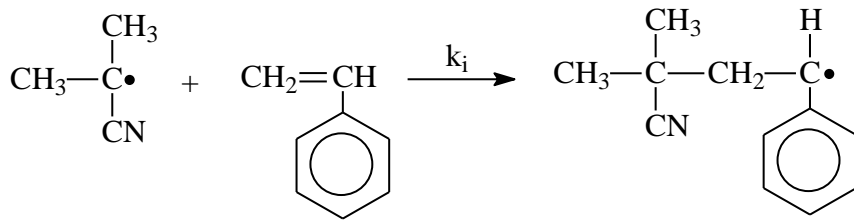
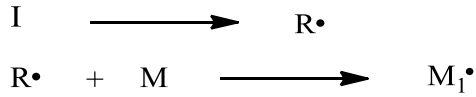
radikaller monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin daha fazla büyümesini sağlar. Oluşan polimer zincirinin herhangi bir yerinde zincir sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece yüksek moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin meydana gelmesidir [11].

Serbest radikal polimerizasyonunda reaksiyon başlar, çoğalır ve kısa süre içerisinde sonlanır. Bu polimerizasyonda radikalın reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça azdır. Çoğalma basamağı başlama basamağına oranla daha hızlı olmasından dolayı radikallerin oluşması ve polimer zincirlerinin oluşması eş zamanlı olmamaktadır. Buda polimer zincirini ve molekül ağırlığını kontrol edemememize neden olmaktadır [12].

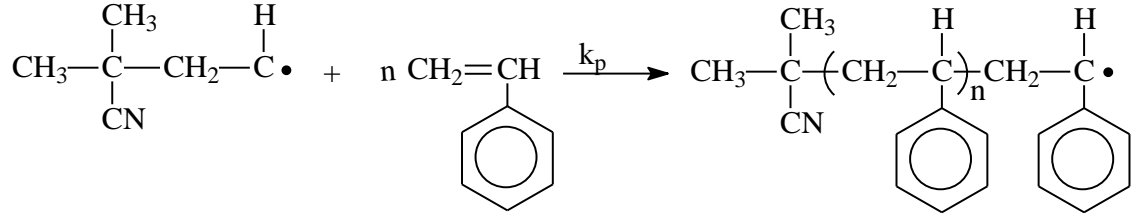
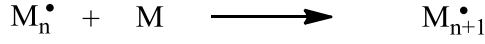
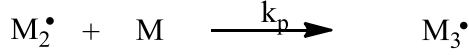
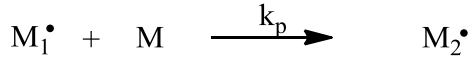
Serbest radikal katılma polimerizasyonu, genel zincir tepkimelerinde olduğu gibi;

- Başlama Basamağı
- Büyüme (çoğalma) Basamağı
- Sonlanma Basamağı

Başlama reaksiyonu: Bu reaksiyonda başlatıcı radikal vermek üzere parçalanır. Daha sonra oluşan radikal monomere katılarak M_1 radikalinin oluşmasını sağlar.

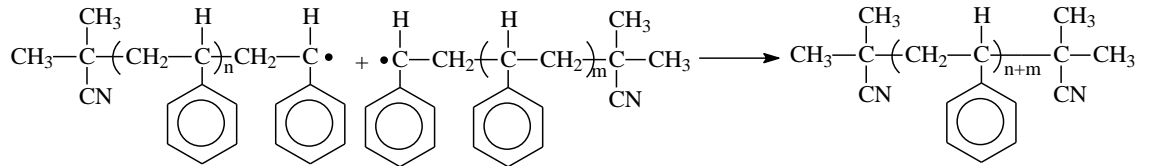
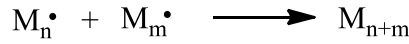


Çoğalma reaksiyonu: Zincir radikali, monomer molekülündeki çift bağa etki ederek makro radikalın oluşmasını sağlar. Bu reaksiyonda çok sayıda monomer katılarak zincir uzaması sağlanır.

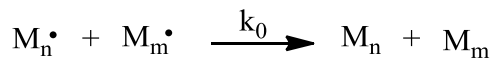


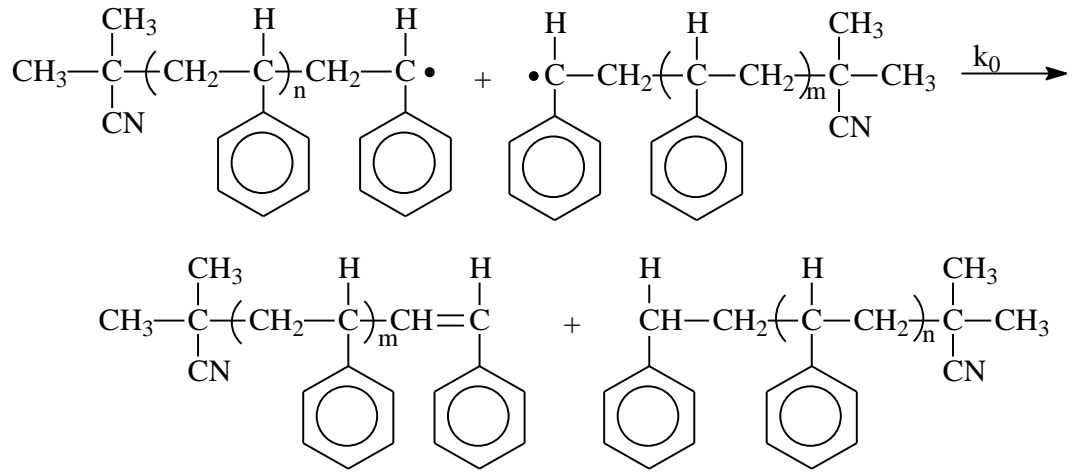
Sonlanma basamağı: Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanır. Radikallerin sonlanması, iki tek elektronun ortaklanması ya “birleşerek” ya da “ayrılarak” olmaktadır.

Birleşerek sonlanma: İki zincirin serbest radikal uçlarındaki elektronların çiftleşmesi ile homopolar bir bağ oluşumuyla zincir sonlanır.



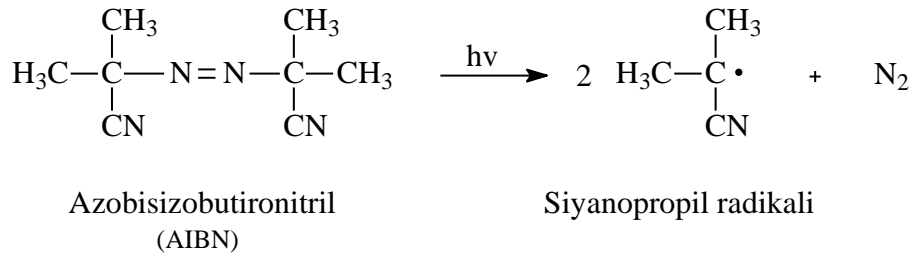
Ayrılarak sonlanma: Bir hidrojen atomu bir radikalın ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekisinde ise doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanmaya “disproporsiyonla sonlanma” denir ve iki polimer molekülü oluşur.

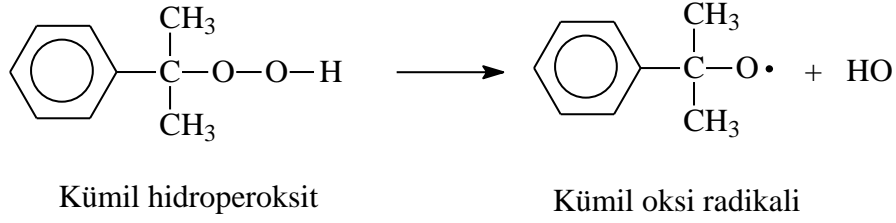




2.3.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar

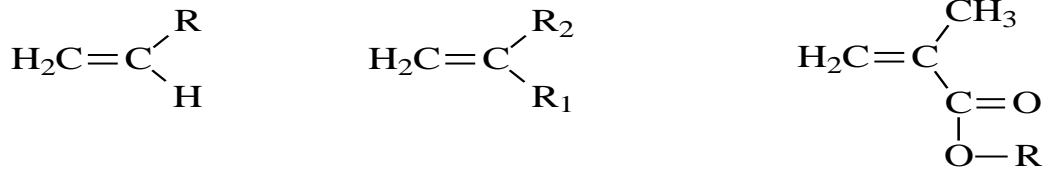
En çok kullanılan başlatıcılar azo bileşikleri ve organik peroksitlerdir. Bu başlatıcılar ısı veya ultraviyole (UV) ışık ile parçalandıktan sonra monomerlerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatırlar. Başlıca kullanılan bazı başlatıcılar ve radikal oluşumu aşağıda verilmiştir. Başlatıcının parçalanması % 100 gerçekleşmesine rağmen polimer zinciri başlatma etkisi daha az olur. Bunun nedeni, oluşan radikallerin bir kısmı çözücünün etkisiyle bulunduğu yerden daha uzaklara yeterince çabuk diffüze olamayıp birbirleri ile tepkimeye girişindedir. Aşağıda AIBN ile kümil hidroperoksit başlatıcıların radikal oluşumu verilmiştir [13,14].





2.3.2.1.2. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlıca Monomerler

Serbest radikal polimerizasyonunda genel olarak monomerler olefinik yapıdakiler, monosübstitüe alkenler, alkenler (alkadienler) veya 1,1-disübstitüe alkenler şeklinde olabilir.



R: H, Cl, metil, fenil v.b.

Şekil 3. Radikal polimerizasyonlarda kullanılan vinil monomerlerin genel gösterimi

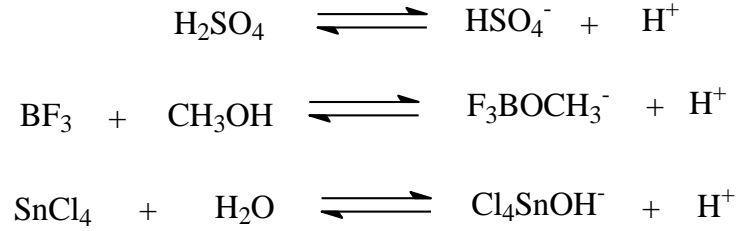
2.3.2.2. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı veya eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu polimerizasyondur. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik polimerizasyon; artı ise katyonik polimerizasyon olarak tanımlanır.

2.3.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon

Artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir. Elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Katyonik aktif merkezler oluşturulurken H_2SO_4 , CCl_3 , H_3PO_4 , COOH , gibi asitler ve Lewis asitlerinin çeşitli nükleofil

bileşiklerle yaptığı $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ vb. kompleks katalizörler kullanılır. Bu kompleks katalizörler, kuvvetli polar bileşiklerdir ve çok kolaylıkla ayrışarak karbokatyon veya proton meydana getirirler. Kuvvetli protonik asitler iyonlaşmış kolayca proton verirken su ve metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar.



Şekil 4. Kuvvetli Asit ve Lewis Asitlerinin İyonlarına Ayrışma Tepkimesi

Katyonik polimerizasyonda bir zincir tepkimesidir. Bu nedenle radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon içinde geçerlidir.

Tablo 1. Katyonik Polimerizasyon Adımları

Başlama basamağı:	$\text{R}^+\text{A}^- + \text{M} \xrightarrow{k_i} \text{RM}_1^+\text{A}^-$
Çoğalma basamağı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- + \text{M} \xrightarrow{k_p} \text{RM}_{n+1}^+\text{A}^-$
Sonlanma basamağı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- \xrightarrow{k_t} \text{RM}_n + \text{H}^+\text{A}^-$
Zincir transfer adımı:	$\text{RM}_n^+\text{A}^- \xrightarrow{k_{tr,M}} \text{RM}_n + \text{HM}_1^+\text{A}^-$

Katyonik polimerizasyon mekanizması monomerin yapısına, çözücünün özelliğine ve başlatıcının tipine bağlıdır. Başlatıcı reaksiyon ortamında kısmen çözünebildiği için reaksiyon genellikle heterojendir [15,16].

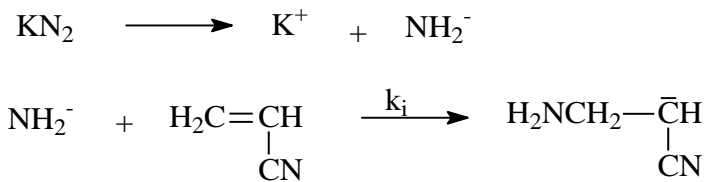
2.3.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon

Eksi yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Bu nedenle polimerizasyon genellikle karbanyonlar üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyon, karbanyon oluşturan katalizör veya başlatıcılar kullanarak gerçekleşir. Bu amaçla; metal alkoller, grignard reaktifleri, metal amidler, metalik sodyum ve alüminyum alkileri kullanılır. Vinil klorür, stiren, akrilamit, etil akrilat akrilonitril gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler.

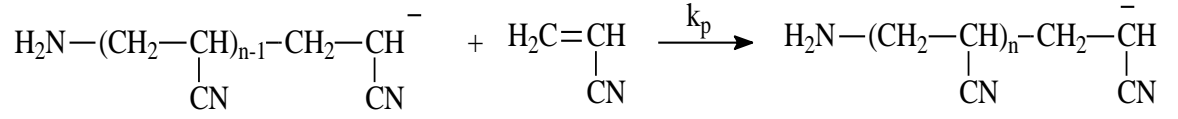
Anyonik polimerizasyon diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıktan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genellikle düşük sıcaklarda meydana geldiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur [8].

Anyonik polimerizasyon, organometalik başlatıcılar, amonyak çözeltisi içinde potasyum amid (KNH_2) kullanılarak veya elektron transferi yöntemi ile başlatılabilir. Potasyum amid ile başlatılan reaksiyonda amid iyonu (NH_2^-) monomere bağlanır ve reaksiyon başlar. Bu şekilde polimer zincirinin ucunda negatif yük oluşur. Sonlanma adımı için amonyak çözeltisinden bir proton polimer zincirinin ucuna bağlanır, yani çözücüye zincir transferi olur. Monomeri akrilonitril olan böyle bir reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde verilebilir;

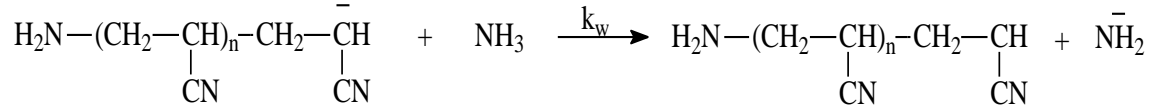
Başlama adımı:



Çoğalma adımı:



Zincir transfer adımı:



2.4. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığının bilinmesi polimerim uygulama alanlarında yardımcı olur. Örneğin; polimerin molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise herhangi bir mekanik belirtisi yoktur. Bu nedenle pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının kontrol edilmesi gerekmektedir. Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir metil metakrilat polimerleşmeden önce bütün metil metakrilat zincirlerinin mol kütlesi 100.12 gr/mol dür. Fakat metil metakrilat polimerleştiğinde poli(metil metakrilat) zincirlerinin mol kütleleri birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_n), toplam kütlelerinin toplam molekül sayısına bölümüdür. Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_x : Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x : her bir molekülün ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \frac{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots}{N_1 + N_2 + \dots}$$

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_w), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Bir polimer zinciri büyüdükçe polimer çözeltisinde kırılan ışık fazla olacağından, bu metot yüksek molekül ağırlığındaki polimerler için daha iyi sonuçlar verir. Molekül ağırlığı 5000-10000'den yüksek olan her bir polimer için bu yöntem kullanılabilir ve bir üst limit yoktur. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} = \frac{N_1 \cdot M_1^2 + N_2 \cdot M_2^2 + \dots}{N_1 \cdot M_1 + N_2 \cdot M_2 + \dots}$$

Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_v), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. Aynı ışığın kırılmasında olduğu gibi, viskozite de büyük polimer zincirlerde yüksek değerlere sahip iken, düşük molekül ağırlığındaki polimerlerde küçük değerlere sahiptir. Ancak, çözelti viskozitesinin molekül ağırlığına olan bağı ışık kırılmasından farklıdır. Bu sebeple, çözelti viskozitesi, M_a 'yı ölçmez, " M_v " olarak gösterilen viskozite-ortalama molekül ağırlığını ölçer. a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere ve a: 0.5-0.9 arasında bir değer alır. Viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Birçok polidispers polimerlerde yapılan ölçümlerde $M_w > M_v > M_n$ olarak çıkması beklenir. Ve molekül ağırlığının dağılımı arttıkça (yani polidisperslik arttıkça) ölçülen farklı molekül ağırlıklarının arasındaki farklar da artar [2,17].

2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması devam edilirse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak kauçuğumsu ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin bir sıcaklık değeri yoktur. Geçiş sıcaklığı mevcuttur. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, sıcaklık artırıldığında kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar. Yarı-kristal polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı altında kırılğandır. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanarak kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. T_g ve T_e değerlerinin belirlenmesinde termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.6. KONTROLLÜ RADİKAL POLİMERİZASYONU (CRP)

Yaşayan polimerizasyon reaksiyonları olarak da bilinen kontrollü radikal polimerizasyonu mekanizmaları, polimer zinciri molekülünün kontrollü büyümesini sağlayan ve istenilen molekül ağırlığını elde etmeye yarayan farklı polimerizasyon mekanizmalarından meydana gelmektedir [18].

Serbest ve kontrollü radikal polimerizasyonu arasındaki en belirgin fark bir zincirin ortalama yaşama süresidir. Geleneksel polimerizasyonda zincir oluşur, çoğalır ve kısa bir süre içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyüme, monomer ilavesi veya son grup fonksiyonelliği gibi herhangi bir müdahale söz konusu değildir. Kontrollü radikal polimerizasyonunda ise zincir büyümesi uzun süre devam eder ve buda polimer zincirine istenilen özellikte müdahale şansı vererek polimer zincirinin kontrollünü sağlar [19].

Yaşayan polimerizasyon mekanizmalarında sonlanma ve başlama basamakları dış etmenlerle kontrollü bir şekilde yapılır. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında başlama adımında oluşan radikaller saatlerce reaksiyon karışımında bulunurlar. Serbest radikal polimerizasyonunda ise bir radikalın reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça kısadır. Kontrollü radikal polimerizasyon reaksiyonlarında başlama adımı çoğalma adımından çok hızlı olmak zorundadır, çünkü bu durumda radikaller aynı anda oluşurlar ve böylelikle polimer zincirlerinin oluşması ve büyümesi eş zamanlı olur. Aktif ve pasif türlerin arasındaki dengeden dolayı radikallerin derişimi polimerizasyon süresince düşüktür ve bundan dolayı çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve transfer reaksiyonları azalır. Reaksiyon sonunda elde edilen polimer moleküllerinin zincir büyüklükleri birbirine çok yakındır; yani monodisperse yakın molekül ağırlığı dağılımı vardır [20]. Kontrollü radikal polimerizasyonlarında bütün monomerler bitene kadar polimerizasyon devam eder ve molekül ağırlığının polimer dönüşümü ile doğrusal bir bağıntı içinde olması sağlanır. Molekül ağırlık dağılımının (PDI) değerlerinin 1'e yakın değer olarak dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmesi amaçlanır [21-23]. Bu şekilde reaksiyonun kontrolü daha iyi sağlanmış olur. Bu sayede elde edilecek polimerin molekül ağırlığı ve polimer zincirlerinin zincir sonu grupları kontrol edilir.

Bununla birlikte zincir sonuna eklenecek olan farklı fonksiyonellikteki gruplar ile zengin bir polimer mimarisinin elde edilmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda ise istenilen yapı özelliğine sahip zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapıların ve blok kopolimerlerin sentezlenmesine imkan sağlamaktadır.

Kontrollü radikal polimerizasyonun avantajlarını kısaca şu şekilde sıralarsak;

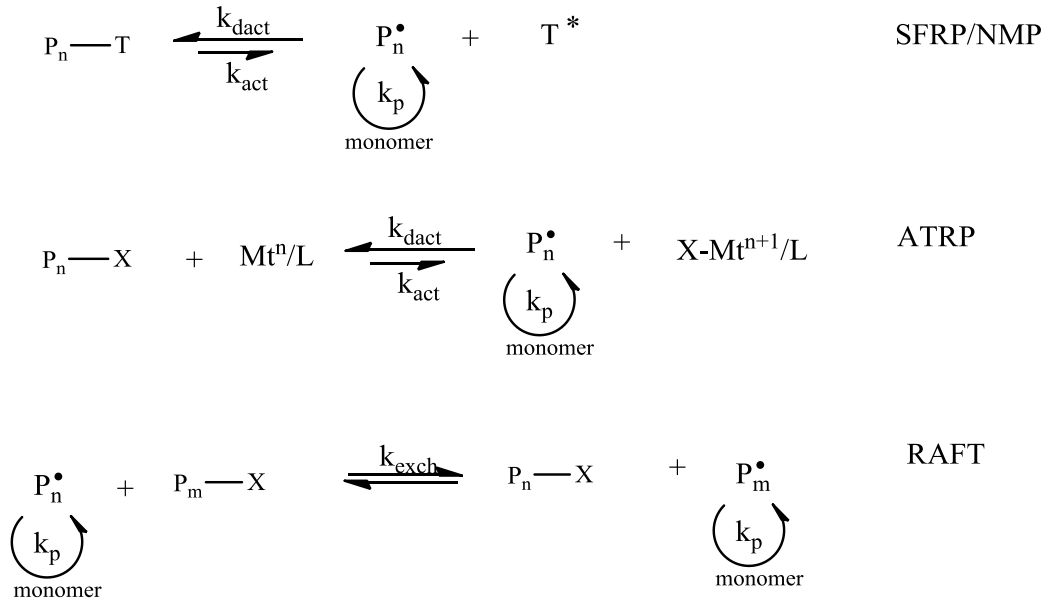
- Birinci dereceden kinetik davranış göstermesi.
- Monodisperse yakın dar bir molekül ağırlığı elde edilir.
- Polimerin moleküler mimari yapısı kontrol edilebilir.
- İkinci monomer ilavesi ile blok kopolimerler hazırlanabilir.
- Molekül ağırlığının polimer dönüşümüyle doğrusal bağıntı içinde olması, dolayısıyla istenilen molekül ağırlığının elde edilmesidir [24].

Reaksiyon süresince toplam monomer konsantrasyonu sabit olmalı ve \bar{M}_n , % dönüşümle doğru orantılı olarak artmalıdır. İki farklı şartı gerektiren bu sonuç polimerizasyon boyunca zincirlerin sayısının sabit olmasından ileri gelir. Birincisi başlamada tüm zincirler eş zamanlı büyümeye başlayacak kadar hızlı olmalıdır. İkincisi ise zincirlerin toplam sayısı artarken zincir transferi meydana gelmemesindedir.

Polimerleşmenin yaşayan olması için ucunda tekrar aktive edildiğinde polimerleşmeyi devam ettirebilecek olan başlatıcı fonksiyonu oluşabilmelidir. Bu da bize kontrollü radikal polimerizasyonları sayesinde çok sayıda blok kopolimer elde edilmesini sağlamaktadır. Reaksiyonun istenilen adımında farklı monomerler eklenerek di- ya da tri- blok kopolimerler elde edilebilmesine imkan tanımaktadır [25].

En çok kullanılan kontrollü radikal polimerizasyonları,

- Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) [26].
 - Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) [27].
 - Tersinir katılma-ayırılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) [28].
- olmak üzere üç başlık altında toplanabilir.

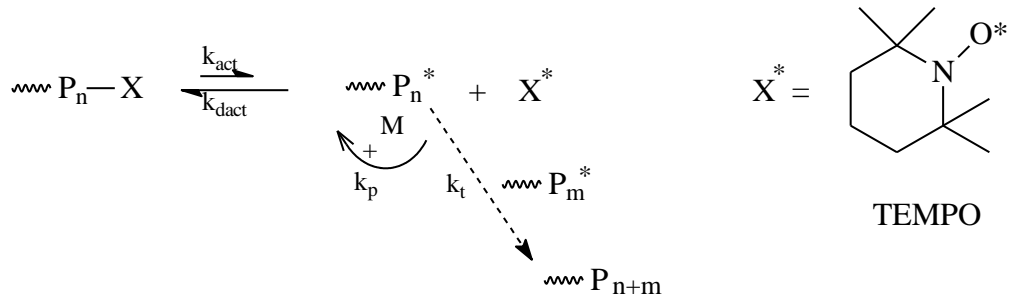


Şekil 5. Kontrollü Radikal Polimerizasyonların Ana Tipleri: NMP, ATRP ve RAFT.

2.6.1. Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Nitroksi Aracılıklı Yaşayan Radikal Polimerizasyonu Hawker ve arkadaşları tarafından 2001 yılına doğru rapor etmişlerdir [29]. Daha sonraki yıllarda bu konuda Studer ve Schulte tarafından çalışmalar yapılmıştır [30]. Ayrıca Fisher, Goto ve Fukuda tarafından NMP yaşayan polimerizasyonun kinetiği ile ilgili birçok yayında bahsedilmiştir [31,32]. NMP'nin ATRP ve RAFT polimerizasyonlarına göre en büyük dezavantajı yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir.

NMP'nin en yaygın örneği 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklığın etkisiyle kopabilen uç grup meydana getirir ve bu yüzden polimerizasyonun kontrolünün sağlanmasına neden olmaktadır [33-35]. TEMPO küçük denge sabitine sahip olduğundan diğer katalizörlere oranla stiren ve kopolimerlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. NMP reaksiyon mekanizması Şekil 6'da gösterilmektedir. Bu mekanizmada büyüyen tür (P_n^\bullet), serbest(dirençli) radikal (X^\bullet) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonunda oluşan ($\text{P}_n\text{-X}$) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan P_n^\bullet monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir.



Şekil 6. NMP Mekanizması

Çözelti ya da kütle polimerizasyonu gibi homojen şartlarında gerçekleştiği gibi süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. [36].

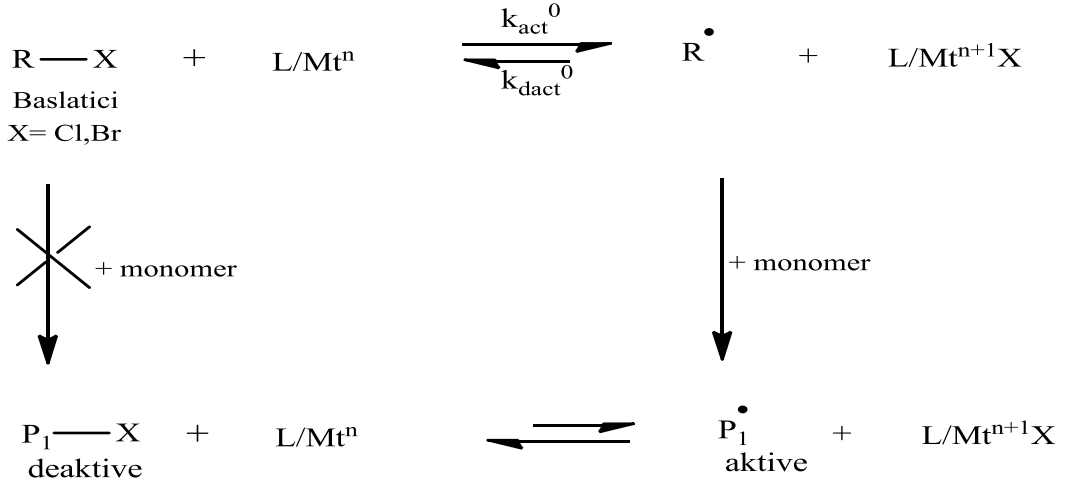
2.6.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile ilgili çalışmalar 1995 yılından sonra gelişme göstermiştir. İlk olarak Matyjaszewski tarafından keşfedilmiş ve Sowamoto ve arkadaşları tarafından çalışmalara devam edilmiştir.

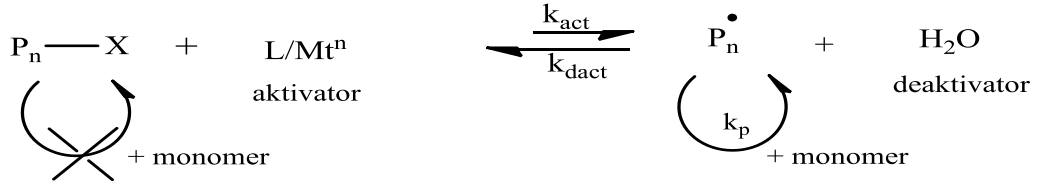
ATRP; bütün zincirlerin eş zamanlı olarak büyümesine izin veren, uyuyan ve aktif kısımlar arasındaki dinamik dengeye dayanan bir kontrollü radikal polimerizasyonu tekniğidir. Çoğu zaman bulk ve susuz ortamda uygulanmaktadır.

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler; ligandın kompleks oluşturabilme özelliği, çözücünün özelliği, katalizörün çözücü içindeki yapısı, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonların yapısıdır [27,37]. ATRP mekanizması Şekil 7’de gösterilmektedir.

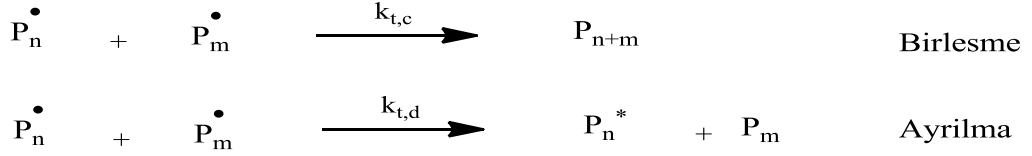
a) Baslama



b) Çogalma



c) Sonlanma



Şekil 7. ATRP Mekanizması

Matyjaszewski ve grubu tarafından önerilen ATRP mekanizmasına göre metal kompleks (katalizör) varlığında alkil halojenür tersinir redoks tepkimesi ile aktive edilerek polimerizasyonu başlatacak radikali oluşturur (R•). Bu oluşan radikale monomer ilavesiyle büyüyen polimerik radikal (P_n•) aktivasyon sırasında yükseltgenerek oluşan metal kompleks tarafından tersinir bir reaksiyon ile deaktive edilir. Bu döngü sırasında polimer zincirleri birbirlerine çok yakın hızda büyümeye devam eder. Bu durum büyüyen polimer radikallerin (P_n•) derişiminin düşük olmasına neden olmakta ve polimerizasyonun kontrolü sağlanmaktadır. Polimer radikallerin kendi aralarında birleşerek sönmülmesini de en aza indirir. Yaşan polimerler bu

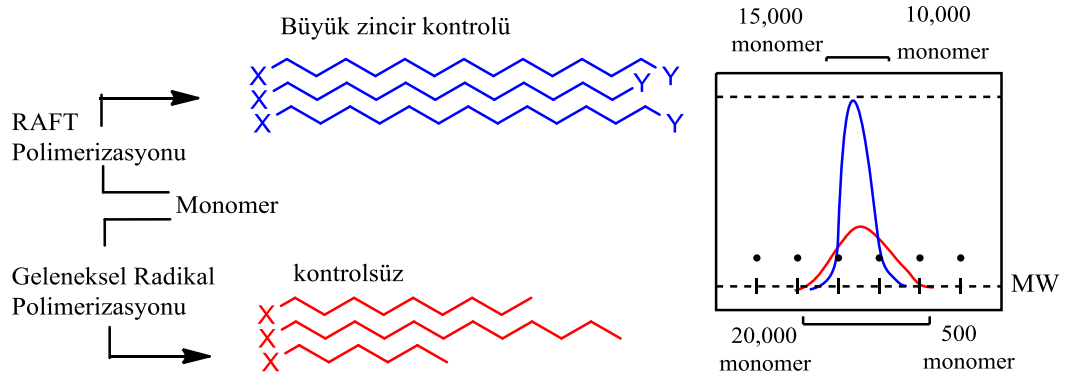
şekilde korunmakta, istenildiği zaman bu polimer üzerinden tekrar polimerizasyonları yürütülebilmektedir [37-39].

2.6.3. Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transferi (RAFT)

Kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmalarının en yenilerinden birisi RAFT polimerizasyonudur. RAFT polimerizasyonu ilk kez 1998 tarihinde Rizzardo tarafından ortaya atılmıştır [40]. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transferi mekanizması uluslararası literatürde *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer* adıyla anılmakta ve bu sebeple de RAFT olarak kısaltılmaktadır. NMP ve ATRP mekanizmalarında polimer zincirinin büyümesi tersinir sonlanma ile kontrol edilirken, Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transferi (Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Transferi) mekanizmasında ise tersinir zincir transferi reaksiyonu zincirin büyümesini kontrol eden faktördür. RAFT ajanı olarak tanımlanan bu tiyokarbonil tiyo bileşiği aktif ve aktif olmayan polimer zincirleri arasında transfer edilerek polimerizasyonu kontrol altında tutar [41,42,43].

RAFT mekanizmasının ATRP ve NMP'ye göre en büyük avantajı birçok farklı monomerin polimerizasyonunda kullanılabilmesidir. NMP'in yüksek sıcaklıkta meydana gelmesi, ATRP'de kullanılan metal katalizörlerin ortamdan uzaklaştırılmasının zor olması nedeniyle RAFT polimerizasyonun daha çok tercih edilmesine neden olmaktadır [28,44,45].

Kontrollü radikal polimerizasyonların avantajları olan düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin eldesi, polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır.



Şekil 8. RAFT Polimerizasyonu ile Radikal Polimerizasyonu ile Karşılaştırılması

RAFT ile sentezlenen polimerlerin düşük PDI ve zengin monomer çeşidine ek olarak, polimerlerin mimarisi ile oynamak mümkündür. Çok zengin geometrilere sahip blok kopolimerler, hiper-dallanmış zincirler [46] dendrimerler ve ağısı-kopolimerler elde edilebilir. Her bir zincir mimarisinin sağladığı farklı fiziksel özellikler sayesinde RAFT ile sentezlenen polimerler birçok uygulamada kullanılabilir [28,47].

RAFT polimerizasyonu aynı zamanda çözelti, kütle, emülsiyon ve süspansiyon ortamlarında serbest radikal polimerizasyonunda ki gibi kullanılabilir. Bu yeni özelliklerin kullanılmasıyla kompleks mimarilerin tasarlama kabiliyetleri ve bu mimarilerin fonksiyonel hale getirilmesinde önemli bir özelliğe sahiptir. Polimerlerin yapı ve bileşim komplikasyonu ile geniş uygulama alanlarında kullanılması mümkün olabilir [19,48].

RAFT ile yaratılan değişik mimariye sahip polimerler, pH ve ya sıcaklık gibi dış etmenlere bağlı olarak malzeme özelliklerini değiştirebilirler [6]. RAFT bu özelliğinin kullanımı ile ilaç taşıyıcı malzemelerde enzim aktivitesini kontrol edebilen ya da moleküllerin biyolojik ortamda tanınmasını sağlayan polimer bazlı yapılar elde edilebilir. Ayrıca polimer bazlı ya da silikon bazlı malzemelerin yüzeyinden başlatılarak polimer zincirleri büyütülmesi ile yüzey kimyası ve elektronik uygulamaları alanlarında önemli bir tekniktir [7,49,50].

2.6.3.1. RAFT Mekanizması

RAFT'da başlama adımı çok yavaştır. Zincirlerin büyük bir çoğunluğu başlatıcı üzerinde çok etkili olan bir transfer molekülü tarafından ilk anda oluşturulur [51]. Bu yüzden sürekli olarak oluşan zincirlerin sadece küçük bir miktarı toplam zincir sayısına katkıda bulunmaz ve böylece molekül ağırlığı ve heterojenlik üzerinde iyi bir kontrol elde edilebilir [52]. Mekanizma genel olarak 5 basamak üzerinden meydana gelir.

2.6.3.1.1. RAFT Polimerizasyonun Başlama Basamağı

Tersinir zincir transferinde serbest radikal oluşumu olmadığı için bir serbest radikal kaynağı kullanılmalıdır. Bu adım diğer radikal polimerizasyonu reaksiyonlarına benzer başlatıcılar kullanılarak başlatılır. 4,4'-Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA), azobisisobütironitril (AIBN), ve peroksit başlatıcılar kullanılır. Ayrıca foto başlatıcılar kullanılarak başlatılan birçok RAFT polimerizasyonu çalışmalar yapılmıştır. En sık kullanılan ise azo başlatıcılardır [53].

Başlama basamağında başlatıcı ile monomer reaksiyona girerek radikal bir grup oluşturur ve aktif polimer zincirinin başlamasını sağlar.

2.6.3.1.2. Büyüme - Fragmentasyon Yolu ile Zincir Transferi

Transfer ajanı olarak da bilinen RAFT ajanları bu basamakta kullanılmaktadır. Bilinen bu maddeler tiokarboniltiyo bileşikleridir ve yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulundurlar. RAFT Ajanı üzerinde bulunan Z ve R grupları üzerinden polimer zincirleri oluşmaya başlar. Bu iki fonksiyonel grup farklı işlevlere sahiptirler. -Z grubunun görevi radikal grupların tiokarbonil (C=S) bağına kolayca bağlanmasını sağlamaktır. -R grubunun ise çok önemli bir işlevi vardır: İyi bir homolitik (radikal) ayrılma grubu olması gereken -R grubu sayesinde, S-R bağı arasına yeni monomerler eklenebilir ve yeni polimer zincirlerinin başlatılması sağlanır. Tersinir zincir transferi mekanizması ancak bu iki grubun optimum aktifliği sayesinde ilerleyebilir [19,54,55].

Polimerizasyonun ilk basamağında oluşan aktif polimer radikali büyüyen radikalin ilave edilmesi ve takip eden işlemler ara ürün radikal $R\cdot$ ve bir polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği $[P_nS(Z)C=S](3)$ oluşur [56].

2.6.3.1.3. Tekrar Başlama

Reaksiyon sonunda açığa çıkan ayrılma grubu ($-R\cdot$), ortamda bulunan monomerlerden biriyle tepkimeye girerek ayrı bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar [55]. Bu basamakta elde edilen aktif zincir büyüme-fragmentasyon ve dengelenme basamaklarına kendi başına maruz kalacaktır. Bu olayın yeni radikal ($R\cdot$) ile monomer eklenmesi reaksiyonu ile ($P_m\cdot$) oluşur [57].

2.6.3.1.4. Zincir Dengelenmesi

Büyümekte olan aktif radikal gruplarının $P_m\cdot$ ve $P_n\cdot$ etkin olmayan ya da durağan tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanması, RAFT polimerizasyonunun en temel basamağı olan dengelenmeyi oluşturur [19]. Böylece geleneksel radikal polimerizasyonda görülen zincir sonlanma basamağı bu sistemde görülmez. Aktif büyüyen radikaller ($P_n\cdot$ ve $P_m\cdot$) ile hızlı denge ve baskın polimerik tiyokarboniltiyo bileşikler (3) tüm zincirlerin büyümesi için eşit olanak sağlar ve dar moleküler ağırlık dağılımına polimerlerin üretimini mümkün kılar [19,58].

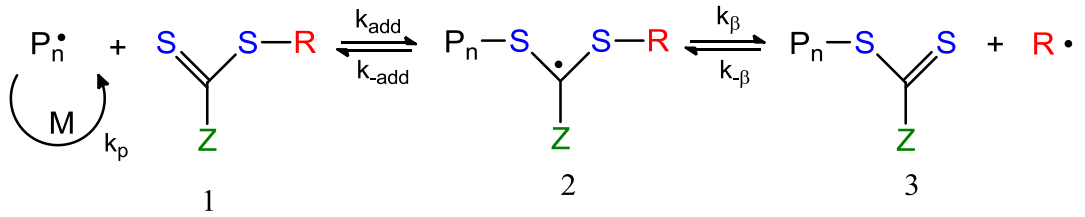
2.6.3.1.5. Sonlanma

RAFT' da sonlanma yoktur ancak dışarıdan etki ile sonlanma olur. RAFT polimerizasyonunun sonlanma adımı, radikal konsantrasyonunun azalması ile bastırılır [54]. Dolayısıyla reaksiyon sonunda aktif olmayan zincirler elde etmek için, yani reaksiyonu sonlandırmak için, reaksiyon dışından kontrol her zaman gerekmektedir [57].

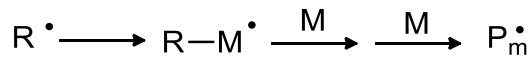
Başlama



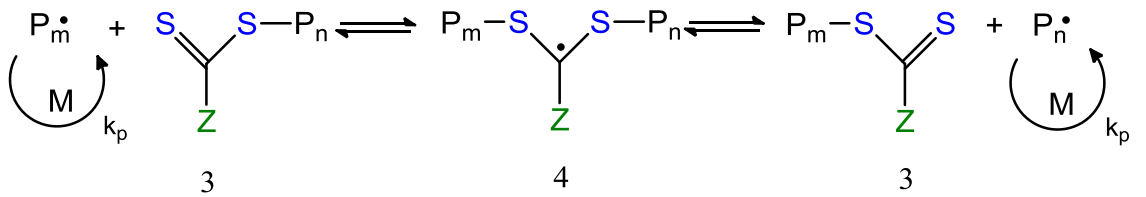
Tersinir zincir transferi



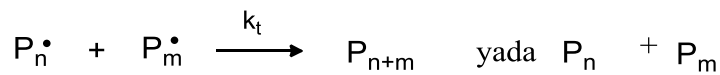
Tekrar başlama



Zincir dengelenmesi



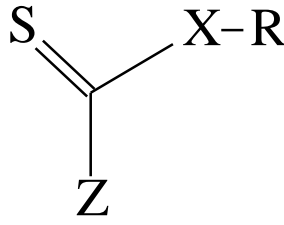
Sonlanma



Şekil 9. RAFT Polimerizasyonun Genel Mekanizması

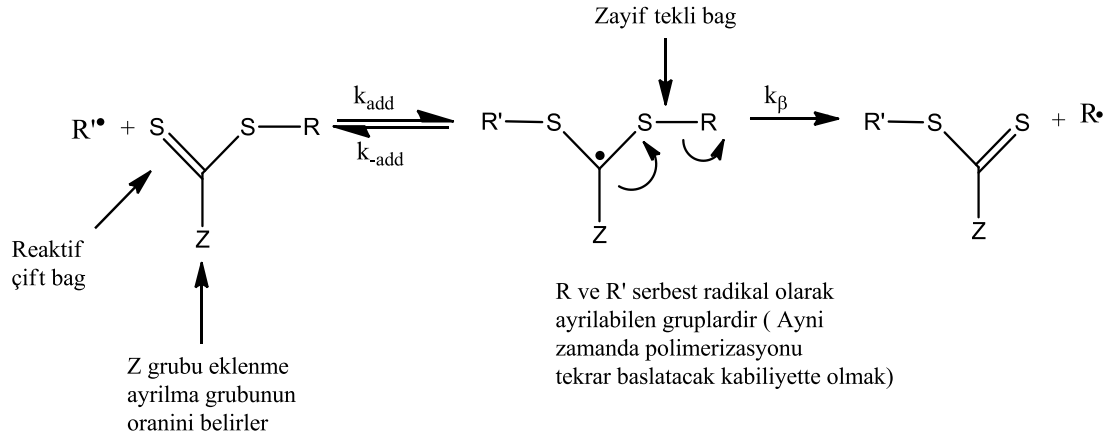
2.6.4. RAFT Ajanı

RAFT polimerizasyonunda zincir transferini sağlamak için kullanılan maddelere RAFT ajanı denir. RAFT polimerizasyonun gerçekleşmesinde en önemli görevi üstlenen bileşiklerdir. Yaygın bir şekilde tiyokarbonil tiyo bileşikleri RAFT ajanı olarak kullanılmaktadır. Yapısına baktığımızda R ve Z olmak üzere iki fonksiyonel grup bulunmaktadır. Diğer kontrollü radikal polimerizasyon mekanizmaları NMP ve ATRP'de benzer kimyasal ajanların üzerindeki sadece R fonksiyonel grubu kullanılabilir. RAFT polimerizasyonda kopolimer zinciri hem R fonksiyonel grubundan hem de Z fonksiyonel grubundan eklenebilir. RAFT polimerizasyonunda Z grubunda kullanılabilir olması RAFT mekanizmasını benzersiz kılar [54].



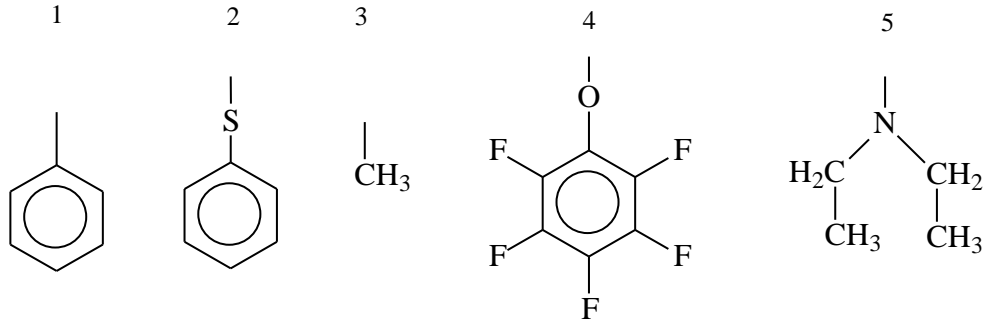
Şekil 10. RAFT ajanının yapısı[58]

RAFT ajanlarının etkinlikleri yapılarında bulunan Z ve R gruplarına bağlıdır. Z grubunun yapısı RAFT ajanın aktivitesini belirlerken R grubunun yapısı bütün reaksiyonu reaktivitesinin iyi ayarlanmasına izin vermektedir. Kontrollü bir şekilde bu türlerin etkili olarak polimerizasyon kapasitesini R grubunun yapısı sağlar. Z grubu ile birlikte R grubunun iki önemli rolü vardır. İlki serbest radikalın (homolitik) gruptan iyi ayrılmasıdır. İkincisi homolitik ayrılma sonucu radikalın başarılı bir şekilde yeni polimerizasyonu başlatması gerekir. Makro RAFT ajanı olması halinde kolayca monomer eklenir [59,60]. İyi bir homolitik ayrılma grubu olması gereken R grubu yardımıyla S-R bağı kırılır ve arasına monomer eklenir. Bölünme sonucu yeni polimer zincirlerini başlatır. R grubunun yapısı polimerizasyonda ve kontrolün her basamağında derin bir etkiye sahiptir. Z grubu tiyokarbonil çift bağının aktivasyonu ve deaktivasyonun oranını belirler [43,61,62].

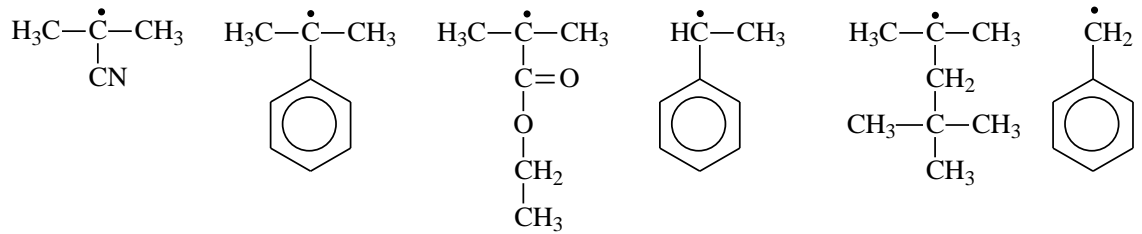


Şekil 11. Tiyokarboniltiyi RAFT Ajanlarının ve Radikal Eklenmesiyle Oluşan Ara Ürünün Yapısal Özellikleri

RAFT ajanındaki Z grubuna ait örnekler aşağıdaki gibidir;



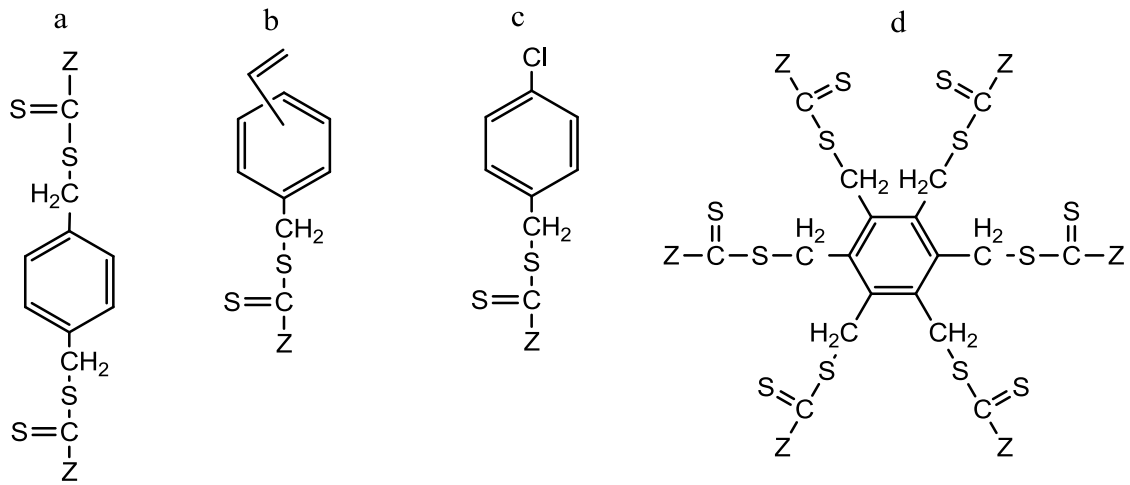
RAFT ajanındaki R grubuna ait örnekler aşağıdaki gibidir;



Şekil 12. RAFT Ajanında Bulunan Z ve R Gruplarına Ait Örnekler

Tablo 2. RAFT ajanı olarak kullanılan bileşikler

Ditiyoesterler	Ksantat	Ditiyokarbamatlar	Tritiyokarbonatlar



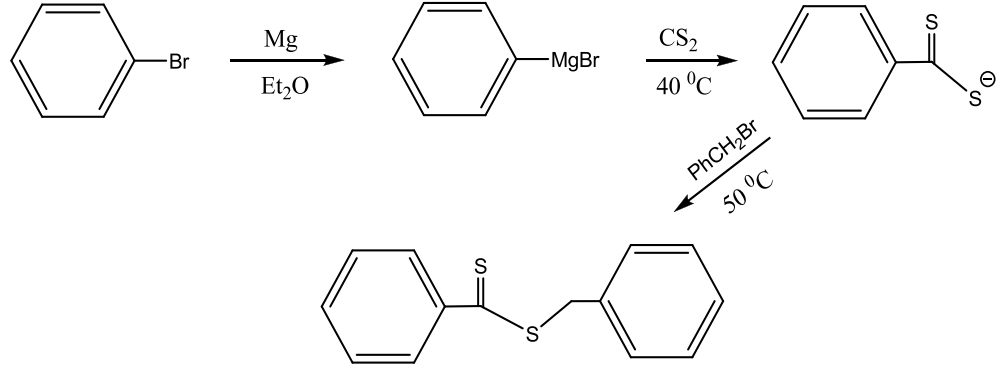
Şekil 13. Fonksiyonel RAFT ajan örnekleri

2.6.4.1. RAFT Ajanı Sentezi

RAFT ajanları ticari boyutta çok az elde edilebilir. Bununla birlikte RAFT ajanları yüksek verimde birçok yöntemle sentezlenebilir [63]. ve sentezleri genellikle kolaydır. En yaygın olarak yararlanılan yöntemler şunlardır;

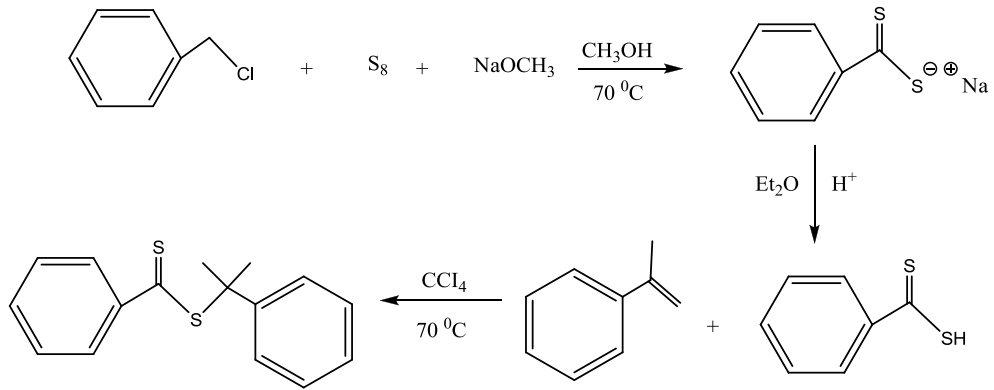
1. Alkilleme aracıyla karboditiyoat tuzunun reaksiyonu: Bu anyonik türlerle karbon disülfidin ve alkilleme ajanının ardışık etkileşimini içermektedir [64,65]. Simetrik olmayan tritiyokarbonatların sentezinde kullanılır. Verimleri genellikle (> % 70)

birincil ve ikincil alkil halojenürlerin yer değiştirmesinde yüksek iken tersiyer halojenürlerin verimlerinde (% 5-40) düşük olabilir.



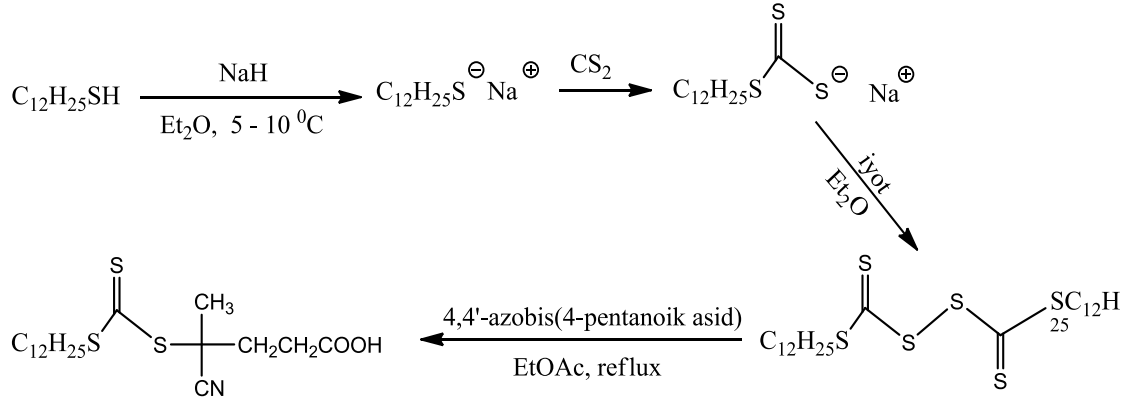
Şekil 14. Alkillenmiş Ajan ile Karboditiyoat Tuzunun Reaksiyonuyla Benzil Ditiyobenzoatın Sentezi

2. Bir ditiyo asidin olefinik çift bağına katılması: Bu işlem kümül ditiyobenzoat hazırlanmasında kullanılmıştır [66]. Elektronca yetersiz olefinler Michael-like katılması verirken, elektronca zengin olefinler Markovnikov katılması verirler bu yüzden sağlıklı RAFT ajanları vermezler.



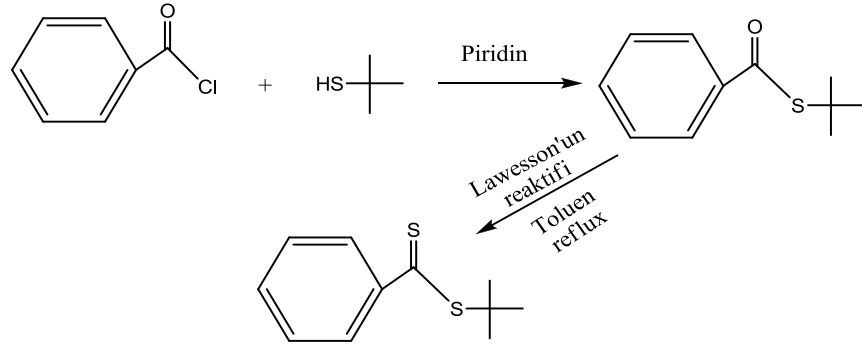
Şekil 15. Bir Ditiyoasidin Bir Çift Bağa Katılarak Kümül Benzoat'ın Sentezi

3. Uyarılmış-radikal bis(tiyoaçıl) disülfürün bozunması: üçüncül R grupları gerektiren RAFT ajanları sentezi için en çok kullanılan yöntemdir [67,68].



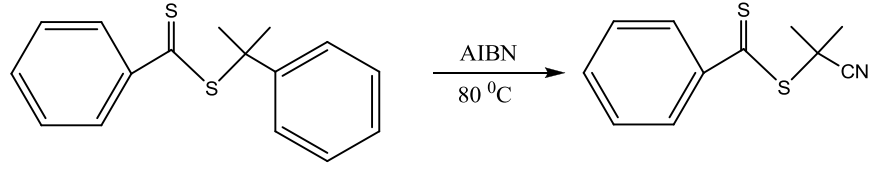
Şekil 16. Simetrik Olmayan Tritiyokarbonat'ın Sentezi[68]

4. Tiyoesterin sülfürlendirilmesi: karboksilik asit ile bir alkolün karışımı, halojenür veya olefin ile P_4S_{10} Davey veya Lawesson'ın reaktiflerinin reaksiyonu ile sentezlenen yöntemdir [65].



Şekil 17. Tiyoesterin Sülfürlenmesi ile Tert-butil Ditiyobenzoat'ın Sentezi

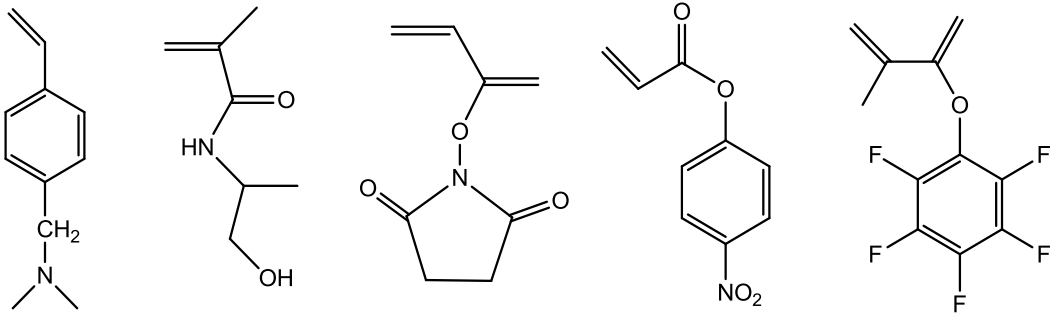
5. Uyarılmış-radikal ester değişimi [69]. Bu yöntem için RAFT ajanına R grubunun etkisinin olduğu ve iyi serbest ayrılan radikal grup ile ilişkili RAFT ajanının üretimidir [64].



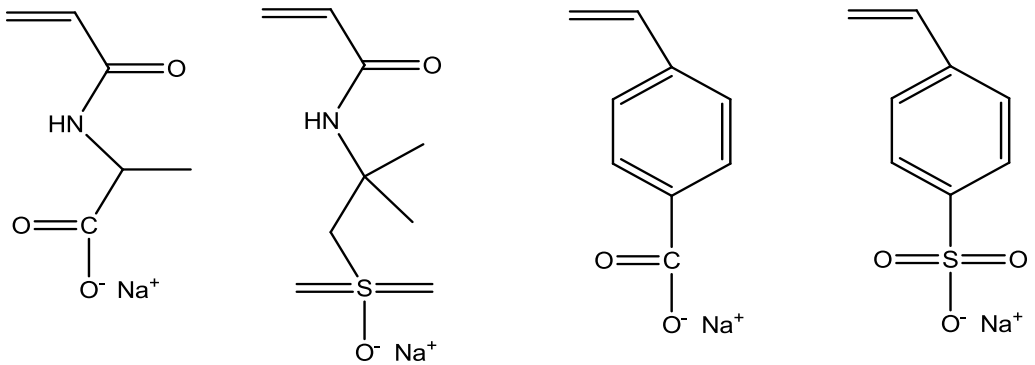
Şekil 18. Ester Değişimi Uyarılmış-Radikal Tarafından Siyanoizopropil Ditiyobenzoat'ın Sentezi

2.6.5. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Monomerler

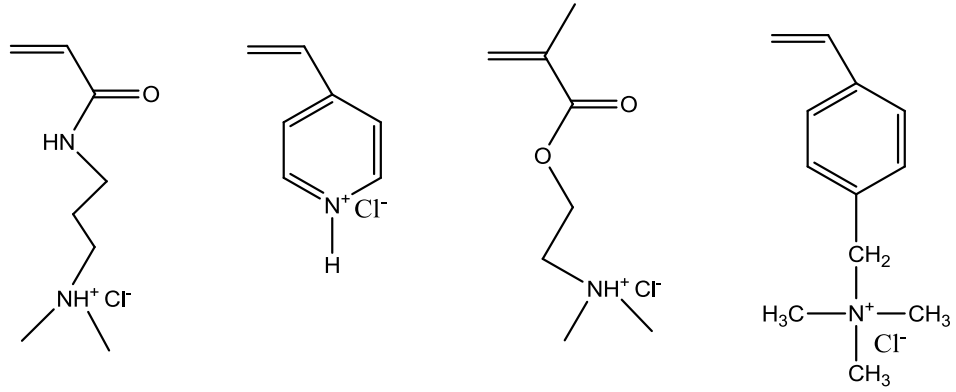
RAFT polimerizasyonunun en önemli avantajlarından biri kuşkusuz çok sayıda monomer ile başarılı polimerleşme reaksiyonu vermesidir. RAFT polimerizasyonu için çoğunlukla tersiyer amidler, aminler, karboksilik asitler ve karboksilik asit tuzları içeren monomerler kullanılmaktadır [52,70]. Aynı zamanda RAFT yöntemi ile anyonik, katyonik, nötral ve zwitteriyonik monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir [70-74].



Şekil 19. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Nötral Monomerler



Şekil 20. RAFT Polimerizasyonunda Kullanılan Anyonik Monomerler



Şekil 21. Kullanılan Katyonik Monomerler

2.6.6. RAFT Polimerizasyonun Reaksiyon Koşulları

2.6.6.1. Başlatıcı Seçimi

RAFT yönteminin kontrolü için başlatıcı seçimi ve konsantrasyonu çok önemlidir [75]. RAFT polimerizasyonunda herhangi bir serbest radikal kullanılabildiği gibi daha çok azo esaslı termal olarak radikal veren başlatıcılar kullanılır. Başlatıcının konsantrasyonu ve RAFT polimerizasyonunda üretilen radikallerin oranı sonlanmış zincirlerin (radikal-radikal sonlanma) uygun bir düzeyde ve polimerizasyonun oranını bir denge sağlayacak şekilde seçilmelidir. Literatürde UV ışınıyla [76], gama ışınıyla [77], ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da mevcuttur. RAFT polimerizasyonunda Zincir Transfer ajanındaki R grubun aynı fonksiyona sahip başlatıcıların kullanılması avantajlı olabilir [78].

2.6.6.2. Sıcaklık

RAFT polimerizasyonu için literatürde oda sıcaklığından 140°C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığı rapor edilmiştir. Ditiyobenzoatlar da yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştiği görülmüştür. Tritiyokarbonat ile MMA'nın polimerizasyonu 60°C ve 90 °C da sıcaklığın molekül ağırlığı dağılımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [78]. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek polimerizasyon

hızına ve daha kısa reaksiyon süresinde beklenen dönüşümün gerçekleştiği görülmüştür.

2.6.6.3. Basınç

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 sağlar.

2.6.6.4. Çözelti Seçimi

Serbest radikal polimerizasyonu için geçerli olan reaksiyon koşullarının çoğunda RAFT polimerizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleşmektedir. RAFT polimerizasyonu çözelti, emülsiyon, yığın, süspansiyon gibi birçok reaksiyon koşullarında kullanılabilir. RAFT reaksiyonları su ve alkol gibi protik çözücülerde gerçekleşebileceği gibi birçok çözücüde de gerçekleşebilir. Süper kritik karbondioksit ve iyonik sıvılar da polimerizasyon ortamı olarak başarıyla kullanılabilmektedir. En önemlisi de reaksiyon ortamında çözünebilen RAFT ajanlarının kullanılmasıdır [75,79-81].

2.6.7. Stiren'in RAFT ile Polimerizasyonu ve Teorik Molekül Ağırlığı

Stiren RAFT prosesiyle daha çok polimerleşmiş monomerlerden biridir. Çeşitli RAFT ajanlarının varlığında stiren polimerizasyon kinetiklerinde birçok çalışma yapılmıştır [65]. Stiren saf olarak ısı etkisiyle proseslerde polimerleşebilir. Monomer ve RAFT ajanı havanın varlığında tercihen <100 °C'de gerçekleşir. RAFT ajanı kullanılarak moleküller ağırlıkları kontrol edilebilir.

Polimerlerin teorik molekül ağırlıkları aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır;

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

Bu eşitlikte M_{monomer} ve M_{CTA} , monomer ve CTA'nın moleküler ağırlıklarıdır. $[\text{monomer}]_0$ ve $[\text{CTA}]_0$, başlangıçtaki monomer ve CTA'nın derişimleridir. Makro RAFT ajanlarının kullanıldığı kopolimer polimerizasyonlarında ise benzer eşitlik aşağıdaki şekilde değiştirilir [82].

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

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

2.6.8. RAFT Ajanı İle Blok Kopolimer Sentezi

Polimerik malzemelerin istenilen düzeyde mukavemet ve özelliğe sahip olması için farklı monomerlerin kullanıldığı blok kopolimerler sentezlenir [20]. RAFT polimerizasyonun da iki çeşit blok kopolimer sentezi vardır. İlki blok oluşturacak monomerlerin kullanılmasıyla makro RAFT ajanı hazırlanarak ikinci monomerin kontrollü polimerizasyonu geręekleřtirilir. İkinci olarak RAFT ajanı ile birinci monomer tükenene kadar polimerizasyon devam ettirilir. İkinci monomer eklenerek blok kopolimer elde edilir. Ayrıca zincir sonu fonksiyonelliği ile makromoleköl yapıya çeşitlilik kazandırılır [83,84].

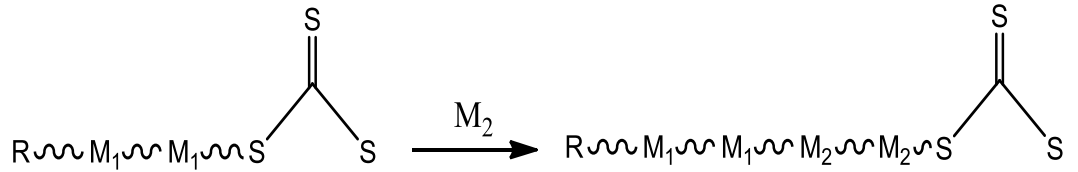
2.6.8.1. Diblok Kopolimerler

Çok sayıda RAFT ajanı ile zengin çeşitte monomer grubundan başarılı bir şekilde diblok kopolimerler elde edilmektedir [19,84]. Elde edilen diblok kopolimerin birçok kullanım alanları mevcuttur. pH ve ısı duyarlı materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadır [84-86]. Kir tutulmasını istenmeyen yüzeylerde kullanılmaktadır.

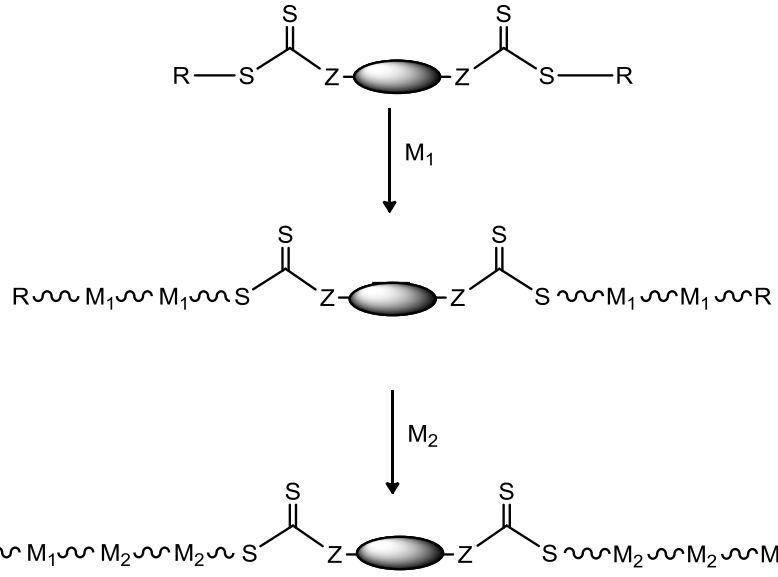
Farklı iki blok, blok oranına bağlı olarak son ürün yapısında çeşitli polimerik morfolojilerinin şekillenmesine izin verir. Farklı bloklar arasındaki faz dağılımı sonucu kopolimerler farklı morfolojik özellik gösterir [87].

2.6.8.2. Triblok Kopolimerler

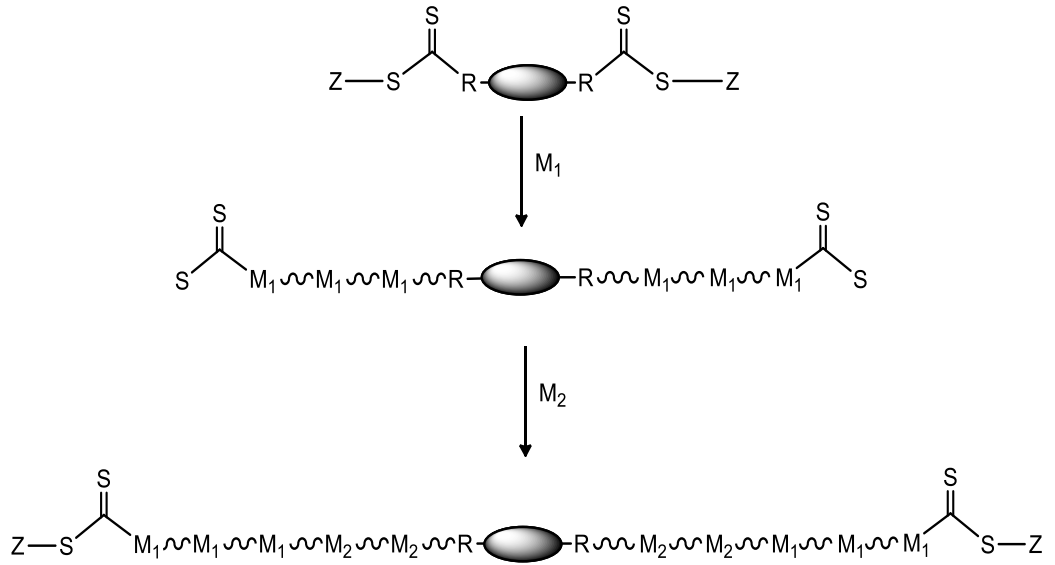
Triblok kopolimerler birçok yaklaşımla sentezlenebilir [88, 89]. Zincir büyümesi üç farklı şekilde gösterilmiştir. Birinci yol diblok kopolimer zincir büyümesidir. İkincisi iki RAFT ajanın birbirlerinin (Z ya da R gruplarının) aynı olarak kullanıldığı zaman elde edilir. Üçüncüsü RAFT ajanı üzerinde ayrılan iki grubun bulunması ile elde edilecek yoldur [19, 90].



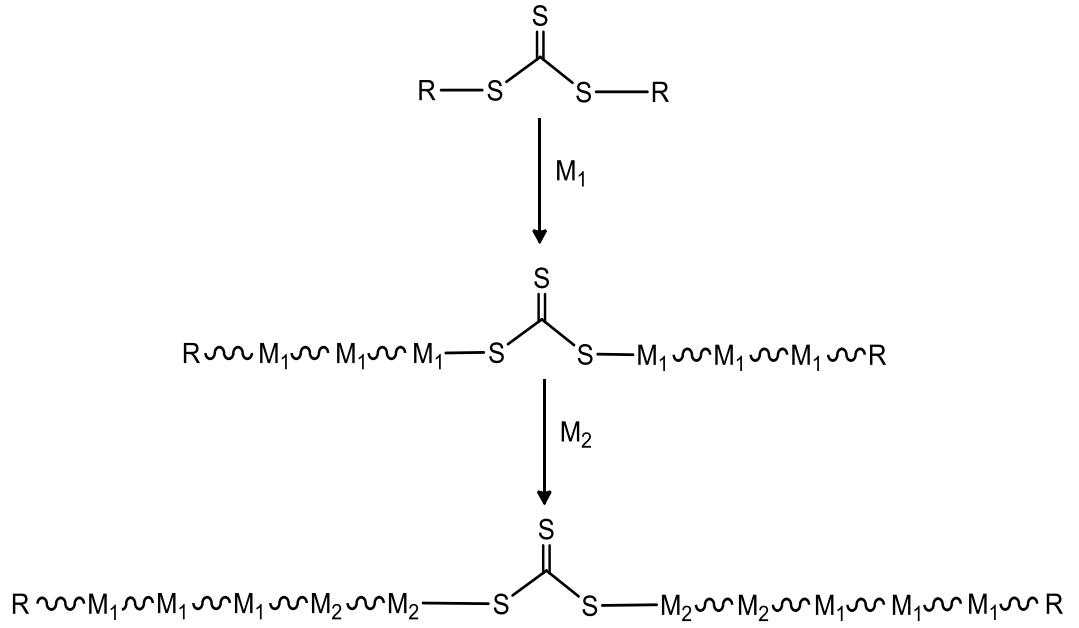
Şekil 22. a) RAFT Ajanı ile Birbirini Takip Eden Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi



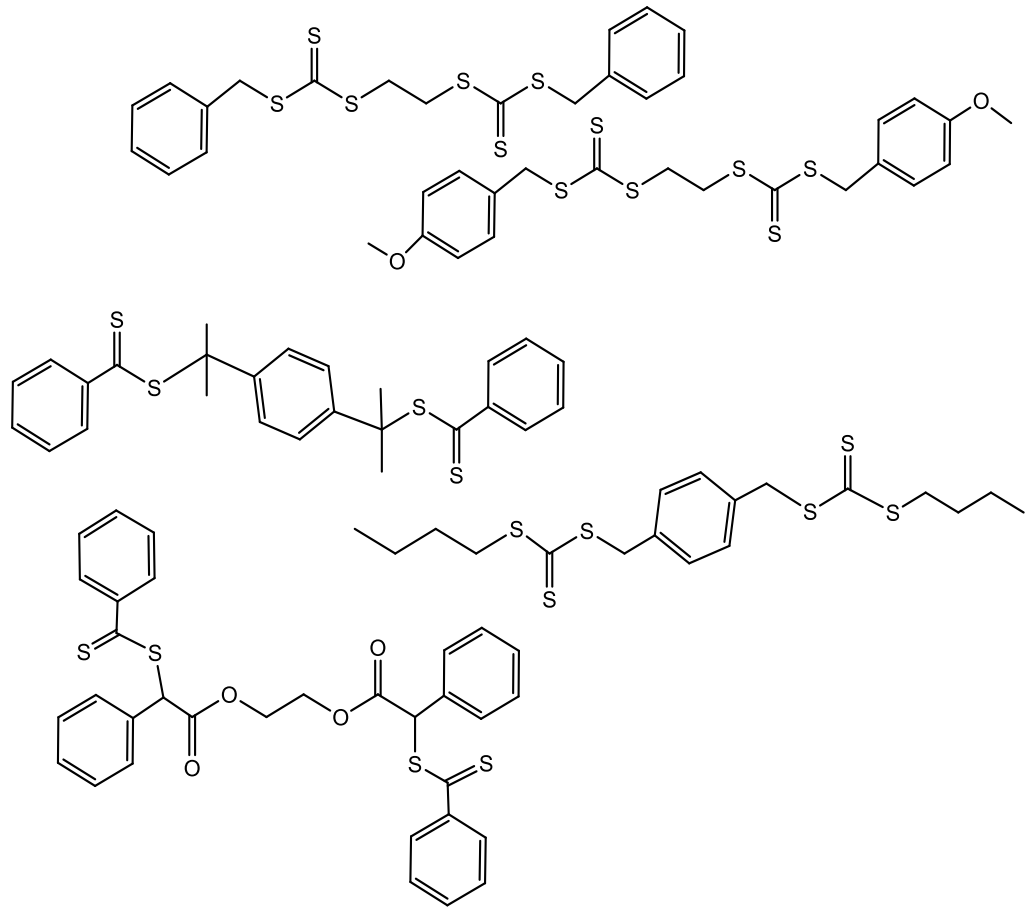
Şekil 22. b) Birbirine Z Grupları Üzerinden Bağlanan İki RAFT Ajanının Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi



Şekil 22. c) Birbirine R Grupları Üzerinden Bağlanan İki RAFT Ajanının Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi



Şekil 22. d) Üzerinde Ayrılan İki Grubun Bulunduğu RAFT Ajanın Kullanıldığı ve Monomer Eklenmesiyle Blok Kopolimer Sentezi



Şekil 23. ABA ya da BAB Blok Kopolimerlerin Oluşumunda Kullanılan Difonksiyonel Simetrik RAFT Ajanları

Diblok kopolimer oluşumundaki problemlerin çıkması için deney koşullarının iyi belirlenmesi gerekmektedir. Makro RAFT ajanın yeniden başlama sınırlandırmasını engellemek için gerekli uygun Őartların düzenlenmesi gerekir. Şekil 22 (b) ve Şekil 22 (c) birbirine R ya da Z grupları üzerinde doğrudan ya da bir zincir ile bağlı iki RAFT ajanı kullanılarak triblok kopolimer elde etmek mümkündür. ABA, BAB yapılı amfilik triblok kopolimer üretimi için Şekil 24'te gösterilen simetrik RAFT ajanlarını kullanmak mümkündür. Şekilde nc yoldan ise ayrılan iki grup kullanılmıştır. Bu ayrılan iki grup üzerinden triblok kopolimer elde etmek mümkün olacaktır. [19, 88].

3. YAPILAN ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Poli(etilen) glikol (PEG-400,600,1000,1500,3000) %99 Merck ürünü, Karbon disülfür (CS_2) %99 Merck ürünü, Potasyum Hidroksit (KOH) % 85 Aldrich ürünü, Benzoil klorür (C_6H_5COCl) %99 Aldrich, P-tolil klorür (C_7H_8COCl) Aldrich ürünü, 4-kloro benzoil klorür ($C_6H_5COCl_2$) %99 Aldrich ürünü, Benzen Aldrich ürünü, Stiren (St) Aldrich ürünü olup destillenerek kullanıldı, 2,2'- azobisisobutironitril (AIBN), %99 Aldrich ürünü olup toluenden kristallendirilip kullanıldı, Argon gazı saflaştırma işleminde geçirilmede kullanıldı, Dietil eter %99,5 Riedel-de Haen ürünü, Petrol eteri %99 Riedel-de Haen ürünü, Sodyum sülfat (Na_2SO_4) %99,5 Sigma ürünü, Metanol %99 (CH_3OH), Emboy ürünü olarak kullanıldı. Stiren Aldrich ürünü, NaOH inhibitörden temizlendikten sonra Na üzerinden vakum destilasyonu ile destillendi. Ve orta fraksiyonda polimerleşme deneylerinde kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Isıtıcı Magnetik Karıştırıcı

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

3.2.2. Vakumlu Etüv

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

3.2.3. Mantolu Isıtıcı

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

3.2.4. Yağ Banyosu

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

3.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

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

3.2.6. FT-IR Spektrofotometre

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

3.2.7. NMR Spektrofotometre

İnönü Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitesinde analizi yapıldı. İnönü Üniversitesindeki cihazlar ¹H-NMR Bruker Avance III HD 600.134 Mhz modeli olup, ¹³C-NMR Bruker Avance III HD 150.918 Mhz modelidir. Hacettepe Üniversitesi'ndeki cihaz ise NMR Spectrometresi Bruker (2' 300, 400 MHz)'dir. Organik bileşiklerin vs. yapı aydınlatmalarında kullanıldı.

3.2.8. Elementel Analiz Cihazı

İnönü Üniversitesi'nde analizi yapıldı. Elementel Analiz cihazının markası LECO CHNS 932 (1000-1100 °C) olup 1-10 mg olarak tartılan maddelerin yakma yoluyla C, H, N, S ve element yüzdelerini yüksek hassasiyette tayin edebilmesinde kullanıldı.

3.2.9. Diferansiyel Taramalı Spektrometre (DSC)

İnönü Üniversitesinde analizi yapıldı. Termal analizler "Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre" ile gerçekleştirildi. DSC analizleri 10 mL/dk akis hızında azot atmosferinde gerçekleşti.

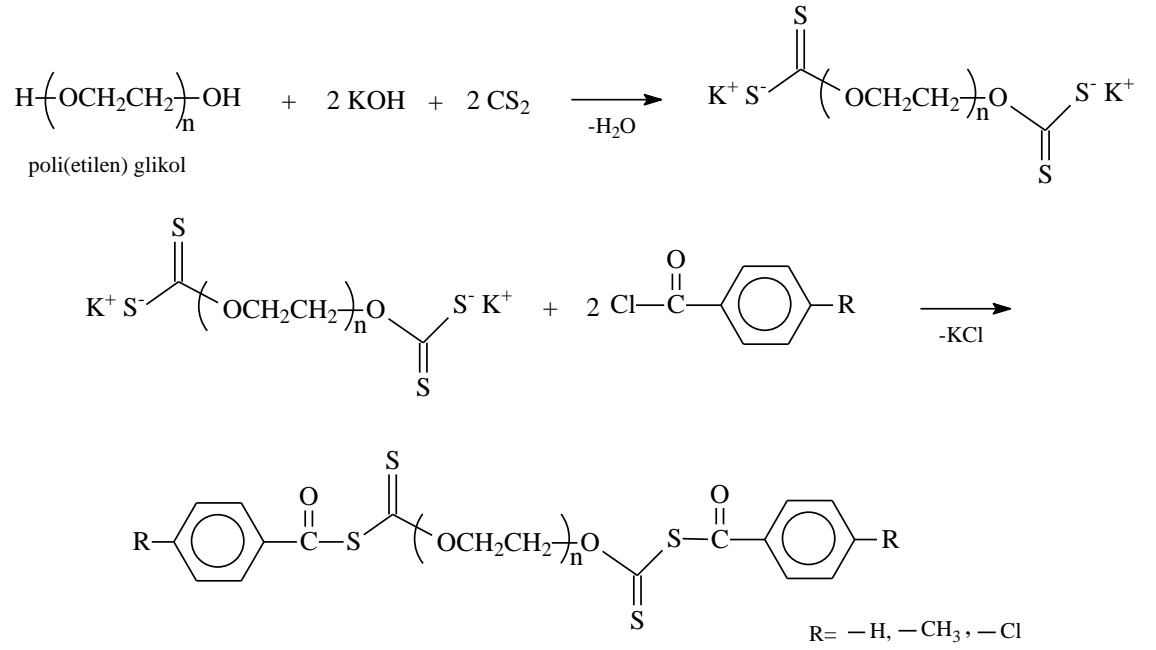
3.2.10. Rotary Evaporator

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

3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

3.3.1. Difoksiyonel Makro Ksantat RAFT Ajanlarının Sentezi

Genel olarak RAFT ajanların sentezi ksantat tuzunun alkil halojenürleri ile tepkimesinden elde edilir. RAFT ajanları; PEG'in CS₂ ve KOH ile reaksiyonunda elde edilen PEG-ksantat tuzlarından aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir. PEG-400, PEG-600, PEG-1000, PEG-1500, PEG-3000 kullanılarak bir dizi difoksiyonel ksantat Makro RAFT ajanları sentezlendi. Sentezlenen ksantat Makro RAFT ajanların genel reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Şekil 24. Ksantat Makro RAFT Ajanların Genel Sentez Reaksiyonu

3.3.1.1. PEG-400 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

250 mL'lik cam balona 40 g (0,1 mol) Polietilen glikol (PEG-400) ve 11.2 g (0,2 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 12 mL (0,2 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 16 saat karıştırıldıktan sonra 24 mL (0,2 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24'de gösterilmiştir.

3.3.1.2. PEG-600 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

250 ml'lik cam balona 30 g (0,05 mol) Polietilen glikol (PEG-600) ve 6 g (0,1 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 7 mL (0,1 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 15 saat karıştırıldıktan sonra 13,5 mL (0,1 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eter dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. . Deney reaksiyonu Şekil 24'de gösterilmiştir.

3.3.1.3. PEG-1000 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

500 mL'lik cam balona 40 g (0,04 mol) Polietilen glikol (PEG-1000) ve 5 g (0,08 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 5,5 mL (0,08 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 16 saat karıştırıldıktan sonra 10 mL (0,08 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar

karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eter dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24’de gösterilmiştir.

3.3.1.4. PEG-1500 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

500 ml’lik cam balona 40 g (0,026 mol) Polietilen glikol (PEG-1500) ve 3 g (0,053 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 3.5 mL (0,054 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 15 saat karıştırıldıktan sonra 6.5 mL (0,053 mol) benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eter dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24’de gösterilmiştir.

3.3.1.5. PEG-3000 Benzoil Klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

500 mL’lik cam balona 40 g (0,013 mol) Polietilen glikol (PEG-3000) ve 1.5 g (0,026 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 1.5 mL (0,0263 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 15 saat karıştırıldıktan sonra 3 mL (0,02 mol) benzoil klorür eklendi. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eter dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24’de gösterilmiştir.

3.3.1.6. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

250 ml lik cam balona 4 g (0.01 mol) Polietilen glikol (PEG-400) ve 1.5 g (0.02 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 1.5 mL (0,028 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 13 saat karıştırıldıktan sonra 2.9 g (0.02 mol) 4-metil benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24'de gösterilmiştir.

3.3.1.7. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

500 ml'lik cam balona 60 g (0.1 mol) Polietilen glikol (PEG-600) ve 11.2 g (0.2 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 12.5 mL (0,2 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi. 18 saat karıştırıldıktan sonra 28 g (0.2 mol) 4-metil benzoil klorür ilave edildi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24'de gösterilmiştir.

3.3.1.8. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

250 mL'lik cam balona 20 g (0.05 mol) Polietilen glikol (PEG-1000) ve 6 g (0,1 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 7.5 mL (0,115 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi 16 saat karıştırıldıktan sonra 13 mL (0,1 mol) 4-kloro benzoil klorür eklendi ve

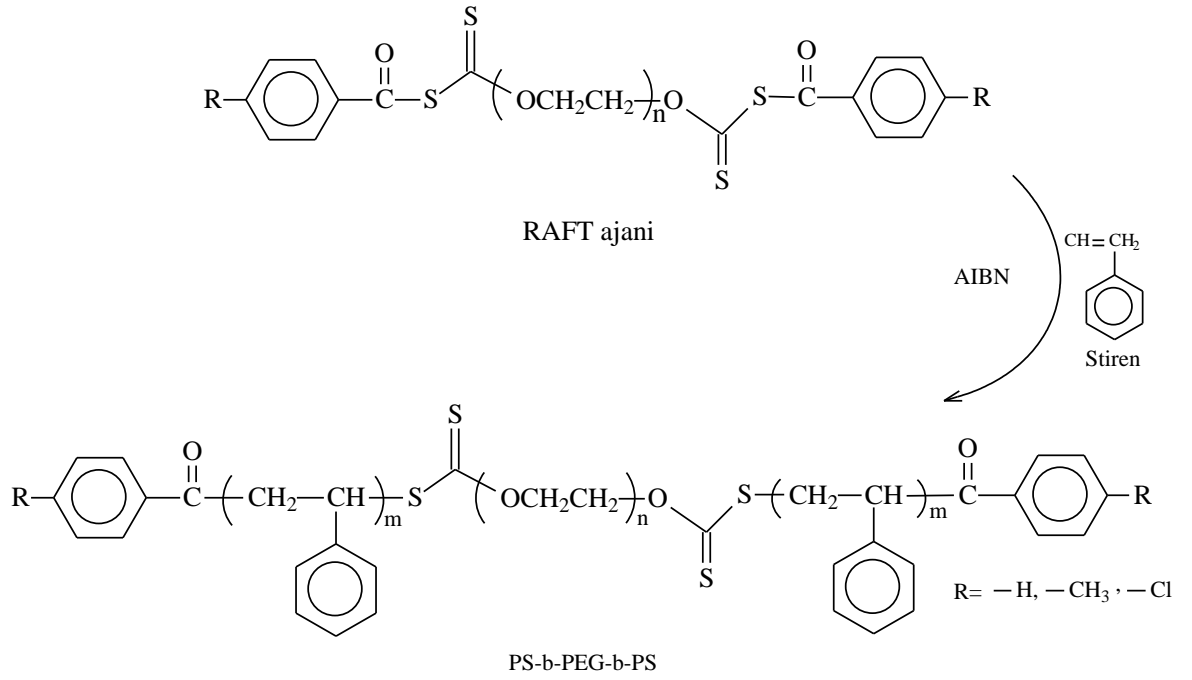
tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24’de gösterilmiştir.

3.3.1.9. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro Ksantat RAFT Ajanın Sentezi

250 mL’lik cam balona 15 gr (0.025 mol) Polietilen glikol (PEG-600) ve 2.8 g (0.05 mol) KOH benzen içinde karıştırılıp ısıtılmaya bırakıldı. Geri soğutucu altında ısıtılan sistem oda sıcaklığında soğutmaya bırakıldıktan sonra 3.5 mL (0.05 mol) CS₂ yavaş yavaş eklendi 15 saat karıştırıldıktan sonra 7 mL (0.05 mol) 4-kloro benzoil klorür eklendi ve tekrar karıştırılmaya bırakıldı. Oluşan tuz süzülerek ortamdaki uzaklaştırıldı ve döner buharlaştırıcı yardımıyla çözücü uzaklaştırılıp içerisinde 1:1 (v/v) oranında petrol eteri ve dietil eterin bulunduğu beherde çöktürülmeye bırakıldı. Numune bir gün buzdolabında bekletildikten sonra dietil eter ve petrol eteri dekante edilip madde sabit tartıma gelinceye kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 24’de gösterilmiştir.

3.4. Difonksiyonel Makro Ksantat RAFT Ajanlarının Stiren İle Polimerizasyonu

Bölüm 3.3.1’de elde edilen makro ksantat RAFT ajanlarının destile stiren ile polimerizasyonu sonucu farklı molekül ağırlığına sahip PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerleri elde edildi. Tüm polimerizasyonlar için Monomer / RAFT ajanı / AIBN oranları 1000 / 8 / 1.6 (mol / mol / mol) olarak alındı. Genel polimerizasyon reaksiyonu Şekil 25’de gösterilmiştir.



Şekil 25 . PS-b-PEG-b-PS Blok Kopolimerin Genel Oluşum Reaksiyonu

3.4.1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0293 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözeltiden 2 mL alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltisine 0.53 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-400 benzoil klorür Makro RAFT Ajani eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C' de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.2. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0291 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözültiden 2 mL alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözültisine 0.664 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-600 benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C' de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurtuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.3. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0292 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözültiden 2 ml alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözültisine 0.932 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-1000 benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C' de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit

tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25’de gösterilmiştir.

3.4.4. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,02931 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözeltiden 2 ml alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA’sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 1,285 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-1500 benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C’ de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA’sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25’de gösterilmiştir.

3.4.5. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0294 g ($1,785 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözeltiden 2 ml alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA’sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 2,31 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-3000 benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C’ de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol

bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.6. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,02923 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözeltiden 2 ml alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 0.55 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C'de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.7. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0292 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirilip ortamın inert olması sağlandı. Bu çözeltiden 2 ml alınıp polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 0.6922 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp

parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C'de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.8. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,0299 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 mL benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirildi. Bu çözeltiden 2 ml alınıp bir polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 0.580 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C'de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

3.4.9. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

Bir behere 0,02971 g ($1,784 \times 10^{-4}$ mol) AIBN alınıp 10 ml benzende çözüldü. Üzerine 10 mL destile edilmiş stiren eklenip kısa süreliğine karıştırıldı. Bu stok çözelti argon gazından geçirildi. Bu çözeltiden 2 ml alınıp bir polimerleştirme yapılacak olan tüpe konulup B₀ (CTA'sız) diye kodlandıktan sonra geriye kalan stok çözeltilisine 0.720 g ($6,9955 \times 10^{-4}$ mol) PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı eklenip iyice karıştırıldı. Geriye kalan 18 mL çözelti her bir tüpe 2 mL alınarak çözeltiler tekrar Ar

gazından geçirildi ve tüplerin kapakları kapatılıp parafilm ile iyice sarıldıktan sonra içerisinde silikon yağı bulunan bir beherde 60 °C'de polimerleşmeye bırakıldı. Her tüp 24 saatlik periyotlar ile alınıp içerisinde metanol bulunan beherlerde çöktürüldü. B₀(CTA'sız) diye kodlanan tüp 216 saat (9 gün) sonunda çöktürüldü. Metanol tamamen uçana kadar çeker ocakta bırakıldı ve sabit tartıma gelene kadar vakum desikatörde kurutuldu. Deney reaksiyonu Şekil 25'de gösterilmiştir.

4. BULGULAR

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

RAFT ajanları bölüm 3.3.1’de anlatıldığı gibi PEG’in CS₂ ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PEG-ksantat tuzlarının aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir.

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

Tablo 3. PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR verileri

FT-IR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 6-10, Ek Şekil 16 ve 17, Ek Şekil 20 ve 21 de görülen FT-IR spektrumları Ek şekil 1-5’deki PEG FT-IR spektrumunu ile mukayese edildiğinde PEG’e ait 3500-3200 cm ⁻¹ ’de görülen –OH grupları, RAFT ajanlarının FT-IR spektrumlarında tamamen kaybolmaması RAFT ajanın çöktürülmesi sırasında reaksiyona girmeyen PEG’inde çökmesi ve çöken PEG’in bilinen yöntemlerle birbirinden ayırmamızın mümkün olmamasıdır, RAFT ajanlarının FT-IR spektroskopisinde 1200-1010 cm ⁻¹ de görülen C=S grupları, 1715-1675 cm ⁻¹ ’de C=O grupları pikleri görülmektedir. Görülen piklerin yapıları desteklediği görülmüştür.
¹H-NMR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 24-28, Ek Şekil 34 ve 35 de Ek Şekil 38 ve 39 da görülen ¹ H-NMR spektrumlarında 1-2 ppm de –CH ₂ protonları, 2,5 ppm’de benzen halkasına bağlı –CH ₃ protonları 3.6-5, ppm’de görülen –CH protonları, 7.5-8 ppm’de görülen aromatik yapıya ait –CH protonları görülmektedir. 13 ppm’de görülen pikler çöktürme esnasında RAFT ajanıyla beraber çöken PEG’e aittir. Görülen piklerin yapıları desteklediği görülmüştür.
¹³C-NMR	RAFT ajanlarının, Ek Şekil 42-50 de görülen ¹³ C-NMR spektrumlarında 20 ppm’de benzoil klorür gruplarına bağlı –CH ₃

	gruplarına, 40 ppm'de $-CH_2$ grupları, 75 ppm'de $-OCH$ grupları 130 ppm'de aromatik halkadaki $-CH$ grupları, 135 ppm'de $C=O$ grupları 170 ppm'de $C=S$ gruplarına ait pikler görülmektedir. Görülen piklerin yapıları desteklediği görülmüştür.
--	---

RAFT ajanları; PEG'in CS_2 ve KOH ile reaksiyonundan elde edilen PEG-ksantat tuzlarının aromatik açıl klorürleri ile sonlandırılması sonucu elde edilmiştir. Ksantat tuzu ve RAFT ajanı 1:1 (v/v) oranındaki dietil eter ve petrol eteri karışımında çöktürülmüştür. Bu çöktürme esnasında reaksiyona girmeyen PEG'de çökmektedir. RAFT ajanı ve PEG aynı karışımında olup bilinen tekniklerle birbirinden ayırmak mümkün değildir. Makromoleküllerin karakterizasyonunda ortalama molekül ağırlığı verilmektedir. Bunlar \bar{M}_n sayıca, \bar{M}_w ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarıdır. \bar{M}_n ve \bar{M}_w değerlerinin birbirine yakın olması halinde zincir uzunlukları eşit olmaktadır. Dolayısıyla ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak hesaplanan teorik %C, %H, %S ve diğer elementlerin oranında tam değerde değildir. Çalışmamızda kullandığımız PEG-600 ticari adıyla bilinen poli(etilen glikol) yapısındaki polimerin etiketi üzerindeki molekül ağırlığı, 570-630 g/mol olarak verilmektedir. Biz çalışmamızda ortalama mol kütlesini 600 olarak aldık ve teorik % bileşenlerini buna göre belirledik. Benzer şekilde PEG-3000 diye kullandığımız polimerinde 2700-3300 arasında molekül ağırlığına sahip olduğu verilmekte ve teorik % C,H,S oranları 3000 g/mol üzerinden belirlenmiştir.

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

Elementel analiz sonuçları ile teorik olarak hesap edilen % C ve % H oranlarının örtüşmesi yapıdan bilinen tekniklerle uzaklaştıramadığımız makro RAFT ajanı ile bir arada bulunan etkileşmeye girmemiş polietilen glikolden kaynaklandığı düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarında gözlemlediğimiz % S oranı ile makro RAFT ajanlarına ait fonksiyonalite hesap edilerek makro RAFT ajanının etkinliği

gözlenebilir. Literatür taraması sonucu karşılaştığımız bazı çalışmalarda benzer durumlar söz konusudur. Kroeze ve arkadaşlarının “Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a “Living” Copolymerization with Macro-Photoiniferters”[91]adlı çalışmasında ve Çakmak e ait “Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl methacrylate”[92] adlı çalışmalarda elementel analiz sonuçlarının benzer şekilde olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda da makro ajanların kükürt elementi üzerinden fonksiyonallitesi hesaplanmıştır. Çalışmalarda kükürt üzerinden hesaplanan fonksiyonallite bize makro ajanlarına kükürtün % kaç oranında yapıya katıldığını söylemektedir. Çalışmamız için hesaplanan Teorik % C,H,S oranları, deneysel % C,H,S oranları ve yapıya katılan % kükürt oranları Tablo 4’de verilmiştir.

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

KOD	Karbon(C)		Hidrojen(H)		Kükürt(S)		
	Teorik %C	Sonuç %C	Teorik %H	Sonuç %H	Teorik %S	Sonuç %S	Yapıya katılan %S oranı*
BBA-400	53	59.67	6	6.826	16.88	2.002	11.86
BBA-600	53.9	56.98	6.74	7.937	13	1.11	8.53
BBA-1000	54	55.80	7.4	7.580	9.6	0.571	5.94
BBA-1500	54.25	55.56	7.8	7.985	6.89	0.158	2.29
BBA-3000	52.67	55.50	8.74	8.169	3.96	0.716	4.44
BMA-400	55.1	55.53	6.12	6.757	16.32	6.705	41.08
BMA-600	54.98	56.51	6.78	7.339	12.74	2.567	20.15
BKA-400	49.16	52.32	5.5	5.4	15.42	2.673	17.33
BKA-600	50.38	53.04	6.1	6.847	12.2	0.815	6.69

- BBA = PEG benzoil klorür Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi
- BMA = PEG 4-metil benzoil klorür Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi

- BKA = PEG 4-kloro benzoil klorür Ksantat Makro RAFT Ajanı serisi
- * (Sonuç %S/teorik %S)x100

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

Tablo 5. PEG Esaslı Benzoil Klorür ve Türevli Ksantat RAFT Ajanı Sentezlerinin Deneysel Sonuç Verileri

KOD	PEG Miktarı (g)	CS ₂ (mL)	Benzoil türevi miktarı (mL)	RAFT Ajan miktarı (g)	Verim %
BBA-400	40	12	24	36.070	90
BBA-600	30	7	13.5	26.29	87
BBA-1000	40	5.5	10	24.02	60
BBA-1500	40	3.5	6.5	33.20	83
BBA-3000	40	1.5	3	32.76	82
BKA-400	20	7.5	13	16.06	80
BKA-600	15	3.5	7	12.46	83
BMA-400	4	1.5	3	3.56	89
BMA-600	60	12.5	28	36.06	60

4.2. Poli(etilen) Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu

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

$f = M_{n,teorik} / \bar{M}_{n,GPC}$ değerlerine bakılarak polimerizasyonun kontrolünün sağlanıp sağlanmadığı teyit edilmiştir.

Bütün polimerizasyon verileri için çizilen \bar{M}_n -Zaman Grafiği, $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği, Monomer Dönüşümü– Zaman Grafikleri SigmaPlot 10.0 programı ile çizilmiştir.

4.2.1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

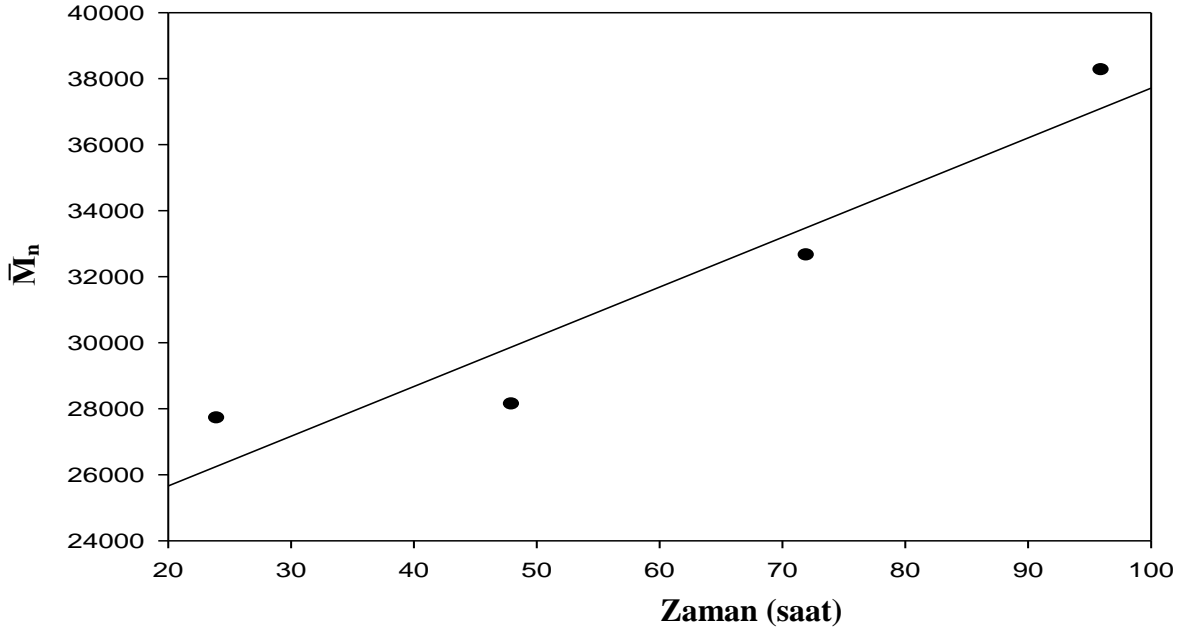
PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonunun sentezi bölüm 3.4.1’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 6’da verilmiştir. Ek Şekil 11 de FT-IR, Ek Şekil 29’da $^1\text{H-NMR}$, Ek Şekil 60-64 GPC, Ek Şekil 106’da DSC sonuçları verilmiştir.

Tablo 6’ya baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 1) zamanla arttığı görülmektedir. f değerlerinin 1’e yakın değerler aldığı görülmüştür. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.2-1.38 arasındadır. Reaksiyonların kinetik takibi zamana göre $\ln [M]_0 / [M]$ değerleri alınarak grafik oluşturulmuştur (Grafik 2). Elde edilen $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiğine (Grafik 2) göre lineer bir artışın olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşümü-Zaman grafiğine (Grafik 3) göre monomer dönüşümün doğrusal olarak arttığı görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı görülmektedir.

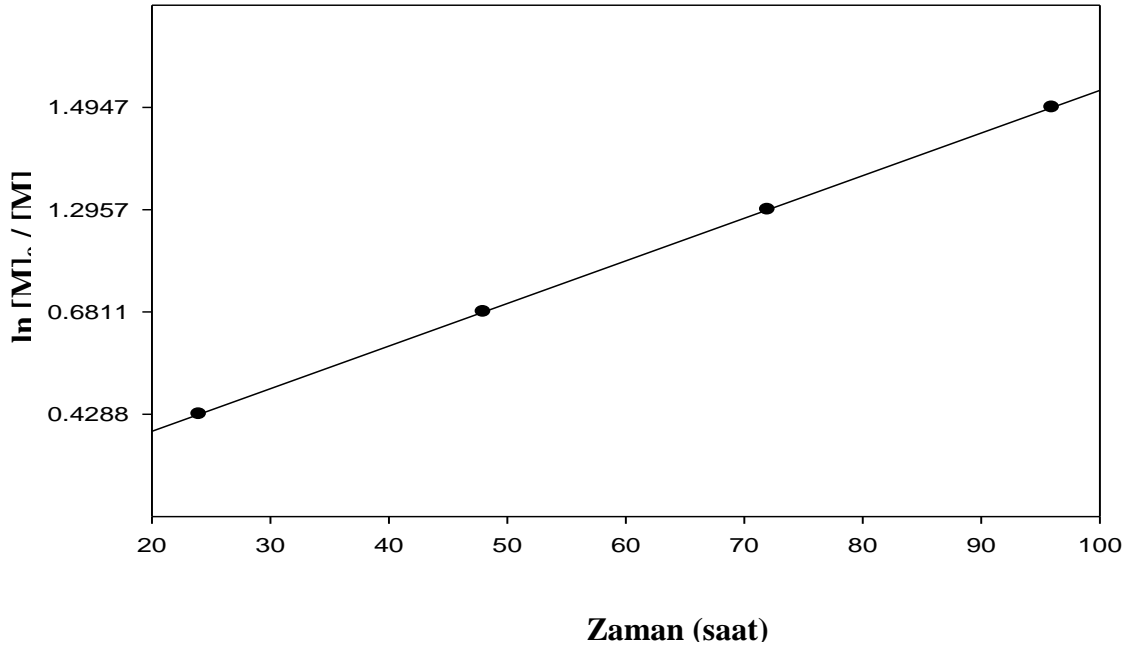
Tablo 6. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

KOD	ln [M] ₀ /[M]	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BB-1	0.4288	27707	22432	1.38	24	0.3170	34.87	0.81
BB-2	0.6811	28131	33194	1.34	48	0.4490	49.40	1.18
BB-3	1.2957	32645	47764	1.24	72	0.6602	72.62	1.46
BB-4	1.4947	38256	51693	1.20	96	0.7051	77.56	1.35
BB-0	5.0205	36949	-	1.46	216 *	0.9030	99.33	-

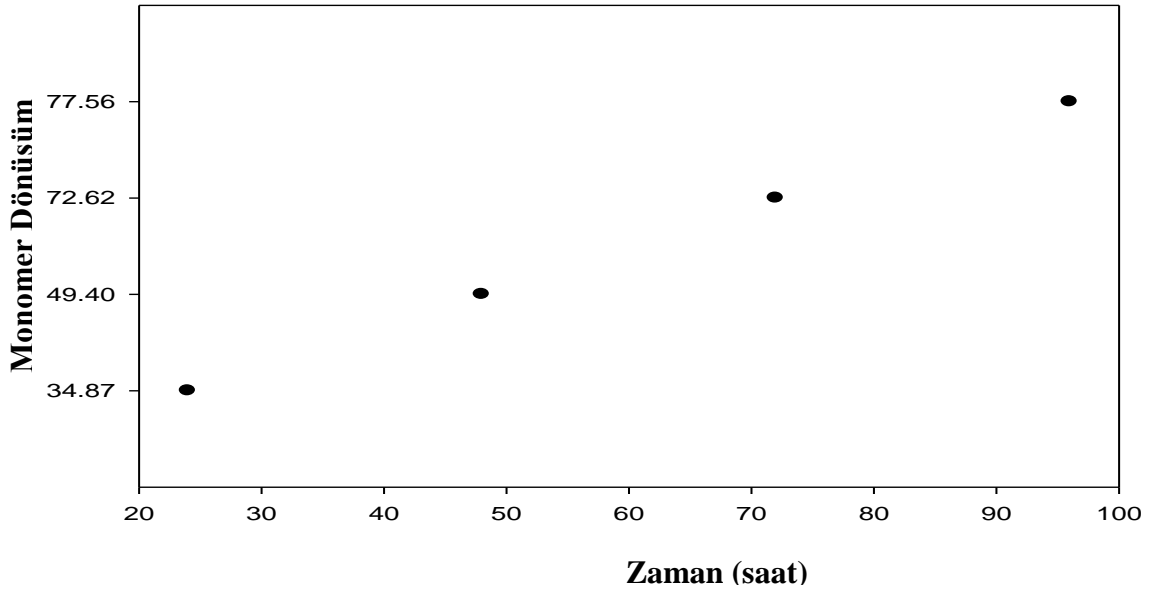
Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.53 g, St= 0.909 g,
AIBN= 0,0293 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 1. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 2. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 3. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.2. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.2’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 7’de verilmiştir. Ek Şekil 12’de FT-IR, Ek Şekil 30’da ¹H-NMR, Ek Şekil 65-69 GPC, Ek Şekil 107’de DSC sonuçları verilmiştir.

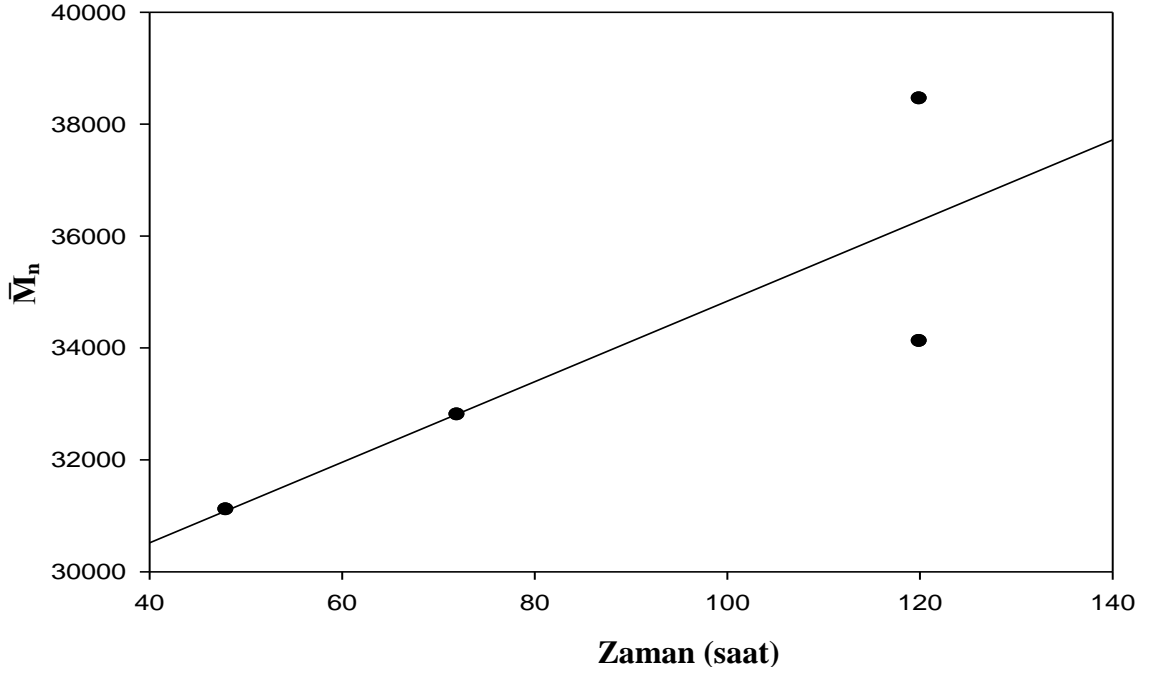
Tablo 7’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 4) zamanla arttığı görülmektedir. f değerlerinin 1.33-1.42 arasında olduğu görüldü. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.36-1.43 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_o / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 5) göre lineer bir artış olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 6) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde zaman artıkça molekül ağırlığı kontrolün zorlaştığı görülmektedir.

Tablo 7. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

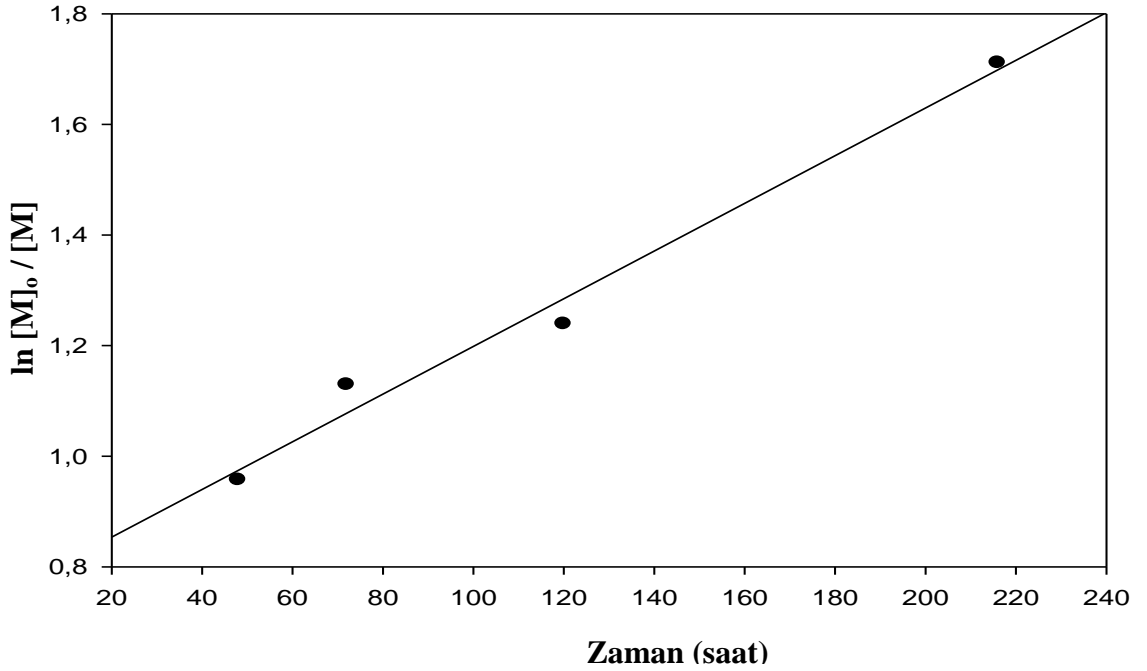
KOD	$\ln [M]_o/[M]$	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BK-1	0.9570	31106	41405	1.43	48	0.5599	61.60	1.33
BK-2	1.1291	32802	45362	1.42	72	0.6151	67.66	1.38
BK-3	1.2390	34114	48084	1.43	120	0.6457	71.03	1.40
BK-4	1.7112	38478	54761	1.36	216	0.7448	81.93	1.42
BK-0	1.5732	36849	-	1.44	216 *	0.7205	79.26	-

Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.664 g, St= 0.909 g,

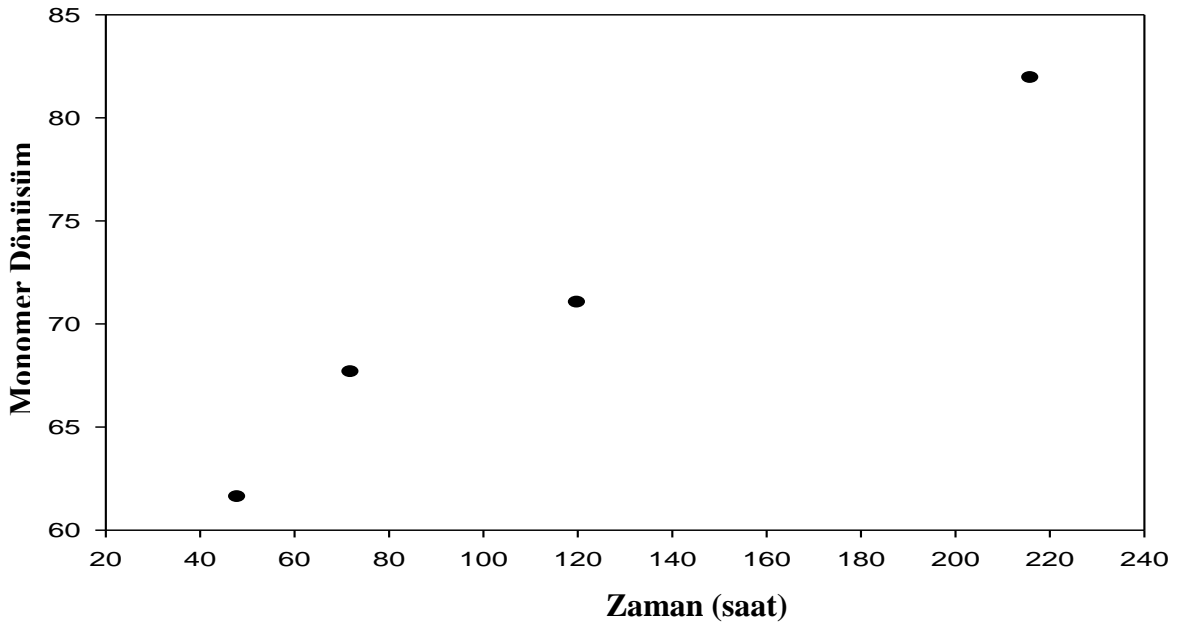
AIBN= 0,0291 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA’sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 4. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 5. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun $\ln [M]_0 / [M]$ - Zaman Grafiği



Grafik 6. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.3. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

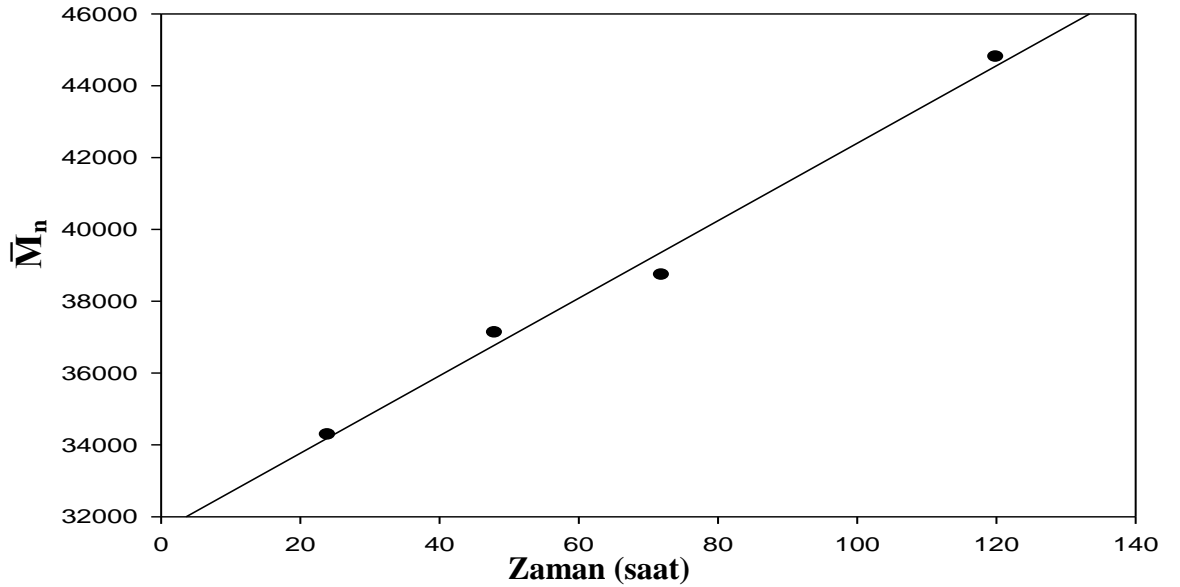
PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu 3.4.3’de anlatıldığı gibi da gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 8’de verilmiştir. Ek Şekil 13’de FT-IR, Ek Şekil 31’de ¹H-NMR, Ek Şekil 70-74 GPC, Ek Şekil 108’de DSC sonuçları verilmiştir.

Tablo 8’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 7) zamanla arttığı görülmektedir. f değerlerinin neredeyse 1 değerini aldığı görüldü. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.32-1.45 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_0 / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 8) göre lineer bir artış olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-zaman grafiğine (Grafik 9) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı gözlemlendi.

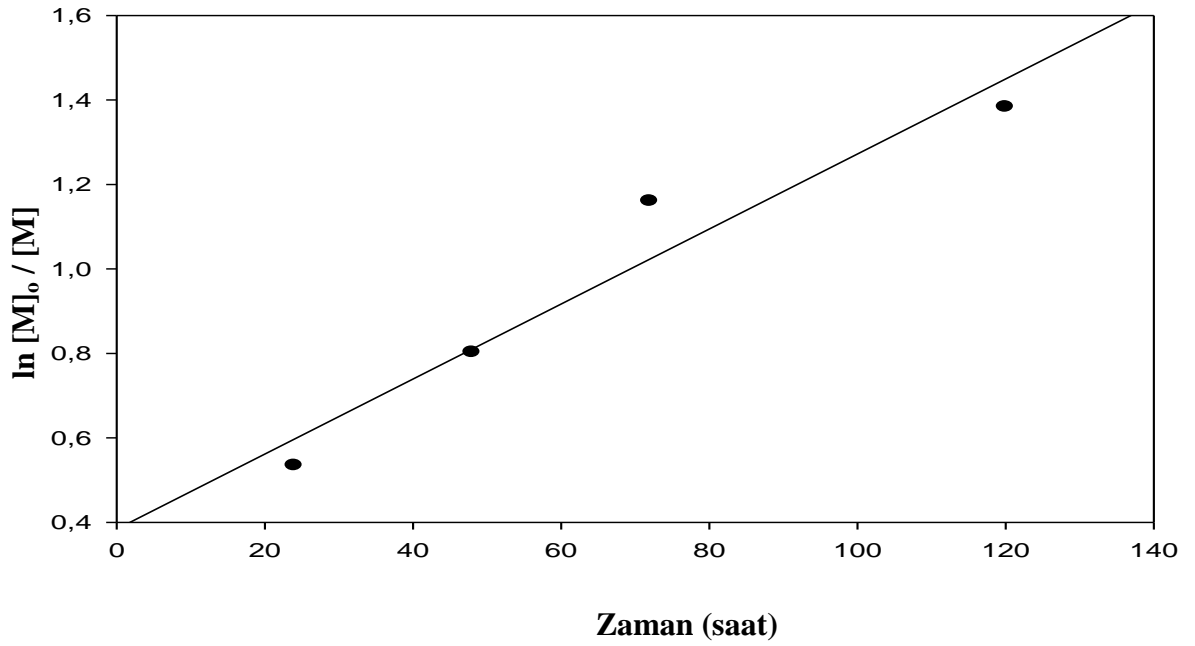
Tablo 8. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

KOD	$\ln [M]_0/[M]$	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f^{**}
BS-1	0.5347	34279	28557	1.45	24	0.3765	41.42	0.83
BS-2	0.8027	37119	37601	1.42	48	0.5017	55.20	1.01
BS-3	1.1605	38729	46450	1.41	72	0.6242	68.66	1.19
BS-4	1.3834	44798	50560	1.32	120	0.6811	74.92	1.12
BS-0	2.4403	36402	-	1.45	216 *	0.8298	91.28	-

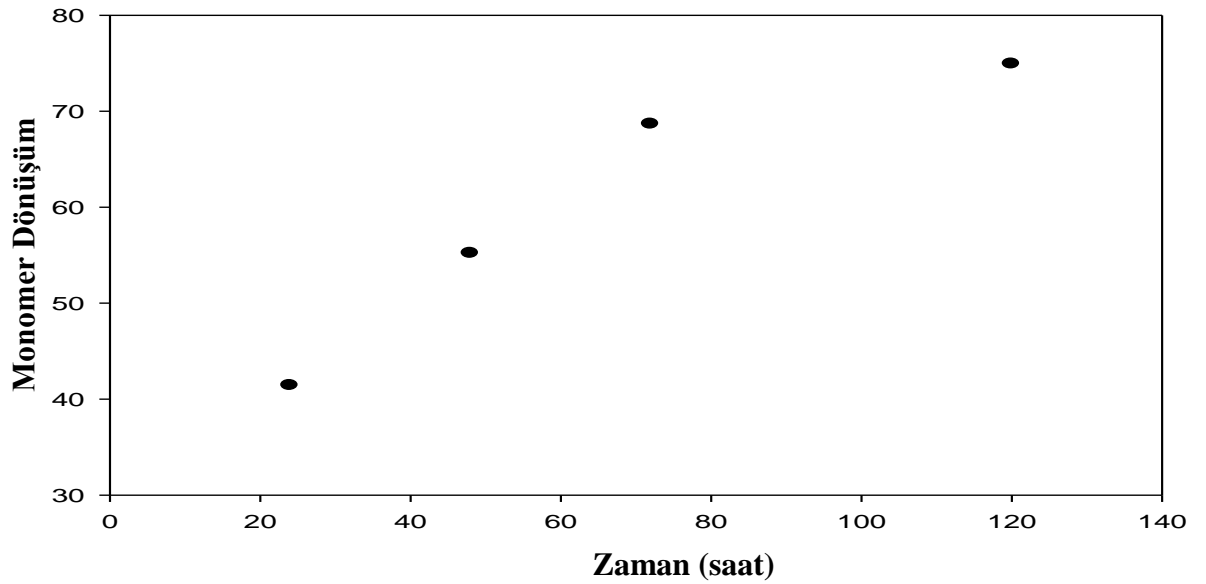
Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.932 g, St= 0.909 g,
AIBN= 0,0292 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 7. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 8. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 9. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.4. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.4'de anlatıldığı gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 9'da verilmiştir. Ek Şekil 14'de FT-IR, Ek Şekil 32'de ¹H-NMR, Ek Şekil 75-80 GPC, Ek Şekil 109'da DSC sonuçları verilmiştir.

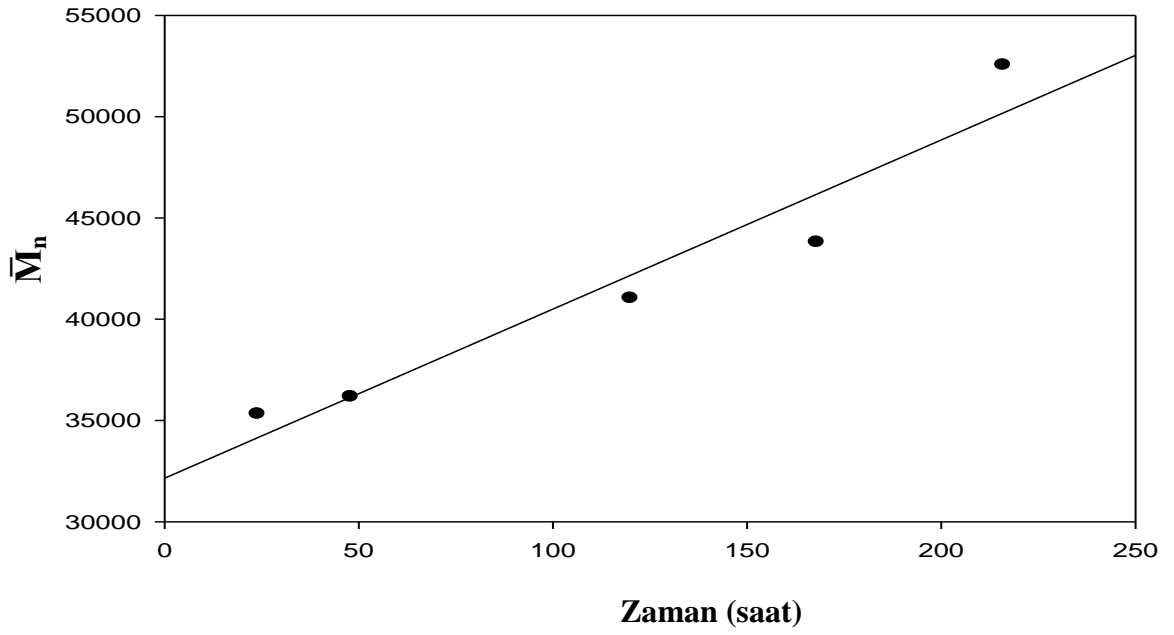
Tablo 9'a baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 10) zamanla arttığı görülmektedir. f değerleri 1.16-1.38 arasındadır. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.28-1.45 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_0 / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 11) göre lineer bir artışa yakın olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşümü-Zaman grafiğine (Grafik 12) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı gözlemlendi.

Tablo 9. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

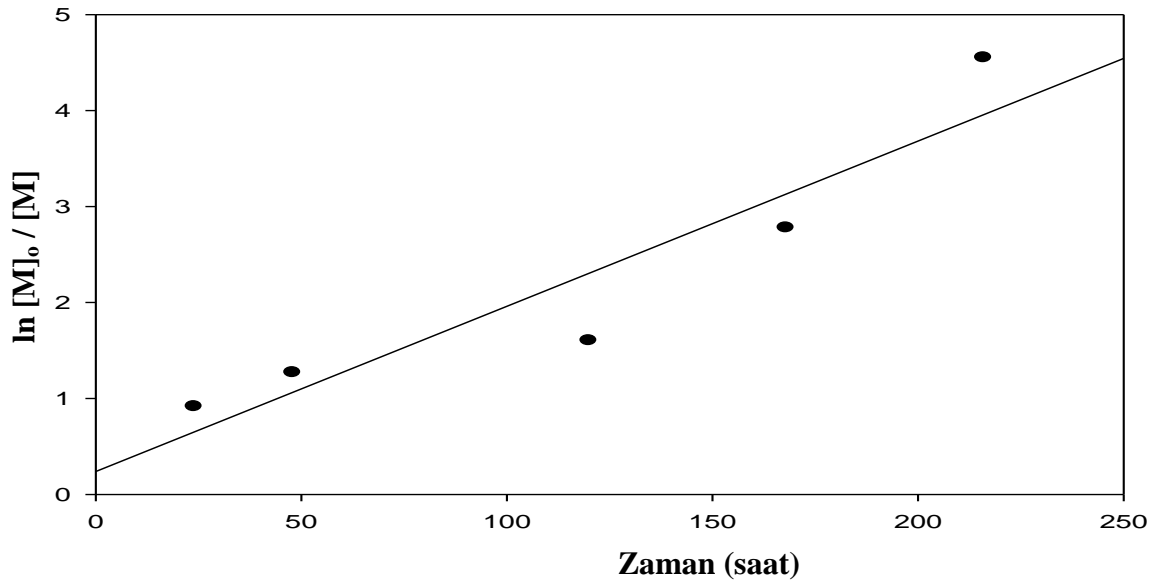
KOD	$\ln [M]_0/[M]$	\bar{M}_n (GPC)	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BÜ-1	0.9151	35314	41229	1.45	24	0.5450	59.95	1.16
BÜ-2	1.2687	36169	49059	1.43	48	0.6534	71.88	1.35
BÜ-3	1.6023	41035	54296	1.44	120	0.7259	79.85	1.32
BÜ-4	2.7775	43795	60790	1.36	168	0.8158	89.74	1.38
BÜ-5	4.5505	52548	66826	1.28	216	0.8994	98.94	1.27
BÜ-0	2.1972	36050	-	1.46	216*	0.8080	88.88	-

Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 1,285 g, St= 0.909 g,

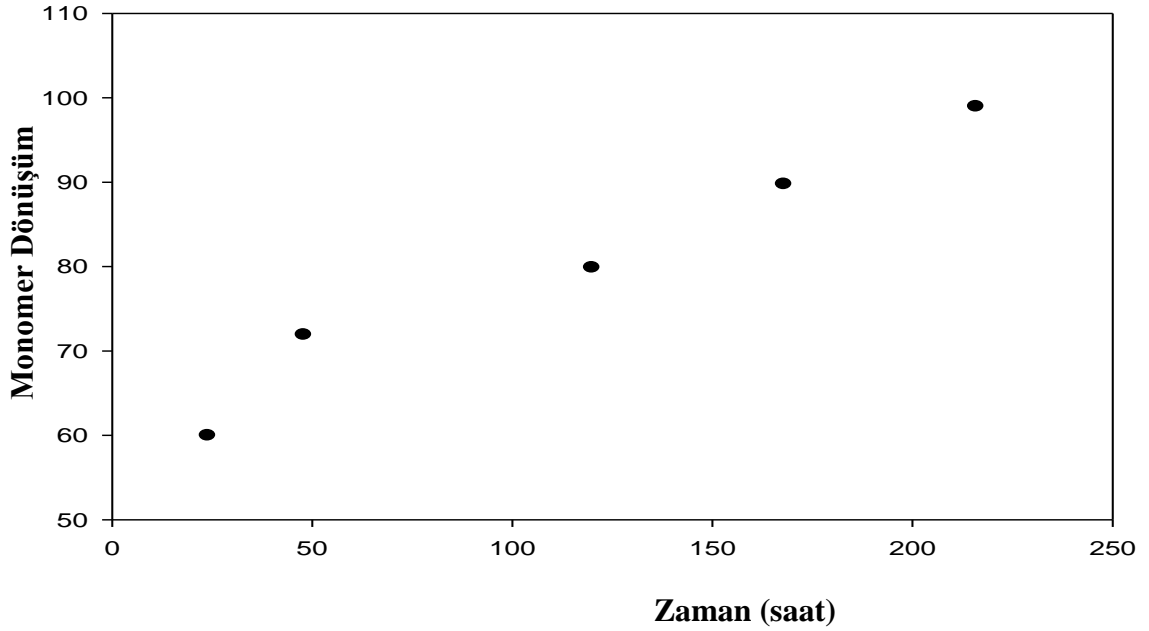
AIBN= 0,0293 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 10. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 11. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 12. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.5. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.5’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 10’da verilmiştir. Ek Şekil 15’de FT-IR, Ek Şekil 33’de $^1\text{H-NMR}$, Ek Şekil 81-85 GPC, Ek Şekil 110’da DSC sonuçları verilmiştir.

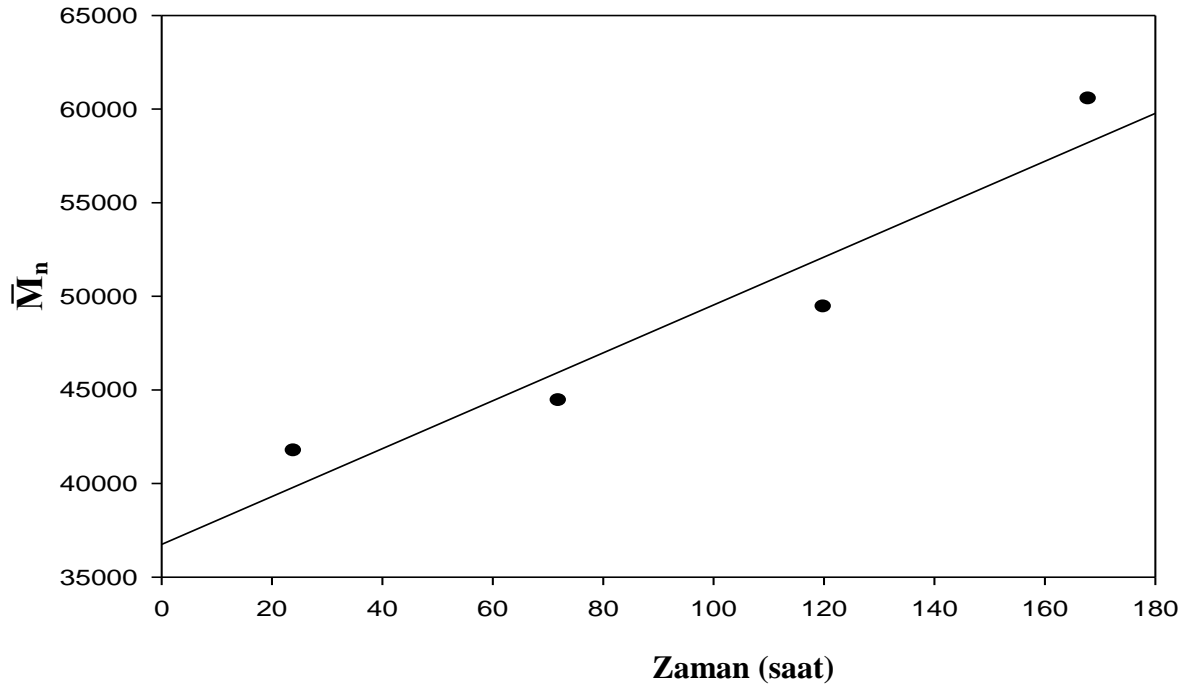
Tablo 10’a baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 13) zamanla arttığı görülmektedir. f değerleri 1’e çok yakındır. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.21-1.44 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_o / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 14) göre lineer bir artış olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 15) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı gözlemlendi.

Tablo 10. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

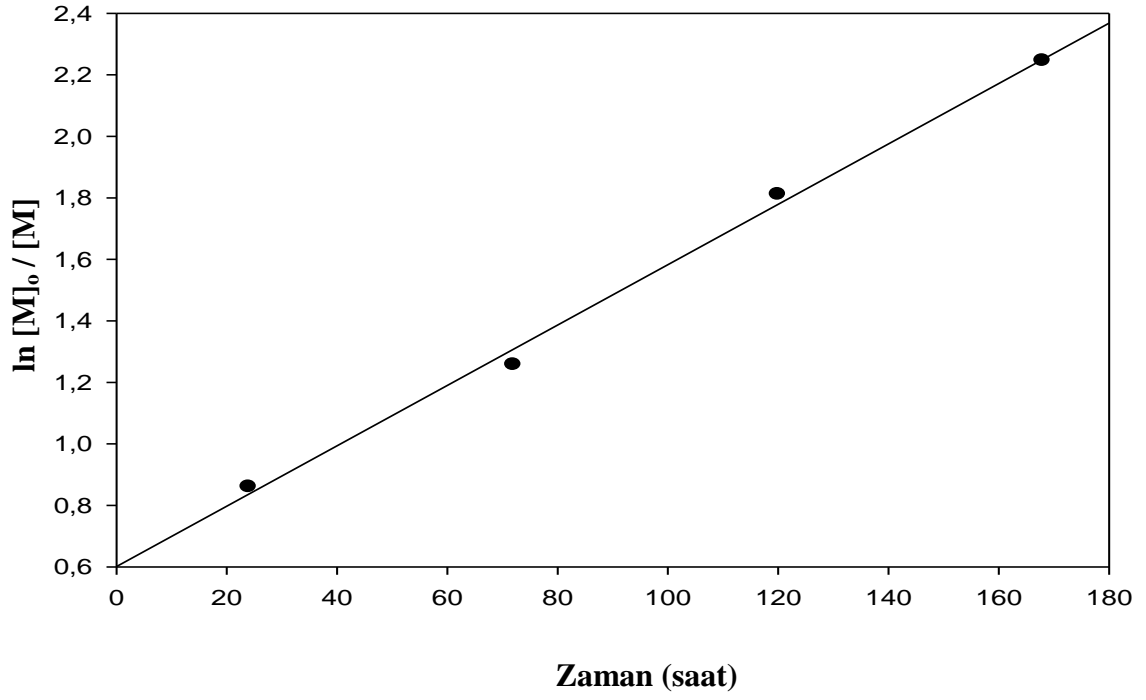
KOD	ln [M] ₀ /[M]	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BE-1	0.8601	41736	41241	1.44	24	0.5244	57.69	0.98
BE-2	1.2570	44422	50342	1.38	72	0.6504	71.55	1.13
BE-3	1.8111	49423	58288	1.33	140	0.7604	83.65	1.18
BE-4	2.2460	60532	62073	1.21	168	0.8128	89.41	1.05
BE-0	2.1182	40408	-	1.45	216 *	0.7997	87.97	-

Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 2,31 g, St= 0.909 g,

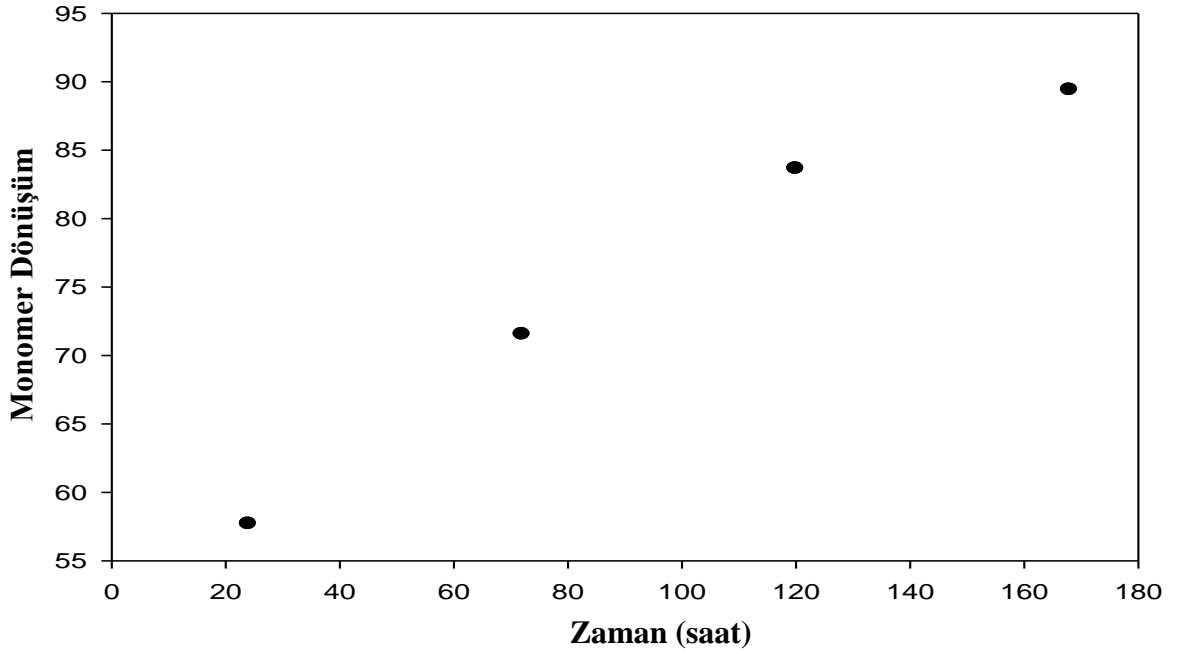
AIBN= 0,0294 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 13. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 14. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 15. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.6. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.6'da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 11'de verilmiştir. Ek Şekil 20'de FT-IR, Ek Şekil 38'de ¹H-NMR, Ek Şekil 96-100 GPC, Ek Şekil 111'de DSC sonuçları verilmiştir.

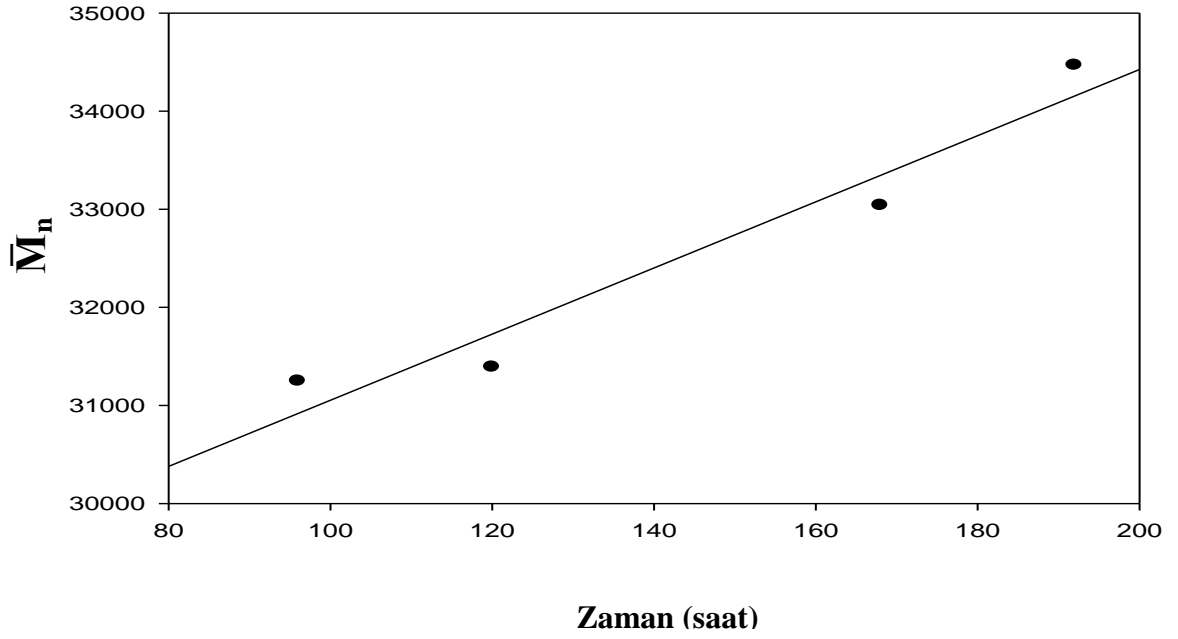
Tablo 11'e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 16) zamanla arttığı görülmektedir. f değerleri 1'den uzaktır. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.4-1.44 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_o / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 17) göre lineer bir artış olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 18) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün reaksiyon süresinin uzun tutulması nedeniyle kontrolün zorlaştığı görülmektedir.

Tablo 11. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyon Verileri

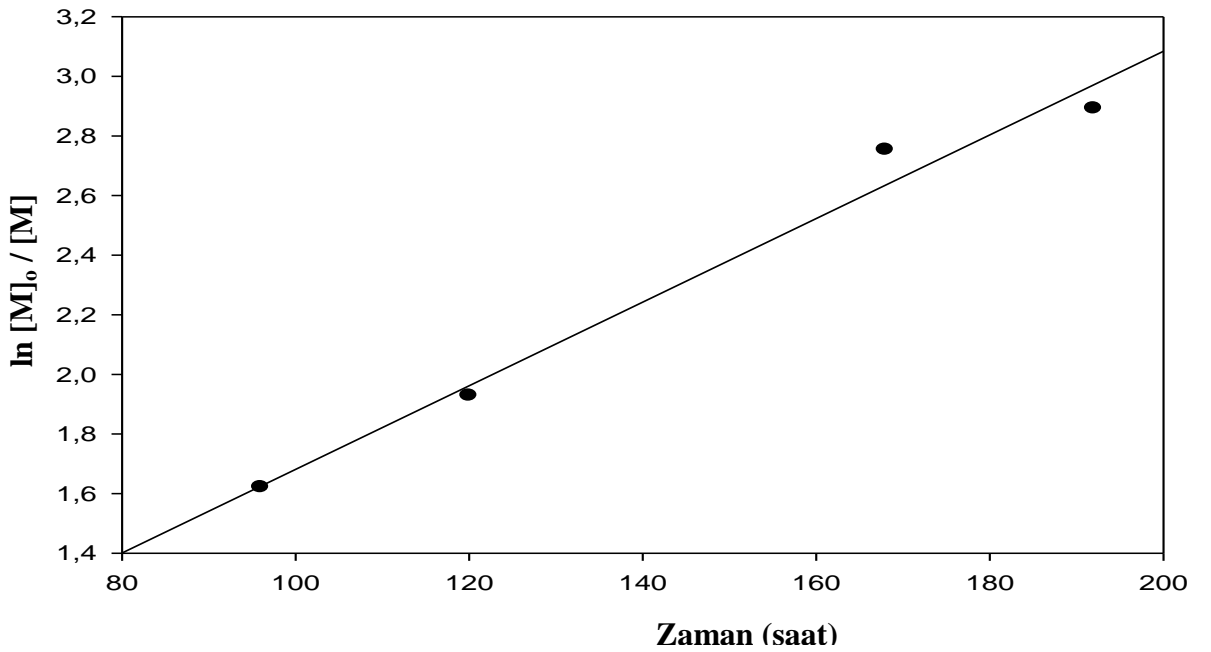
KOD	$\ln [M]_o/[M]$	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
Bİ-1	1.6210	31248	53469	1.44	96	0.7293	80.23	1.71
Bİ-2	1.9287	31391	56908	1.42	120	0.7769	85.46	1.81
Bİ-3	2.7536	33041	62267	1.40	168	0.8511	93.63	1.88
Bİ-4	2.8923	34469	62809	1.43	192	0.8586	94.45	1.82
Bİ-0	1.6925	33165	-	1.44	216*	0.7417	81.60	-

Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.55 g, St= 0.909 g,

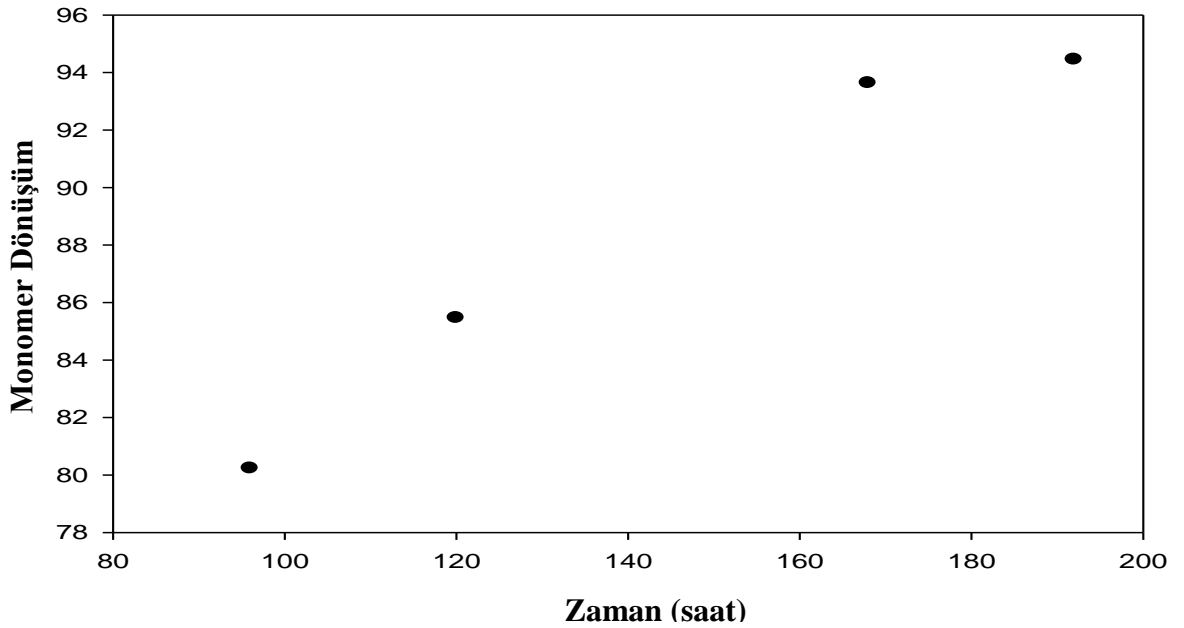
AIBN= 0,0292 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 16. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 17. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 18. PEG-400 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.7. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

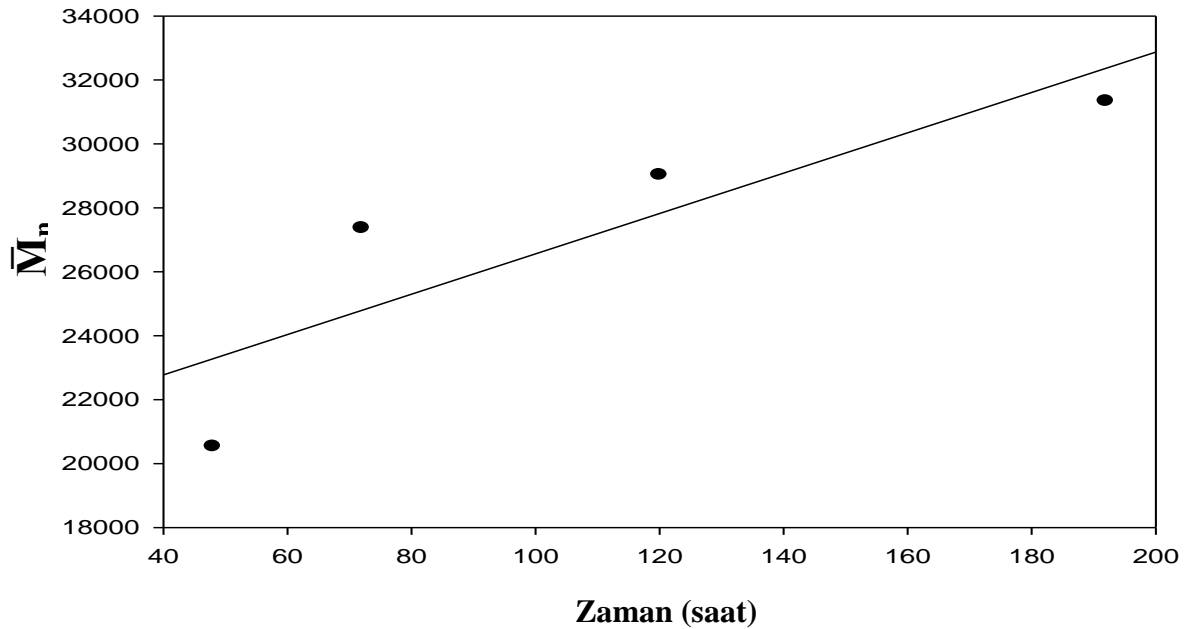
PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.7’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 12’de verilmiştir. Ek Şekil 21’de FT-IR, Ek Şekil 39’da ¹H-NMR, Ek Şekil 101-105 GPC, Ek Şekil 112’de DSC sonuçları verilmiştir.

Tablo 12’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 19) zamanla arttığı görülmektedir. *f* değerleri 1’den çok uzaktır. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.1- 1.39 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman grafiğine (Grafik 20) göre lineer bir artışa yakın olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 21) göre monomer dönüşümünde doğrusala yakın bir artma olduğu görüldü. Elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün reaksiyon süresinin uzun tutulması nedeniyle kontrolünde zorlaştığı görülmektedir.

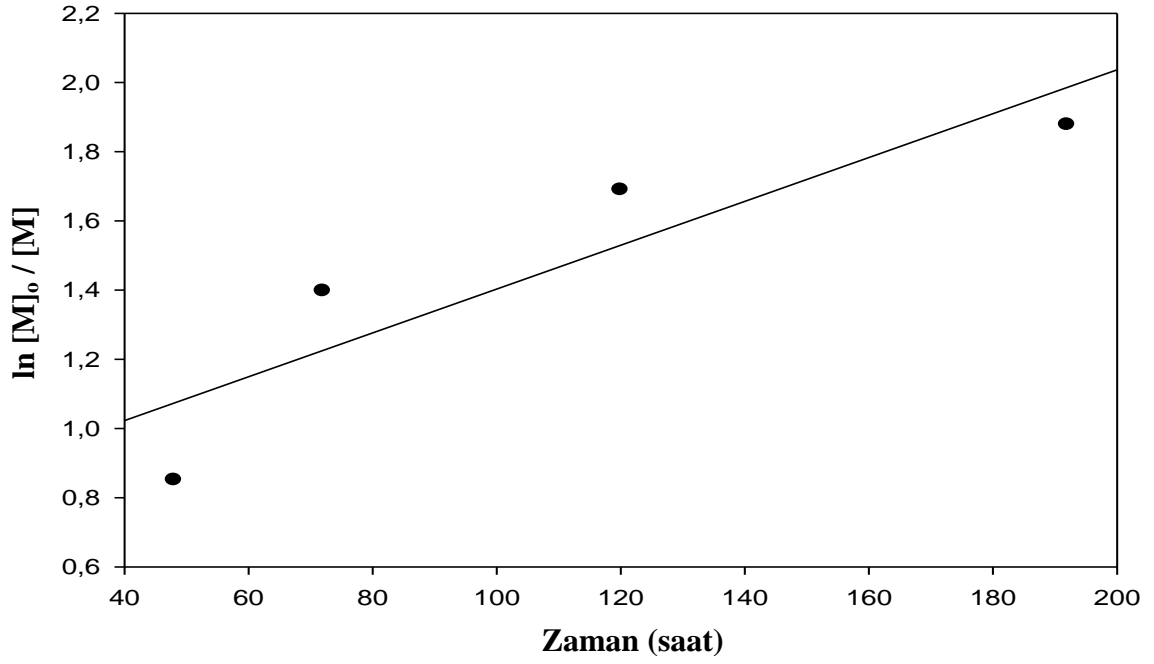
Tablo 12. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyon Verileri

KOD	ln [M] ₀ /[M]	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi(h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BF-1	0.8508	20535	38609	1.11	48	0.5208	57.30	1.88
BF-2	1.3975	27367	50419	1.36	72	0.6843	75.28	1.84
BF-3	1.6895	29030	54529	1.39	120	0.7412	81.54	1.87
BF-4	1.8778	31339	60463	1.38	192	0.7700	84.70	1.92
BF-0	1.1514	30683	-	1.41	216 *	0.6216	68.41	-

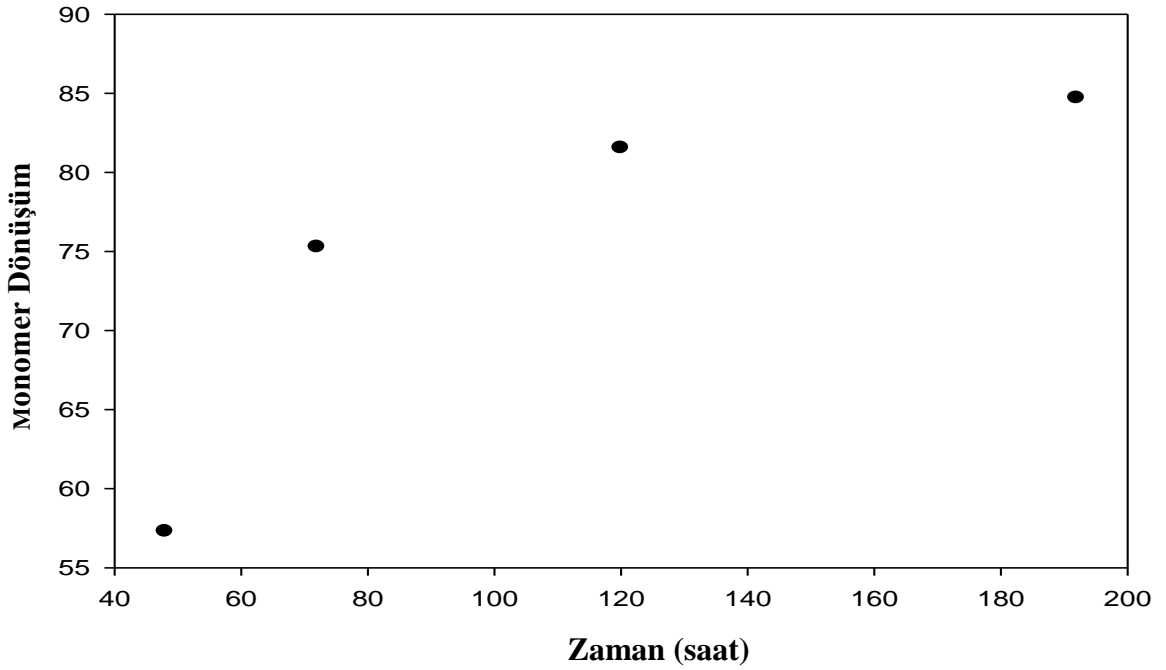
Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.6922 g, St= 0.909 g, AIBN= 0,0292 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 19. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 20. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 21. PEG-600 4-metil Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.8. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyonu

PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.8’de anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 13’de verilmiştir. Ek Şekil 18’de FT-IR, Ek Şekil 36’da ¹H-NMR, Ek Şekil 86-90 GPC, Ek Şekil 113’de DSC sonuçları verilmiştir.

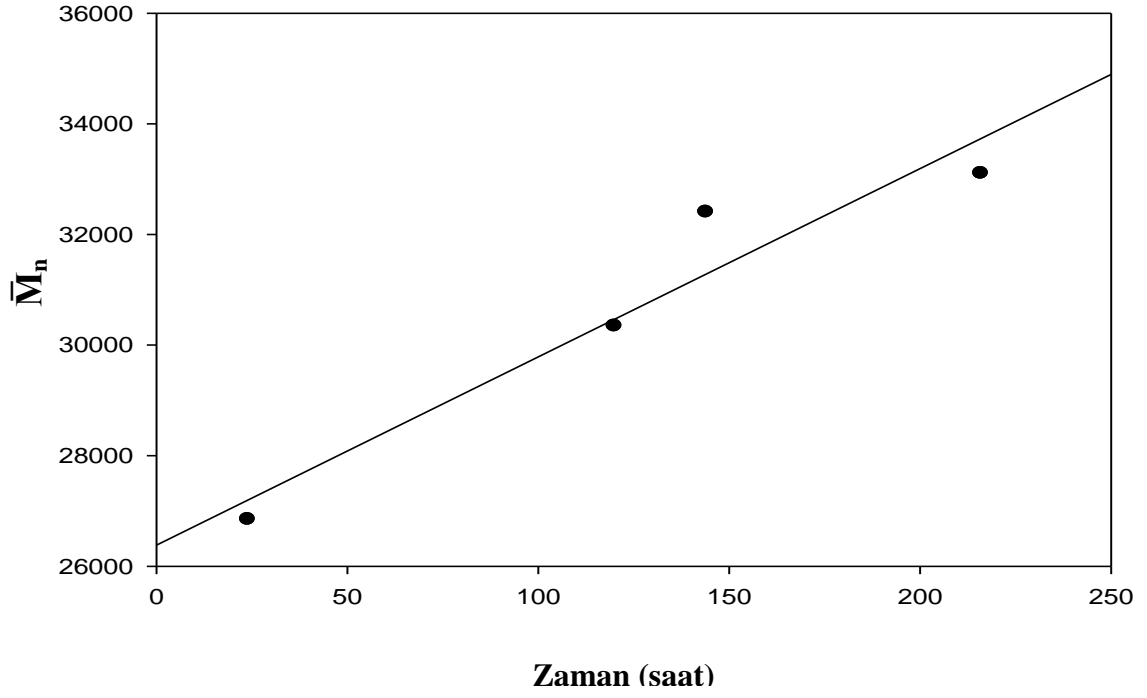
Tablo 13’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 22) zamanla arttığı görülmektedir. f değerleri 1’den çok uzaktır. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.35-1.43 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_0 / [M] - \text{Zaman}$ grafiğine (Grafik 23) göre lineer bir artışa yakın olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 24) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde reaksiyon süresinin uzun tutulması nedeniyle molekül ağırlığı kontrolünün zorlaştığı görülmektedir.

Tablo 13. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyon Verileri

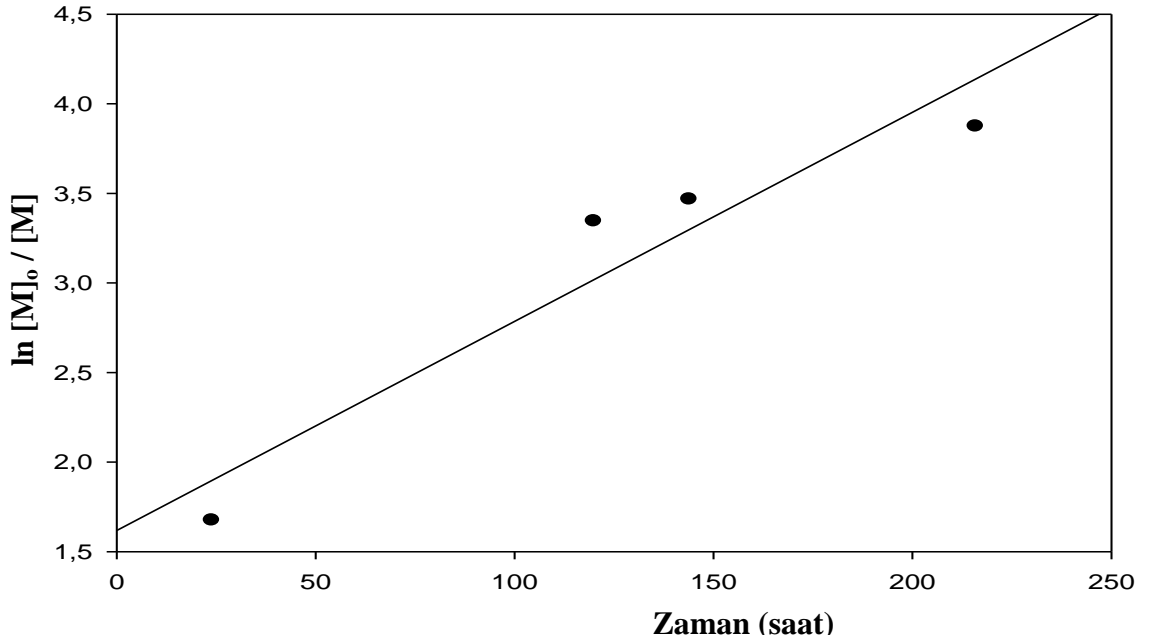
KOD	$\ln [M]_0/[M]$	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BM-1	1.6737	26844	33019	1.35	24	0.4456	49.02	1.23
BM-2	3.3434	30343	64171	1.42	120	0.8769	96.46	2.11
BM-3	3.4660	32402	64438	1.44	144	0.8806	96.87	1.98
BM-4	3.8731	33103	65125	1.43	216	0.8901	97.92	1.96
BM-0	3.4801	35422	-	1.46	216*	0.8810	96.91	-

Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.58 g, St= 0.909 g,

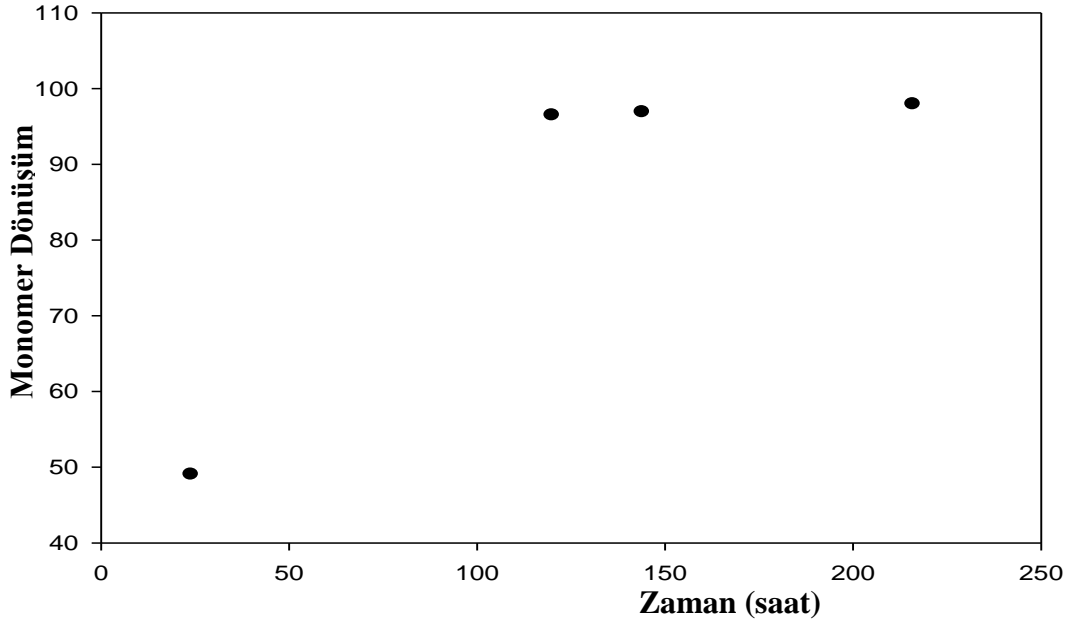
AIBN= 0,0292 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA’sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 22. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 23. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln [M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 24. PEG-400 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

4.2.9. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonu

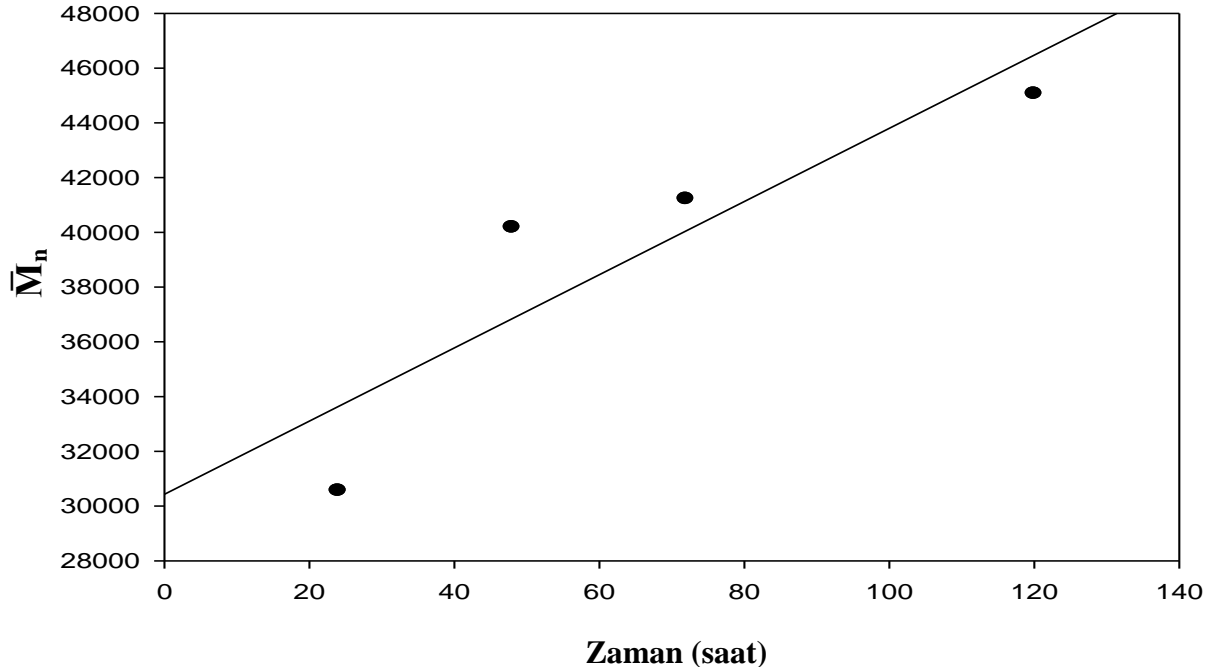
PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının stiren ile polimerizasyonu bölüm 3.4.9’da anlatıldığı gibi gerçekleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları ve sonuçları Tablo 14’de verilmiştir. Ek Şekil 19’da FT-IR, Ek Şekil 37’de ¹H-NMR, Ek Şekil 91-95 GPC, Ek Şekil 114’de DSC sonuçları verilmiştir.

Tablo 14’e baktığımızda polimer miktarının, molekül ağırlığının (Grafik 25) zamanla arttığı görülmektedir. f değerlerine baktığımızda 1’e çok yakın olduğu görülmektedir. \bar{M}_w/\bar{M}_n değerleri 1.35-1.43 arasındadır. Elde edilen $\ln [M]_0 / [M]$ –Zaman grafiğine (Grafik 26) göre lineer bir artış olduğu görülmektedir. Monomer Dönüşüm-Zaman grafiğine (Grafik 27) göre monomer dönüşümünde doğrusal bir artma olduğu görüldü. Bunların sonucunda elde edilen PS-b-PEG-b-PS blok kopolimeri için tablo ve grafikler incelendiğinde molekül ağırlığı kontrolünün sağlandığı görülmüştür.

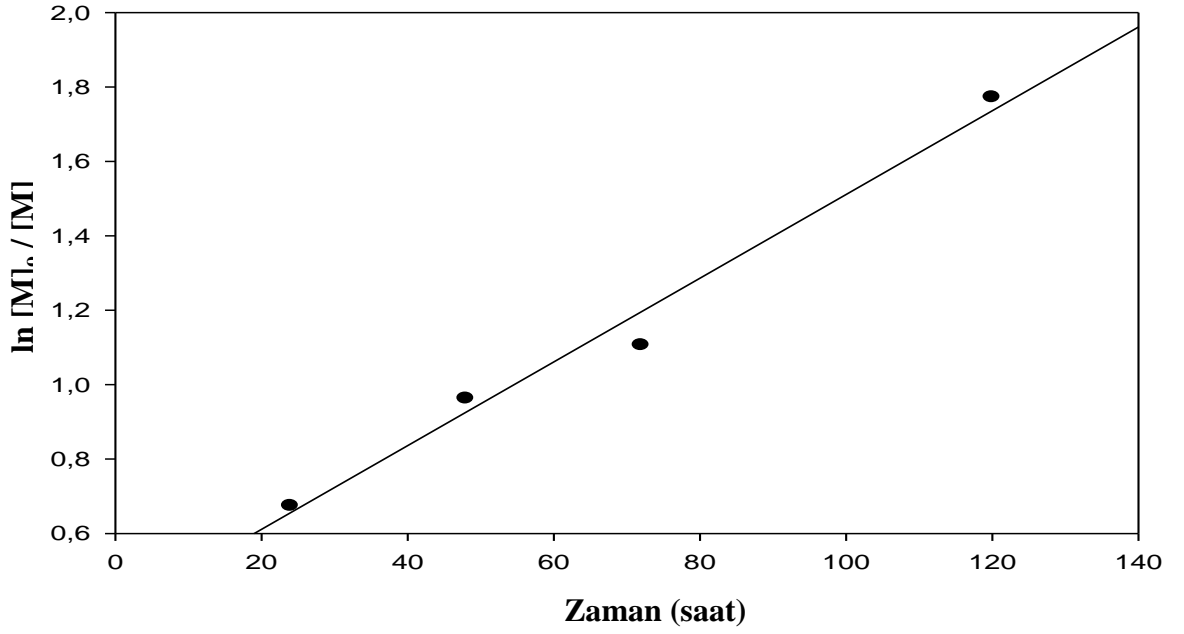
Tablo 14. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanın Stiren ile Polimerizasyon Verileri

KOD	ln [M] _o /[M]	\bar{M}_n GPC	M_n Teorik (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Deney süresi (h)	Polimer miktarı (g)	Verim %	f**
BT-1	0.6740	30560	33224	1.45	24	0.4457	49.03	1.08
BT-2	0.9627	40180	41617	1.44	48	0.5619	61.81	1.02
BT-3	1.1059	41218	44427	1.43	72	0.6082	66.90	1.07
BT-4	1.7721	43468	55530	1.37	120	0.7545	83.00	1.27
BT-0	4.6151	41783	-	1.43	216*	0.900	99.00	-

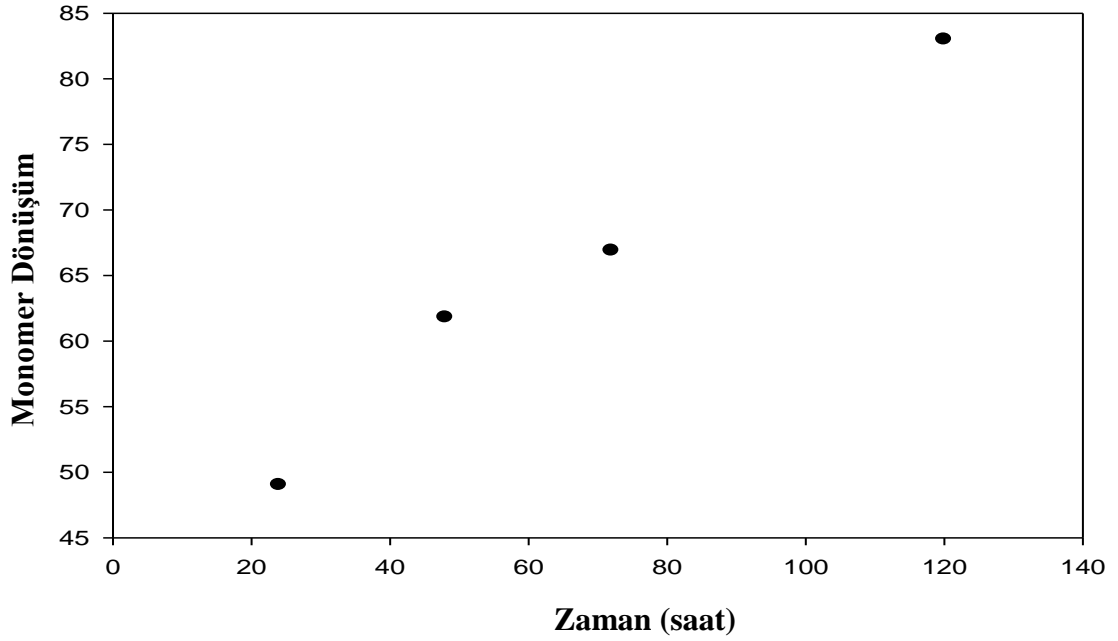
Stiren(S): 1 mL, Çözücü(benzen): 1 mL, RAFT Ajanı = 0.72 g, St= 0.909 g,
AIBN= 0,0297 g, Sıcaklık: 60 °C, * CTA'sız, **f= $M_n(\text{teorik})/M_n(\text{deneysel})$



Grafik 25. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun \bar{M}_n -Zaman Grafiği



Grafik 26. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun $\ln[M]_0 / [M]$ – Zaman Grafiği



Grafik 27. PEG-600 4-kloro Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun Monomer Dönüşüm – Zaman Grafiği

Tablo 15. Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro Raft Ajanlarının Stiren ile Polimerizasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve DSC Verileri

FT-IR (KBr)	FT-IR spektroskopisinde 3067-2088 cm ⁻¹ de görülen -C=CH bağı yapının aromatik halka grupları, 2000-1600 cm ⁻¹ de görülen overtonlara ait pikler, 1200-1010 cm ⁻¹ de görülen C=S grupları, 1715-1675 cm ⁻¹ 'de C=O grupları pikleri görülmektedir. Görülen piklerin yapıları desteklediği görülmüştür.
¹H-NMR (CDCl₃)	Ps-b-PEG-b-PS blok kopolimerler ¹ H-NMR spektrumunda, Ek Şekil 29-33, 1-1,5 ppm'de görülen -CH ₂ protonları, 2.9 ppm'de -CH protonları, 6.2-7,3 ppm'de aromatik halkaya ait protonları, 7.4 ppm'de Stiren yapısına ait aromatik halkadaki -CH protonlarının, Ek Şekil 40-41 2,7 ppm'de p-tolil benzoil klorür yapısında aromatik halkaya bağlı -CH ₃ protonlarına ait pikler görülmektedir. Görülen piklerin yapıları desteklediği görülmüştür.
DSC	PEG-400 Benzoil klorür için Tg = 98 °C, Tm= 151 °C Ek Şekil 106, PEG-600 Benzoil klorür için Tg = 97 °C, Tm = 151 °C Ek Şekil 107, PEG-1000 Benzoil klorür için Tg = 82 °C, Tm= 120 °C Ek Şekil 108, PEG-1500 Benzoil klorür için tam bir eğri elde edilmemiştir Ek Şekil 109, PEG-3000 Benzoil klorür için Tg = 98 °C, Tm = 130 °C Ek Şekil 110, PEG-400 4-kloro benzoil klorür için Tg = 48 °C, Tm= 143 °C Ek Şekil 111, PEG-600 4-kloro benzoil klorür için Tg = 120 °C Ek Şekil 112, PEG-400 4-metil benzoil klorür için Tg = 97 °C, Tm= 165 °C Ek Şekil 113, PEG-600 4- metil benzoil klorür için Tg = 80 °C, Tm= 158 °C Ek Şekil 114. PS-b-PEG-b-PS kopolimerlerini Tg değerleri polistirenin Tg değerlerine yakındır. Görülen eğrilerin yapıyı desteklediği görülmüştür.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

RAFT polimerizasyonu kontrollü radikal proseslerinin en yenilerinden birisidir. Moleküler ağırlığının önceden belirlenmesi ve poli dispersitenin (PDI) değerinin 1 yakın değerler alması polimerik materyallerin üretiminde önemli bir husustur. Bu tez kapsamında RAFT tekniği ile Polietilen Glikol (PEG) Esaslı Benzoil Türevi Ksantat Grubu İhtiva Eden Makro RAFT ajanları sentezlenmiştir. Zincir sonu fonksiyonelliği açısından benzoil klorür türevleri bağlanmıştır. RAFT polimerizasyonun başarısı sentezlenen RAFT ajanının etkinliğine bağlıdır. RAFT ajanı yapısında Z ve R gruplarının etkinliği polimerizasyonun başarısını gösterir. Çalışmamız kapsamında benzoil klorür türevleri R grubu olarak alınmıştır. R grubu ön ve ana denge basamağında tekrar polimerizasyon başlaması gerekir ve elde ettiğimiz verimler benzoil klorür türevlerinin etkin bir şekilde tersinir ayrılarak tekrar birleştiği sonucuna varılmıştır. R grubunun etkinliği benzoil klorür türevleri arasında karşılaştırıldığında en iyi kontrol benzoil klorür ile sağlanmıştır. 4-kloro benzoil klorür ve 4- metil benzoil klorür türevleri daha az kontrollü polimerizasyonu sağlamıştır.

Monodispers dağılımın PDI değerinin 1 olduğu göz önüne alınırsa, RAFT polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin 1.11 ile 1.46 arasında değişen PDI değerleri deneysel çalışmalarımızın oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Bu oranlar kontrollü radikal polimerizasyonda moleküler ağırlık dağılımının tek tipe yakın olduğunu göstermektedir.

PEG benzoil ksantat RAFT Ajanı kullanılmadan yapılan polimerizasyonlarda molekül ağırlığının RAFT ajanı kullanarak yapılan deneylere nazaran daha fazla olması, RAFT ajanı kullanılarak yapılan deneylerde molekül ağırlığının zamanla doğrusal olarak değiştiğinin gözlemlenmesi bize RAFT ajanının polimerizasyonu kontrol ettiğini göstermektedir.

RAFT polimerizasyonlarının kinetik takipleri zamana göre monomer dönüşüm oranı grafiğe alınmıştır. In $[M_0]/[M]$ oranının zamana göre lineer bir doğru göstermesi polimerizasyonun kontrollü olduğunu gösterir.

Çalışmamızda farklı molekül ağırlığına ait makro RAFT ajanlarının stiren ile farklı sürelerde yapılan polimerizasyonlarda genel itibariyle reaksiyon süresinin kısa tutulduğu polimerizasyonlarda RAFT ajanlarının daha iyi bir şekilde kontrolü sağladığı ve aynı şekilde uzun süre zarfında gerçekleşen polimerizasyonlarda kontrolün daha da zorlaştığı görülmektedir.

Sentezlenen Makro PEG RAFT ajanları kullanılarak kontrollü ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip PS-b-PEG-b-PS blok kopolimerleri sentezlendi. Yapı aydınlatmada birçok spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Bu analiz yöntemlerinde polimer sentezi açısından en önemli olan Gel Geçirgenlik Kromatografisidir. Sentezlenen RAFT ajanları ve polimerlerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmış ve kararlı bir yapıya sahip oldukları belirlenmiştir. IR, DSC ve GPC ile karakterize edilmiştir.

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

6. KAYNAKLAR

- [1]. Pişkin, E., “Polimer Teknolojisine Giriş”, ISBN:87-34-Y-0051-0041, İnkılap Kitabevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş., İstanbul, 1987.
- [2]. Baysal, B., “Polimer Kimyası”, ODTU Basım İşliği. Ankara, 1994, 442s.
- [3]. Akovalı, G., “Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Ders Notları)”, A.Ü.F.F. Basımevi, Ankara, 1984.
- [4]. Tsuruta, T., Türkçe Editörü: Prof. Dr. Mehmet Mustafaev, “Polimer Kimyası”, Seç Yayın/Dağıtım, ISBN:975-7670-31-6, İstanbul, 2001.
- [5]. Young, R. J., ve Lovell, P. A., Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London, 1997.
- [6]. Li, J., Cui, L., Kong, N., Barrow, C. J., Yang, W., “RAFT controlled synthesis of graphene/polymer hydrogelwith enhanced mechanical property for pH-controlled drug release”, European Polymer Journal 50, 9–17, 2014.
- [7]. Topuzogullari, M., Bulmus, V., Dalgakiran, E., Dincer, S., “pH- and temperature-responsive amphiphilic diblock copolymers of 4-vinylpyridine and oligoethyleneglycol methacrylate synthesized by RAFT polymerization” Polymer 55, 525-534, 2014.
- [8]. Saçak, M., “Polimer Kimyası”, Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, Ankara, 2004.
- [9]. Kumar, A. ve Gupta, R. K., Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies, Singapore, 1998.
- [10]. Folkes, M. J., Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier, New York, 1985.
- [11]. Davis, T. P., Matyjaszewski, K., Eds., *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2002.
- [12]. Matyjaszewski, K., Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C., 1998.
- [13]. Colombani D., Chain-Growth Control in Free Radical Polymerization Progress *Polymer Science.*, 22, 1649-1720, 1997.
- [14]. Vana, P., Christopher, B., Davis, P.T., Matyjaszewski K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 11, 359-473.

- [15]. Odian, G., Principles of Polymerization, 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York, 1981
- [16]. Saunders, K. J., Organic Polymer Chemistry, 2nd Edn., Chapman & Hall, London, 1988.
- [17]. Akar, A., ‘‘Polimer Kimyasına Giriş’’ İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1981.
- [18]. Qu, Z., Hu, F., Chen, K., Duan, Z., Gu, Z., X, Hong., ‘‘A facile route to the synthesis of spherical poly(acrylic acid) brushes via RAFT polymerization for high-capacity protein immobilization’’ Journal of Colloid and Interface Science 398, 82-87, 2013.
- [19]. Gregory, A., Stenzel, M. H., ‘‘Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature’s building blocks’’, Progress in Polymer Science 37, 38–105, 2012.
- [20]. Duong, T. H., Bressy, C., Margaille, A., Well-defined diblock copolymers of poly(tert-butyl dimethylsilyl methacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization Polymer 55, 39-47, 2014.
- [21]. Feldermann, A., Toy, A. A., Phan, H., Stenzel, M. H., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., ‘‘Reversible addition fragmentation chain transfer copolymerization: influence of the RAFT process on the copolymer composition’’, Polymer 45, 3997–4007, 2004.
- [22] Hermanson, K. D., Liu, S., Kaler, E. W., ‘‘Kinetic Modeling of Controlled Living Microemulsion Polymerizations That Use Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer’’, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 44, 6055–6070, 2006.
- [23]. Smulders, W. W. , Jones, C. W., and Schork, F. J. ‘‘Synthesis of Block Copolymers Using RAFT Miniemulsion Polymerization in a Train of CSTRs’’, Macromolecules 37, 9345-9354, 2004.
- [24]. Quirk, R.P., Lee, B., "Experimental criteria for living polymerizations", Polym. Int., 27: 359-360, 1992.
- [25]. Sugihara, S., Iwata, K., Miura, S., Ma’Radzi, A, H., Maeda, Y., Synthesis of dual thermoresponsive ABA triblock copolymers by both living cationic vinyl

- polymerization and RAFT polymerization using a dicarboxylic RAFT agent, *Polymer* 54, 1043-1052, 2013.
- [26]. Braunecker, W. A., Matyjaszewski K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives Review Article *Progress in Polymer Science*, 32, 1, 93-146, 2007.
- [27]. Matyjaszewski, K., Xia, J., Atom transfer radical polymerization, *Chem Rev*, 101, 2921–2990, 2001.
- [28]. Zhao, Y., Wang, L., Xiao, A., Yu, H., The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP , *Progress in Polymer Science*, 35, 1195–1216, 2010.
- [29]. Hawker, C.J., Bosman, A.W., Harth, E., "New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations", *Chem. Rev.*, 101: 3661-3662, 2001.
- [30]. Studer, A., Schulte, T., "Nitroxide-mediated radical processes", *Chem. Rec.*, 5: 27-28, 2005.
- [31]. Fischer, H., Radom, L., "Factors controlling the Addition of carbon-centered radicals to alkenes-an experimental and theoretical perspective", *Angew. Chem., Int.*, 40: 1340-1341, 2001.
- [32]. Goto, A., Fukuda, T., "Kinetics of living radical polymerization", *Prog. Polym. Set*, 29: 329-330, 2004.
- [33]. Veregin, R.P.N., Georges, M.K., Kazmaier, P.M. and Hamer, G.K., Free-Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins - Electron-Spin-Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism, *Macromolecules*, 26, 5316-5320, 1993.
- [34]. Husseman, M., Malmstrom, E.E., McNamara, M., Mate, M., Mecerreyes, D., Benoit, D.G., Hedrick, J.L., Mansky, P., Huang, E., Russell, T.P. and Hawker, C.J., Controlled synthesis of polymer brushes by "Living" free radical polymerization techniques, *Macromolecules*, 32, 1424-1431, 1999.
- [35]. Husemann, M., Mecerreyes, D., Hawker, C.J., Hedrick, J.L., Shah, R. And Abbott, N.L., Surface-initiated polymerization for amplification of self-assembled monolayers patterned by microcontact printing, *Angew. Chem. Int Edit.*, 38, 647-649, 1999.
- [36]. Matyjaszewski, K., "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)," Vol. 854, American Chemical Society, Washington

- D.C., (2003).
- [37]. Wang, j., Matyjaszewski, K., "Living/controlled radical polymerization transition-metal-catalyzed atom transfer radical polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator", *Macromolecules*, 28: 7572-7573, 1995.
- [38]. Kickelbick, G., Paik, H.J., Matyjaszewski, K., "Immobilization of the copper catalyst in atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, 32(9): 2941-2947, 1999.
- [39]. Matyjaszewski, K., Qui, J., Shipp, D., Gaynor, S., "Controlled/living radical polymerization Applied to water borne systems", *Macromol Symp.*, 155: 15-19, 2000.
- [40]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., "Living radical polymerization by the RAFT process", *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410, 2005.
- [41]. Chiefari J, Chong YK, Ercole F, Krstina J, Jeffery J, Le TPT, et al. Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*; 31(16):5559, 1998.
- [42]. Moad, G., Chong, Y.K., Postma, A., Rizzardo, E., Thang S. H., *Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups*, *Polymer*, 46, 8458–8468, 2005.
- [43]. Lowe, A. B., McCormick, C. L., *Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media*, *Prog. Polym. Sci.* 32, 283–351 2007.
- [44]. Garnier S., Laschewsky A., "Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution," *Macromolecules* 38, 7580-7592, 2005.
- [45]. Biasutti J., Davis T., Lucien F., Heuts J., "Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension," *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 43, 2001-2012, 2005.
- [46]. Kodama, Y., Barsbay, M., Güven, O., *Radiation-induced and RAFT-mediated grafting of poly(hydroxyethylmethacrylate)(PHEMA) from cellulose surfaces*, *Radiation Physics and Chemistry* 94, 98–104, 2014.
- [47]. Triftaridou, A. I., Vamvakaki, M. Patrickios, C. S., *Amphiphilic diblock and*

- ABC triblock methacrylate copolymers: synthesis and aqueous solution characterization *Polymer* 43, 2921–2926, 2002.
- [48]. Mori, H., Ishikawa, K., Abiko, Y., Nakabayashi, K., Onuma, A., Morishima, M., Water-soluble poly(N-vinyl-1,2,4-triazole) star and amphiphilic star block copolymers by RAFT polymerization, *Polymer* 54, 2001-2010, 2013.
- [49] Demirci, S., Kinali, D. S., Caykara T., A new selenium-based RAFT agent for surface-initiated RAFT polymerization of 4-vinylpyridine, *Polymer* 54, 5345-5350, 2013.
- [50] Zengin, A., Karakose, G., Caykara, T., Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) brushes fabricated by surface-mediated RAFT polymerization and their response to Ph, *European Polymer Journal* 49, 3350–3358, 2013.
- [51] Latelli, N., Ouddai, N., Arotçaréna, M., Chaumont, P., Mignon, P., Chermette, H., Mechanism of addition-fragmentation reaction of thiocarbonyls compounds in free radical polymerization. A DFT study, *Computational and Theoretical Chemistry* 1027, 39–45, 2014.
- [52]. Ahmed, M., Narain, R., Progress of RAFT based polymers in gene delivery, *Progress in Polymer Science* 38, 767– 790, 2013.
- [53]. Roy D., Sumerlin B. S., Block copolymerization of vinyl ester monomers via RAFT/MADIX under microwave irradiation, *Polymer* 52 3038-3045, 2011.
- [54]. Keddie, D. J., Moad, G, Rizzardo, E., and Thang, S. H., “RAFT Agent Design and Synthesis”, *Macromolecules* 45, 5321–5342, 2012.
- [55]. Li, C., Han, J., Ryu, C. Y. and Benicewicz, B. C., “A Versatile Method To Prepare RAFT Agent Anchored Substrates and the Preparation of PMMA Grafted Nanoparticles”, *Macromolecules*, 39, 3175-3183, 2006.
- [56]. Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., Ganjeh-Anzabi P., and Najafi M., “Dithioester-mediated RAFT Polymerization: A Kinetic Study by Mathematical Modelling”, *Iranian Polymer Journal* 20 (6), 459-478, 2011.
- [57]. Taşdelen, M. A., Durmaz, Y. Y., Karagöz, B., Bıçak, N., Yağcı, Y., “A New Photoiniferter/RAFT Agent for Ambient Temperature Rapid and Well-Controlled Radical Polymerization”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, 3387–3395, 2008.
- [58]. Dedeoğlu, B., Uğur, İ., Değirmenci İ., Aviyente, V., Barçın, B., Çaylı, G., Yağcı,

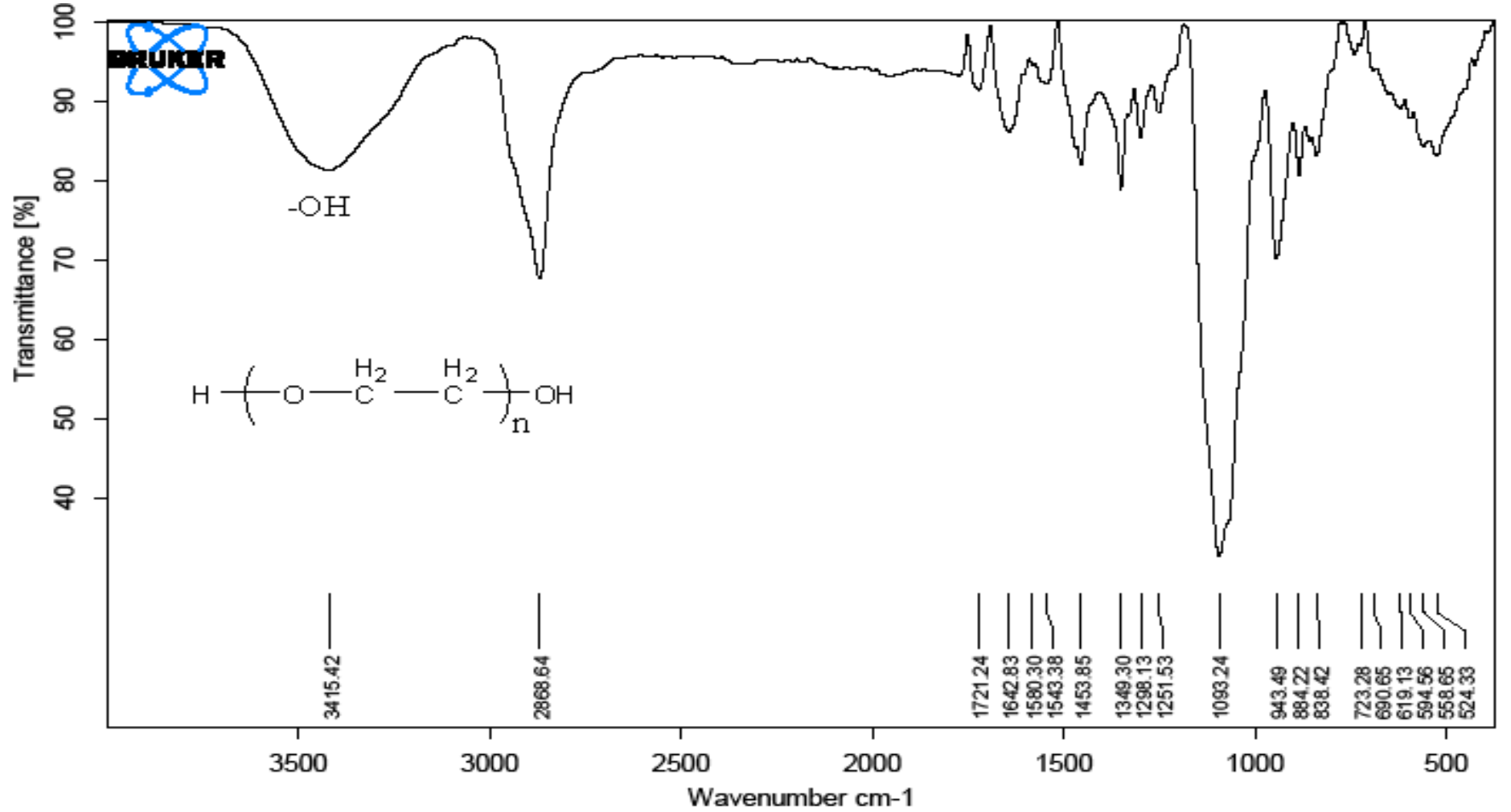
- A, H., First RAFT polymerization of captodative 2-acetamidoacrylic acid (AAA) monomer: An experimental and theoretical study, *Polymer* 54, 5122-5132, 2013.
- [59]. Huang, X., Sevimli, S. İ., Bulmus, V., pH-labile sheddable block copolymers by RAFT polymerization: Synthesis and potential use as siRNA conjugates, *European Polymer Journal* 49, 2895–2905, 2013.
- [60]. Garnier, j., Warnant, J., Lacroix, D. P., Dufils, P. E., Vinas, J., Herk A. V., Sulfonated macro-RAFT agents for the surfactant-free synthesis of cerium oxide-based hybrid latexes, *Journal of Colloid and Interface Science* 407, 273–281, 2013.
- [61]. Goto A., Sato K., Tsujii Y., Fukuda T., Moad G., Rizzardo E., and Thang S. H., “Mechanism and Kinetics of RAFT-Based Living Radical Polymerizations of Styrene and Methyl Methacrylate”, *Macromolecules* 34, 402-408, 2001.
- [62]. Bernard, J., Favier, A., Davis, T. P., Kowollik, C. B., Stenzel, M. H., Synthesis of poly(vinyl alcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization, *Polymer*, 47, 1073–1080, 2006.
- [63]. Zhang, S., Chen, K., Liang, L., Tan, B., Synthesis of oligomer vinyl acetate with different topologies by RAFT/MADIX method and their phase behaviour in supercritical carbon dioxide, *Polymer* 54, 5303-5309, 2013.
- [64]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A. & Thang, S. H. Thiocarbonylthio compounds (S=C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization), *Macromolecules*, 2005.
- [65]. Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C., Charleux, B., “Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT)”, *Polymer*, 44: 4101-4107, 2003.
- [66]. Chong, Y. K., Krstina, J., Le, T. P. T., Moad G., Postma A., E. Rizzardo, Thang, S. H., *Macromolecules*, 36, 2256–2272, 2003.
- [67]. Chiefari, J., Mayadunne, R. T. A., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M. A., Thang, S. H., *Macromolecules*, 36, 2273–2283, 2003.
- [68]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Living radical polymerization by the RAFT process", *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410, 2005.

- [69]. Alberti, A., Benaglia, M., Laus, M., Sparnacci, K., *J. Org. Chem.*, 67, 7911–7914, 2002.
- [70]. Moad G, Mayadunne RTA, Rizzardo E, Skidmore M, Thang SH. Synthesis of novel architectures by radical polymerization with reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). *Macromol Symp*; 192:1, 2003.
- [71]. Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres, N., McCormick, C., "Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43: 3141-3152, 2005.
- [72]. Lai, J.T., Filla, D., Shea, R., "Functional polymers from novel carboxylterminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents", *Macromolecules*, 35: 6754-6756, 2002.
- [73]. Sumerlin, B.S., Donovan, M.S., Mitsukami, Y., Lowe, A.B., McCormick, C.L., "Water-soluble polymers. 84. Controlled polymerization in aqueous media of anionic acrylamido monomers via RAFT", *Macromolecules*, 34: 6561-6564, 2001.
- [74]. Donovan, M.S., Lowe, A.B., Sanford, T.A., McCormick, C.L., "Sulfobetaine-containing diblock and triblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization in aqueous media", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 41: 1262-1281, 2003.
- [75]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., "Living radical polymerization by the RAFT process", *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410, 2005.
- [76]. Quinn, J.F., Barner, L., Barner-Kowollik, C., Rizzardo, E., Davis, T.P., "Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization initiated with ultraviolet radiation", *Macromolecules*, 35: 7620–7627, 2002.
- [77]. Bai, R.K., You, Y.Z., Pan, C.Y., "60Co γ -irradiation-initiated "living" free-radical polymerization in the presence of dibenzyl trithiocarbonate", *Macromol. Rapid Commun.*, 22: 315-319, 2001.
- [78]. Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W., McCormick, C.L., "Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process", *Macromolecules*, 37: 2728-2737, 2004.

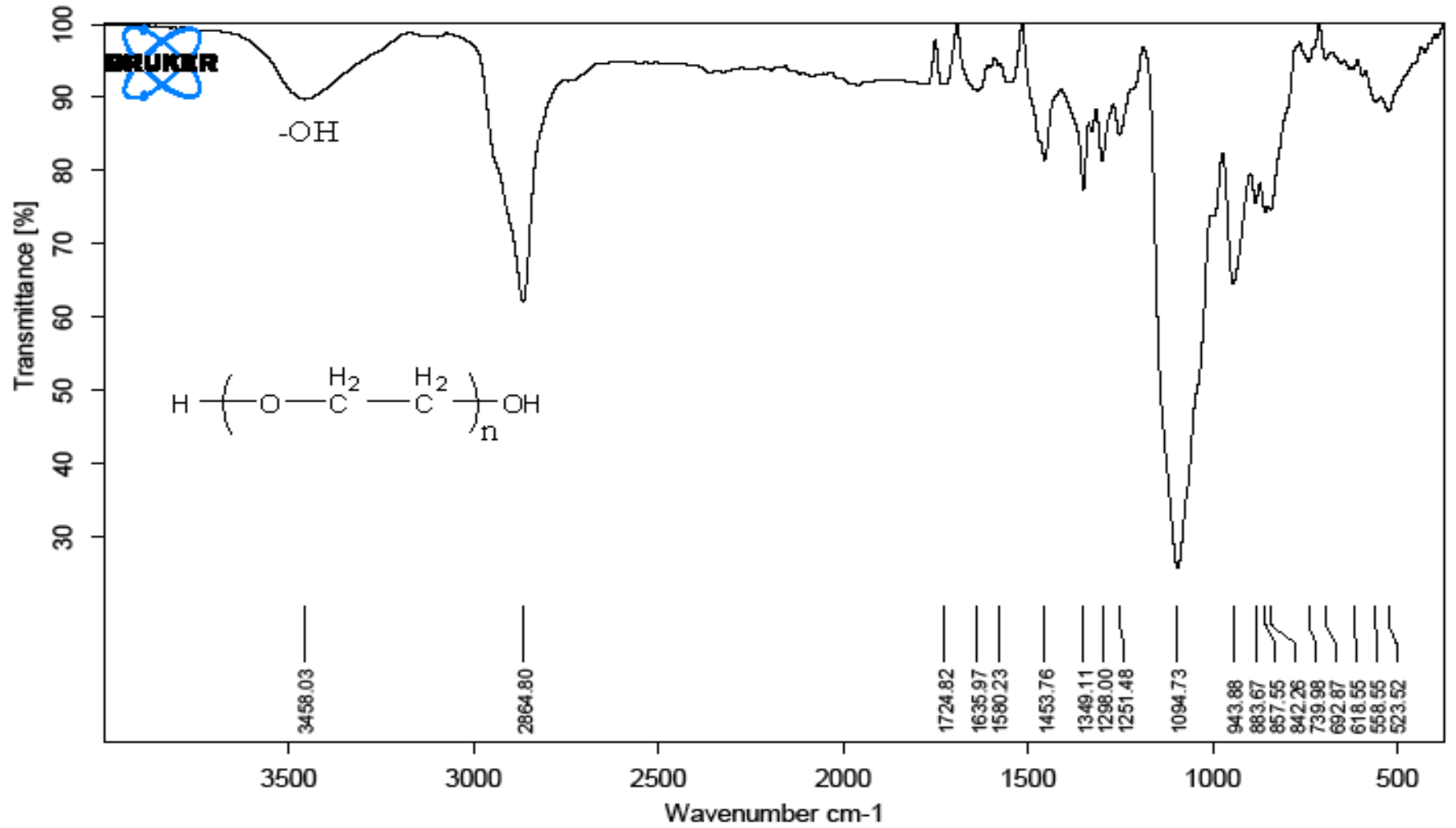
- [79]. Wang, R., Lowe, A.B., "RAFT polymerization of styrenic-based phosphonium monomers and a new family of well-defined statistical and block polyampholytes", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 45: 2468-2483, 2007.
- [80]. Arita, T., Beuermann, S., Buback, M., Vana, P., "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Styrene in Fluid CO₂", *e-Polymers*, 3: 1020-1021, 2004.
- [81]. Albertin, L., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., "Effect of an added base on (4-cyanopentanoic acid)-4-dithiobenzoate mediated RAFT polymerization in water", *Polymer*, 47: 1011-1019, 2006.
- [82]. Wang W., Ling Q.D. Lin M.J., Chen Q.H., "A study of a block copolymer synthesized by RAFT polymerization containing carbazole groups and a europium complex, *Materials Science-Poland*", Vol. 28, No. 4, 2010.
- [83]. Yu, Y. C., Shin, S. J., Ko, K. D., Yu, W. R., Youk, J. H., One-pot synthesis of poly(vinyl alcohol)-based biocompatible block copolymers using a dual initiator for ROP and RAFT polymerization, *Polymer* 54, 5595-5600, 2013.
- [84]. Xue, X., Zhu, J., Zhang, Z., Cheng, Z., Tu, Y., Zhu, X., Synthesis and characterization of azobenzene-functionalized poly(styrene)-b-poly(vinyl acetate) via the combination of RAFT and "click" chemistry *Polymer*, 51, 3083-3090, 2010
- [85]. Jeon, H. J., Goa, D. H., Choi, S., Kima, K. M., Lee, J. Y., Chooa, D. J., Yoo, H. O., Kimb, J. M., Kima, J., Synthesis of poly(ethylene oxide)-based thermoresponsive block copolymers by RAFT radical polymerization and their uses for preparation of gold nanoparticles *Colloids and Surfaces, A, Physicochem. Eng. Aspects* 317 496–503, 2008.
- [86]. Chytil, P., Etrych, T., Křiváček, J., Subr, V., N-(2-Hydroxypropyl) methacrylamide-based polymer conjugates with pH-controlled activation of doxorubicin for cell-specific or passive tumour targeting. Synthesis by RAFT polymerisation and physicochemical characterisation Karel Ulbrich *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 41, 473–482, 2010.
- [87]. Shi, P. J., Li, Y.G., Pan, C.Y., Block and star block copolymers by mechanism transformation X. Synthesis of poly(ethylene oxide) methyl ether/polystyrene/poly(L-lactide) ABC miktoarm star copolymers by

- combination of RAFT and ROP , *European Polymer Journal*, 40, 1283–1290, 2004.
- [88]. Guan, C. M., Luo, Z. H., Qiu, J. J., Tang, P. P., Novel fluorosilicone triblockcopolymers prepared by two-step RAFT polymerization: Synthesis, characterization, and surface properties, *European Polymer Journal*, 46, 1582–1593, 2010.
- [89]. Pyuna, J., Matyjaszewskia, K., Wub, J., Kimb, G. M., Chunb, S. B., Matherb, P. T., ABA triblockcopolymers containing polyhedral oligomeric silsesquioxane pendant groups: synthesis and unique properties, *Polymer*, 44, 2739-2750, 2003
- [90]. Kiehl J., Delaite, C., Bistac, S., Schuller, A.S., Farge, H., Synthesis of graft copolymers of poly(methacrylic acid)-g-poly(3-caprolactone) by coupling ROP and RAFT polymerizations *Polymer* 53, 694-700, 2012.
- [91]. Kroeze, E., Boer, B., Brinke, G., Hadziioannou., Synthesis of SAN-PB-SAN Triblock Copolymers via a “Living” Copolymerization with Macro-Photoiniferters, *Macromolekules* 29, 8599-8605, 1996.
- [92]. Çakmak, İ., Triblock copolymers via macro-iniferters: block copolymers of epichlorhydrin with styrene and methyl methacrylate, *New Polymers Materials*, Vol. 5, No.2, pp. 159-167, 1998.

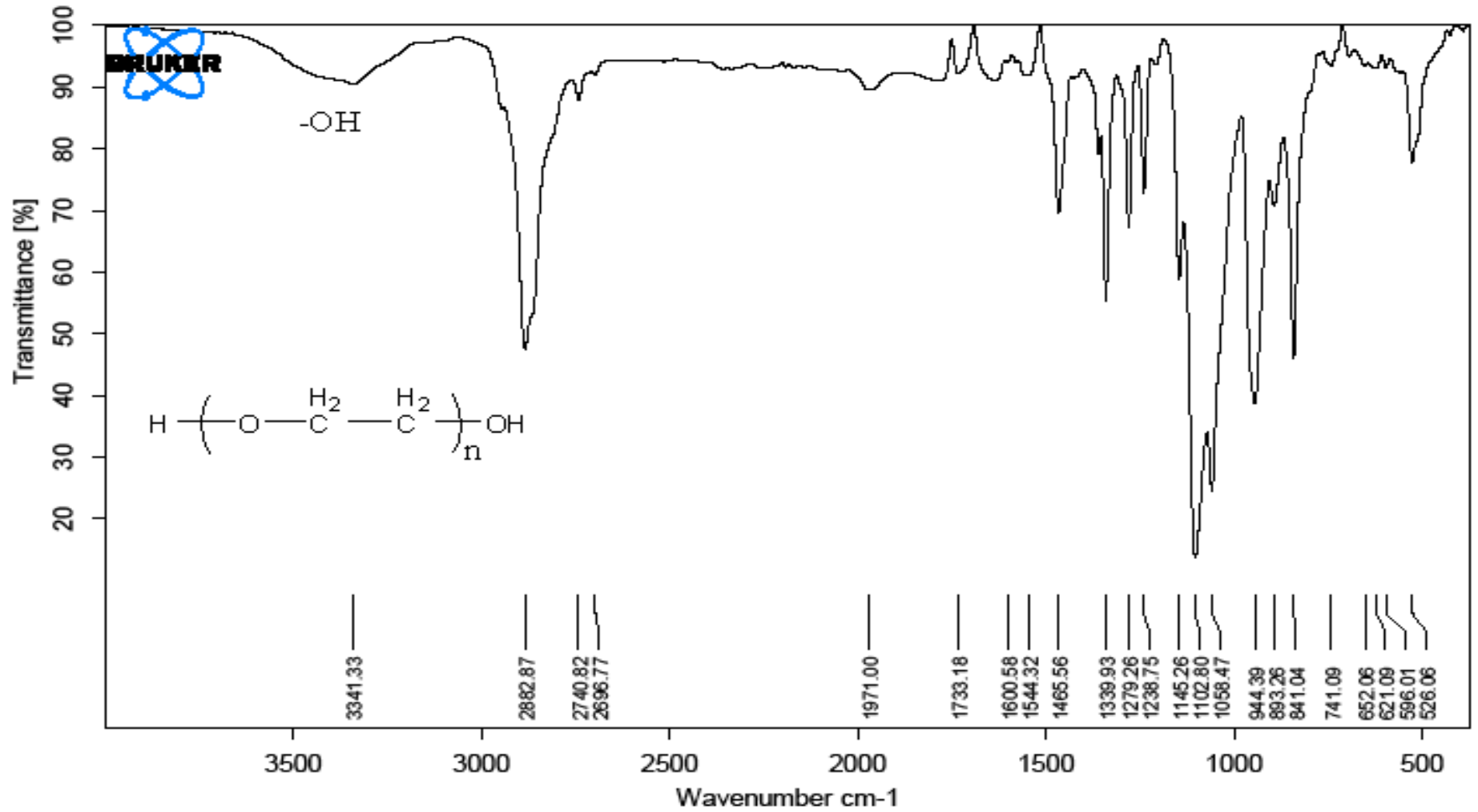
7. EKLER



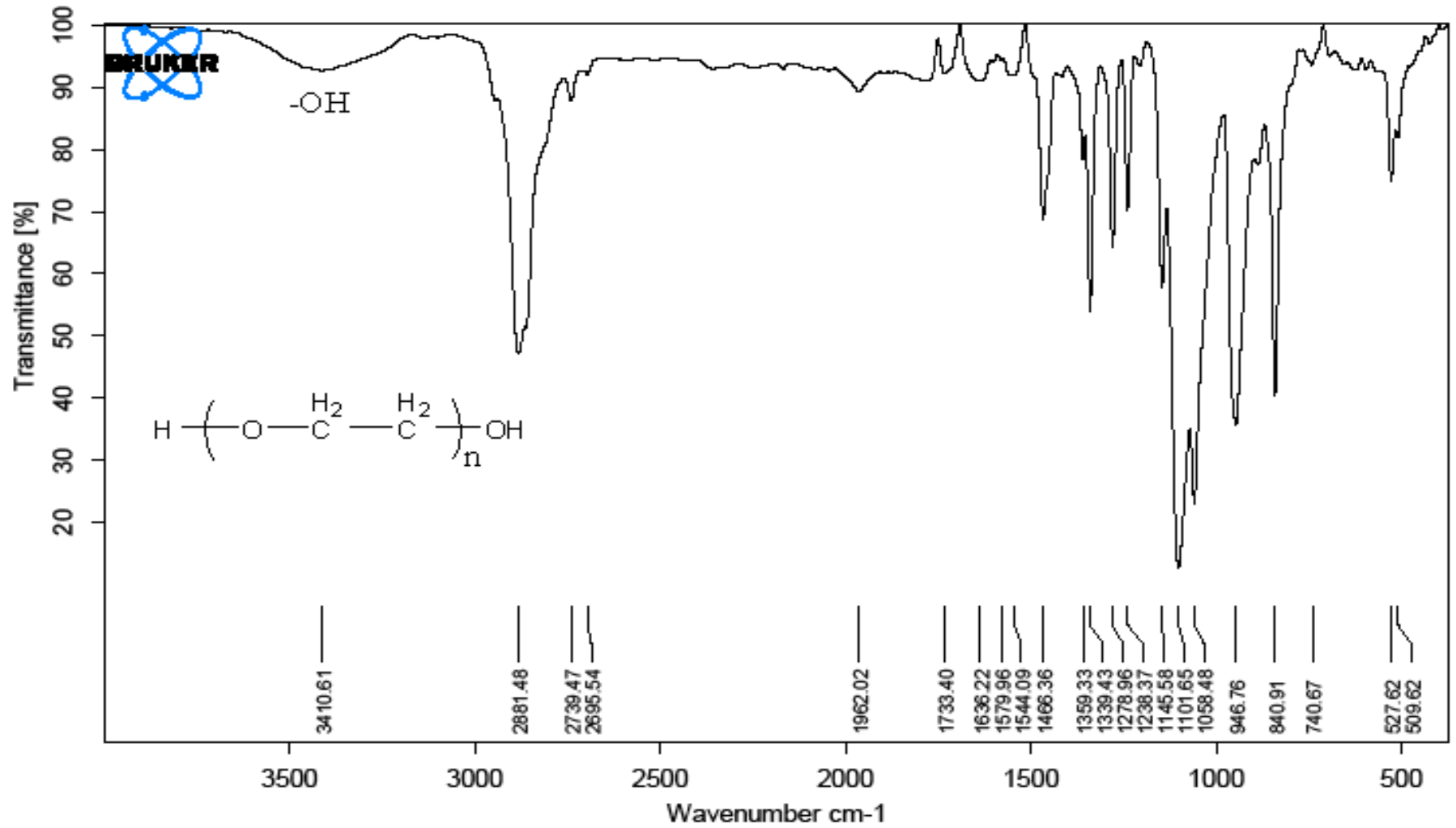
Ek Şekil 1. PEG-400 Benzoil klorür FT-IR Spektrumu



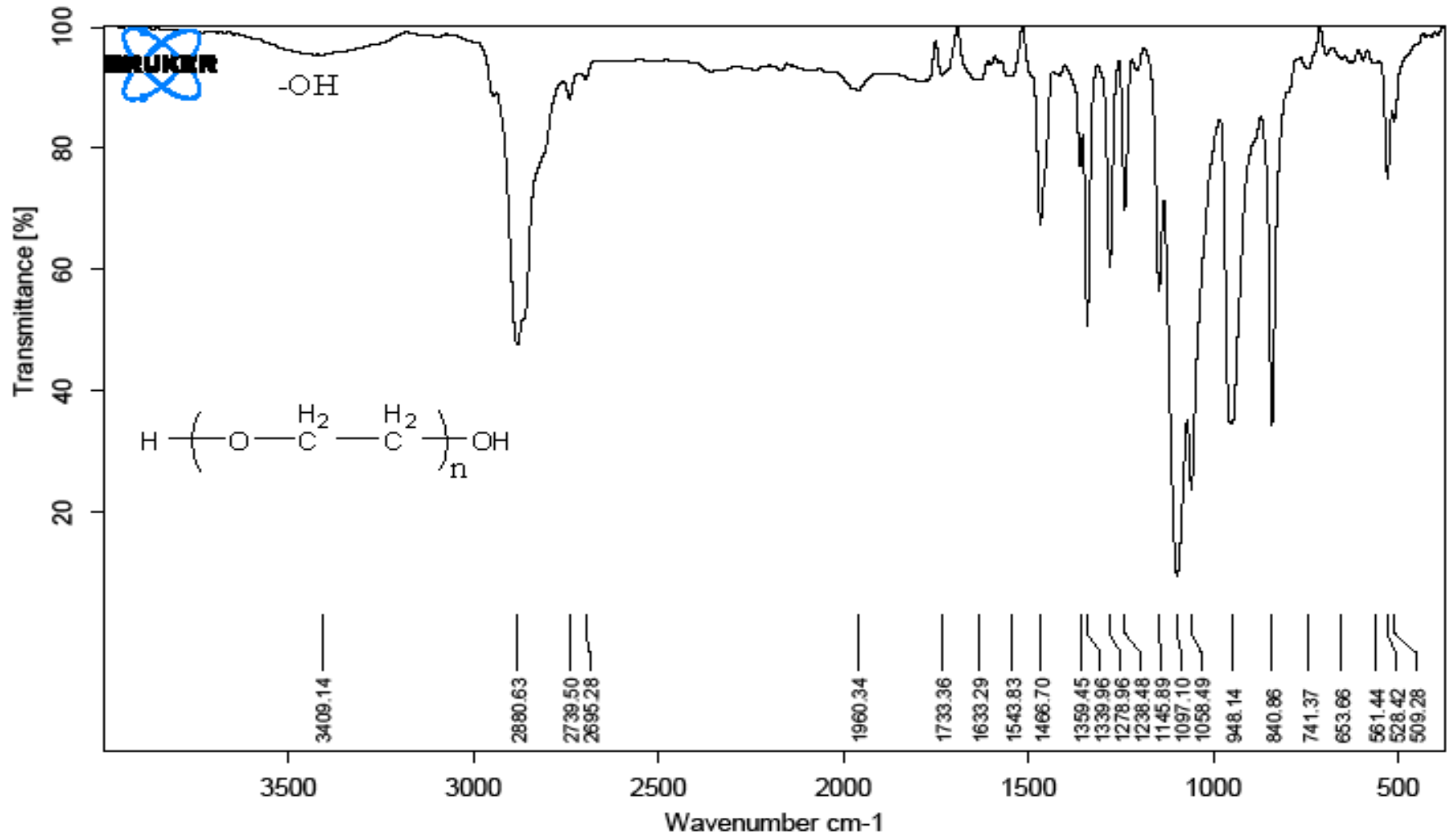
Ek Şekil 2. PEG-600 Benzoil klorür FT-IR Spektrumu



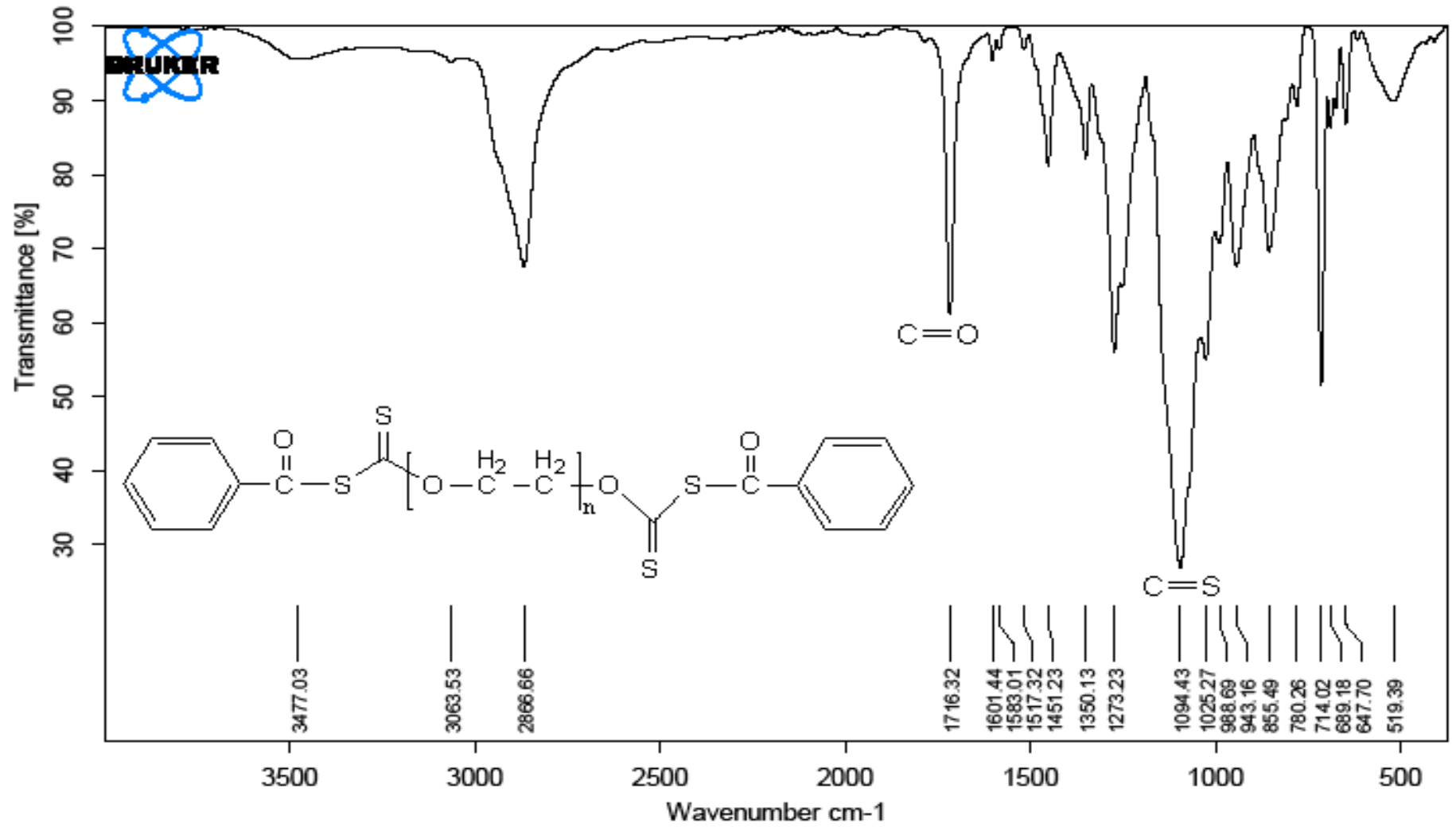
Ek Şekil 3. PEG-1000 Benzoil klorür FT-IR Spektrumu



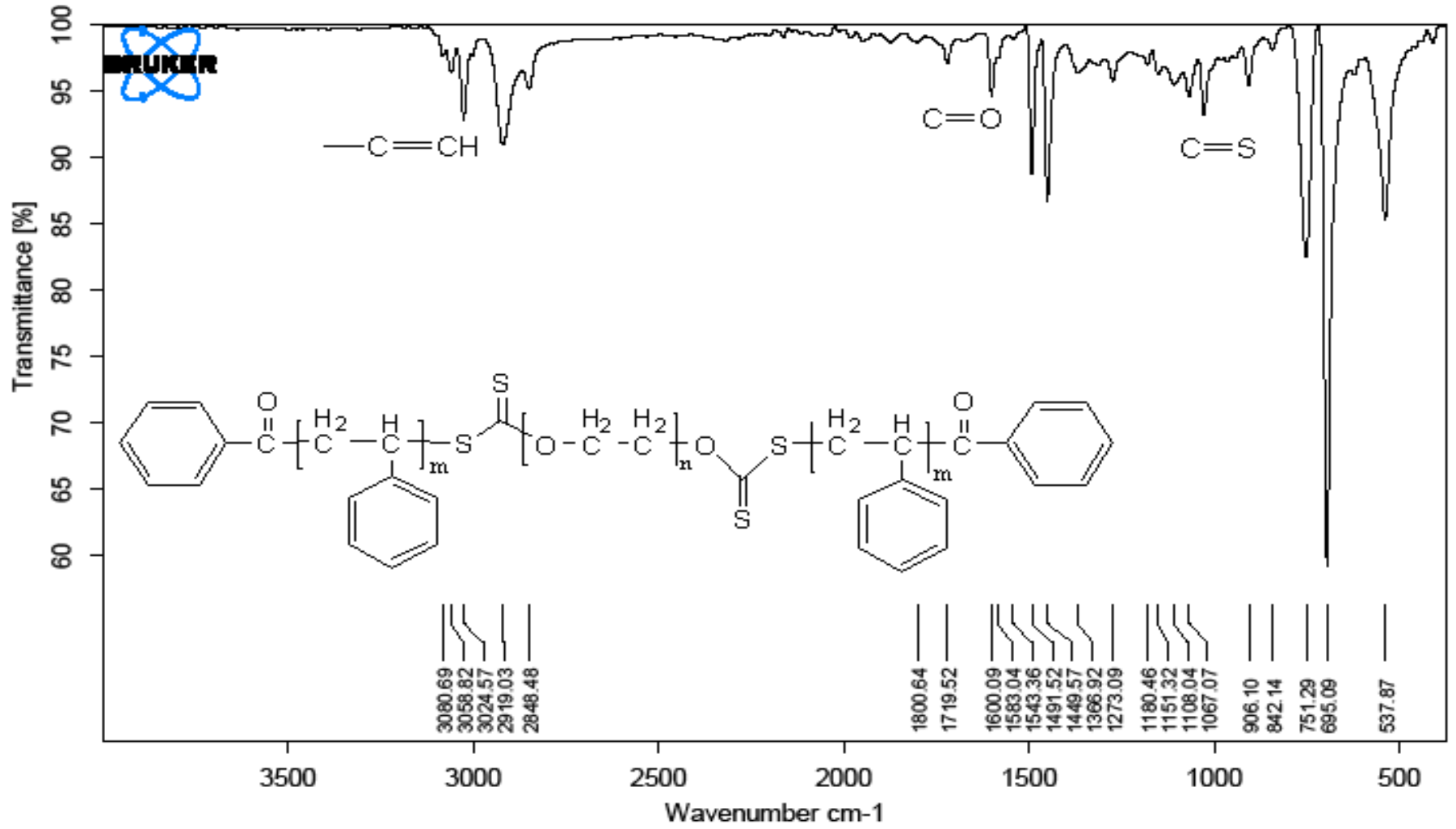
Ek Şekil 4. PEG-1500 Benzoil klorür FT-IR spektrumu



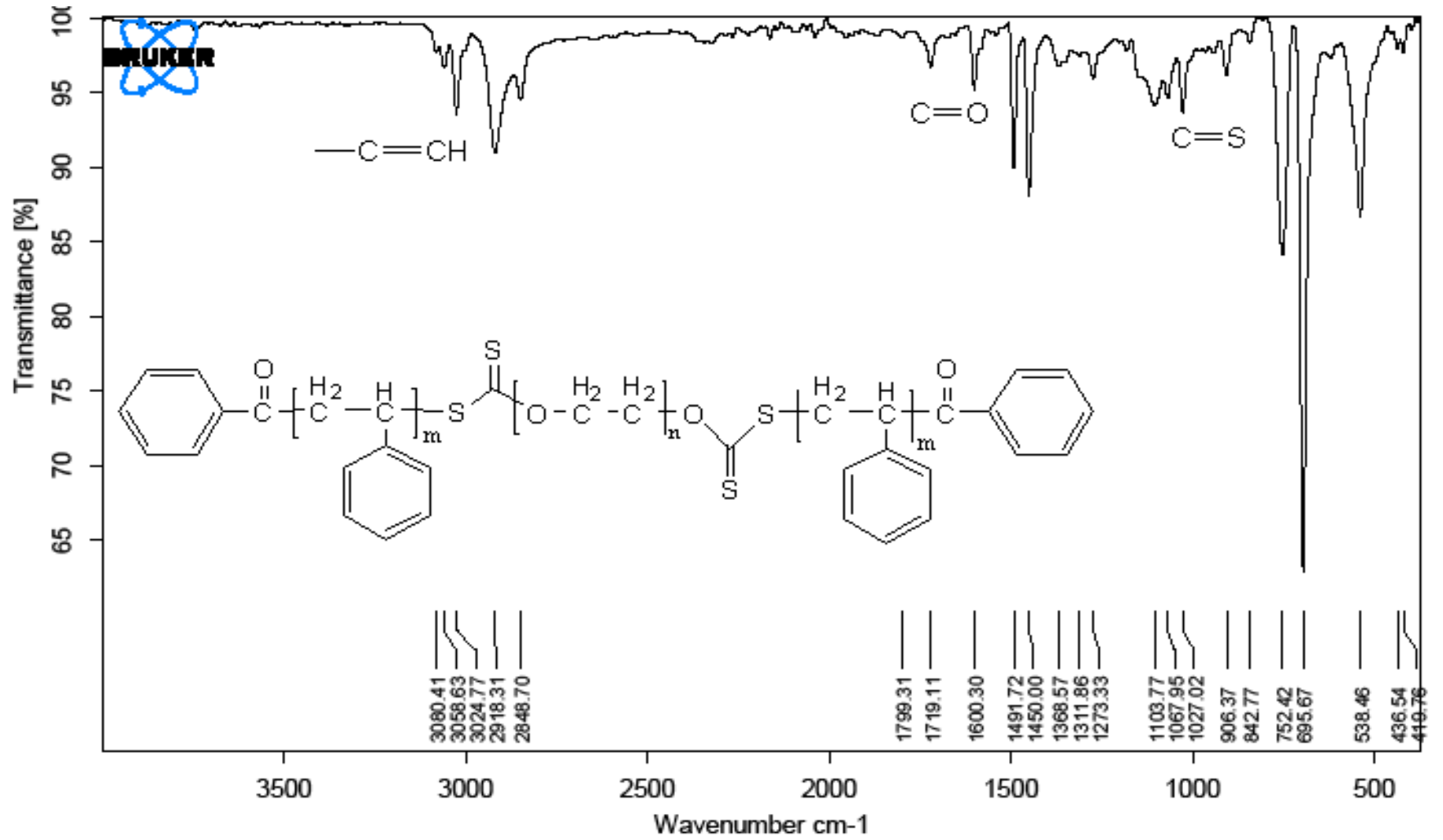
Ek Şekil 5. PEG-3000 Benzoil klorür FT-IR Spektrumu



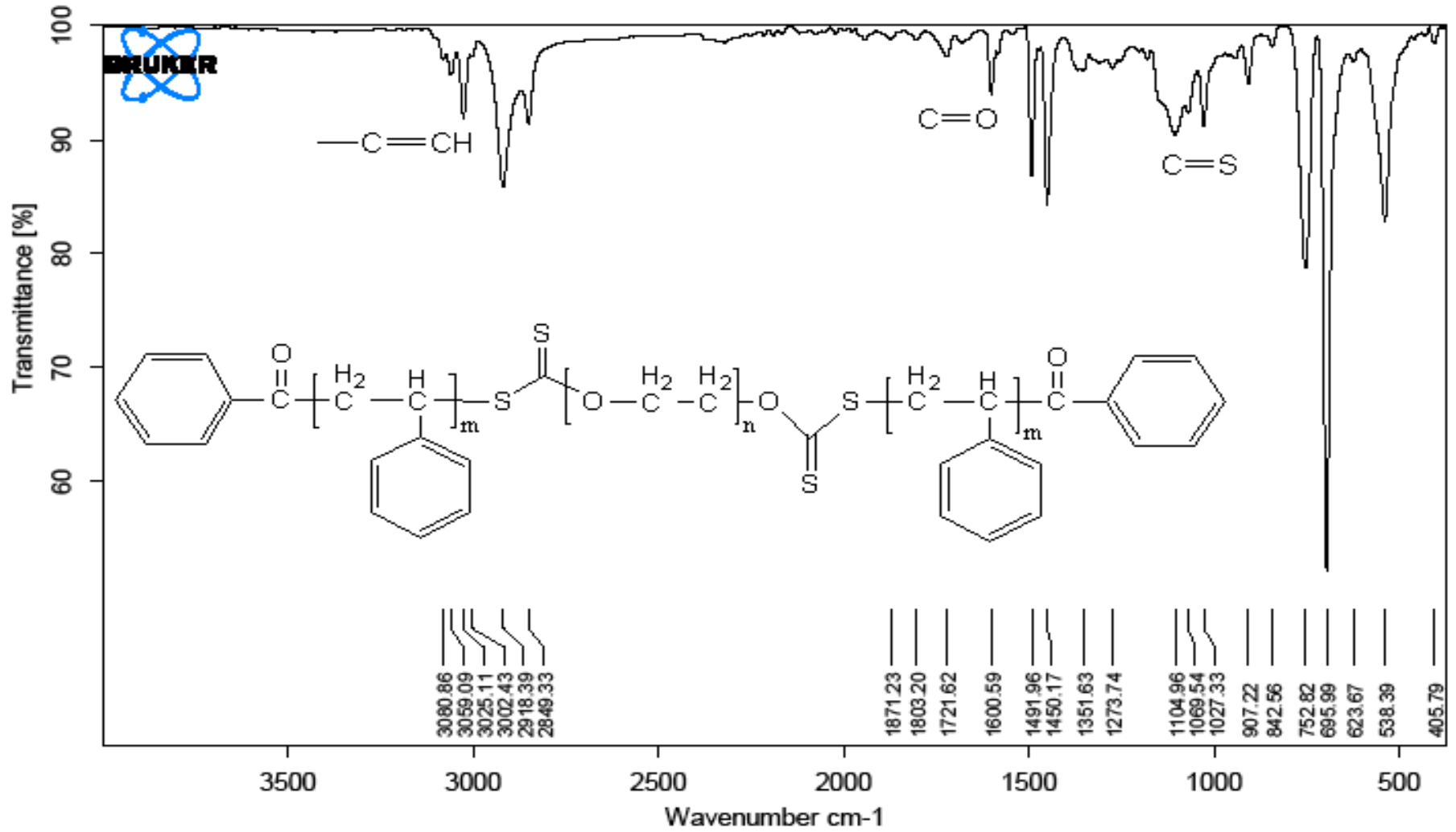
Ek Şekil 7. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



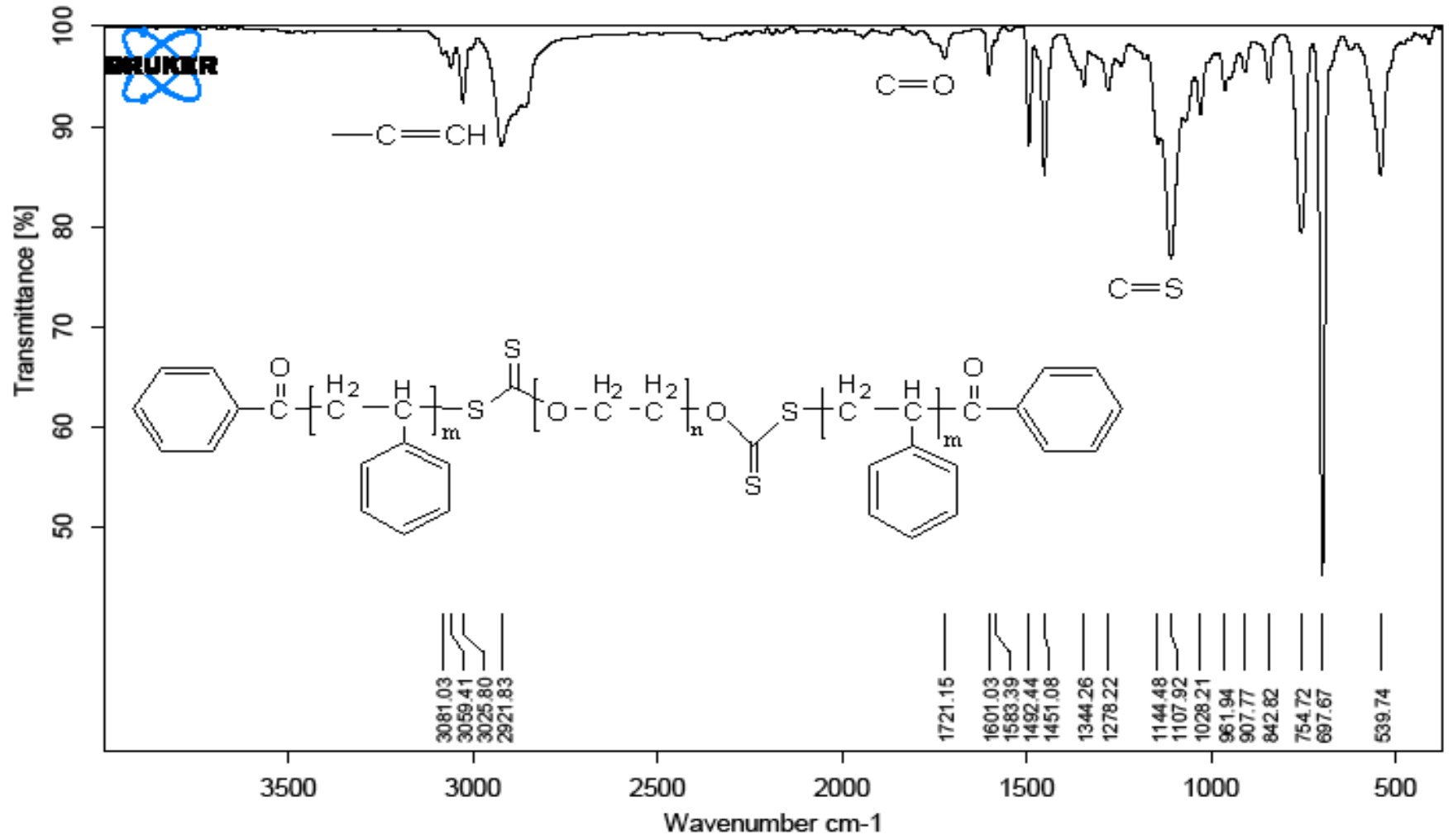
Ek Şekil 11. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



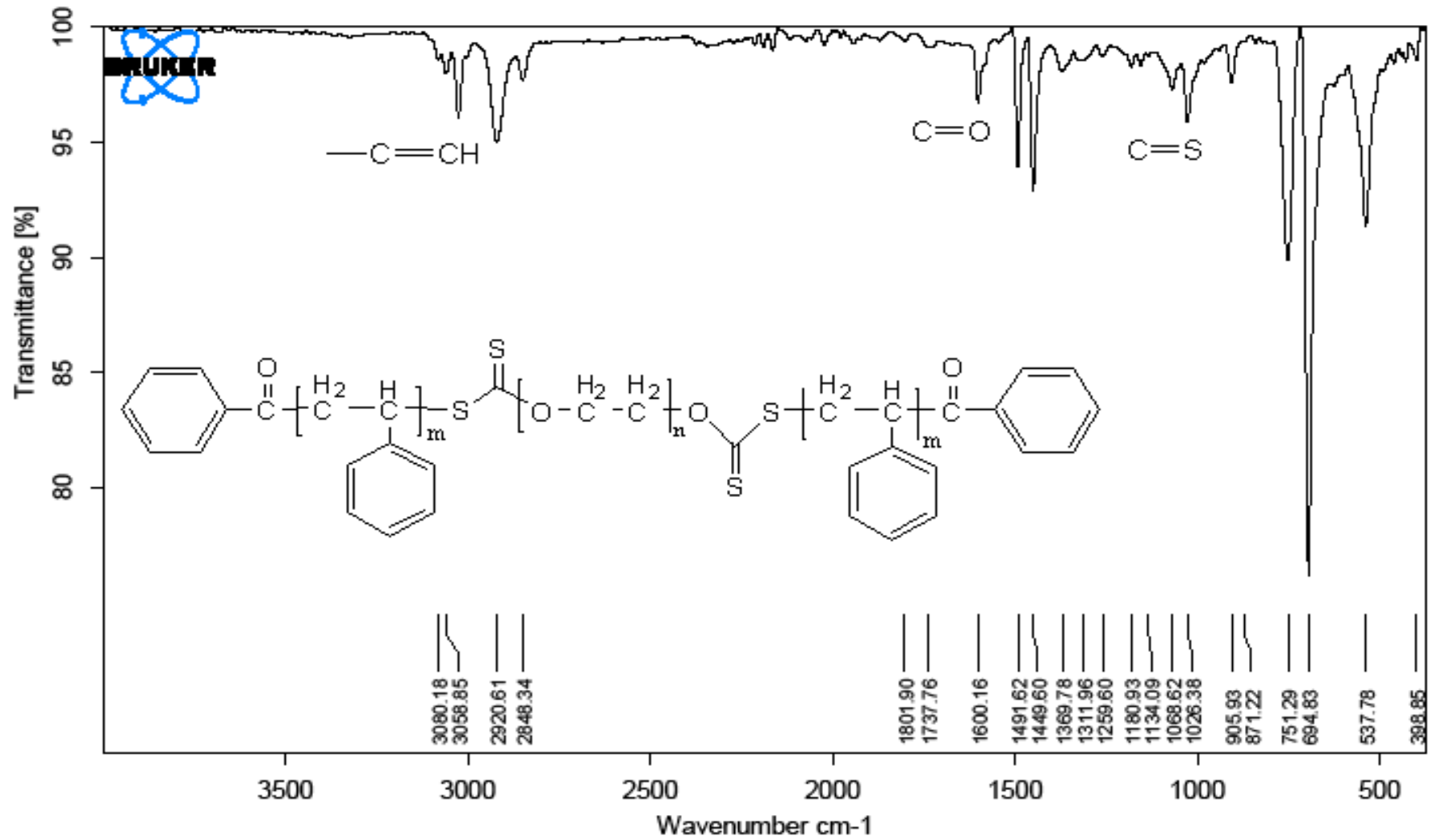
Ek Şekil 12. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



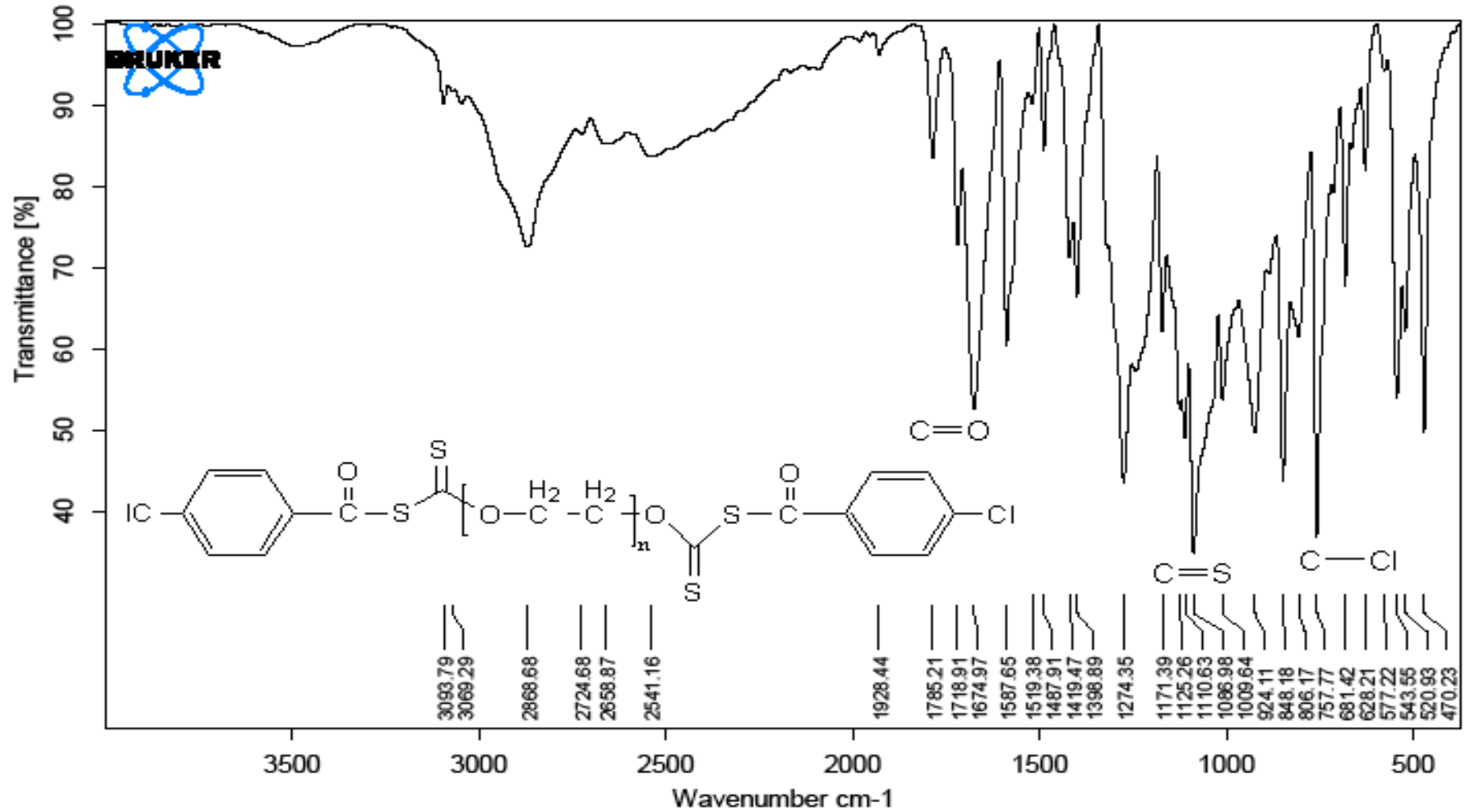
Ek Şekil 13. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



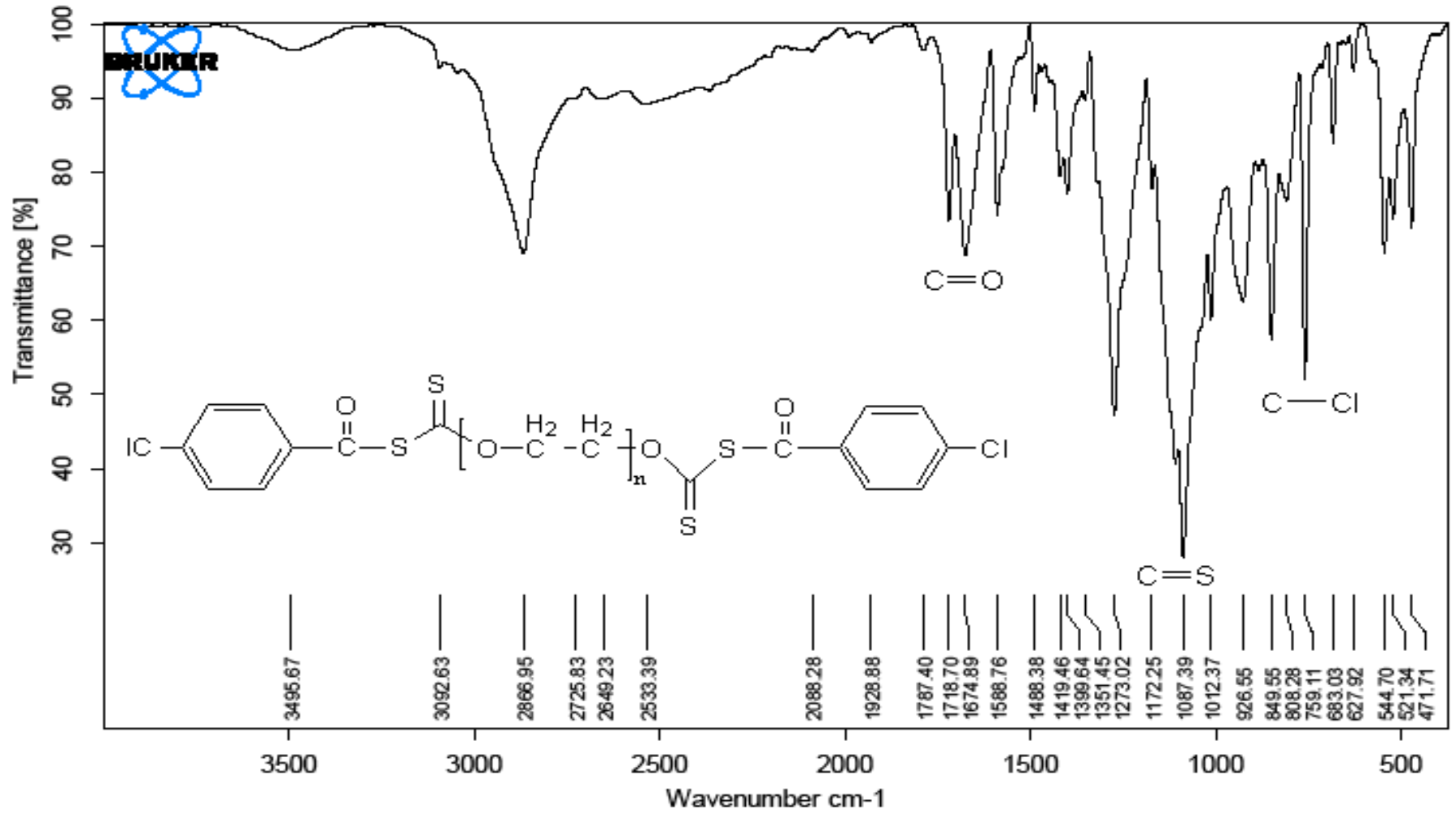
Ek Şekil 14. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



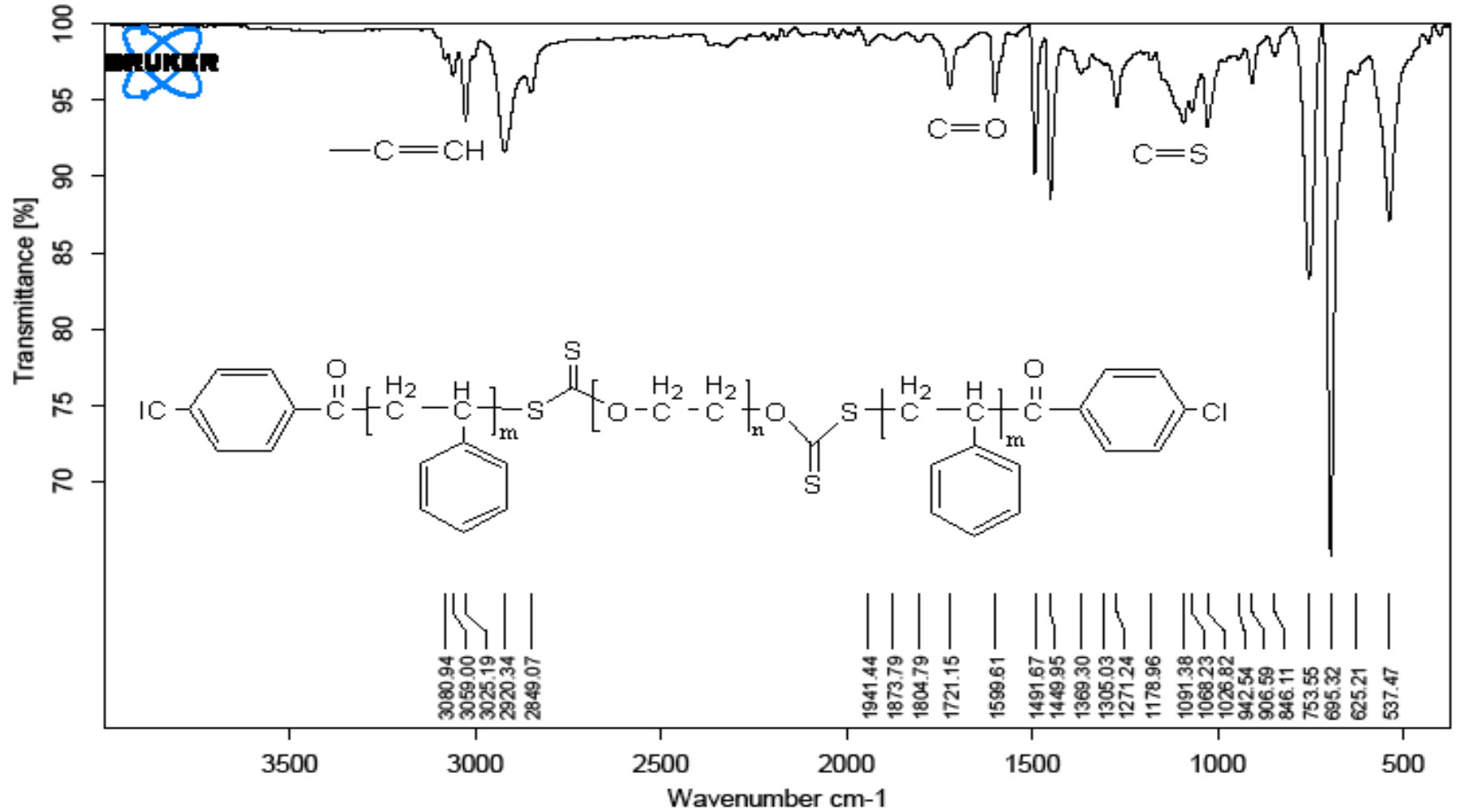
Ek Şekil 15. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



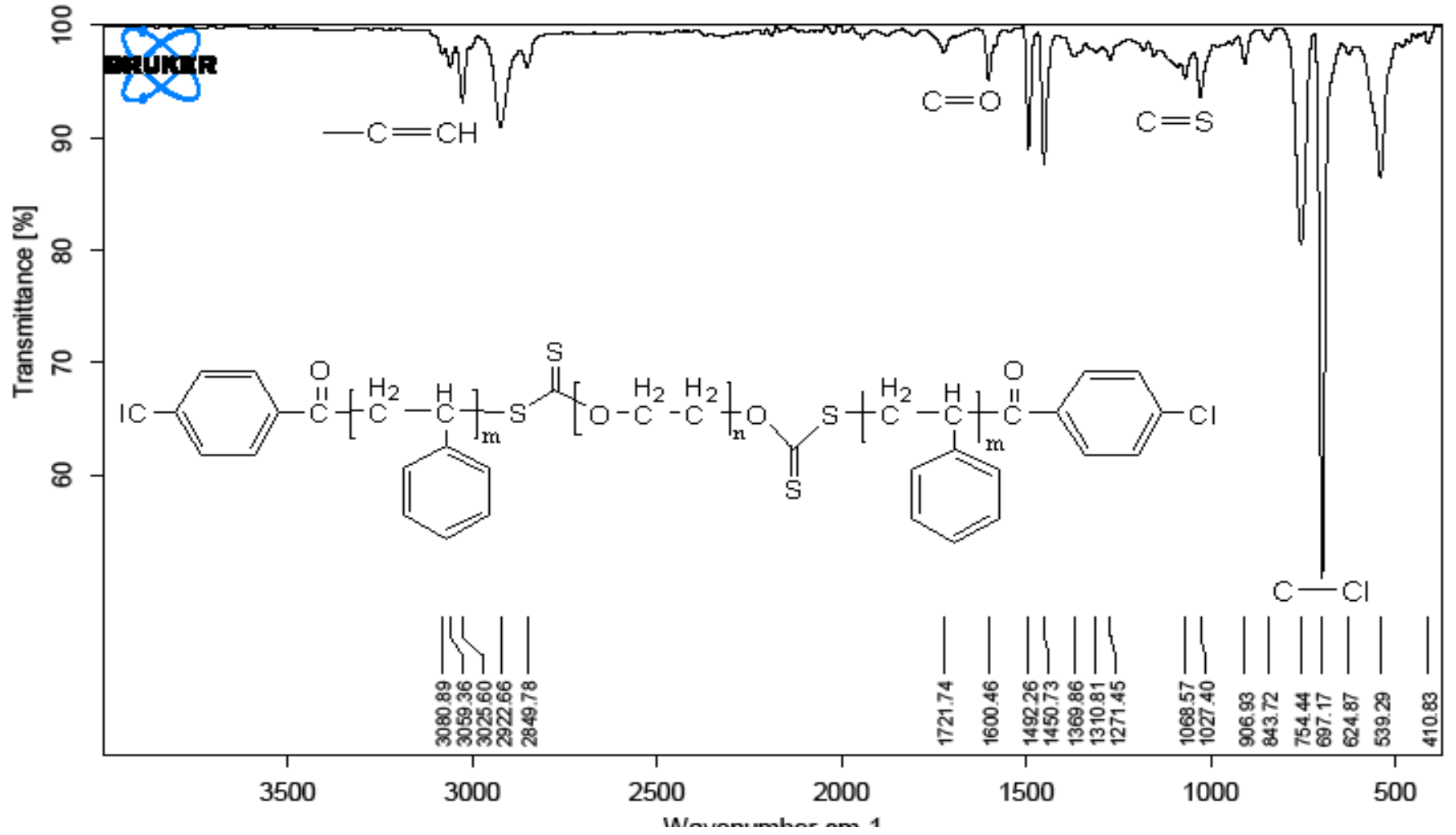
Ek Şekil 16. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



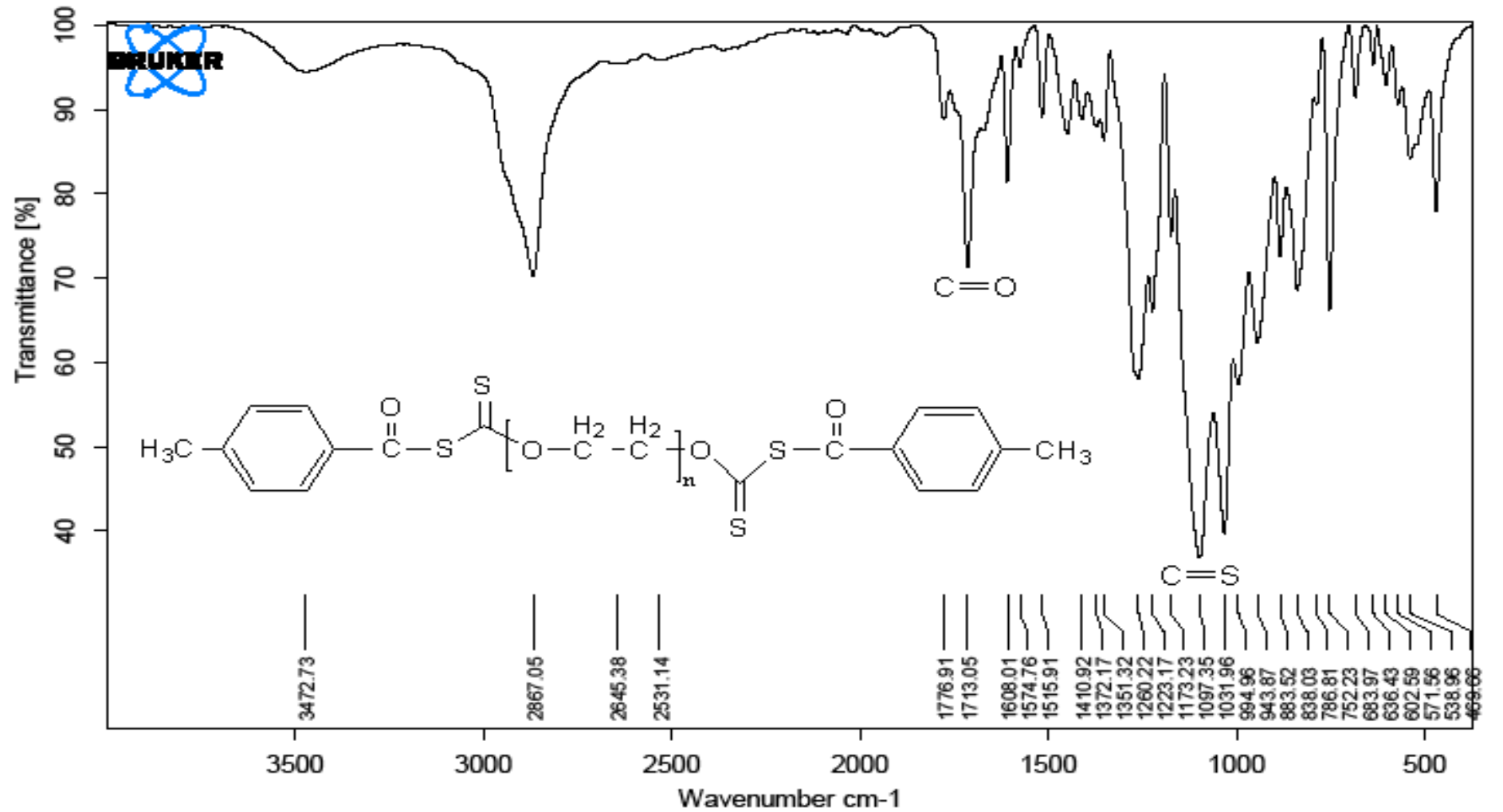
Ek Şekil 17. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



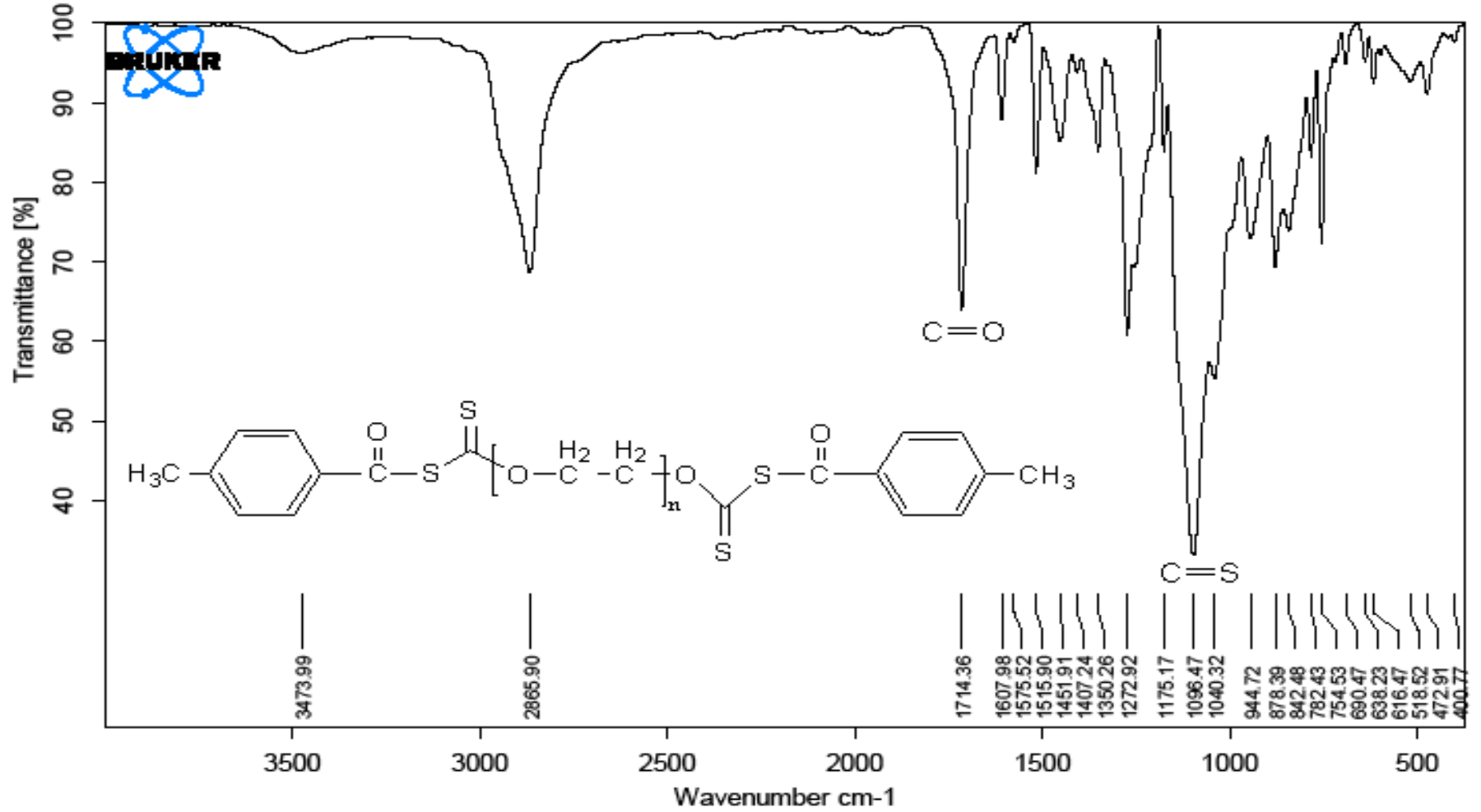
Ek Şekil 18. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



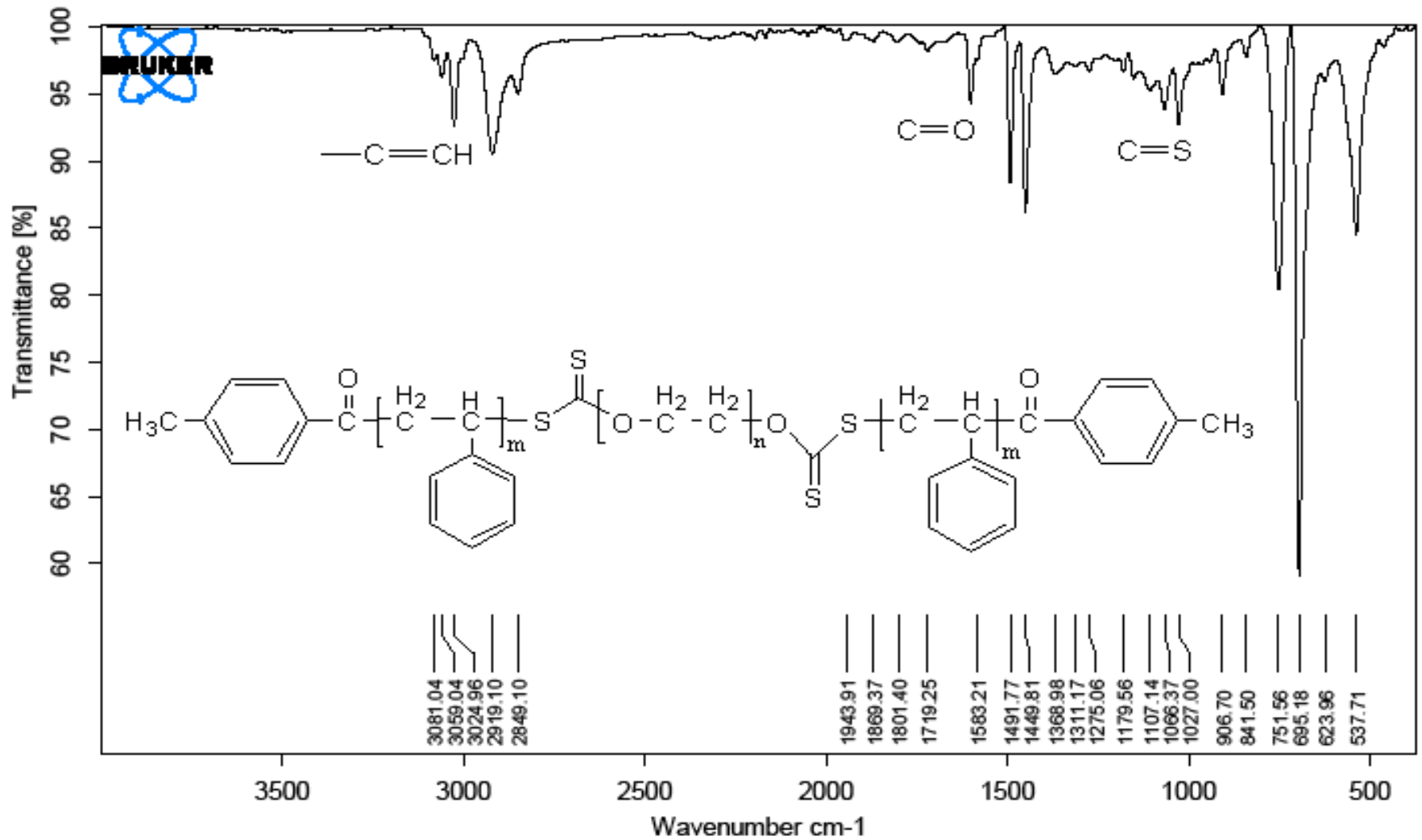
Ek Şekil 19. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



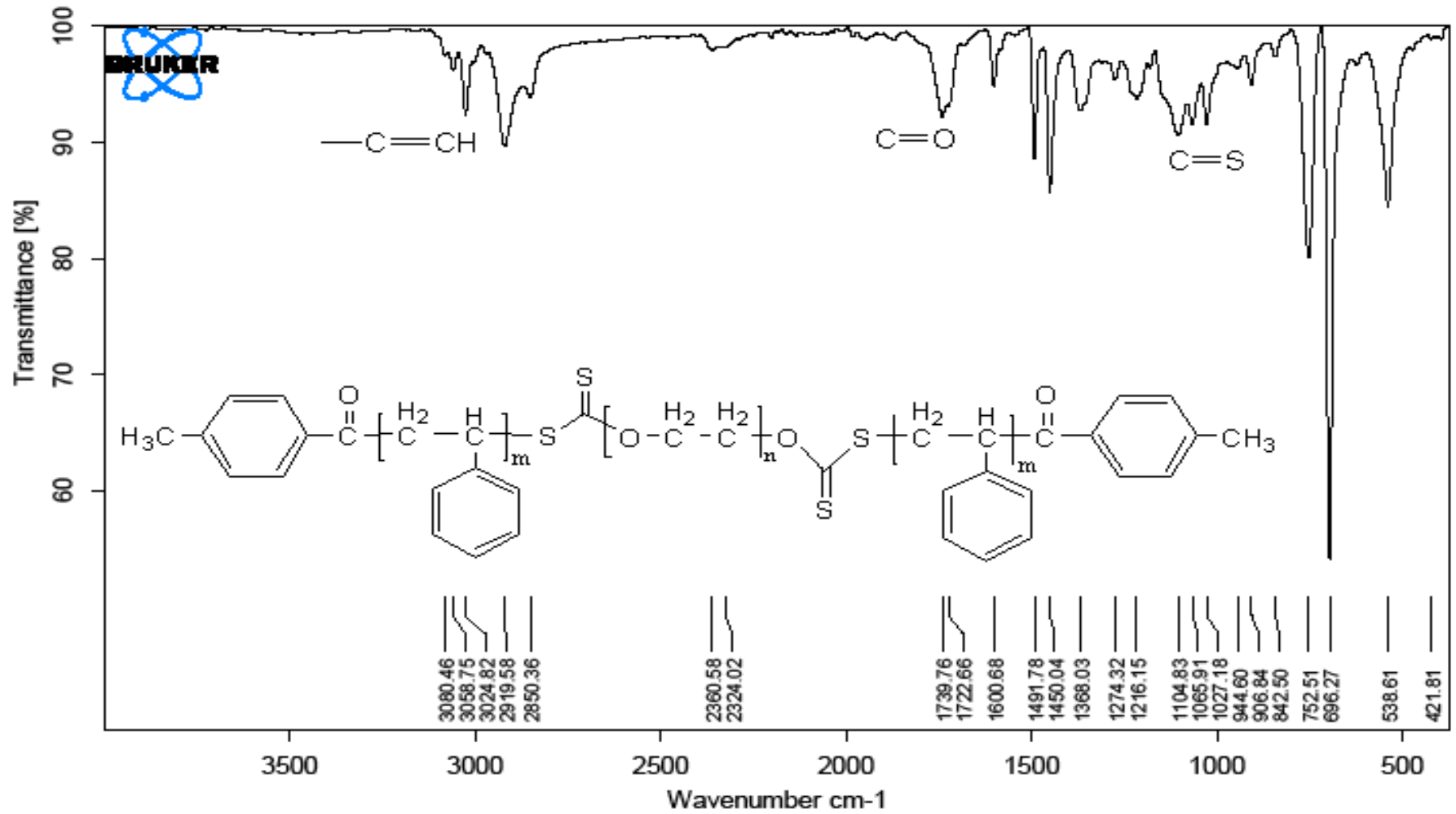
Ek Şekil 20. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



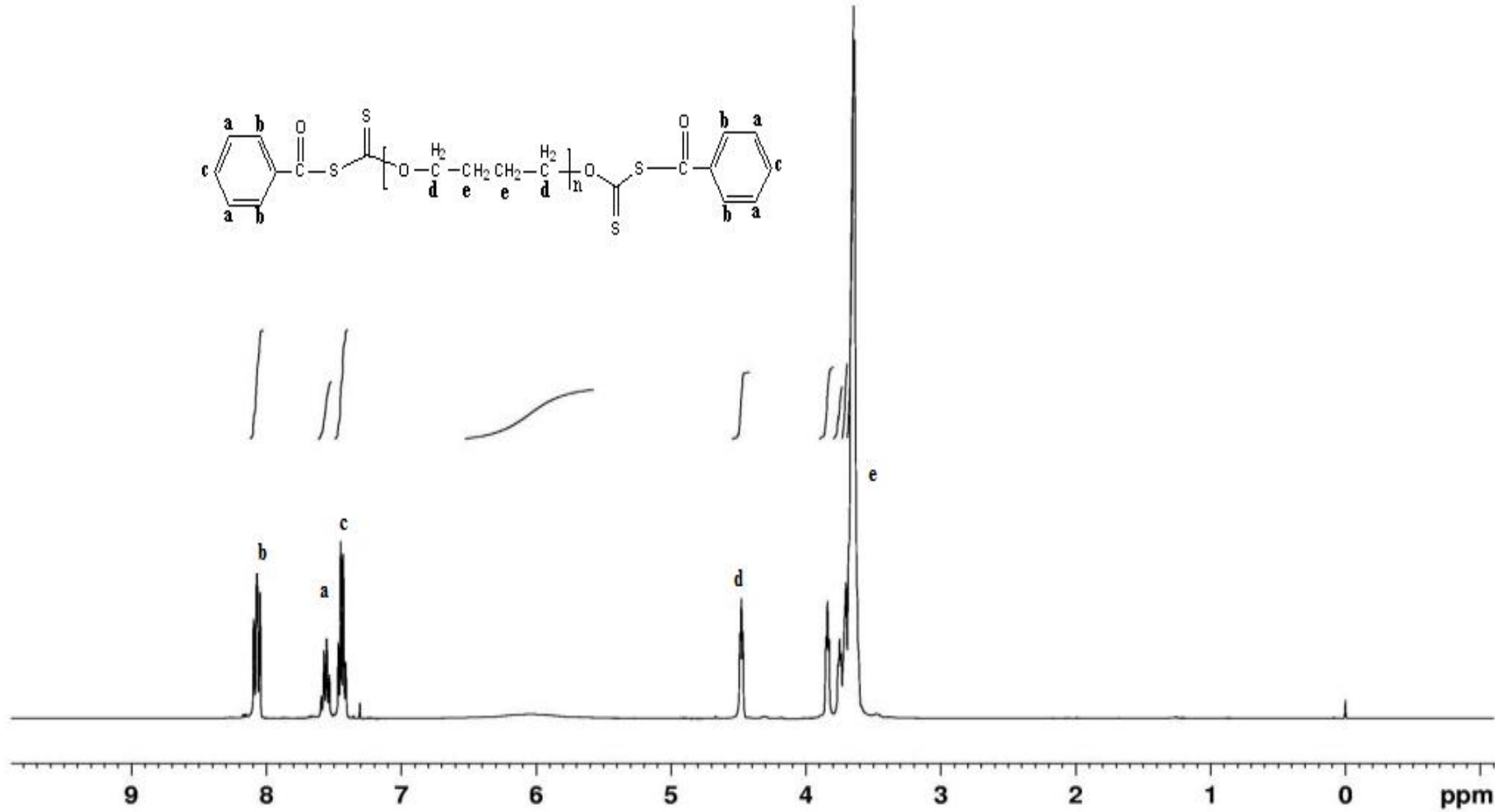
Ek Şekil 21. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının FT-IR Spektrumu



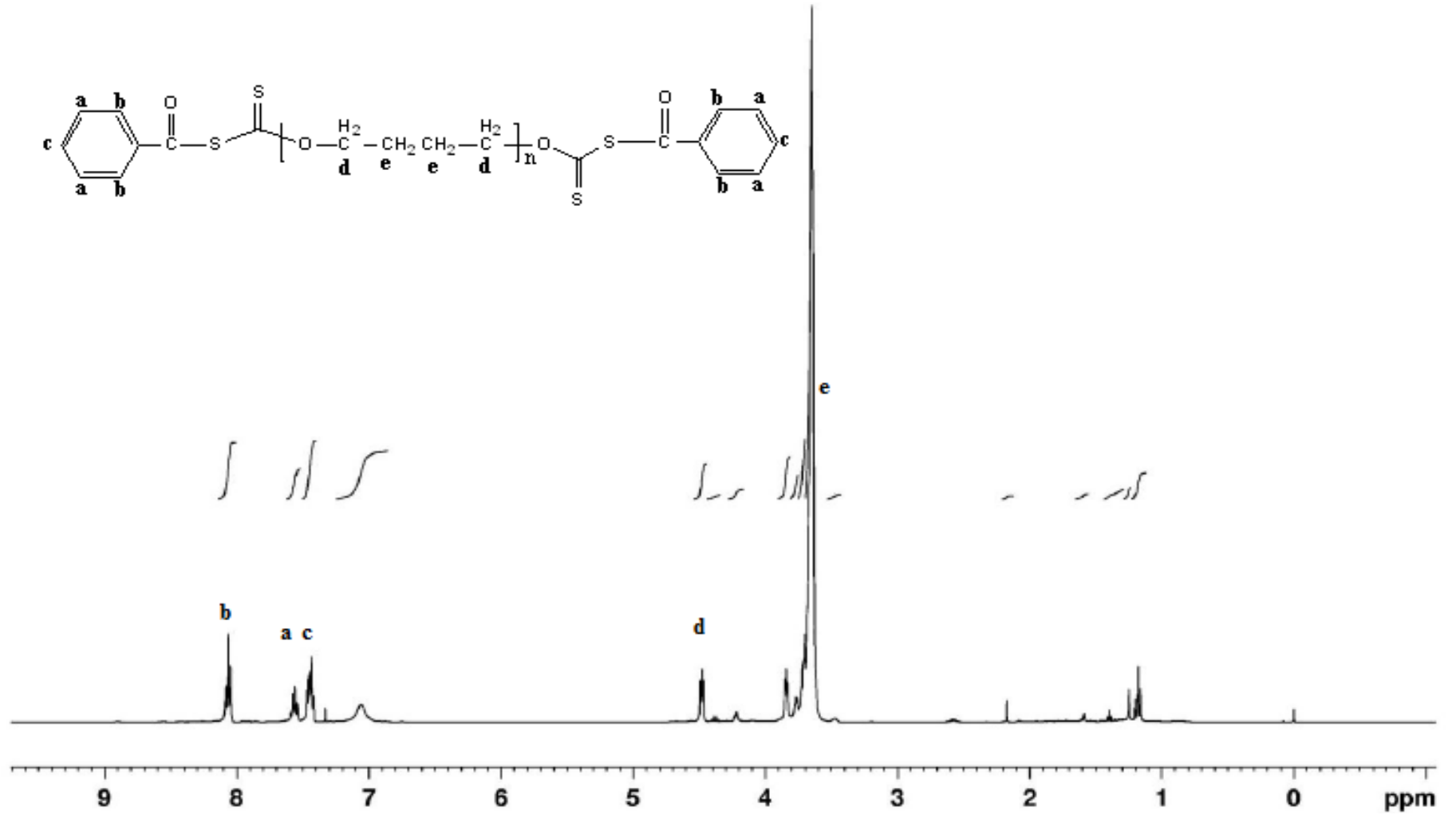
Ek Şekil 22. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



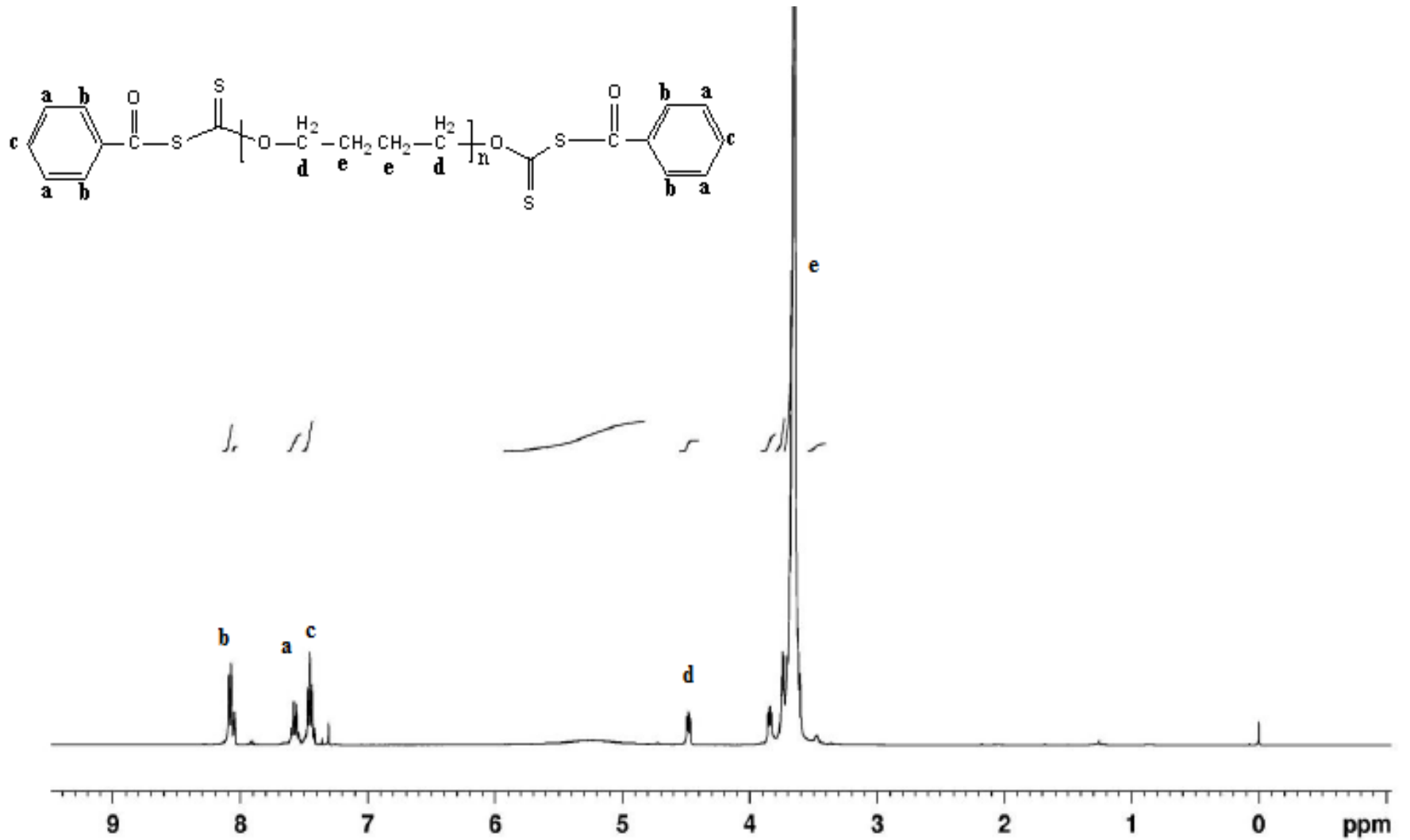
Ek Şekil 23. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun FT-IR Spektrumu



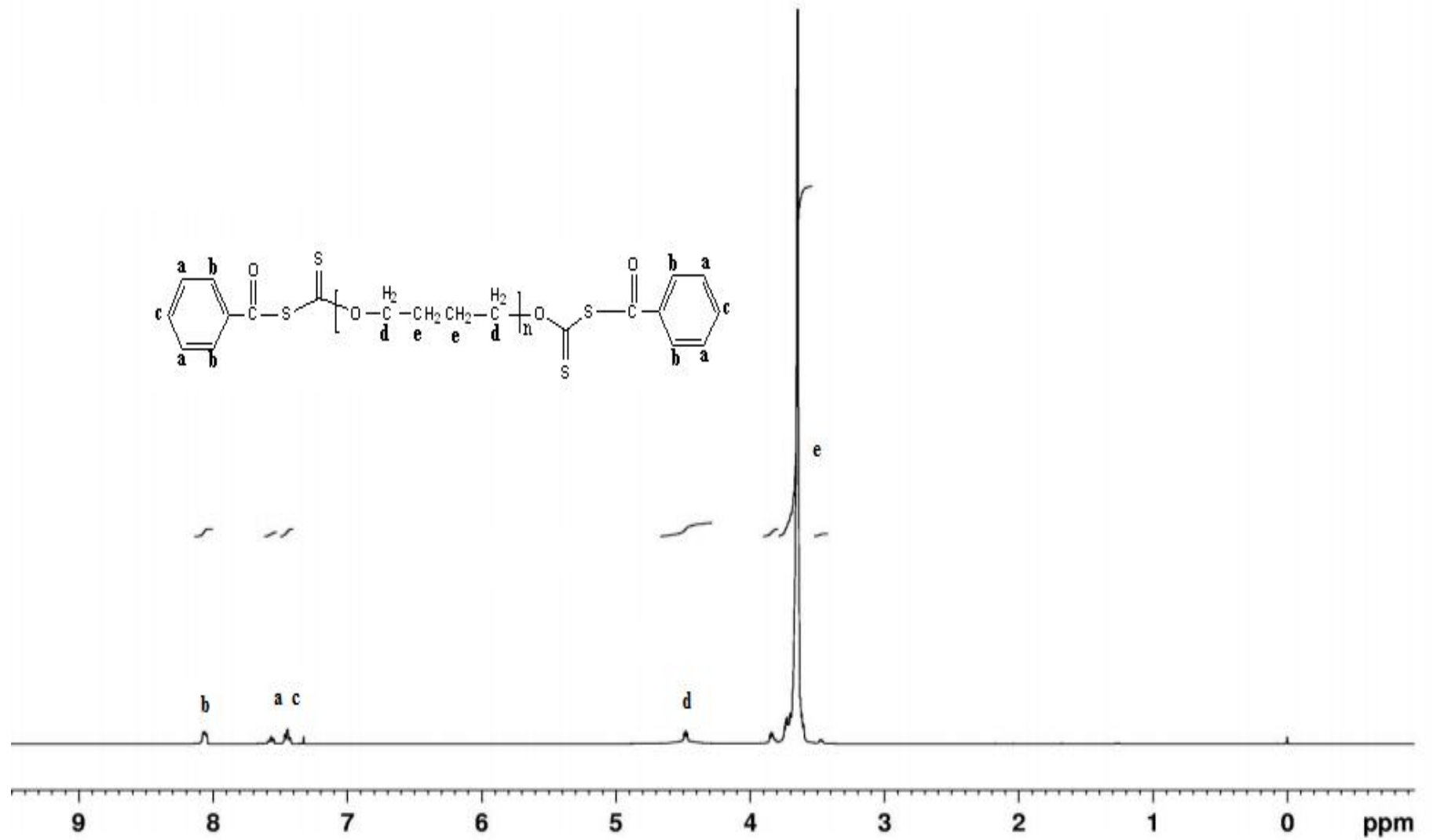
Ek Şekil 24. PEG-400 Benzoyl klorür Makro RAFT Ajanının ¹H-NMR Spektrumu



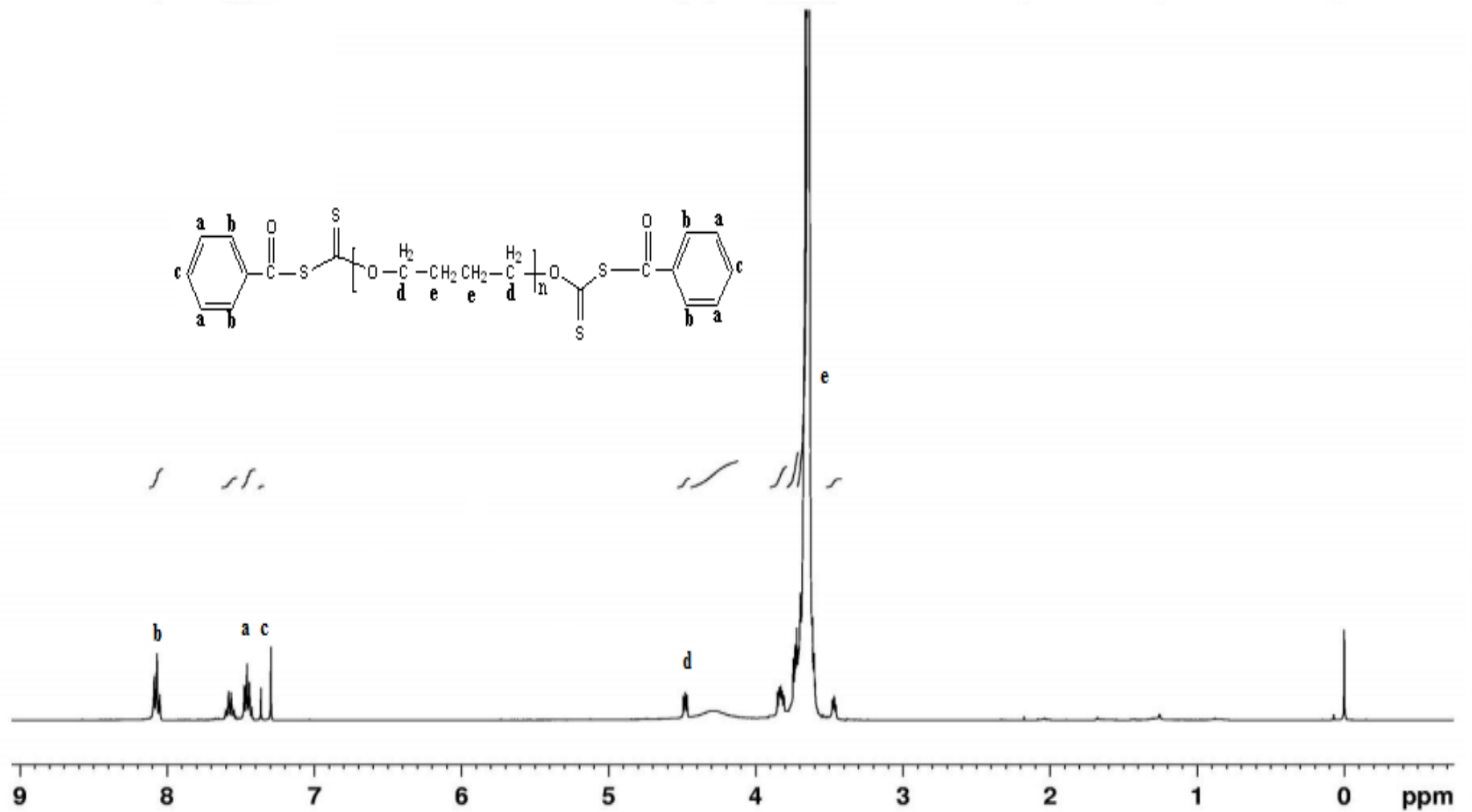
Ek Şekil 25. PEG-600 Benzoyl klorür Makro RAFT Ajanının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



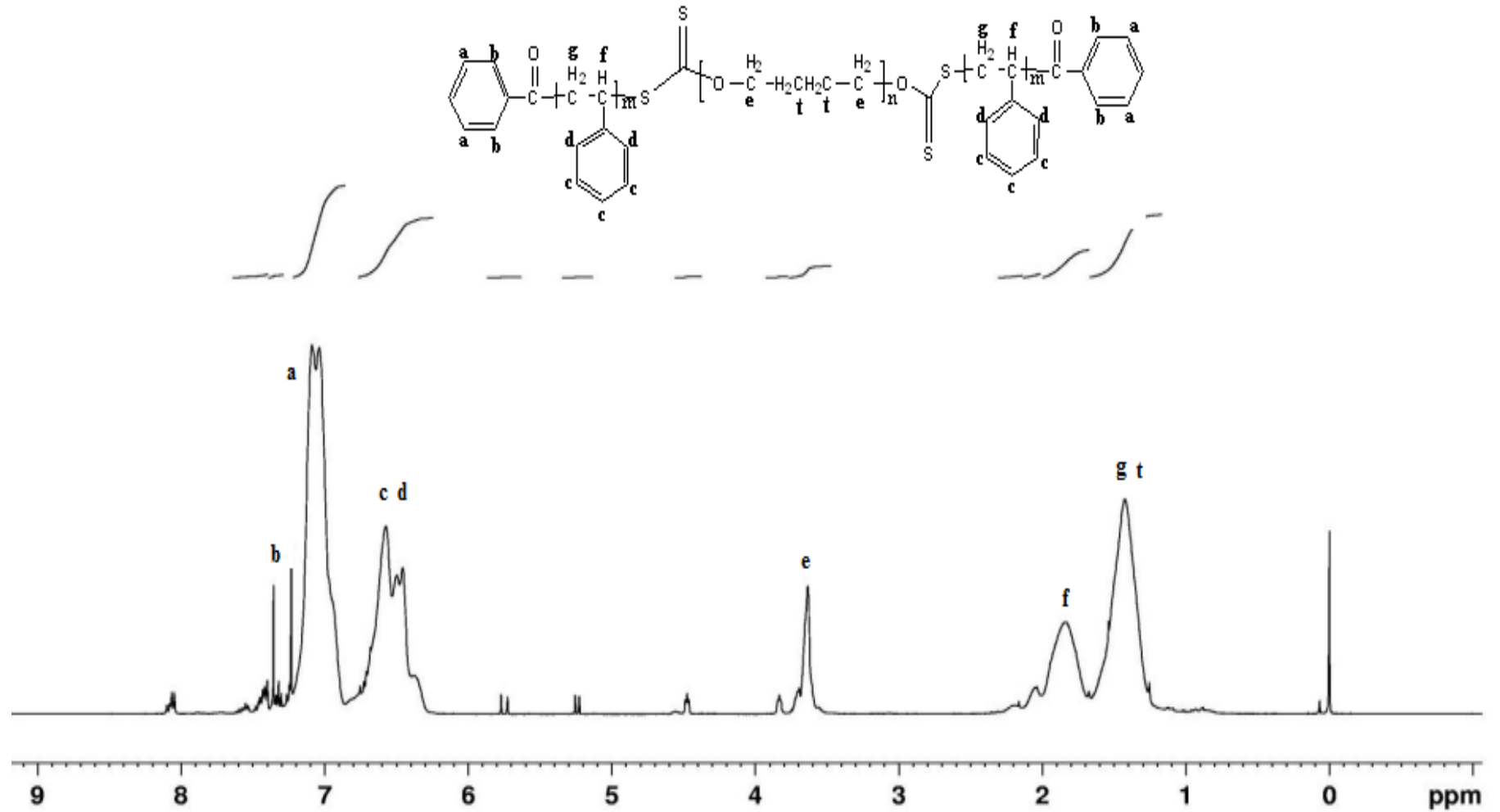
Ek Şekil 26. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



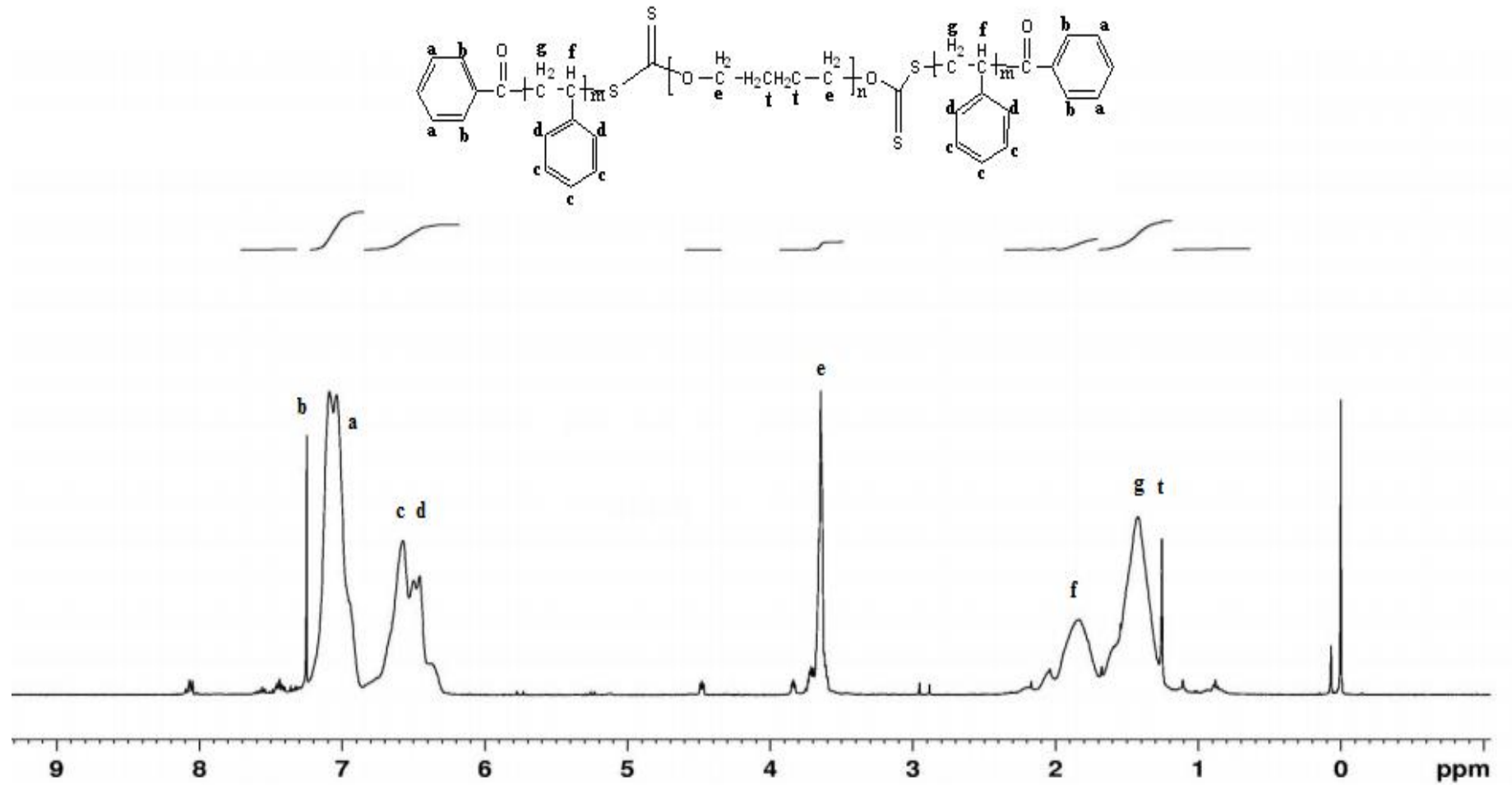
Ek Şekil 27. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



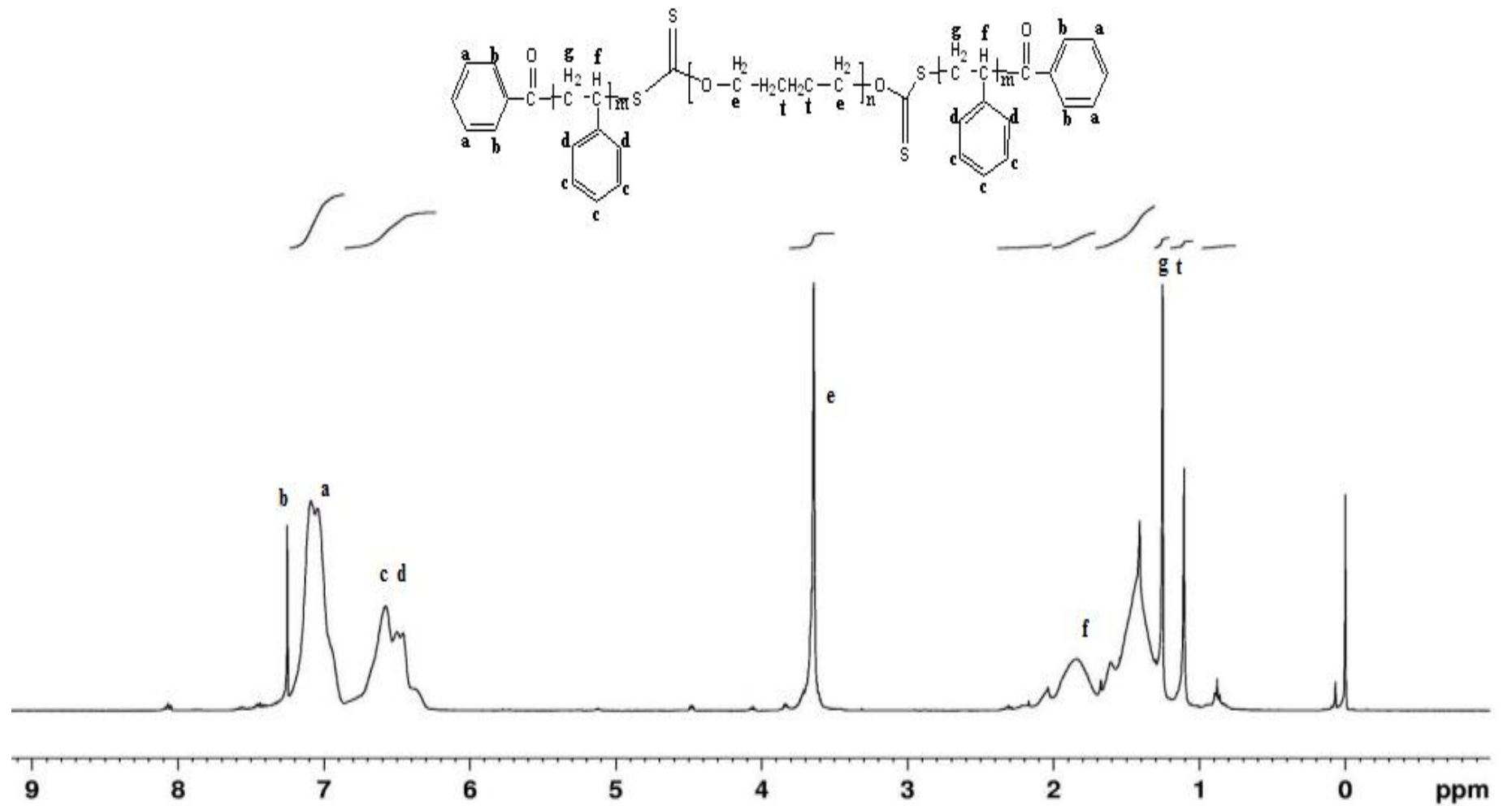
Ek Şekil 28. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹H-NMR Spektrumu



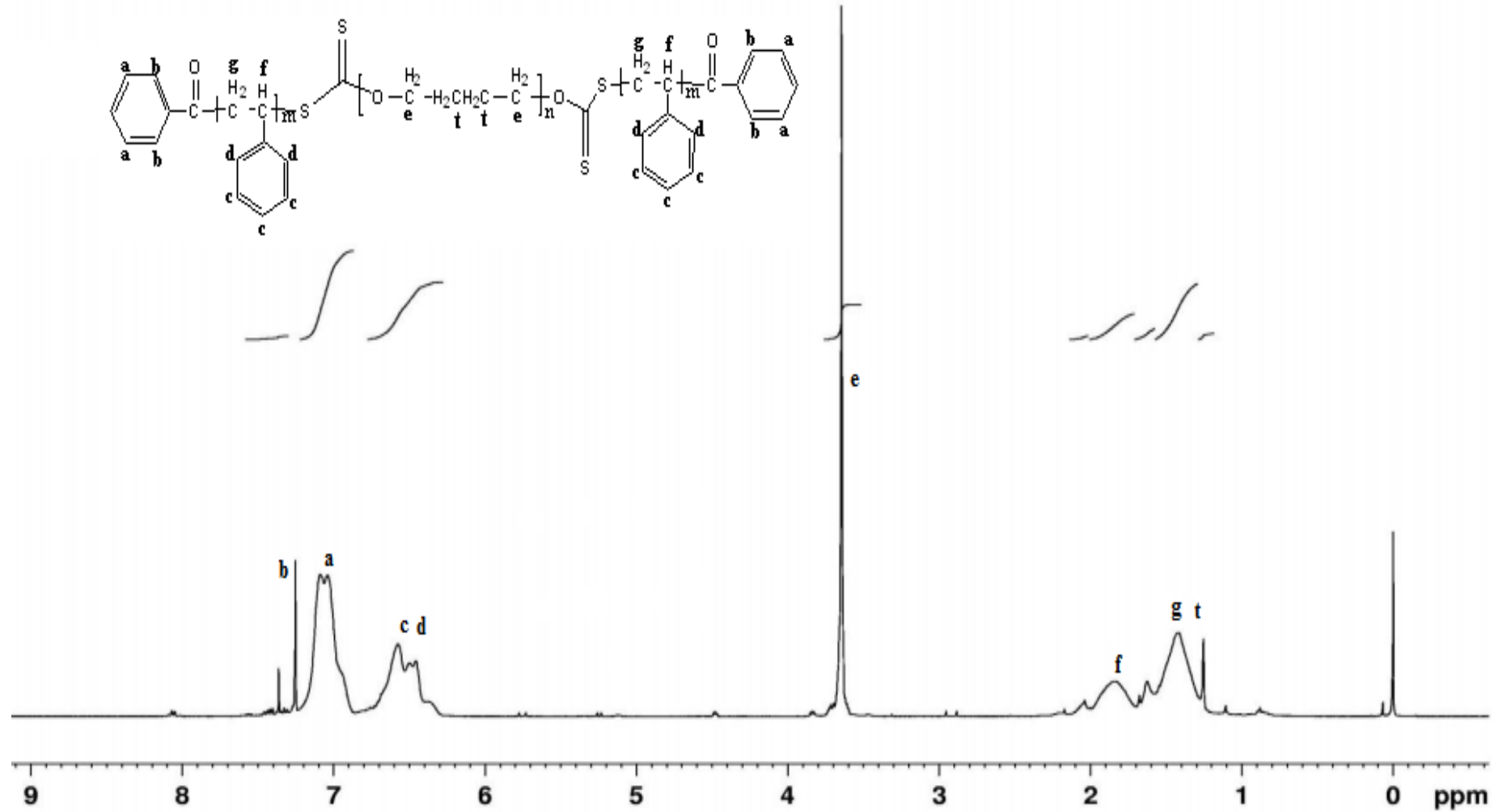
Ek Şekil 29. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



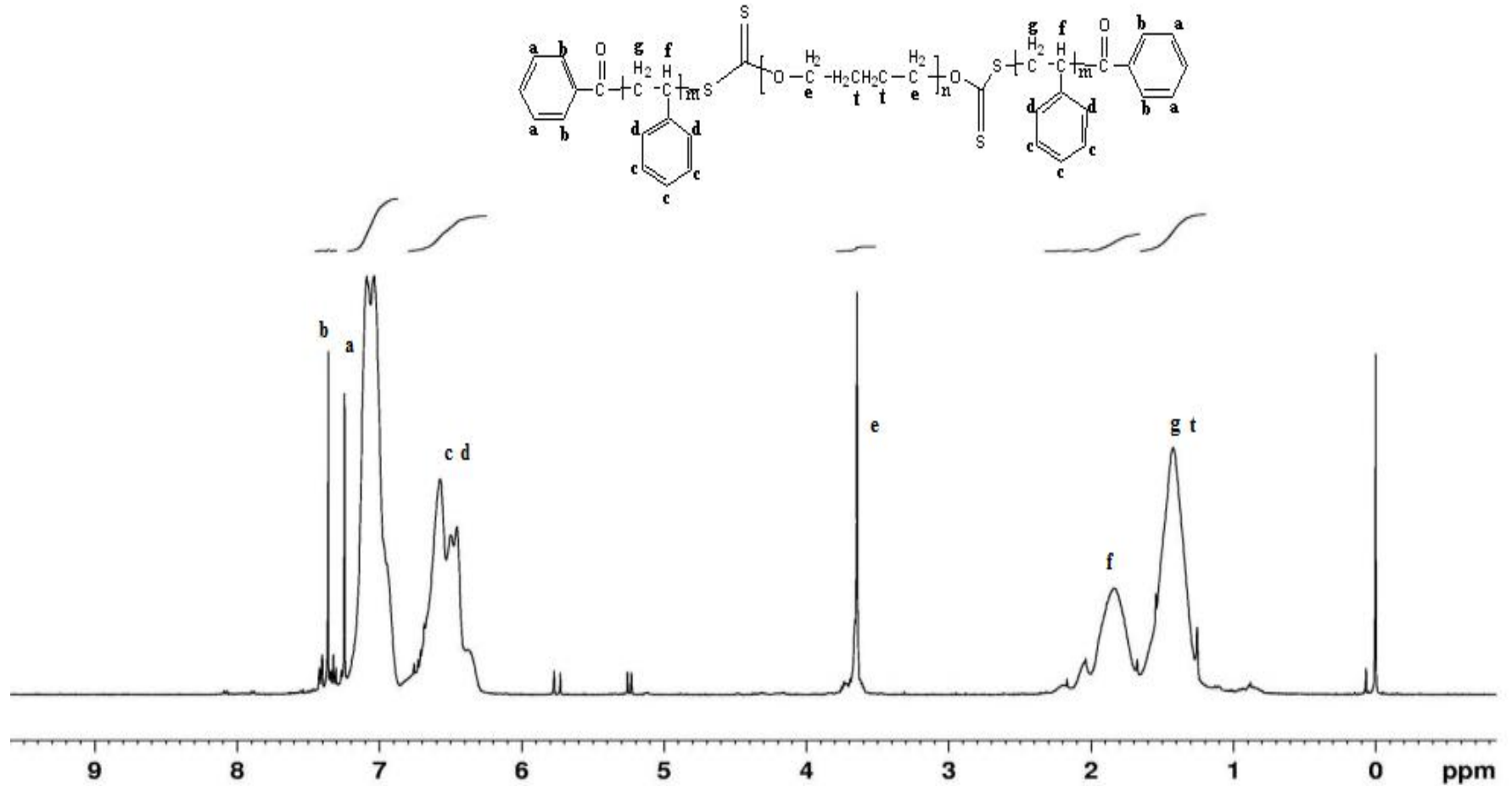
Ek Şekil 30. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



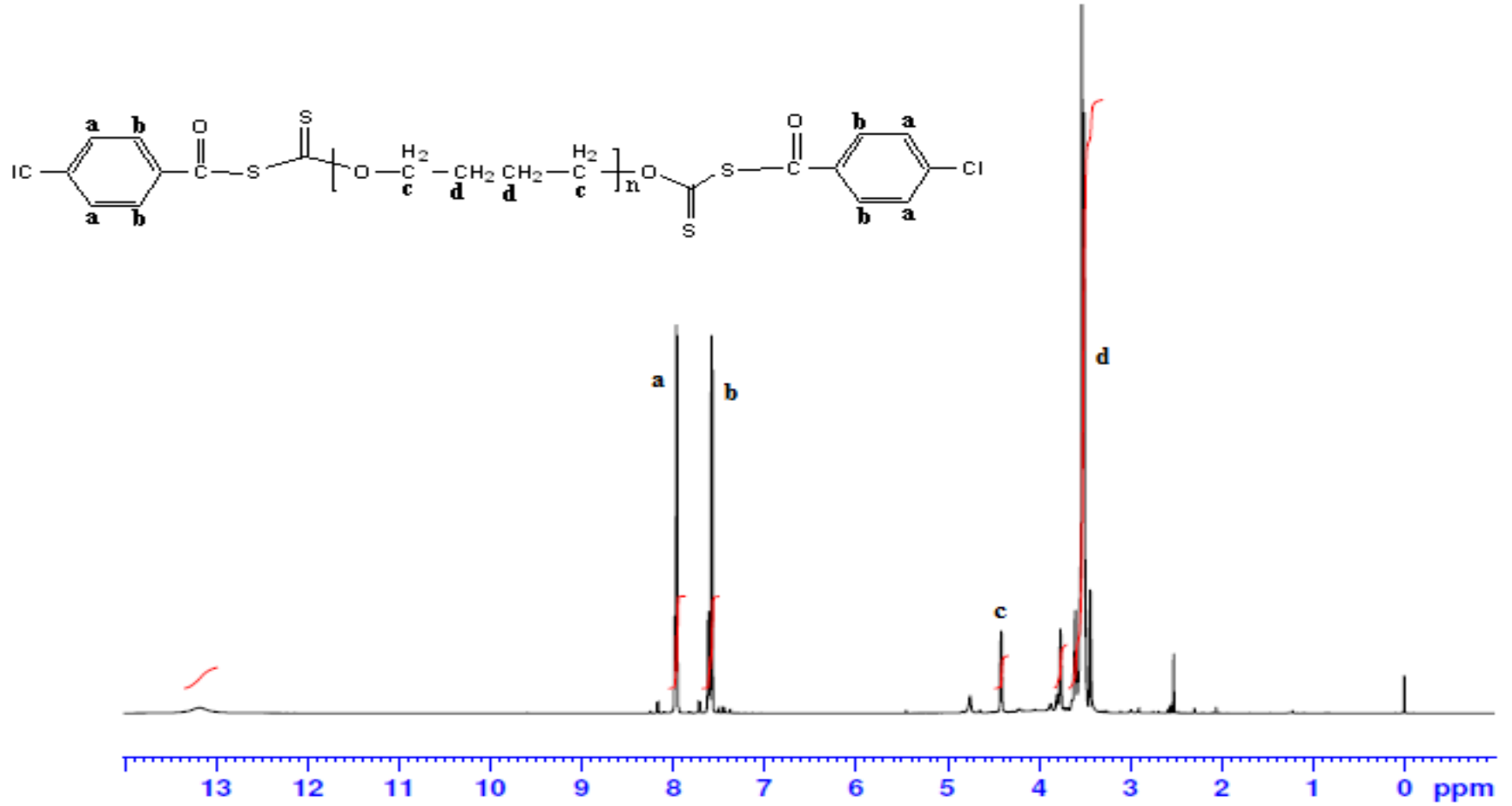
Ek Şekil 31. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



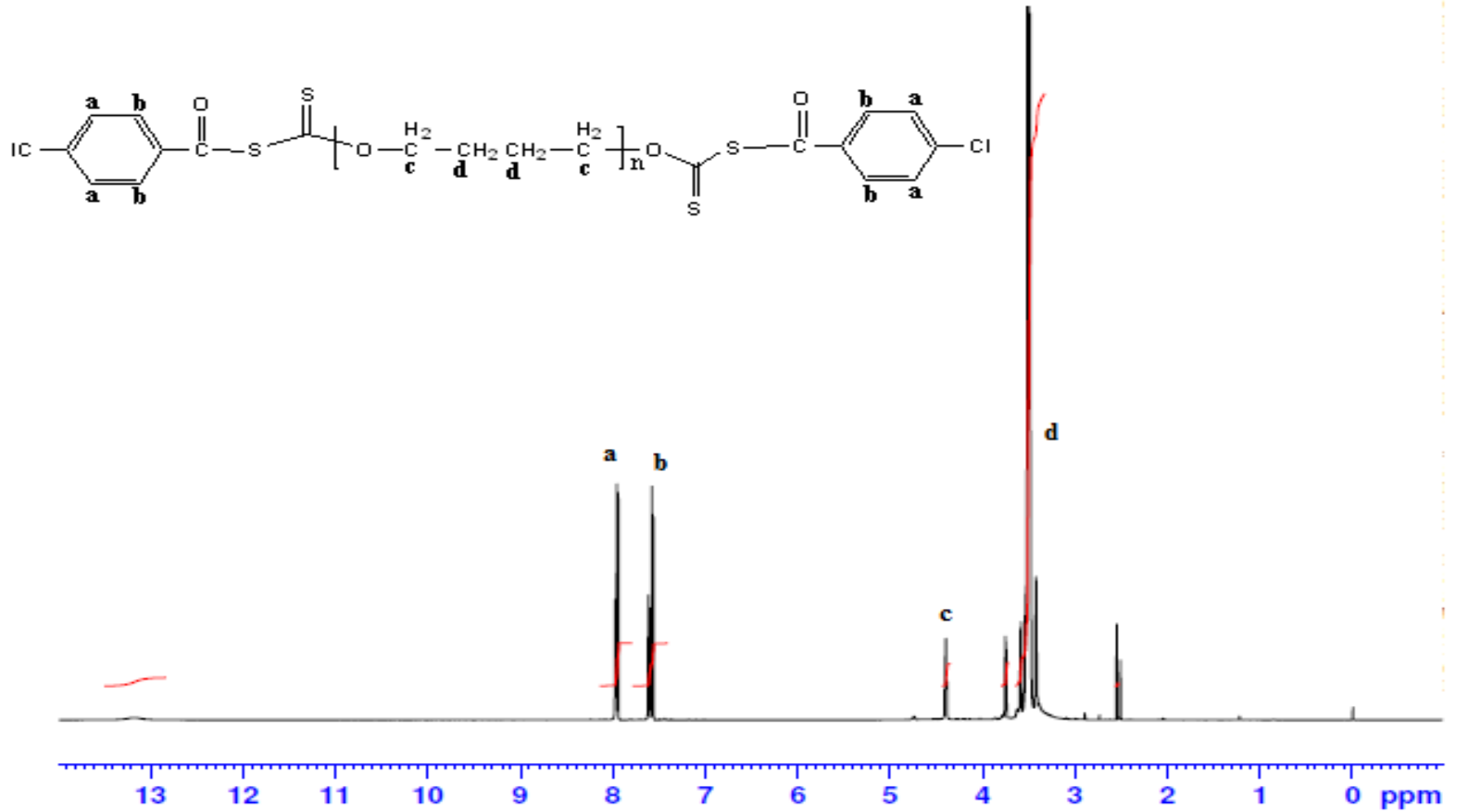
Ek Şekil 32. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



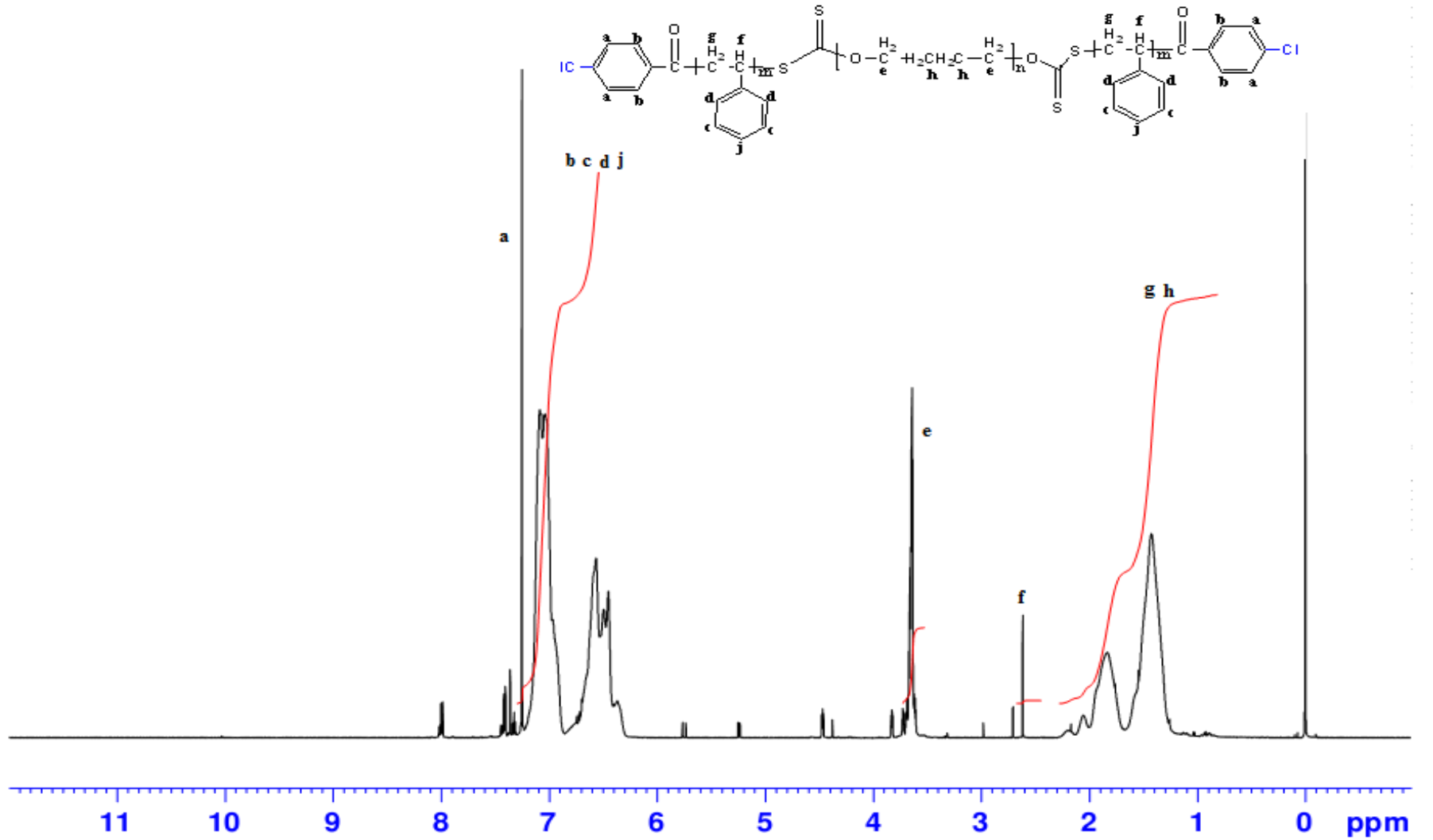
Ek Şekil 33. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



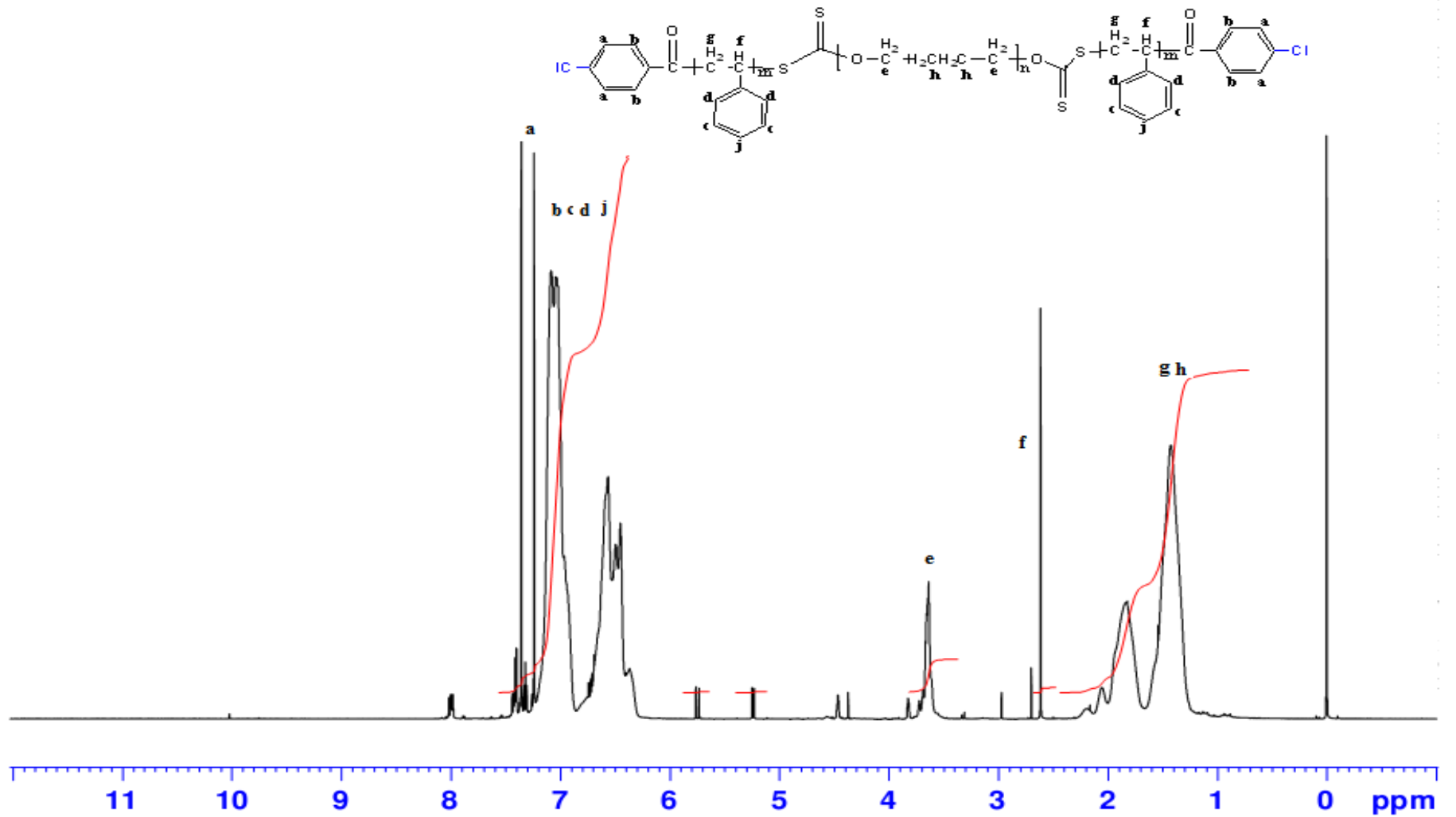
Ek Şekil 34. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı'nın ¹H-NMR Spektrumu



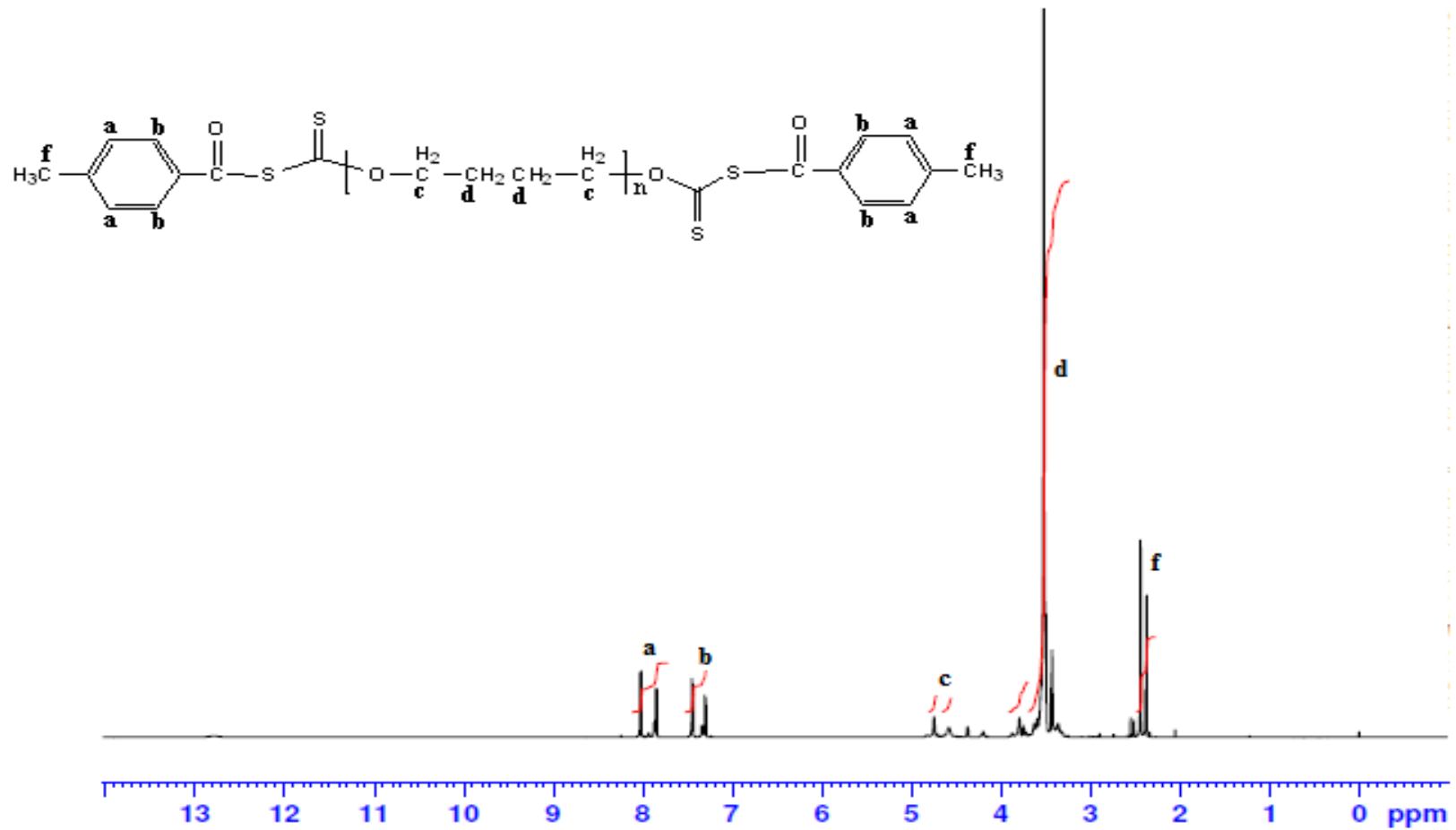
Ek Şekil 35. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanı'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



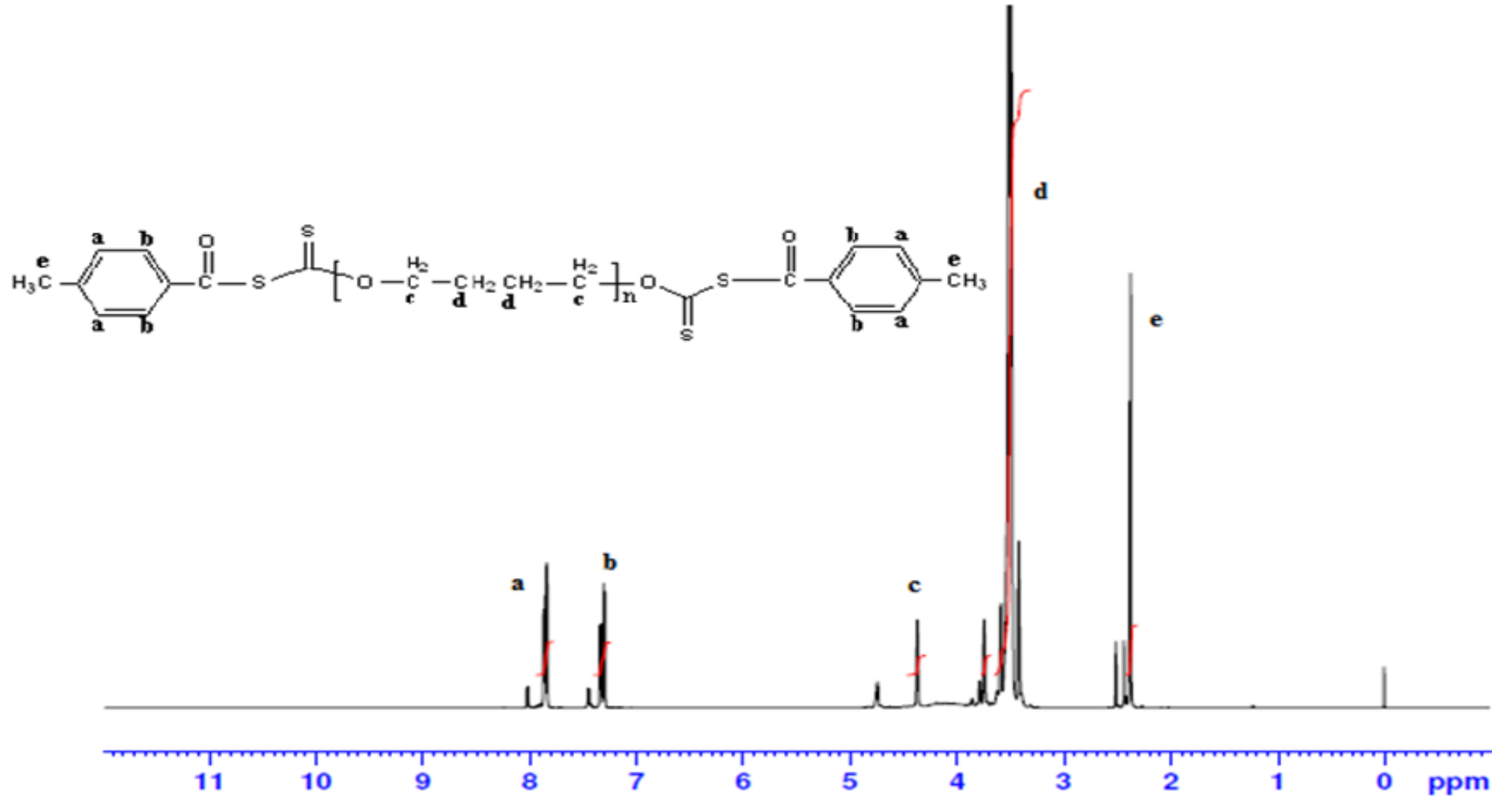
Ek Şekil 36. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



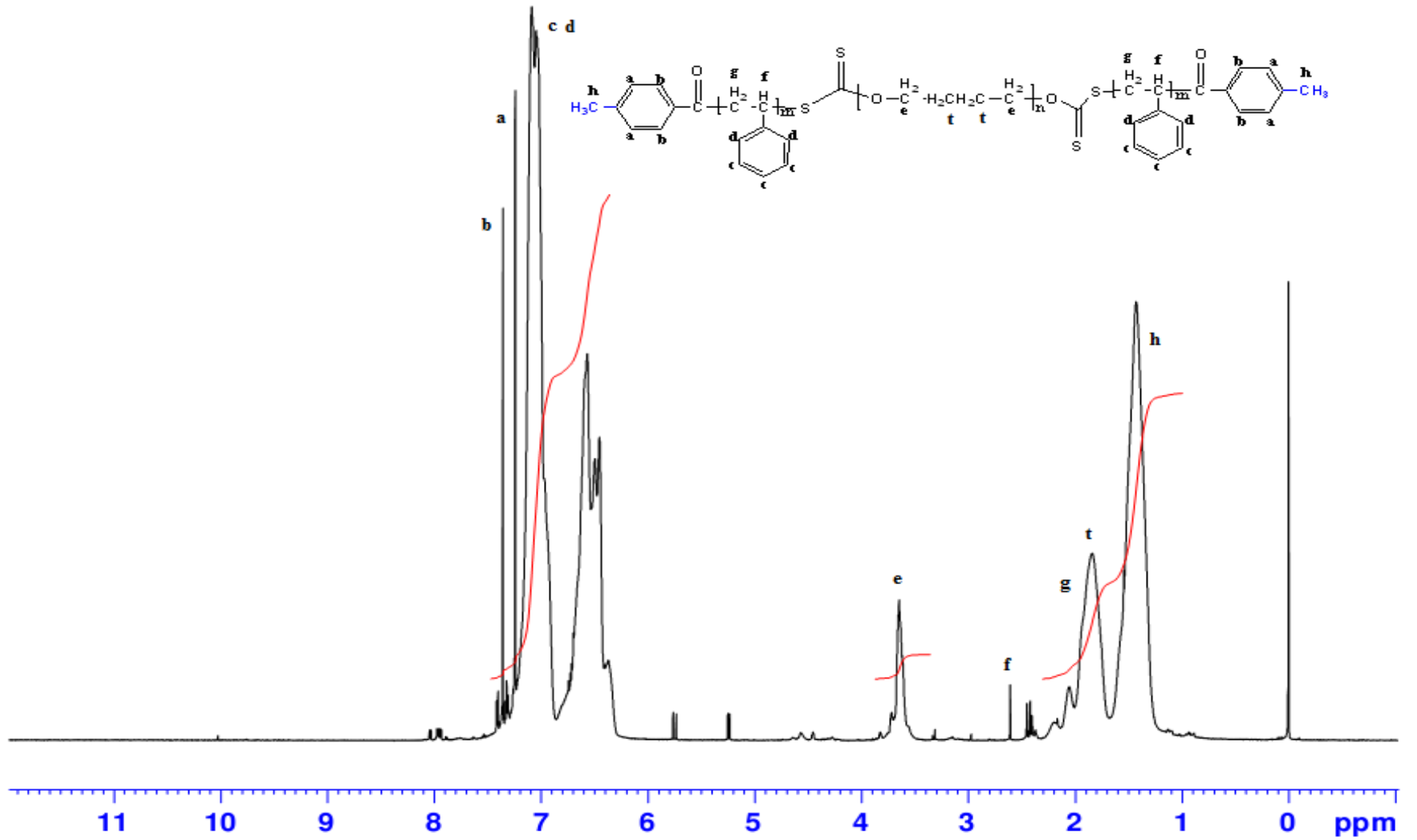
Ek Şekil 37. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ¹H-NMR Spektrumu



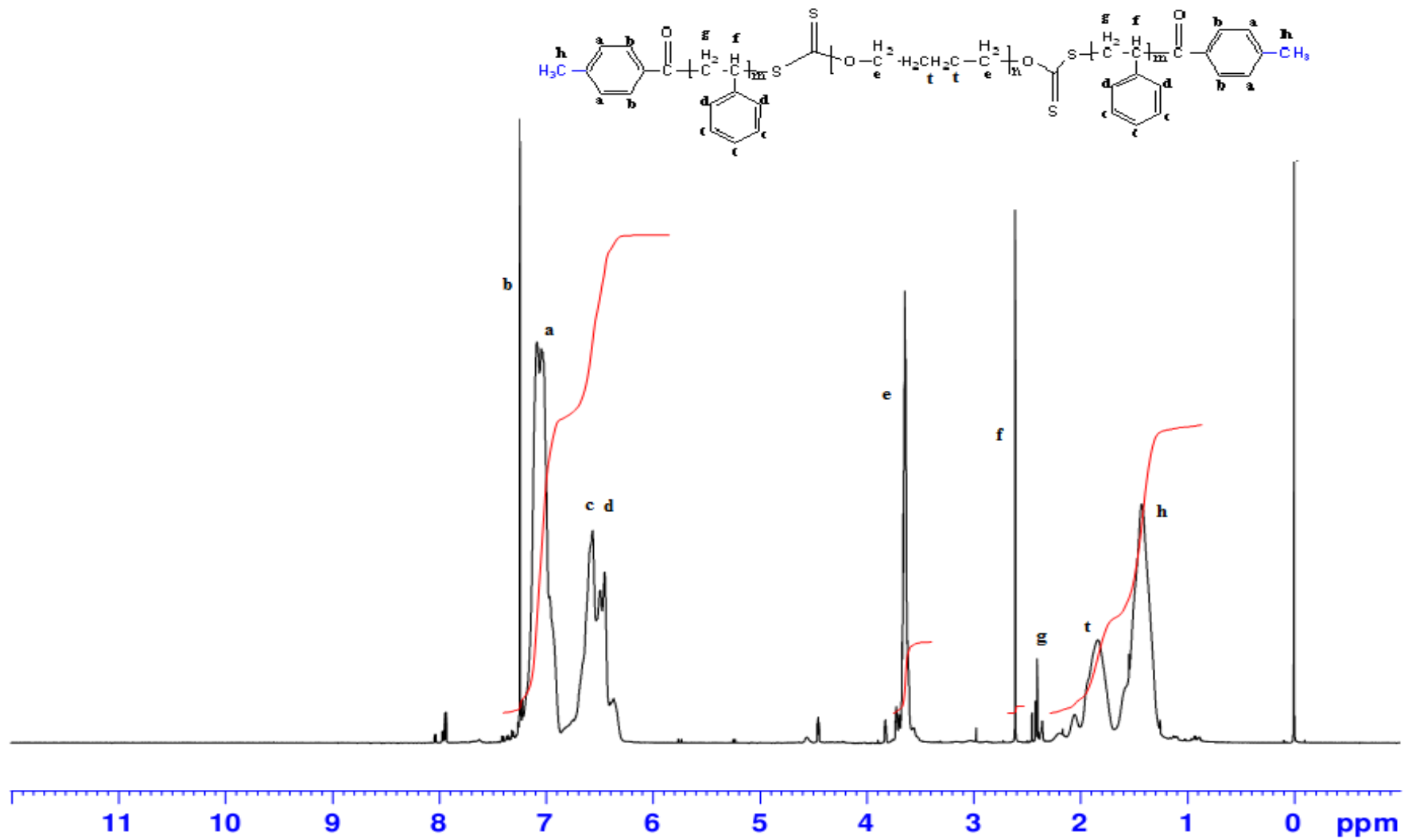
Ek Şekil 38. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanı'nın ¹H-NMR Spektrumu



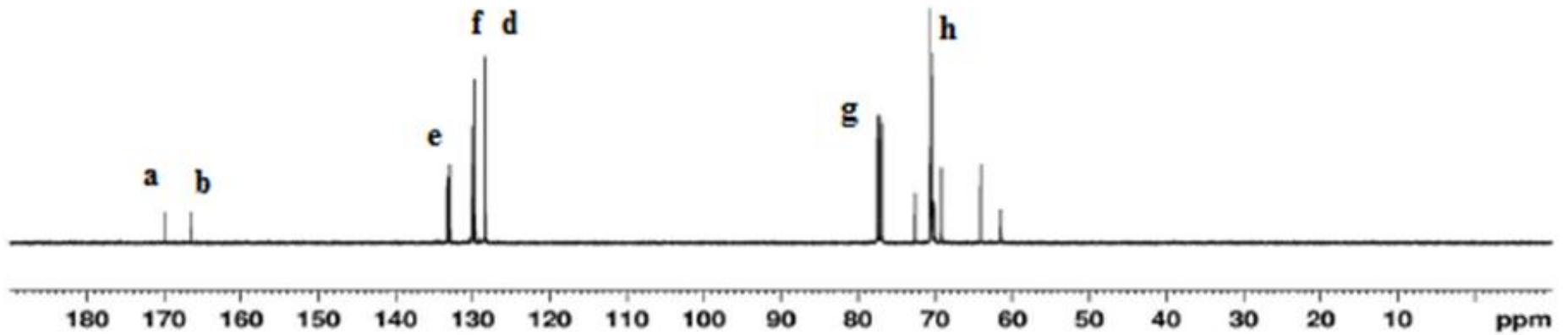
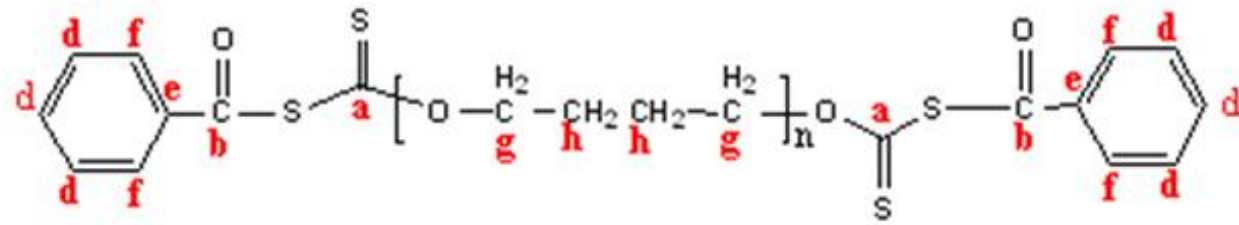
Ek Şekil 39. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanı'nın ¹H-NMR Spektrumu



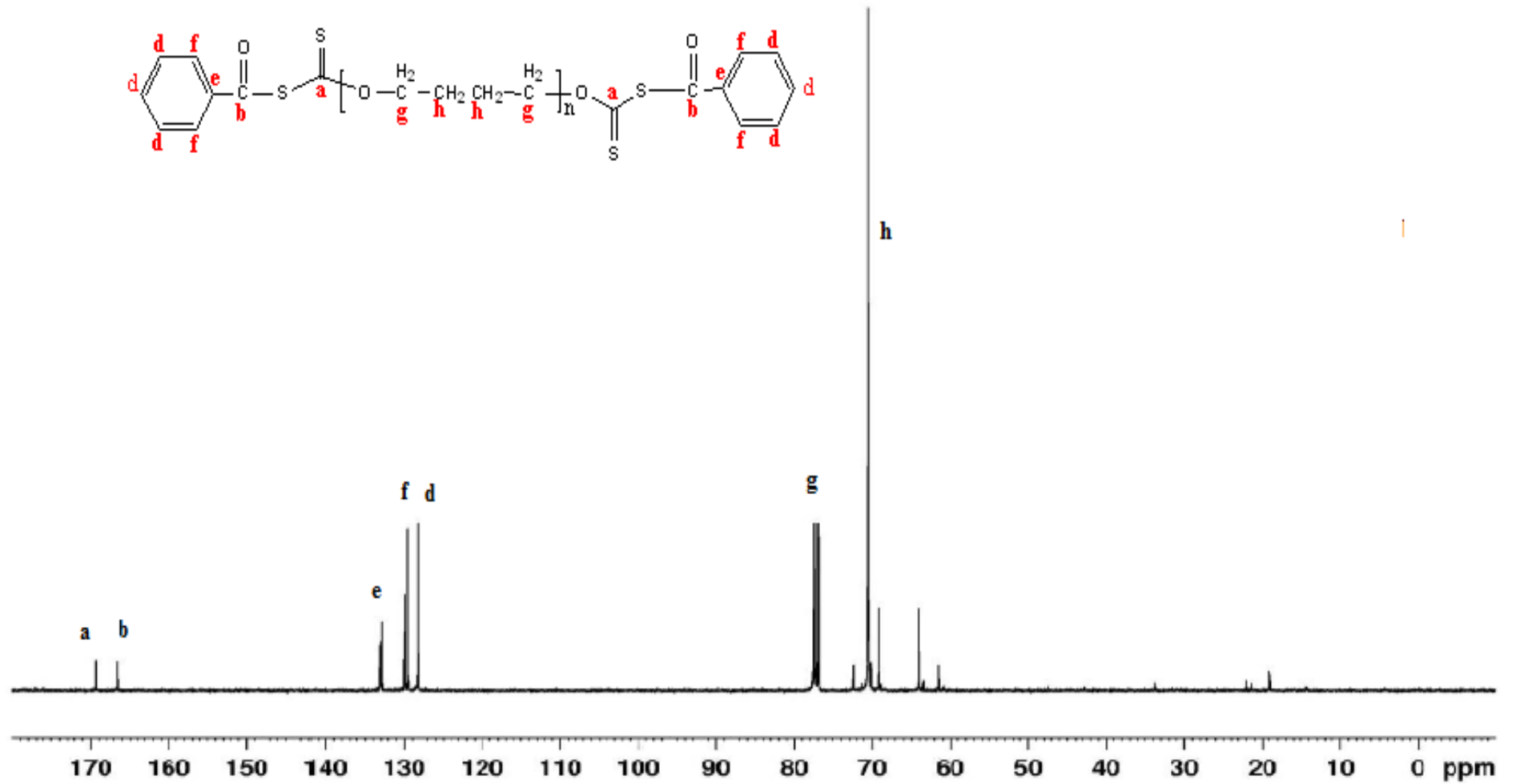
Ek Şekil 40. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



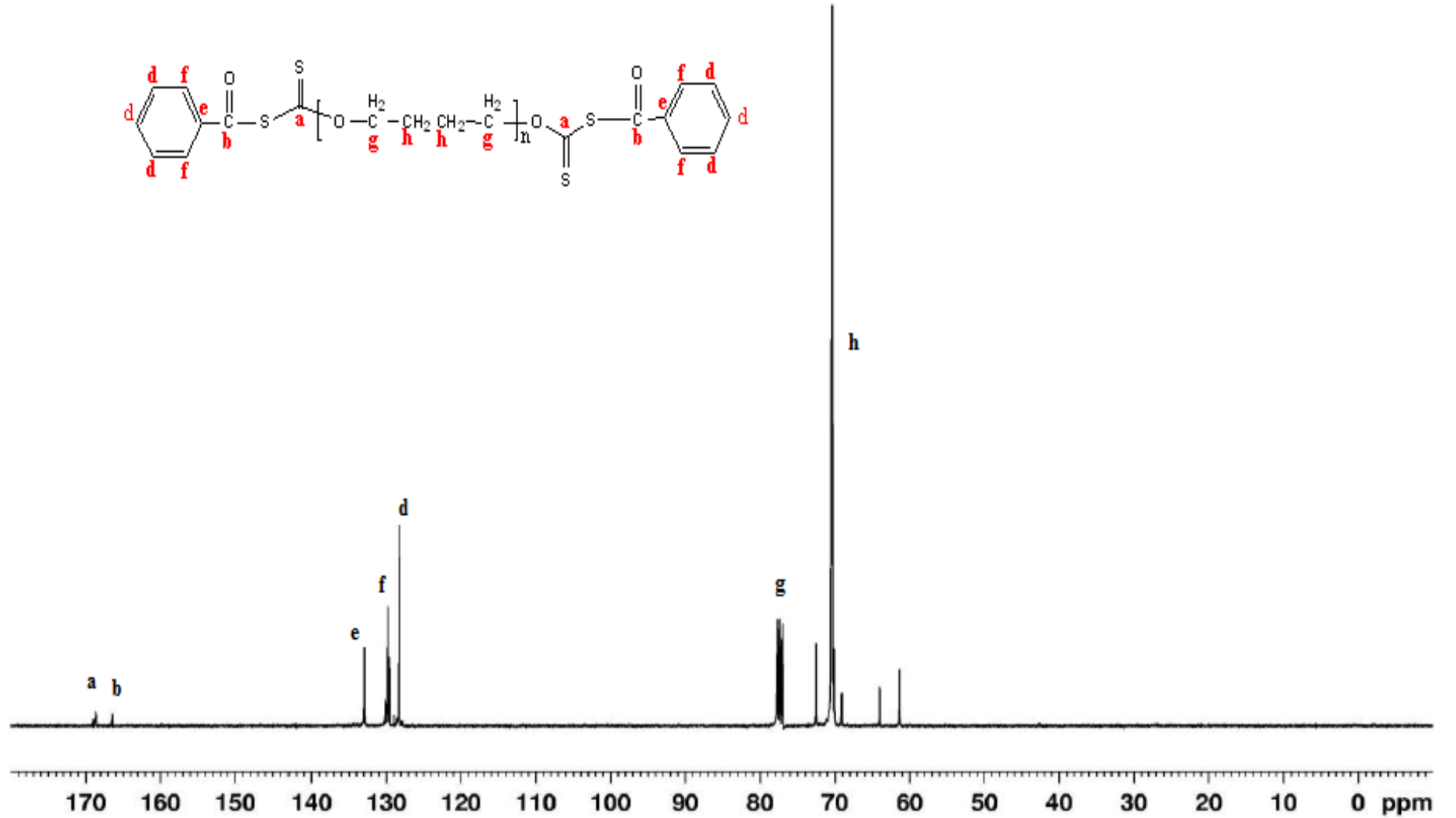
Ek Şekil 41. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonunun ^1H -NMR Spektrumu



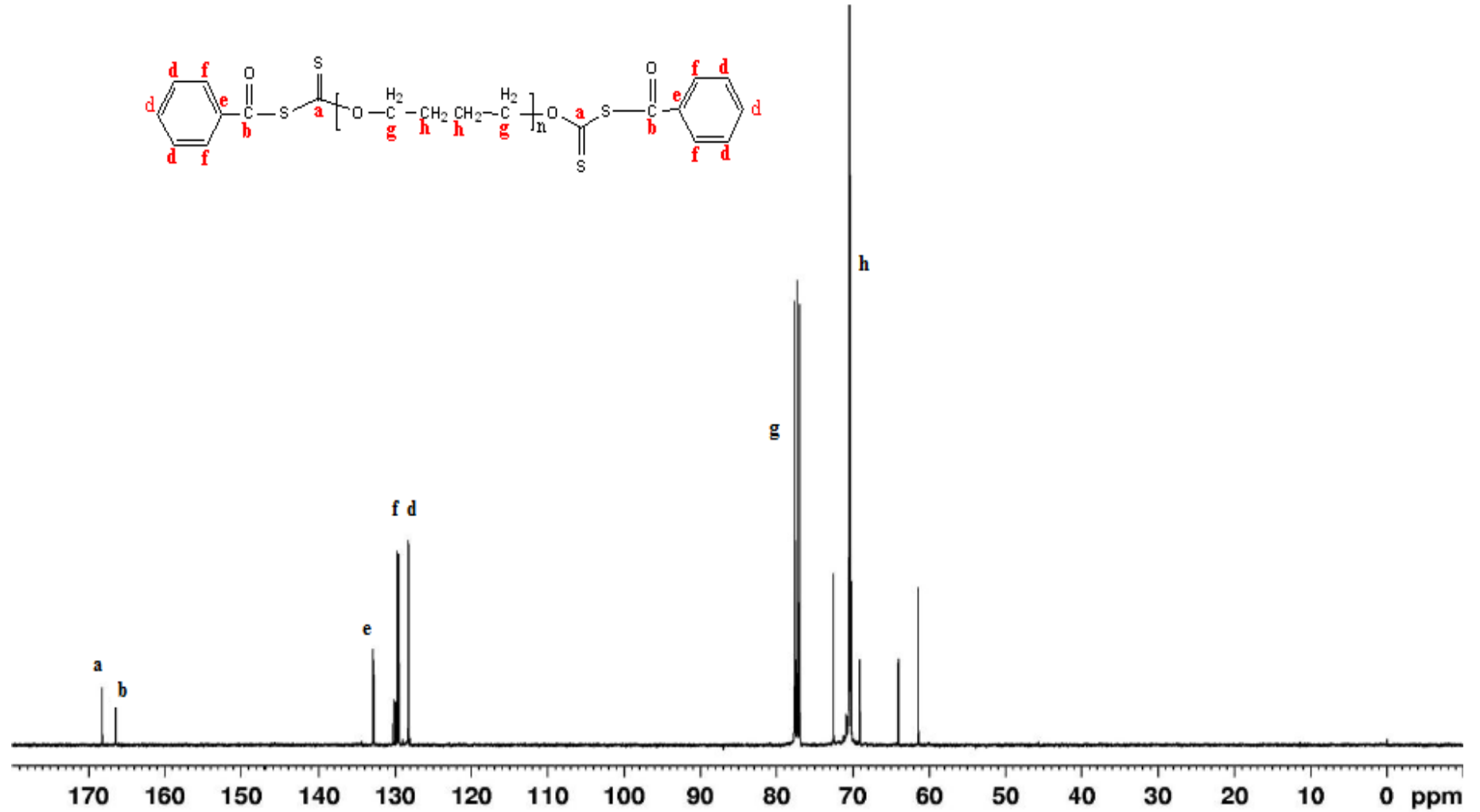
Ek Şekil 42. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



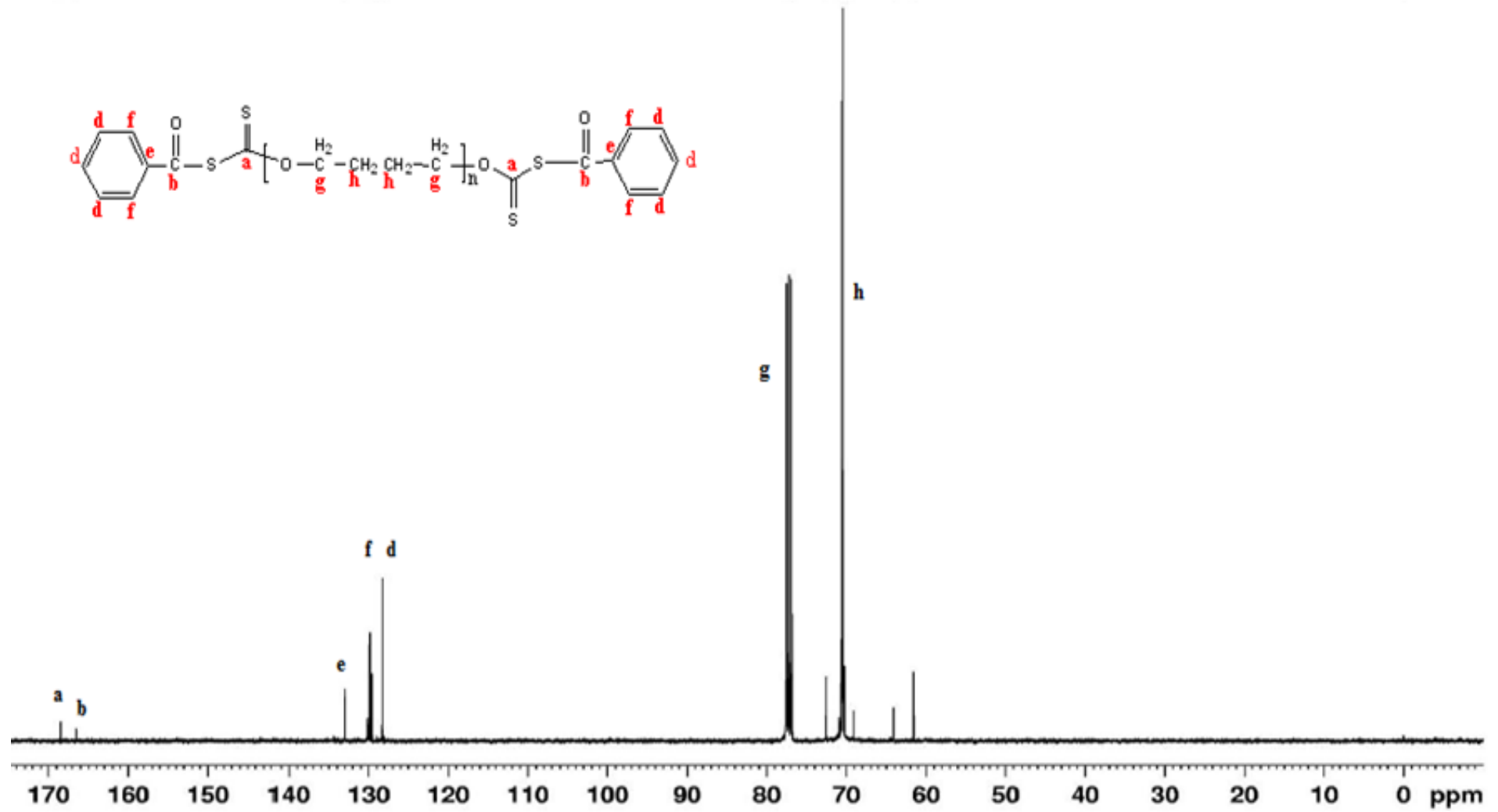
Ek Şekil 43. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



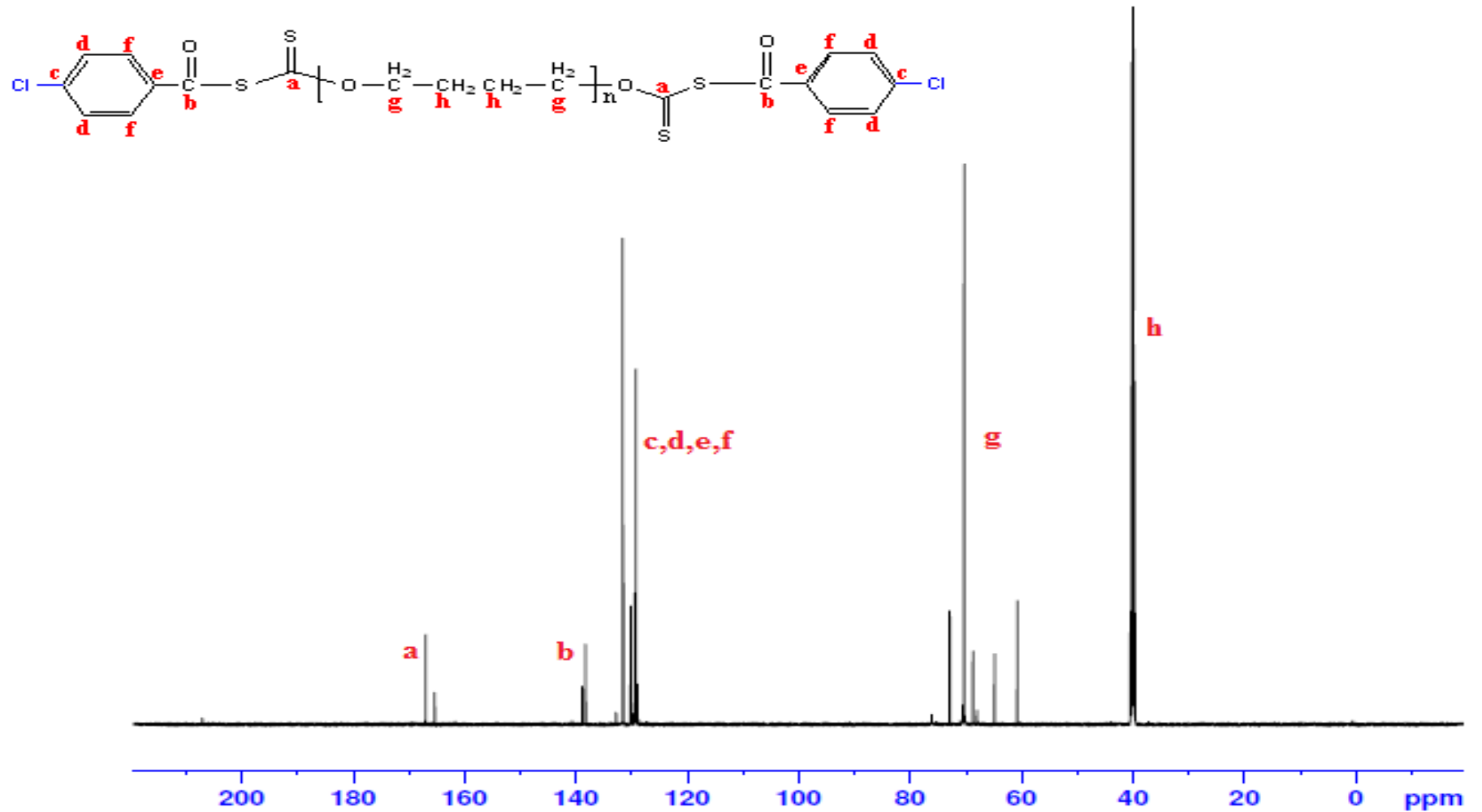
Ek Şekil 44. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



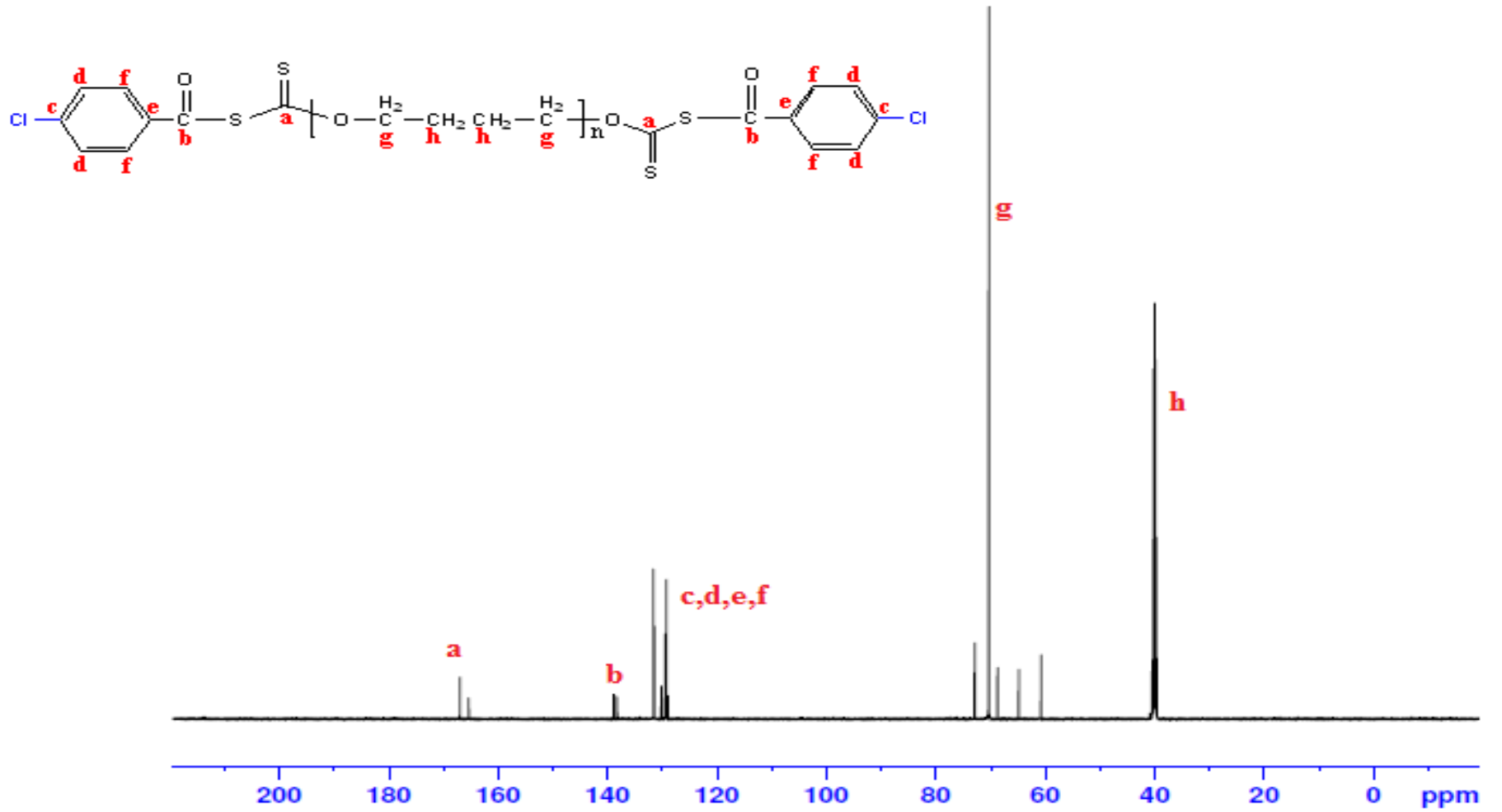
Ek Şekil 45. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



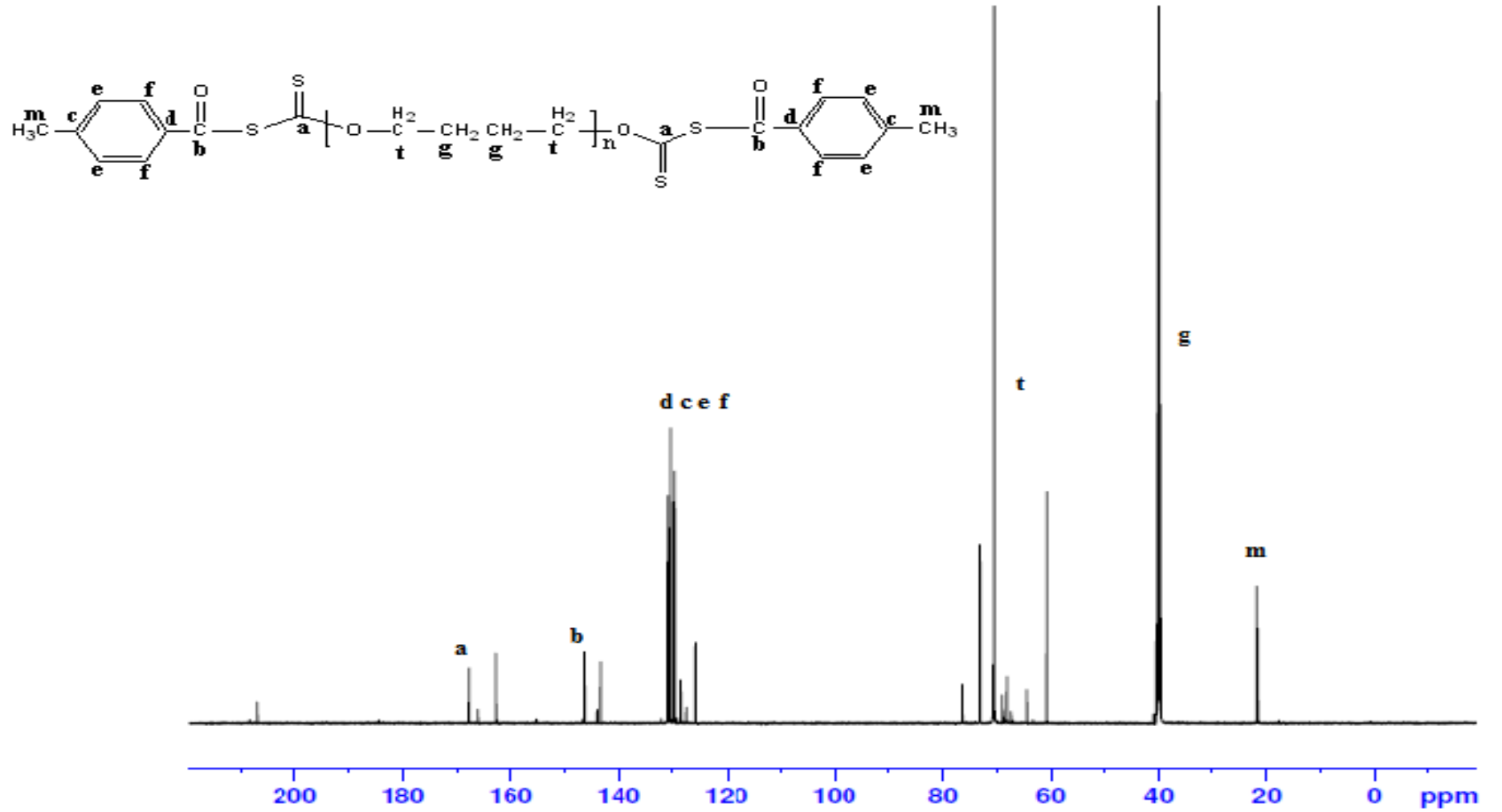
Ek Şekil 46. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



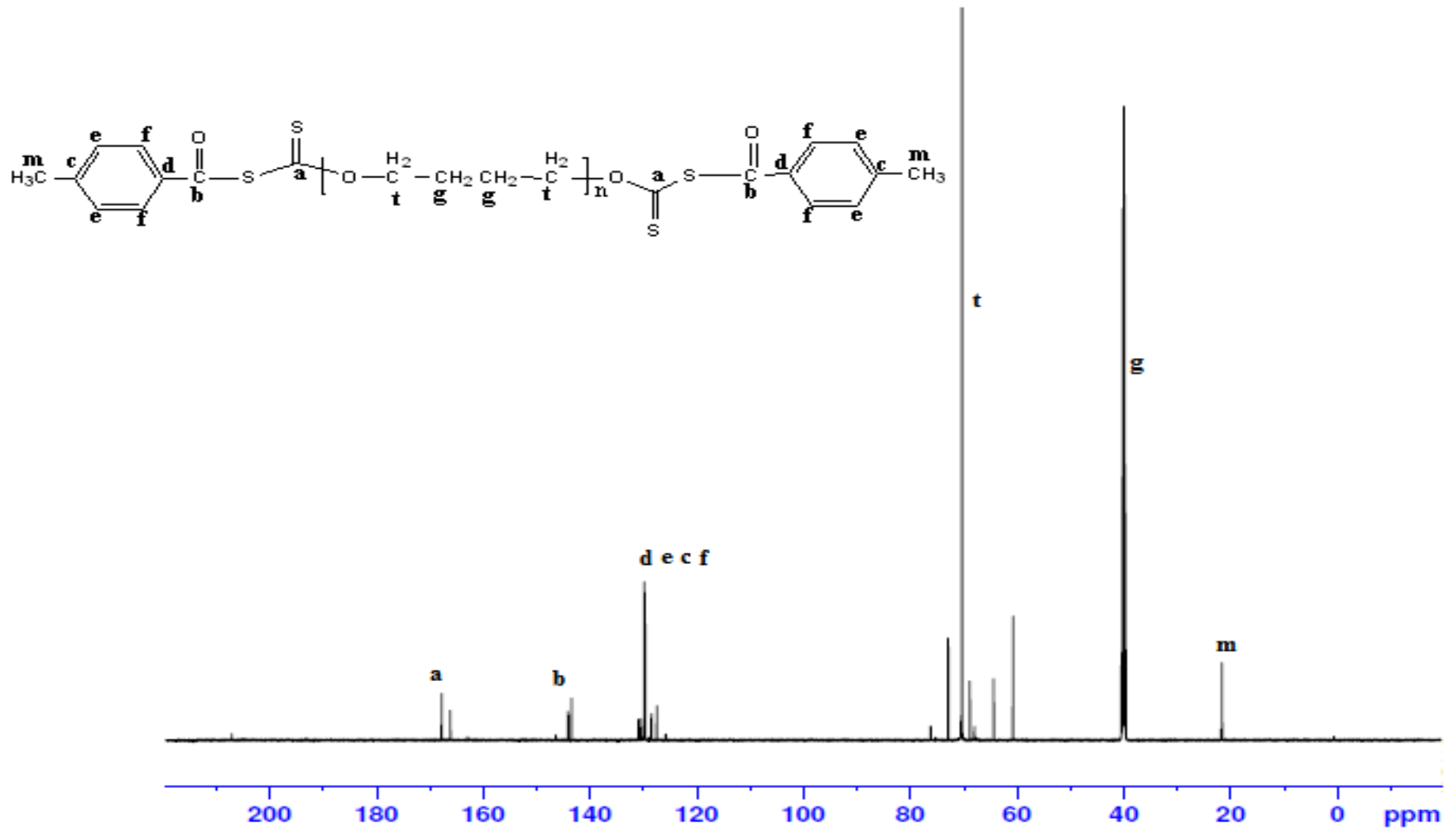
Ek Şekil 47. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 48. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ¹³C-NMR Spektrumu



Ek Şekil 49. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek Şekil 50. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının ^{13}C -NMR Spektrumu



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK					Örnek Tanıma Kodu	
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426					BBA-400	
Analizi istenen elementler : C,H,O,S						
Örneğin kapalı formülü : C ₃₄ H ₄₆ O ₁₁ S ₄						
Nem çekiciliği :						
	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%53	%6		%16,88	%23,21	Üniversite
Analiz Sonuçları	59.67	6.826	—	2.002		Endüstri
Analiz Ücretini ödeyenin Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426					Analiz ücretinin yatırılacağı hesap No: T.C. Ziraat Bankası İnönü Ünv. Şubesi Hesap no: TR 8800 0100 1490 40323297-5005	
İmza						
KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK						
LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI			
800/ 1169	19.12. 2017	19.12. 2017				
Analizi yapanın imzası :			Laboratuvar Müdürünün imzası :			

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

İki nüsha deldürünüz.

Ek Şekil 51. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S \ 11.86$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
Örnek Tanıma Kodu
BBA-600

Analizi istenen elementler : C,H,O,S

Örneğin kapalı formülü : C₄₄H₆₆O₁₆S₄

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%53,9	%6,74		%13	%26	Üniversite
Analiz Sonuçları	56,98	7,937	—	1,110		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426

İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/ 1164	19. 12. 2017	19. 12. 2017	
Analizi yapanın imzası : 	Laboratuvar Müdürünün imzası : 		

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.

Ek Şekil 52. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S \ 8.53$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
Örnek Tanıma Kodu
BBA-1000

Analiz istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : C₆₀H₉₈O₂₄S₄
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54	%7,4		%9,6	% 28,87	Üniversite
Analiz Sonuçları	55.80	7.580	-	0.571		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
Şans/ 4164	19.12. 2019	19.12. 2019	
Analizi yapanın imzası :		Laboratuvar Müdürünün imzası :	

İki nüsha doldurunuz.

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

İSTENİLİR

Ek Şekil 53. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S 5.94$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
Örnek Tanıma Kodu
BBA-1500

Analizi istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : C₈₄H₁₄₆O₃₆S₄
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54,25	%7,8		%6,89	%31	Üniversite
Analiz Sonuçları	55.56	7.985	—	0.158		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

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

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

Ek Şekil 54. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S \text{ 2.29}$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

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

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426

BBA-3000

Analizi istenen elementler : C,H,O,S

Örneğin kapalı formülü : C₁₄₂H₂₈₃O₇₀S₄

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler	%52,67	%8,74		%3,96	%34
Analiz Sonuçları	55.50	8.169	—	0.176	

Üniversite

Endüstri

Analiz Ücretini Ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426

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

İmza

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
500/1164	19.12.2017	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :	Laboratuvar Müdürünün imzası :		

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

Ek Şekil 55. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan } \%S)/(\text{teorik } \%S)] \times 100 = \%S \ 4.44$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

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

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü KARS 05417181426

BKA-400

Analizi istenen elementler : C,H,O,S

Örneğin kapalı formülü : C₃₄H₄₆O₁₁S₄Cl₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%49,16	%5,5		%15,42	%21,2	Üniversite
Analiz Sonuçları	52.32	5.400	-	2.673		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin

Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426

İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/ 1164	19.12. 2017	19.12. 2017	
Analizi yapanın imzası :	Laboratuvar Müdürünün imzası :		

İki nüsha doldurunuz.

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

Ek Şekil 56. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S 17.33$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

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

Örnek Tanıma Kodu

Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü KARS 05417181426

BAKA-600

Analizi istenen elementler : C,H,O,S

Örneğin kapalı formülü : C₄₄H₆₄O₁₆S₄Cl₂

Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O
Teorik Değerler	%50,38	%6,1		%12,2	%24,42
Analiz Sonuçları	53,04	6,847	-	0,815	

Üniversite

Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426

İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/1164	19.12.2013	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :		Laboratuvar Müdürünün imzası :	

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

İki nüsha doldurularak

UYGUNDUR

Ek Şekil 57. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S \ 6.69$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
Örnek Tanıma Kodu
BMA-400

Analizi istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : C₃₆H₄₈O₁₁S₄
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%55,1	%6,12		%16,32	%22,15	Üniversite
Analiz Sonuçları	55,53	6,757	—	6,705		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/1164	19.12.2013	19.12.2013	
Analizi yapanın imzası :		Laboratuvar Müdürünün imzası :	

İki nüsha dokümanuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.

Ek Şekil 58. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S 41.08$$



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

ELEMENTEL ANALİZ İSTEK FORMU

Analiz İsteyen Kişi / Kuruluş : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
Örnek Tanıma Kodu
BMA-600

Analizi istenen elementler : C,H,O,S
Örneğin kapalı formülü : C₄₆H₆₈O₁₆S₄
Nem çekiciliği :

	(%) C	(%) H	(%) N	(%) S	(%) O	
Teorik Değerler	%54,98	%6,78		%12,74	%25,49	Üniversite
Analiz Sonuçları	56.51	7.339	—	2.562		Endüstri

Analiz Ücretini ödeyenin
Adı, Soyadı, Ünvanı : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK
Adres – Tel. : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü KARS 05417181426
İmza

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

KURUM TARAFINDAN DOLDURULACAK

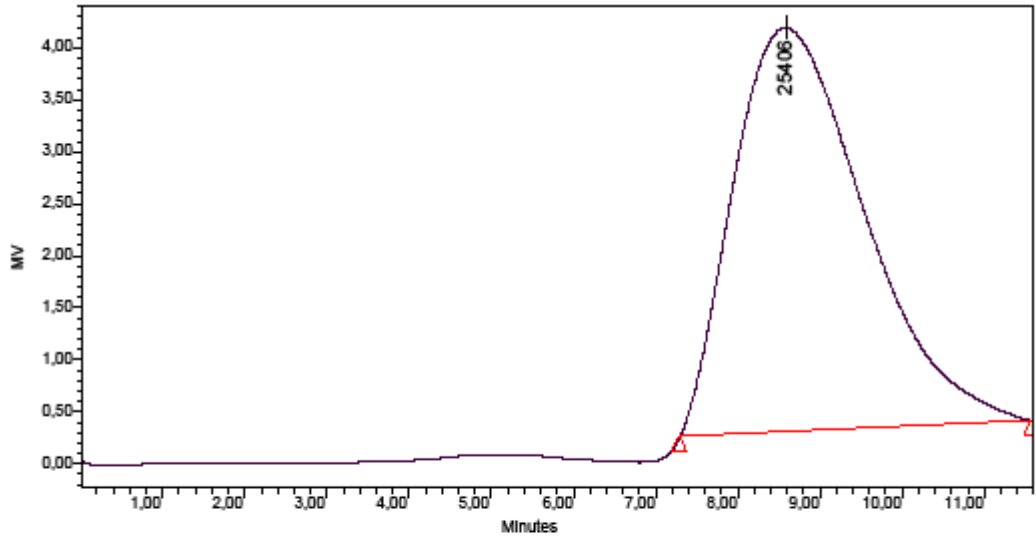
LABORATUVAR KAYIT NO.	GELİŞ TARİHİ	BİTİŞ TARİHİ	ANALİZ TUTARI
800/1164	19.12.2017	19.12.2017	
Analizi yapanın imzası :		Laboratuvar Müdürünün imzası :	

İki nüsha doldurunuz.

- Analiz sonunda geri istenilen numunelerin analiz yapıldıktan sonra en geç 1 ay içinde alınması gerekmektedir.
- Zehirli ve sağlığa zararlı numuneler analiz istek formunda belirtilmelidir.

Ek Şekil 59. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Elementel Analiz Sonuçları(elementel analiz ile PEG'e hangi oranda kükürt bağlandığı belirlenmiştir:

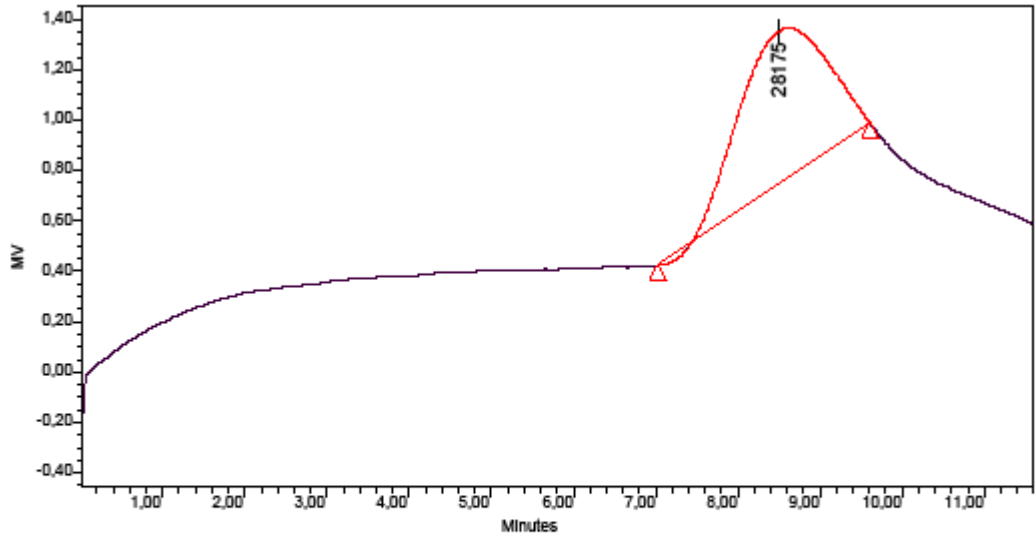
$$[(\text{bulunan \%S})/(\text{teorik \%S})] \times 100 = \%S 20.15$$



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,586	8,586	8,586	27707	38361	25406	54807	72368	1,428712

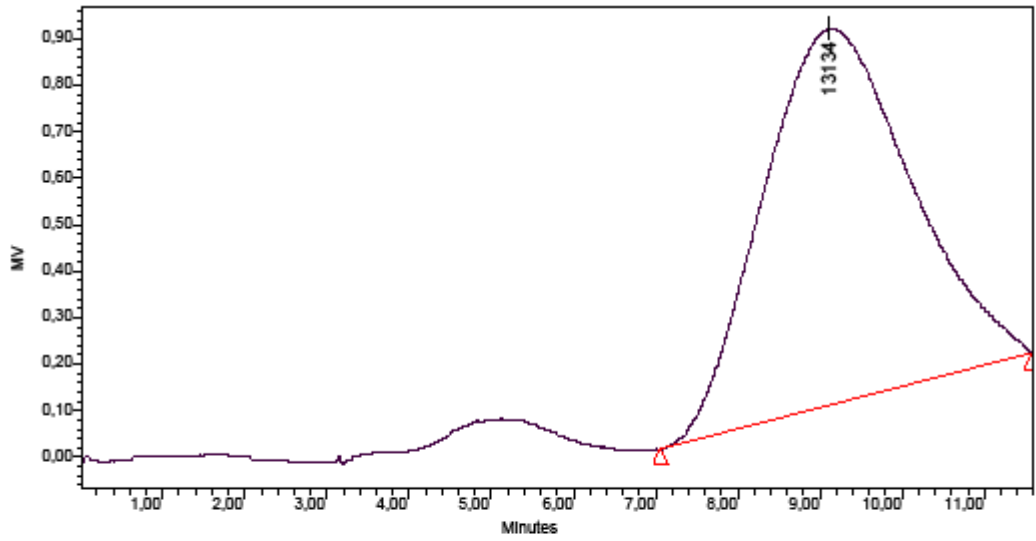
Ek Şekil 60. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BB-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,500	8,500	8,500	28231	37997	28175	52754	69068	1,388372

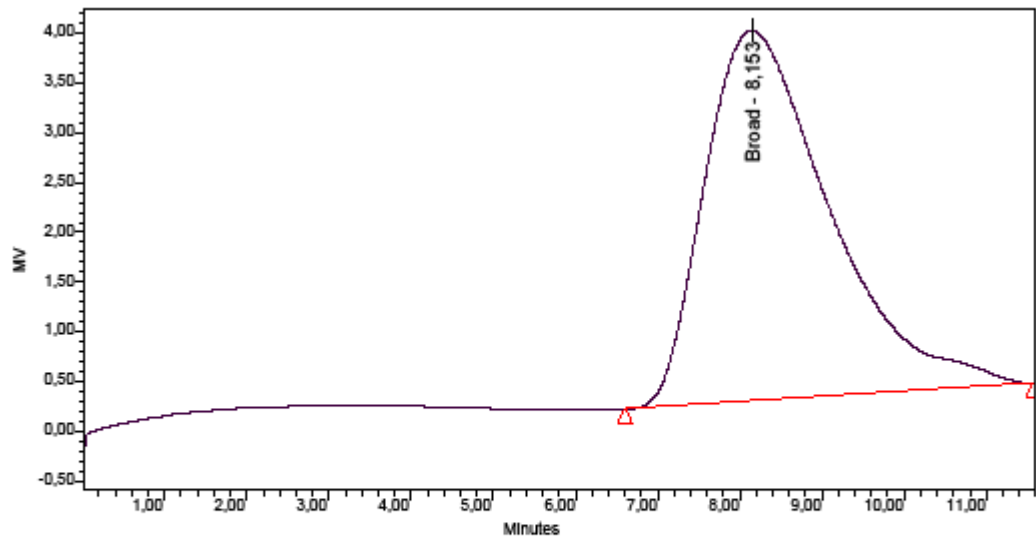
Ek Şekil 61. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BB-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,100	9,100	9,100	32645	40593	13134	47100	51513	1,160287

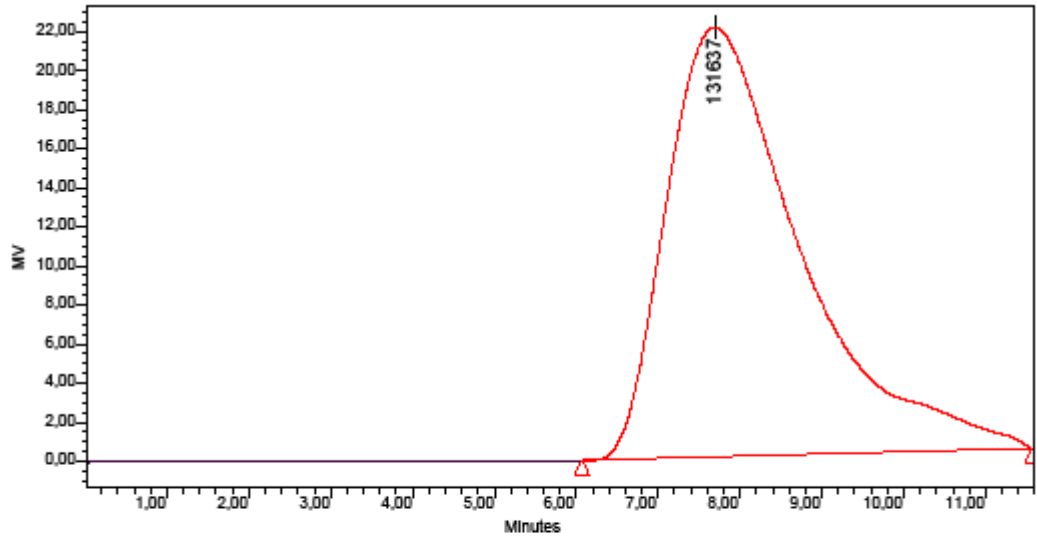
Ek Şekil 62. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BB-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,153	8,153	8,153	38256	46016		51336	54599	1,115614

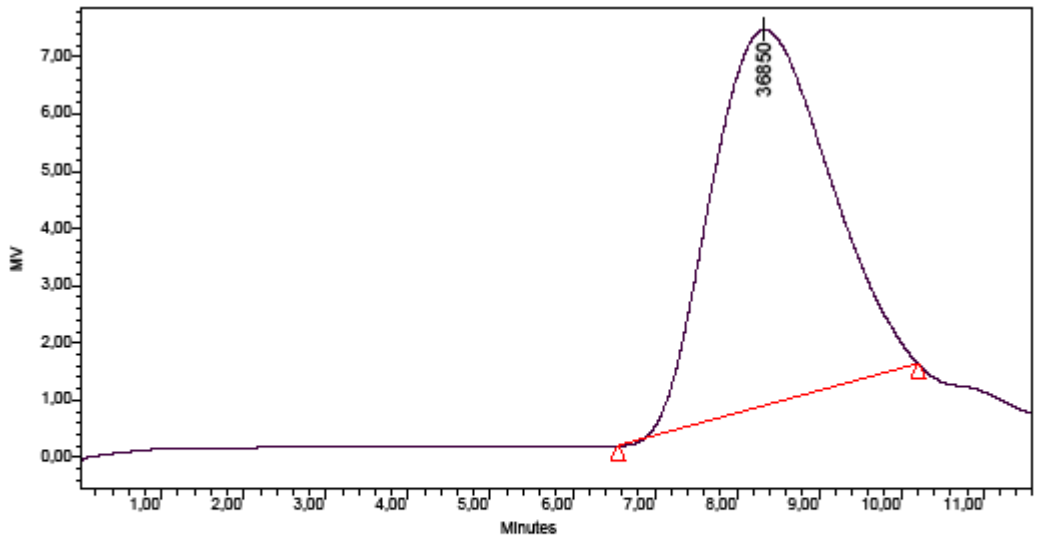
Ek Şekil 63. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BB-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,694	7,694	7,694	36949	54139	131637	72991	87487	1,348229

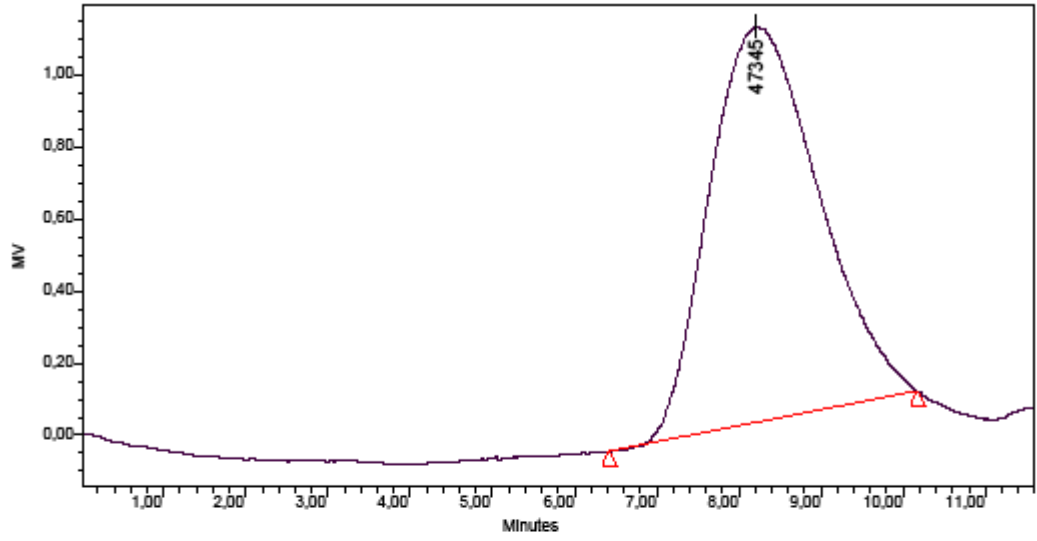
Ek Şekil 64. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BB-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,335	8,335	8,335	31106	44373	36650	62393	79127	1,406103

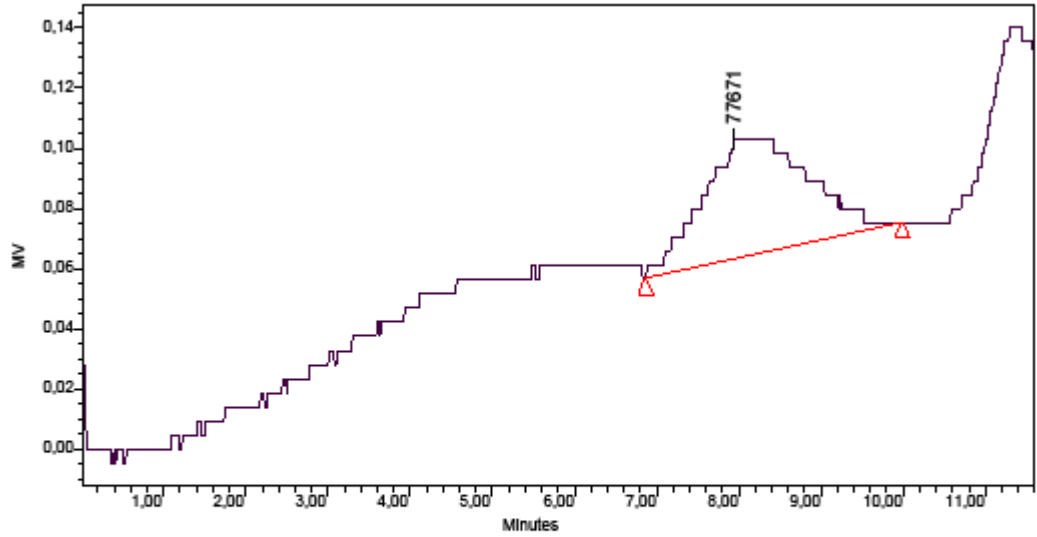
Ek Şekil 65. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BK-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,200	8,200	8,200	32802	46744	47345	64620	80596	1,382421

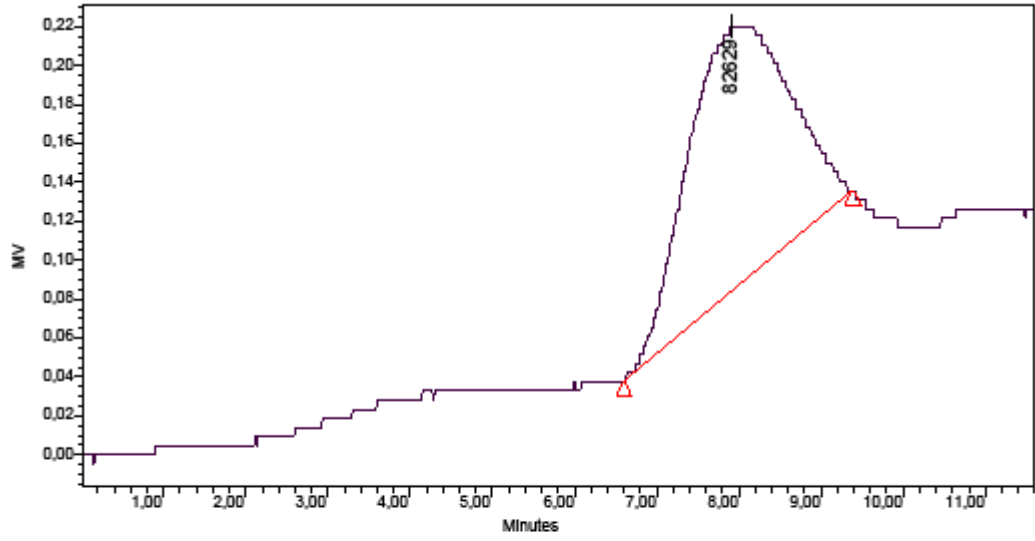
Ek Şekil 66. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BK-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,933	7,933	7,933	34114	48661	77671	66454	81889	1,365661

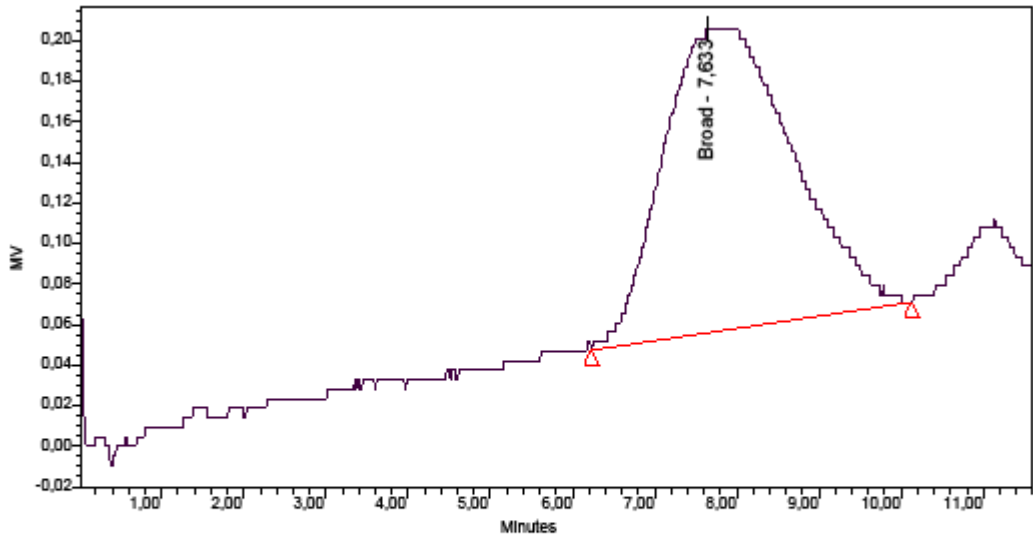
Ek Şekil 67. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BK-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,900	7,900	7,900	38478	54418	82629	71925	86015	1,321733

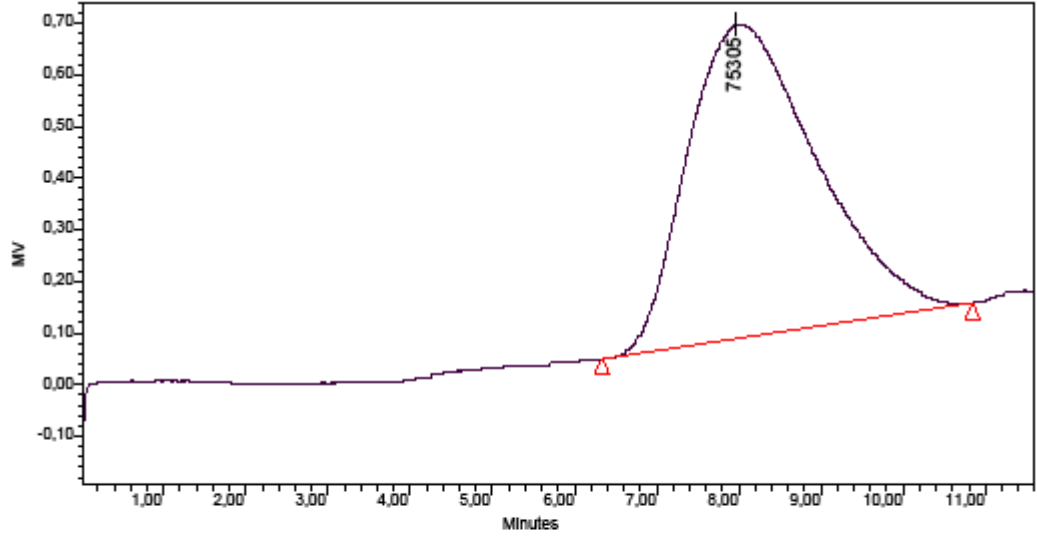
Ek Şekil 68. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BK-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,633	7,633	7,633	36849	53399		71853	86439	1,345592

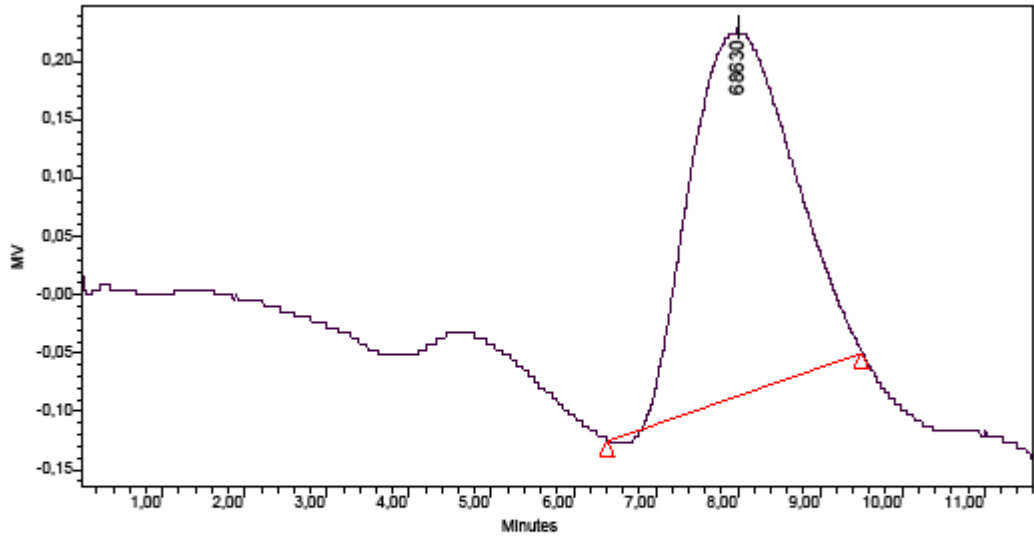
Ek Şekil 69. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BK-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,950	7,950	7,950	34279	49694	75305	68656	84181	1,376041

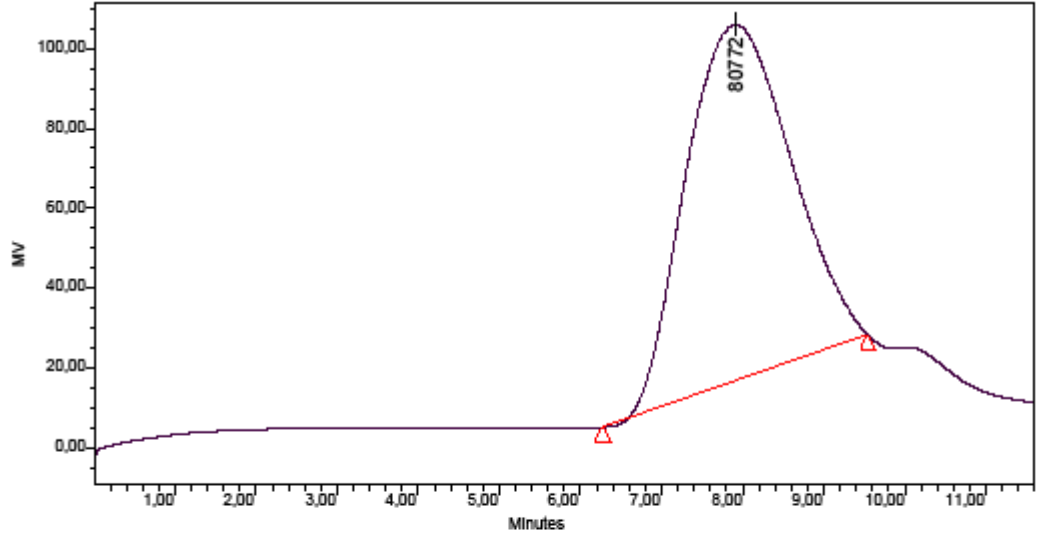
Ek Şekil 70. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BS-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,000	8,000	8,000	37119	52952	68630	70786	85268	1,336795

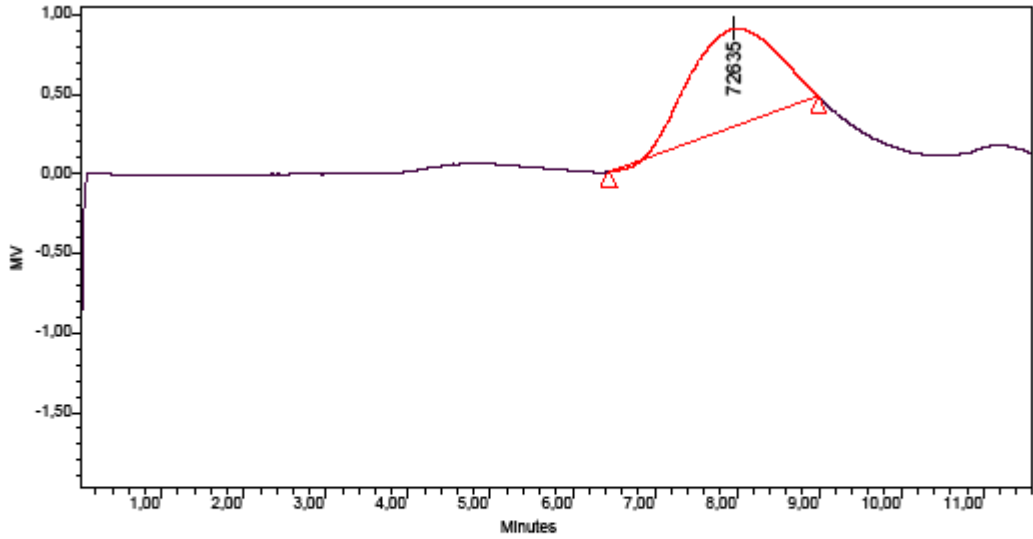
Ek Şekil 71. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BS-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,912	7,912	7,912	38729	54956	80772	72506	86438	1,319341

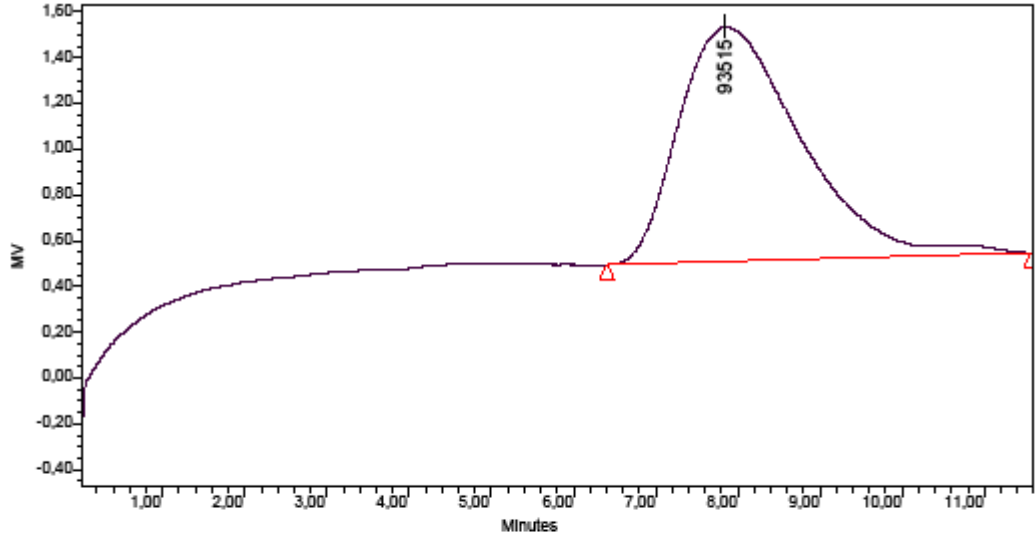
Ek Şekil 72. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BS-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,969	7,969	7,969	44798	59193	72635	74336	86836	1,255834

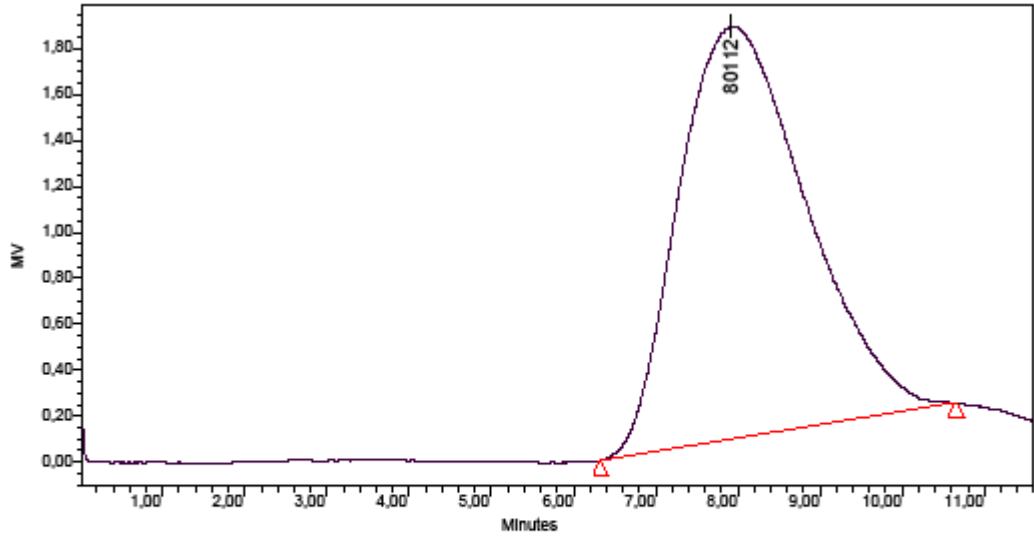
Ek Şekil 73. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BS-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,833	7,833	7,833	36402	52827	93515	71330	86028	1,350265

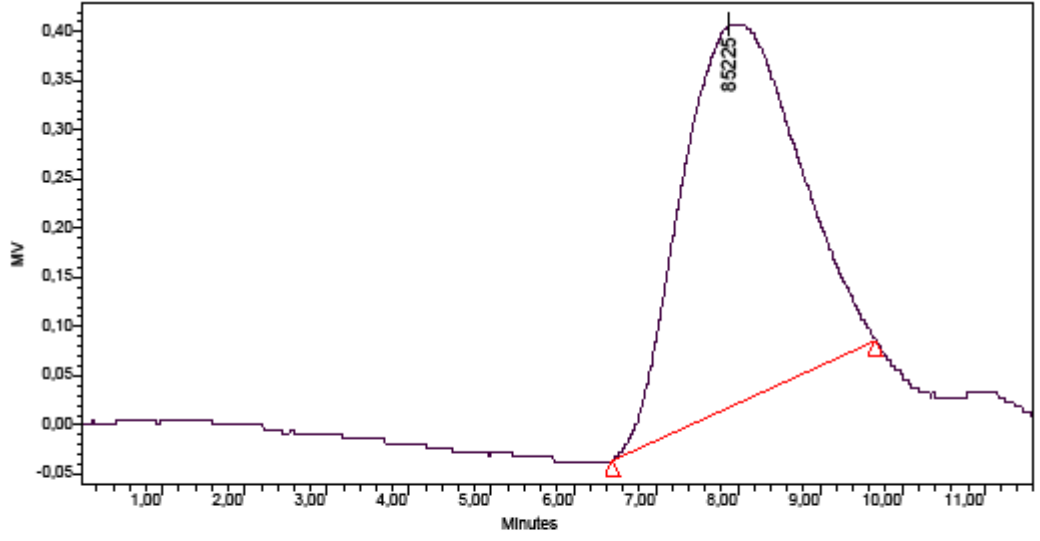
Ek Şekil 74. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BS-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,917	7,917	7,917	35314	51339	80112	70024	85179	1,363965

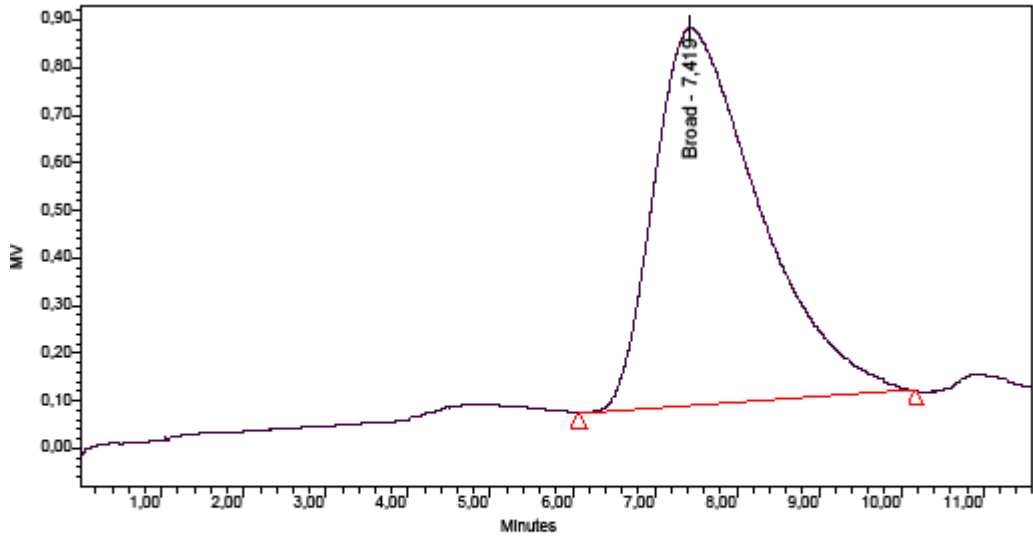
Ek Şekil 75. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,883	7,883	7,883	36169	52082	85225	70365	85229	1,351048

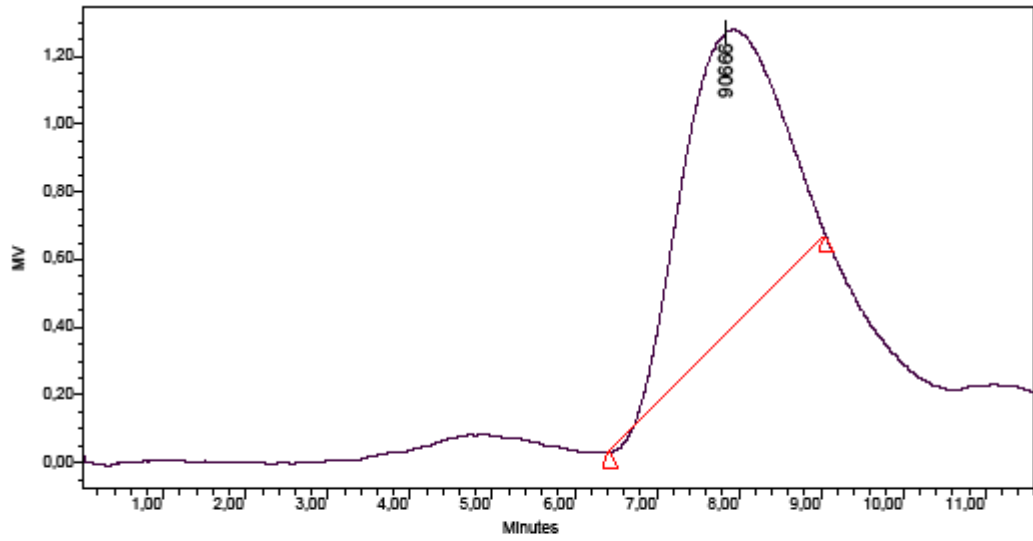
Ek Şekil 76. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,419	7,419	7,419	41035	59239		77208	90297	1,303330

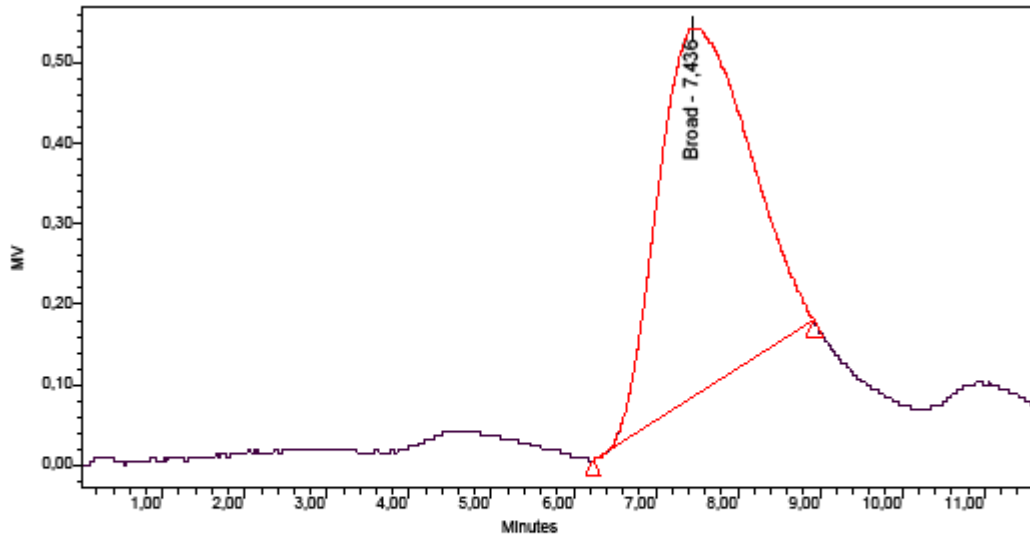
Ek Şekil 77. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,850	7,850	7,850	43795	59050	90666	74921	87676	1,268783

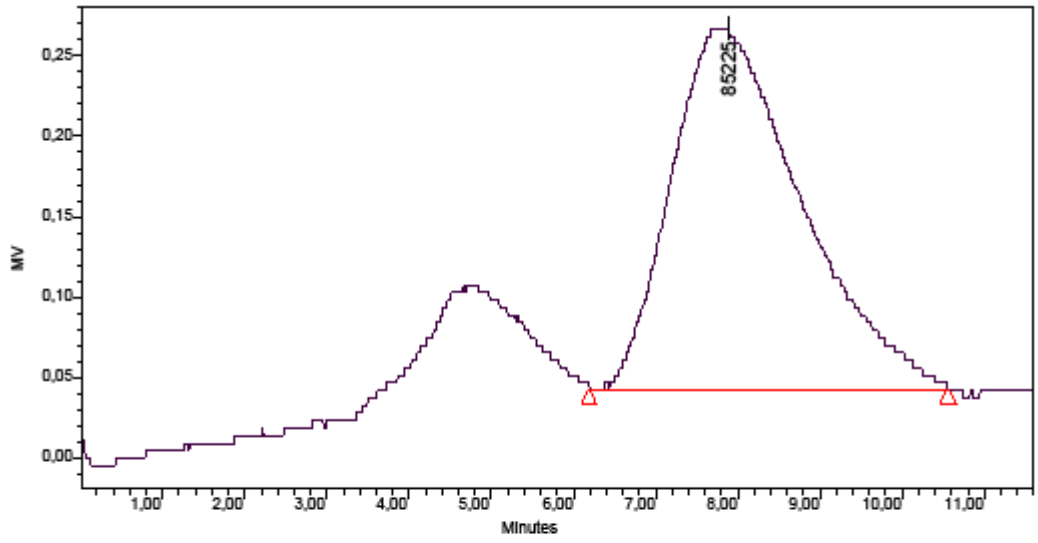
Ek Şekil 78. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,436	7,436	7,436	52548	67467		81308	91971	1,205147

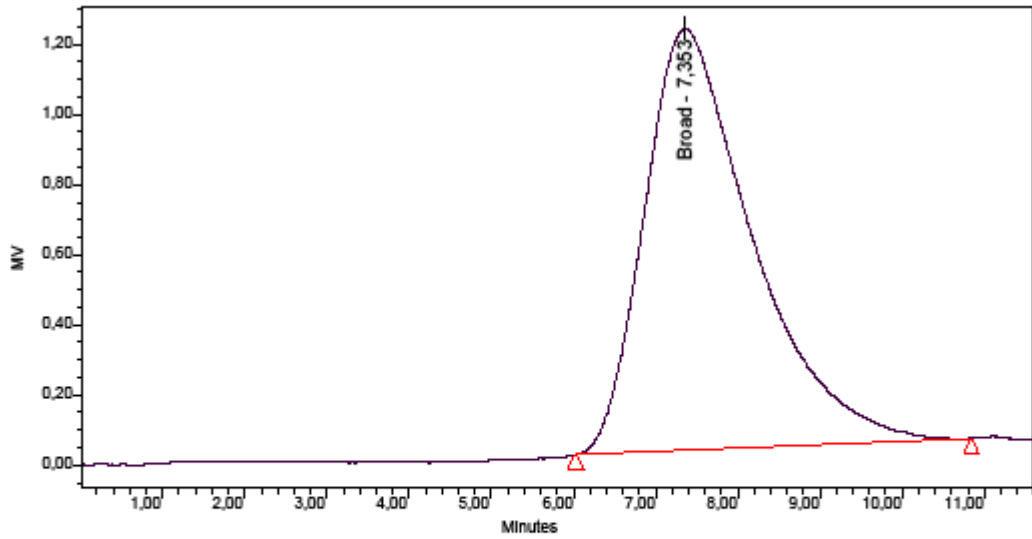
Ek Şekil 79. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-5) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,883	7,883	7,883	36050	52750	85225	71636	86501	1,358034

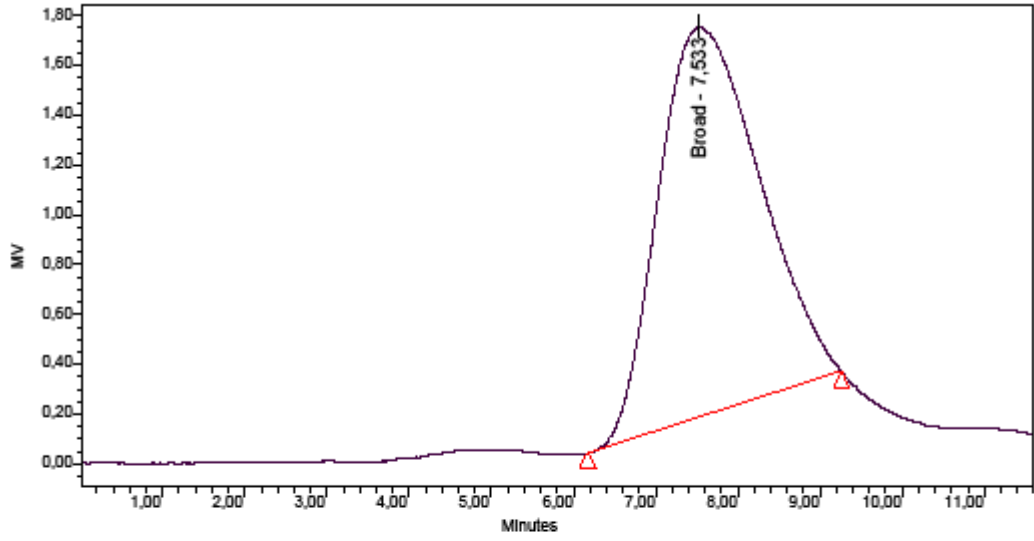
Ek Şekil 80. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BÜ-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,353	7,353	7,353	41736	60288	78200	91047	1,297100	

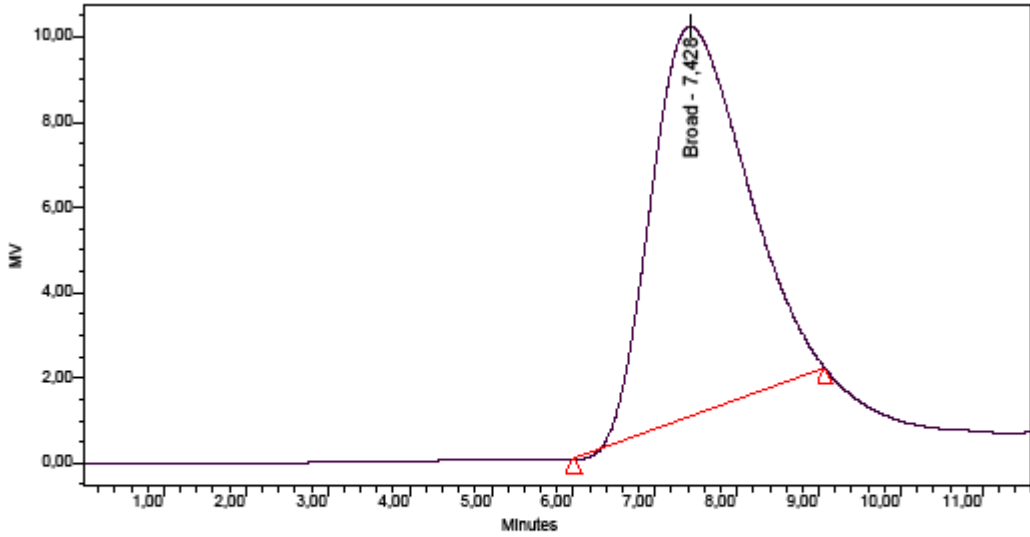
Ek Şekil 81. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BE-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,533	7,533	7,533	44422	61567		78046	90341	1,267662

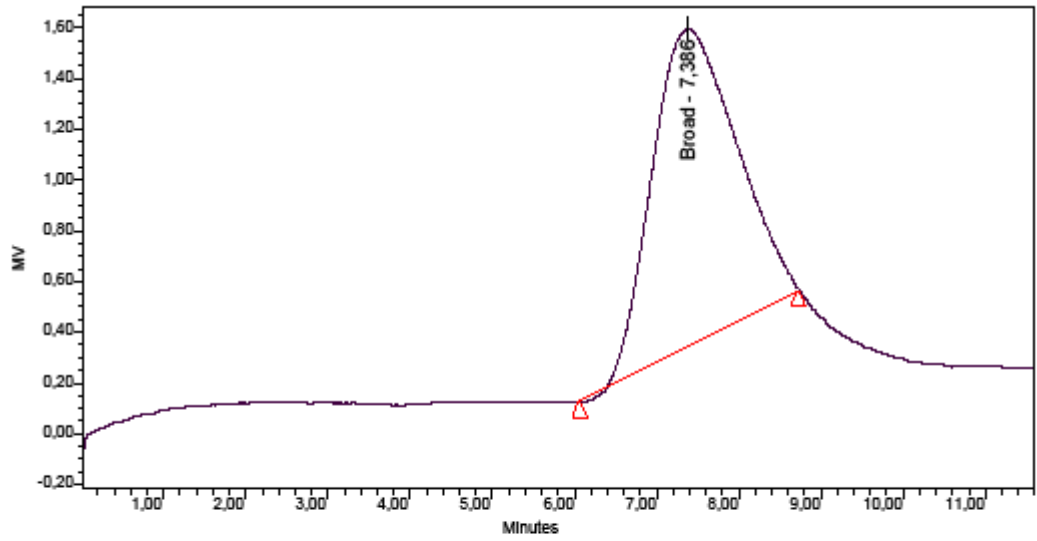
Ek Şekil 82. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BE-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,428	7,428	7,428	49423	65814		80852	92050	1,228502

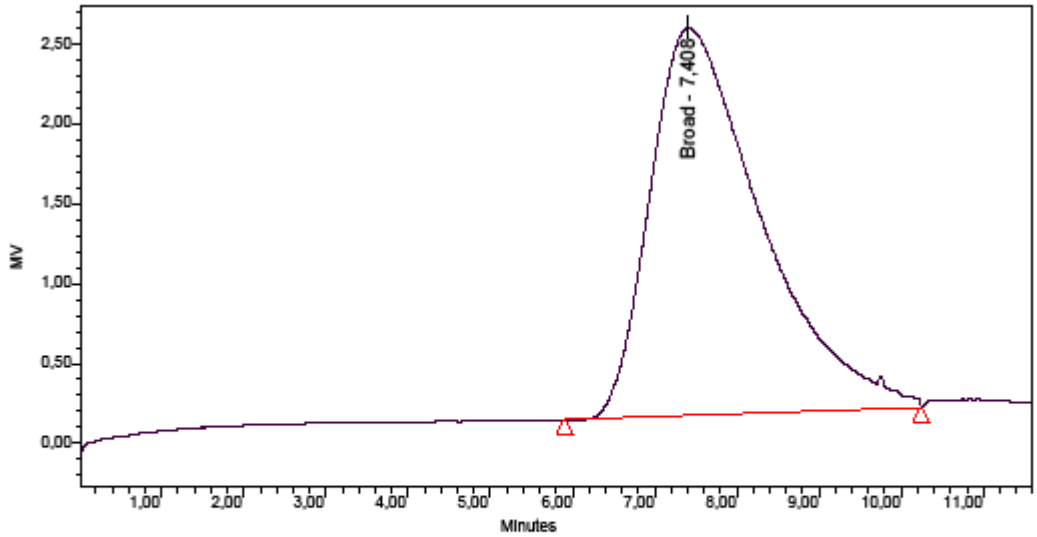
Ek Şekil 83. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BE-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,386	7,386	7,386	60532	73539		85206	94359	1,158663

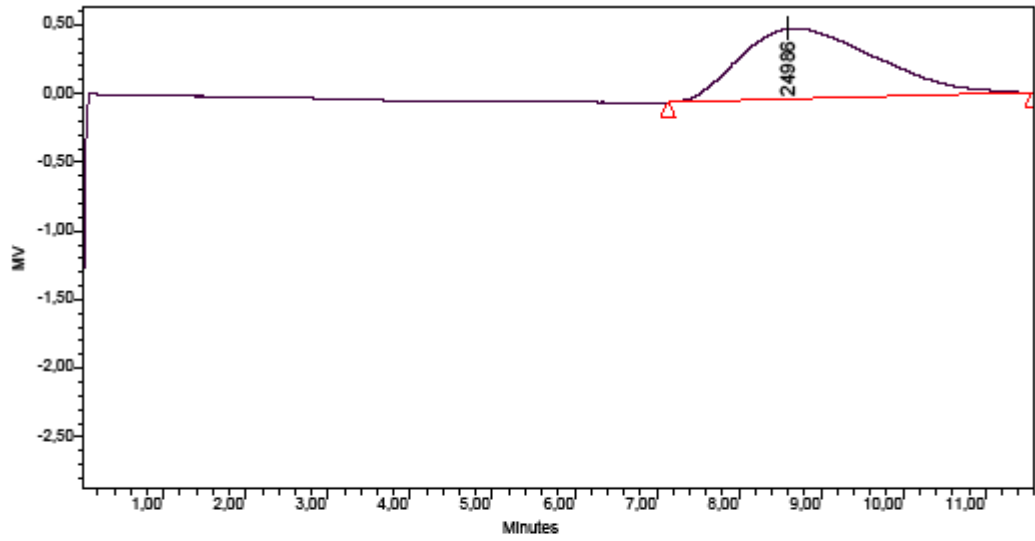
Ek Şekil 84. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BE-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,408	7,408	7,408	40408	58664		76676	90152	1,310445

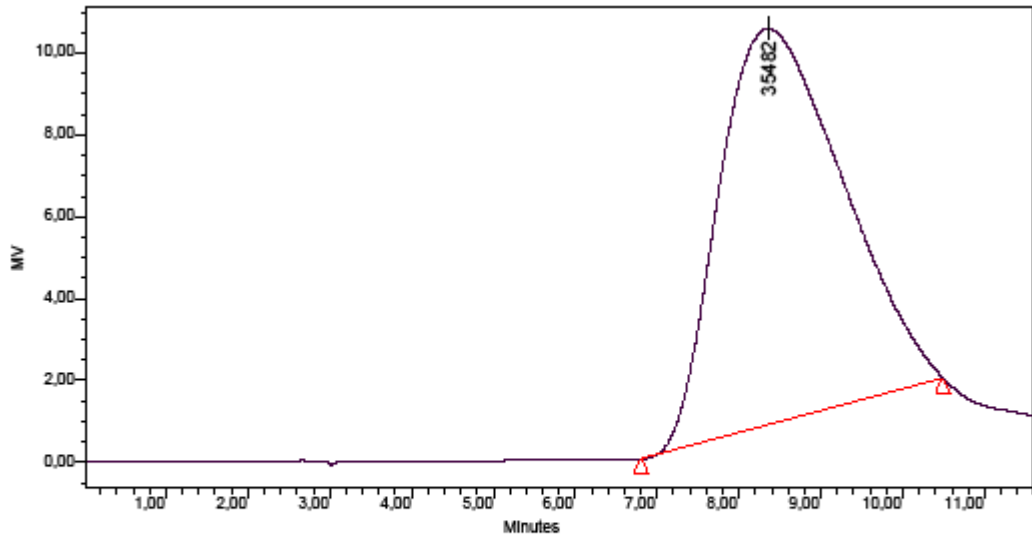
Ek Şekil 85. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BE-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,600	8,600	8,600	26844	36742	24986	52582	70271	1,431107

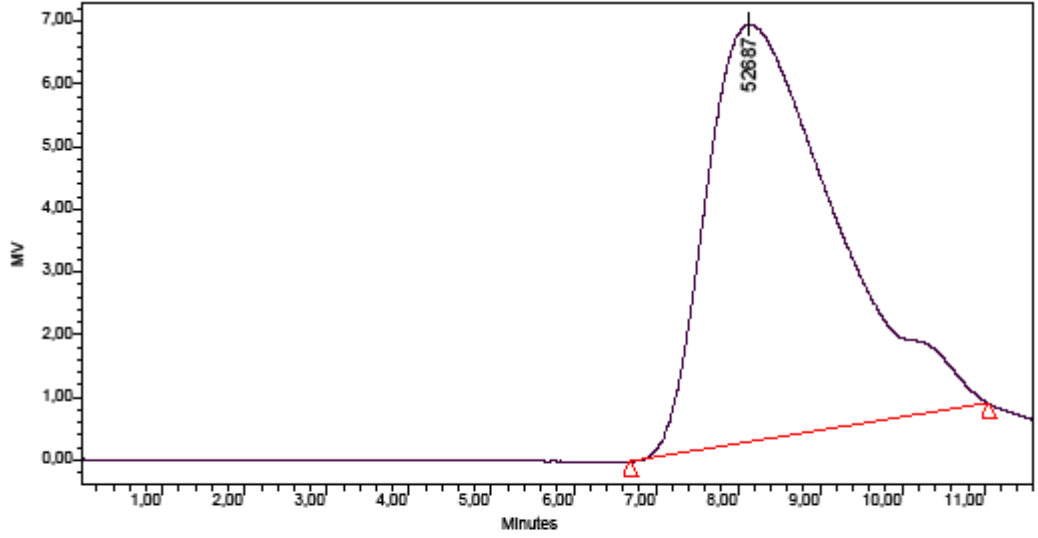
Ek Şekil 86. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BM-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,355	8,355	8,355	30343	43202	35482	61010	77845	1,412200

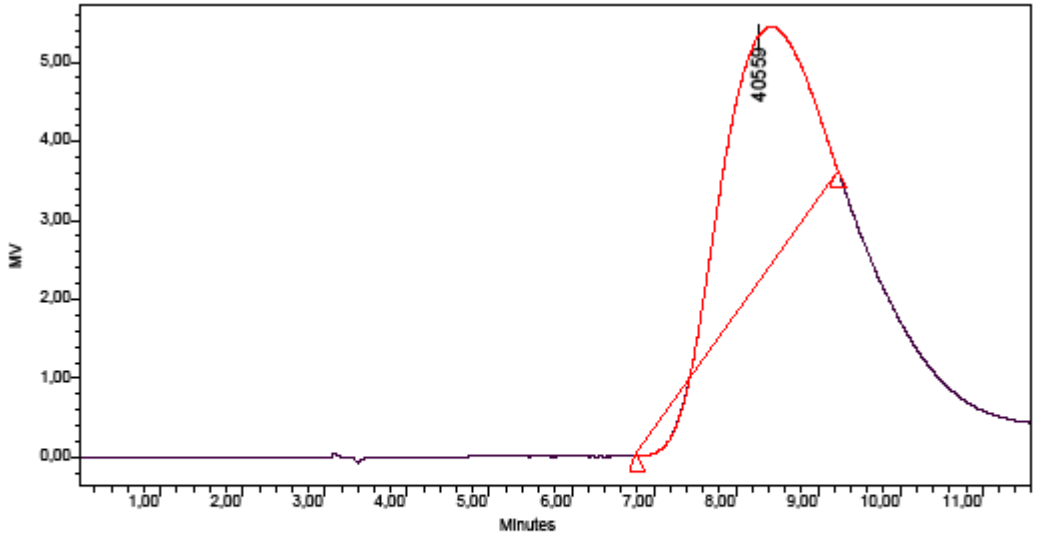
Ek Şekil 87. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BM-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,142	8,142	8,142	32402	46806	52687	65211	81294	1,393219

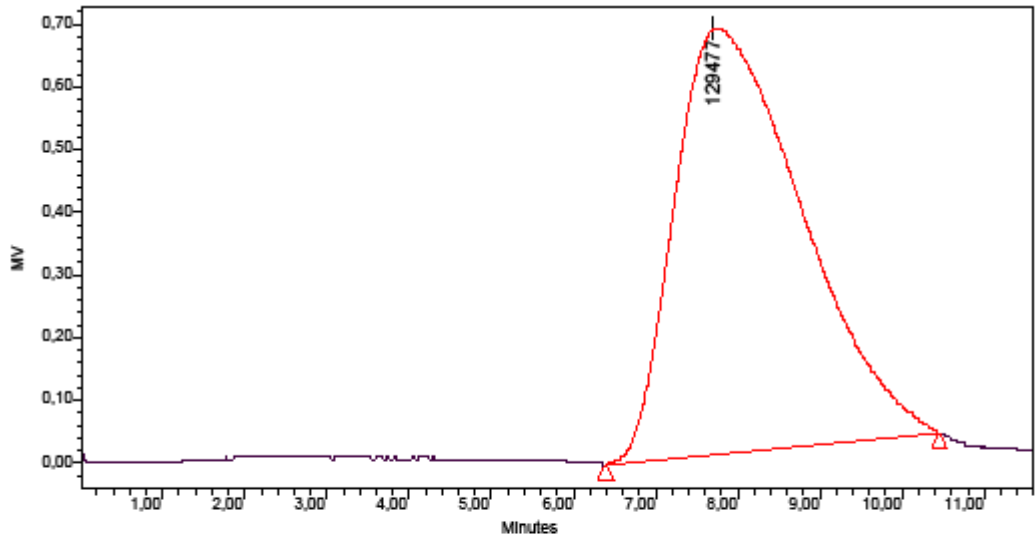
Ek Şekil 88. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BM-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,283	8,283	8,283	33103	45142	40559	60876	76032	1,348549

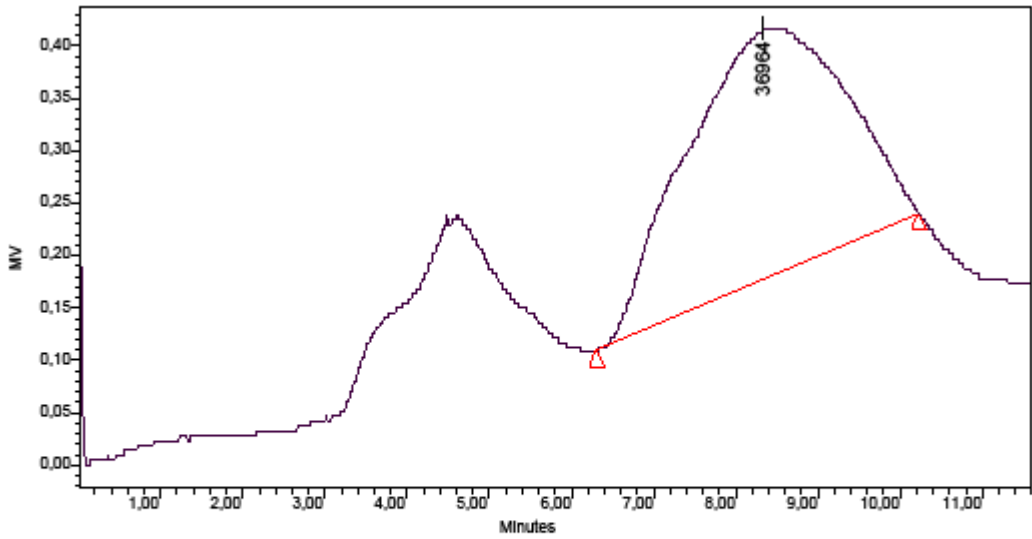
Ek Şekil 89. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BM-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,700	7,700	7,700	35422	51937	129477	71057	86262	1,368132

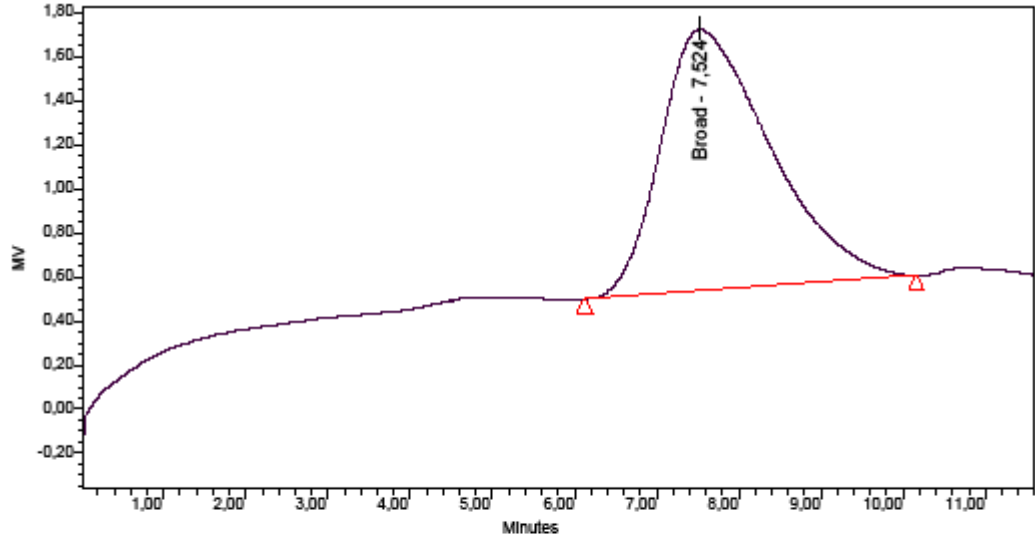
Ek Şekil 90. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BM-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,333	8,333	8,333	30560	44533	36964	63767	81152	1,431908

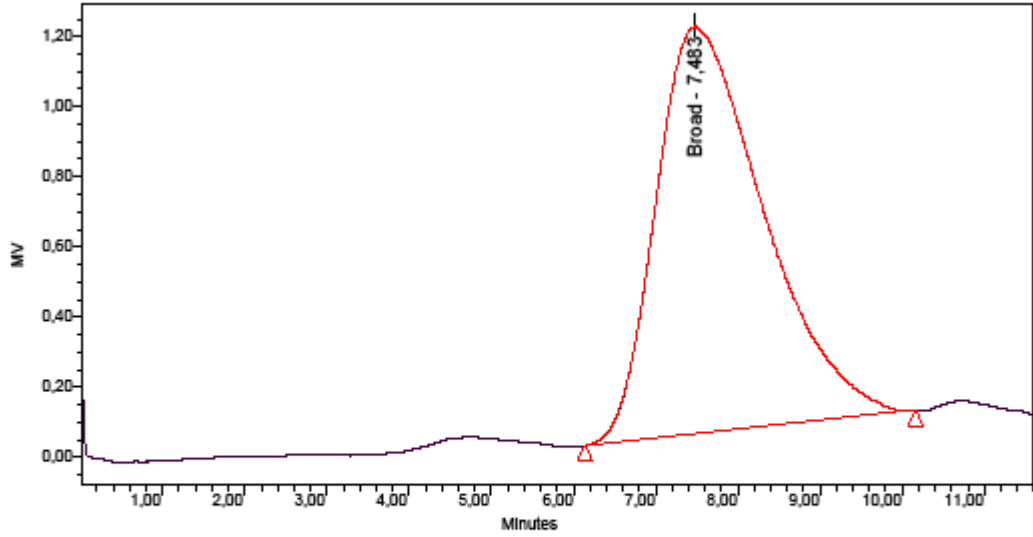
Ek Şekil 91. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BT-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,524	7,524	7,524	40180	57911		75916	89324	1,310906

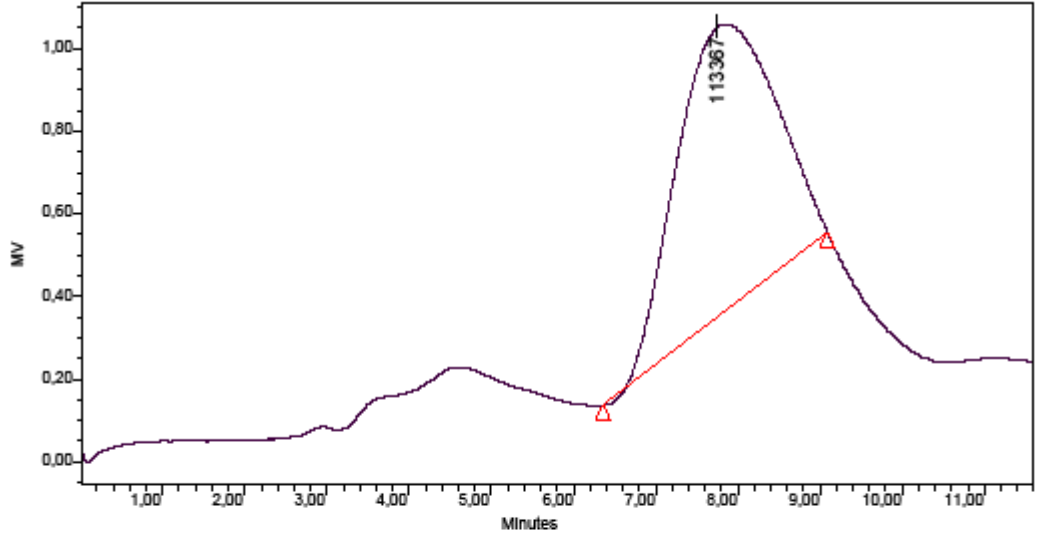
Ek Şekil 92. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BT-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,483	7,483	7,483	41218	59145		76900	89964	1,300206

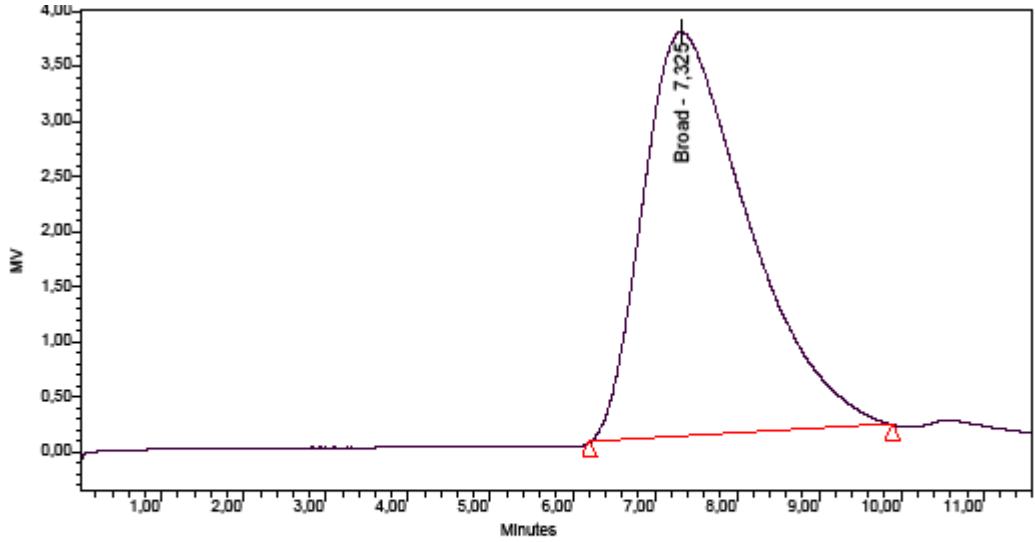
Ek Şekil 93. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BT-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,750	7,750	7,750	43468	59108	113367	75260	88073	1,273263

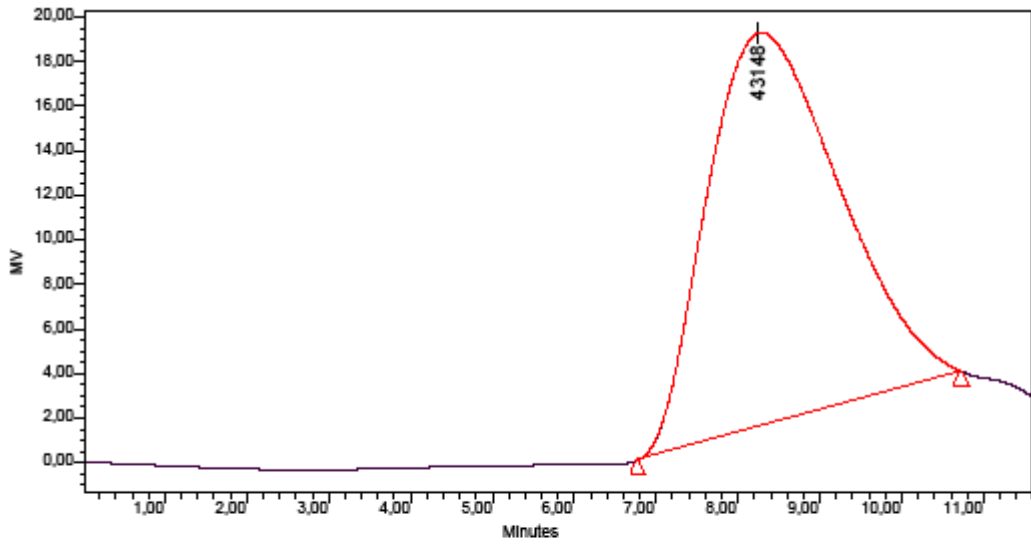
Ek Şekil 94. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BT-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,325	7,325	7,325	41783	48909		53391	56046	1,091638

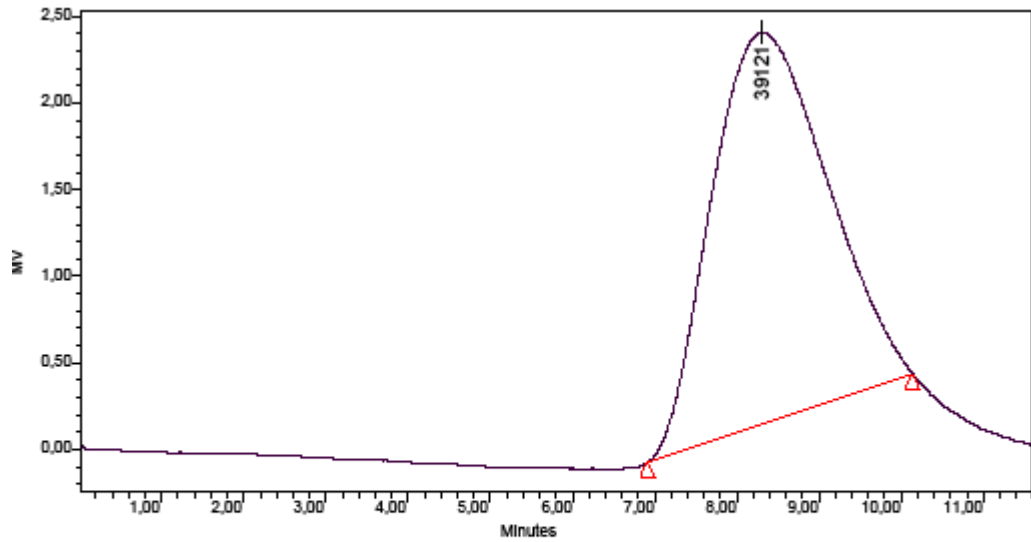
Ek Şekil 95. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BT-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,250	8,250	8,250	31248	45088	43148	63633	80389	1,411313

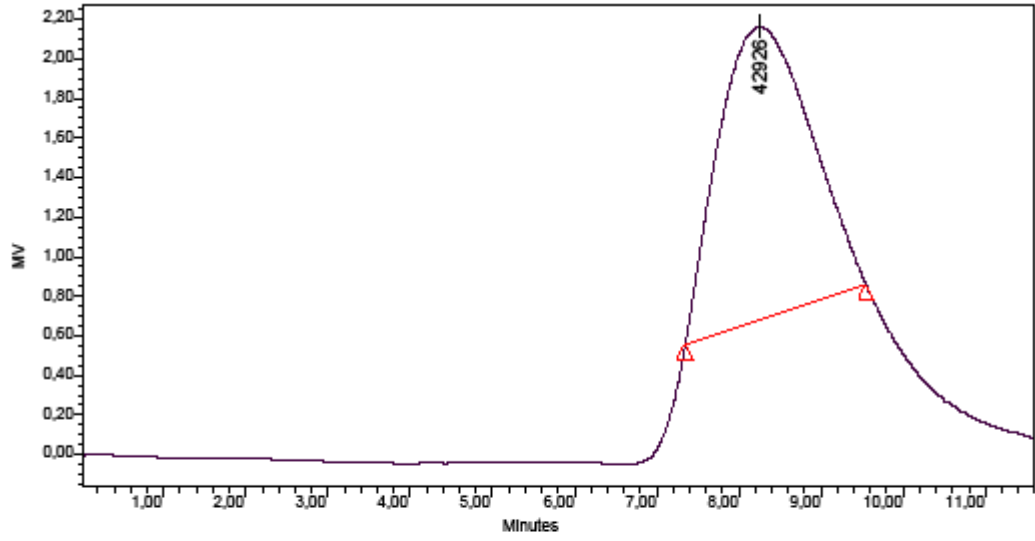
Ek Şekil 96. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (Bİ-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,303	8,303	8,303	31391	44812	39121	62817	79382	1,401795

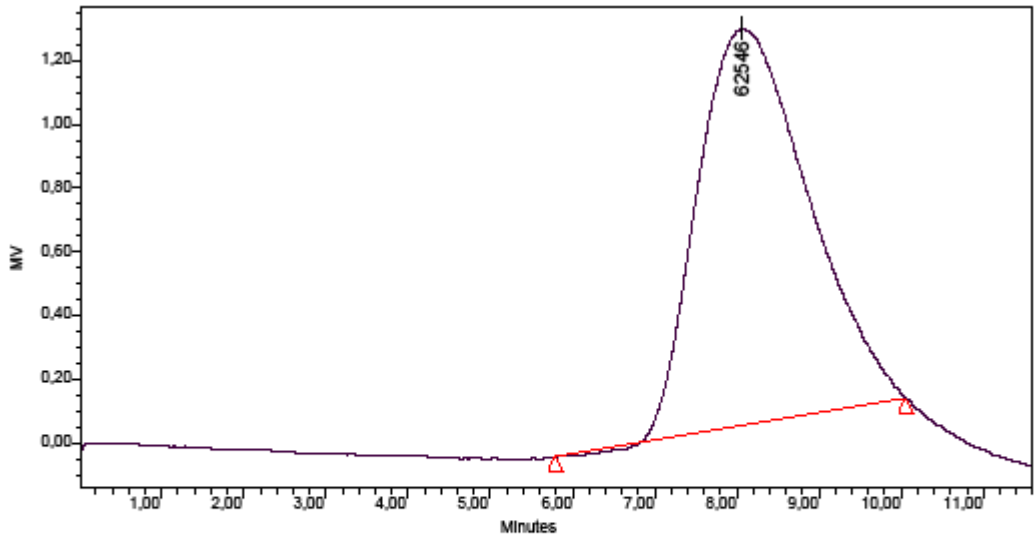
Ek Şekil 97. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (Bİ-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,253	8,253	8,253	33041	46462	42926	63641	79284	1,369751

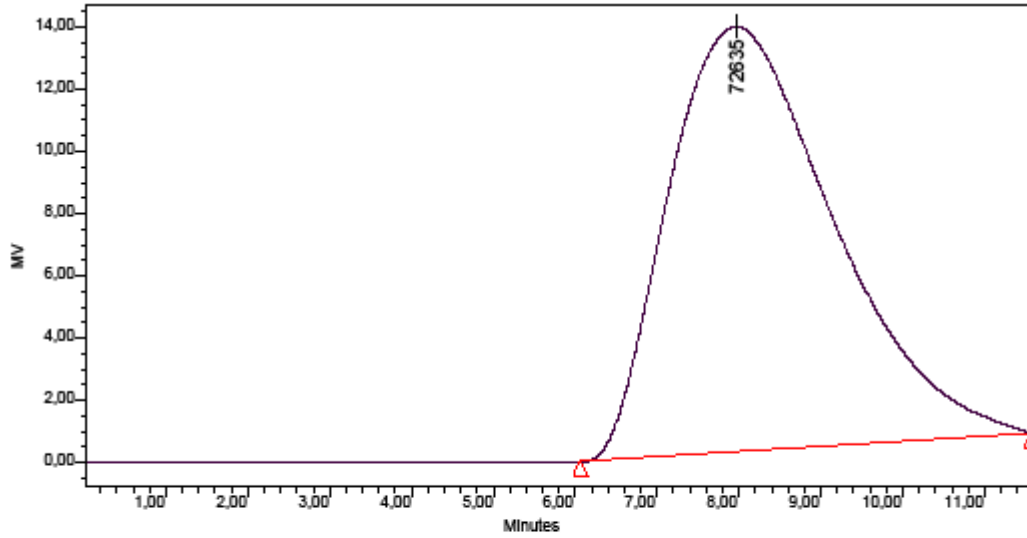
Ek Şekil 98. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (Bİ-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,050	8,050	8,050	34469	49605	62546	67834	83202	1,367483

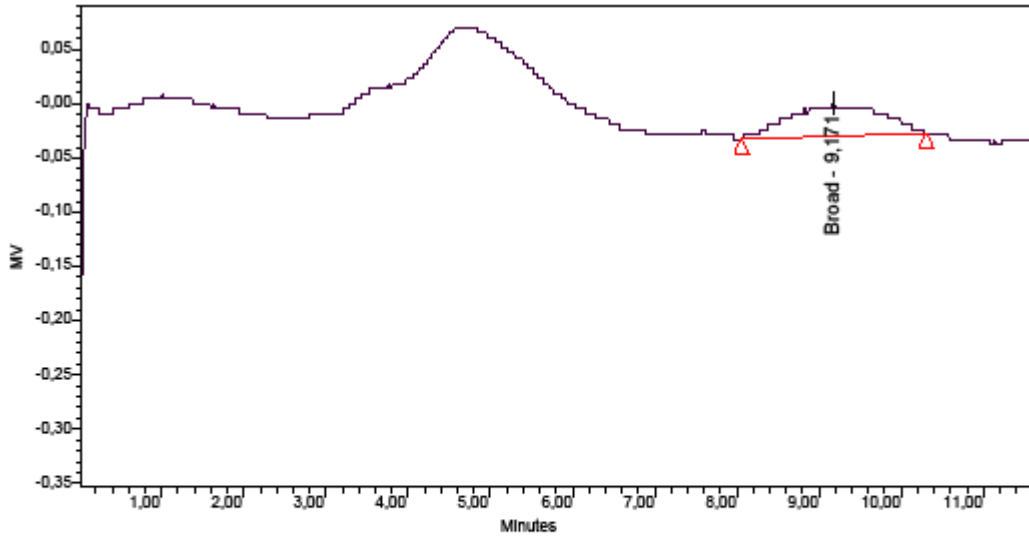
Ek Şekil 99. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (Bİ-4) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	7,969	7,969	7,969	33165	48810	72635	68224	84346	1,397760

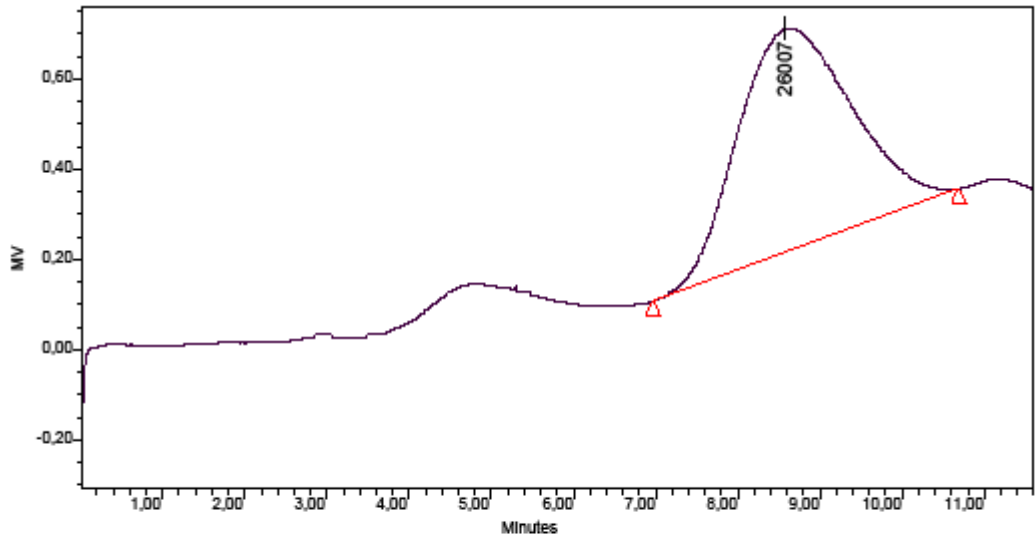
Ek Şekil 100. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (Bİ-0) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	9,171	9,171	9,171	20535	22978		26476	31050	1,152263

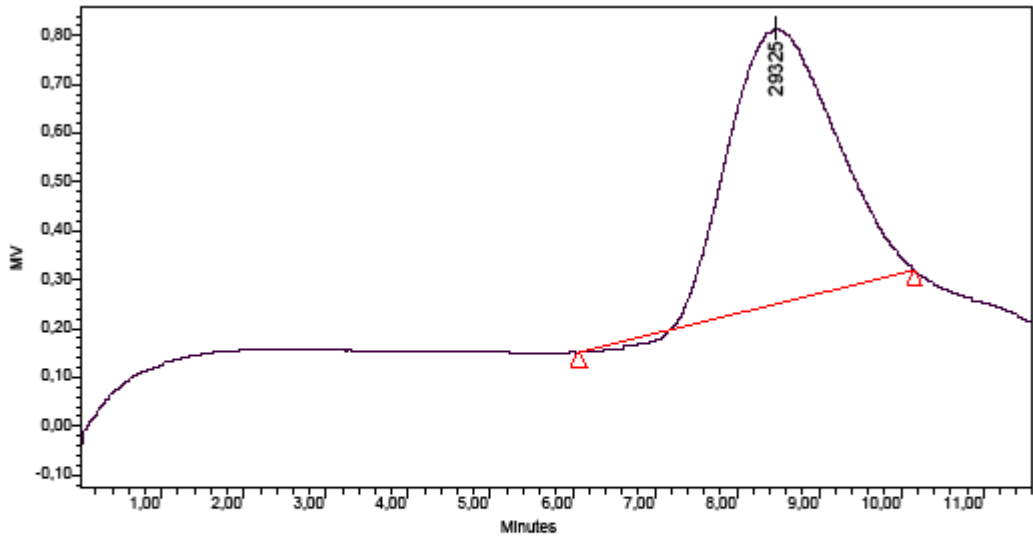
Ek Şekil 101. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BF-1) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,567	8,567	8,567	27367	37253	26007	52729	69927	1,415442

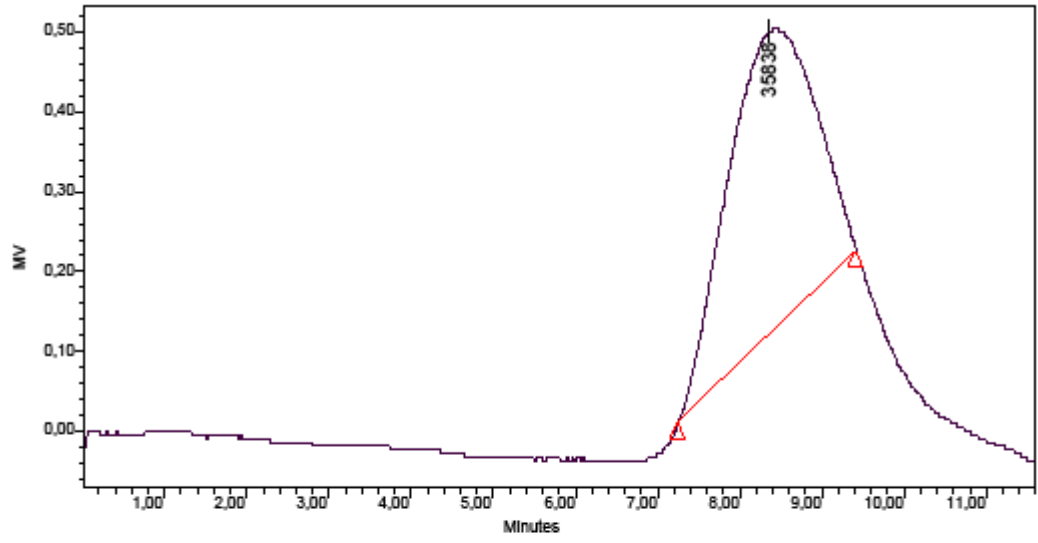
Ek Şekil 102. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BF-2) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,467	8,467	8,467	29030	40233	29325	56720	73723	1,409785

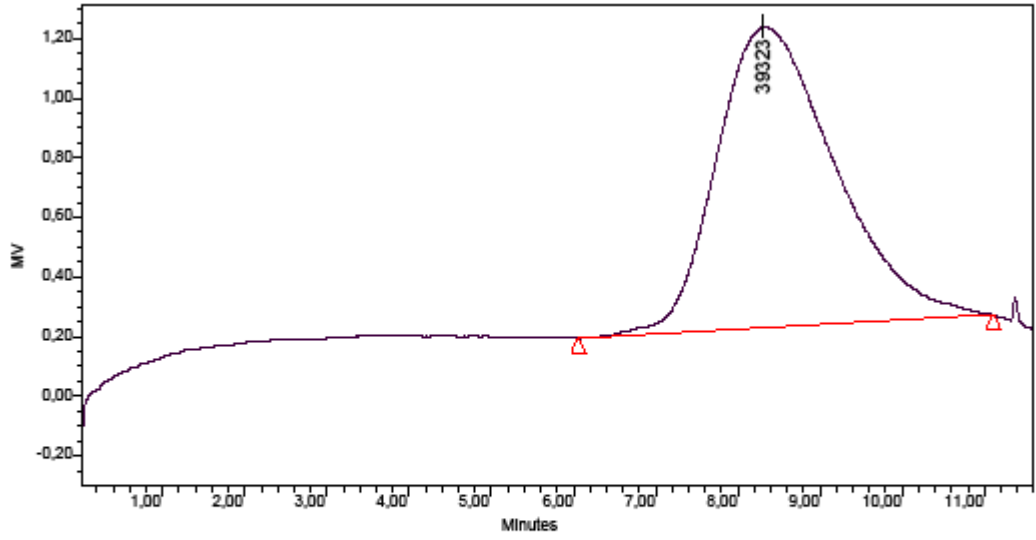
Ek Şekil 103. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BF-3) GPC Analiz Diyagramı



GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,350	8,350	8,350	31339	43386	35838	59918	76104	1,381041

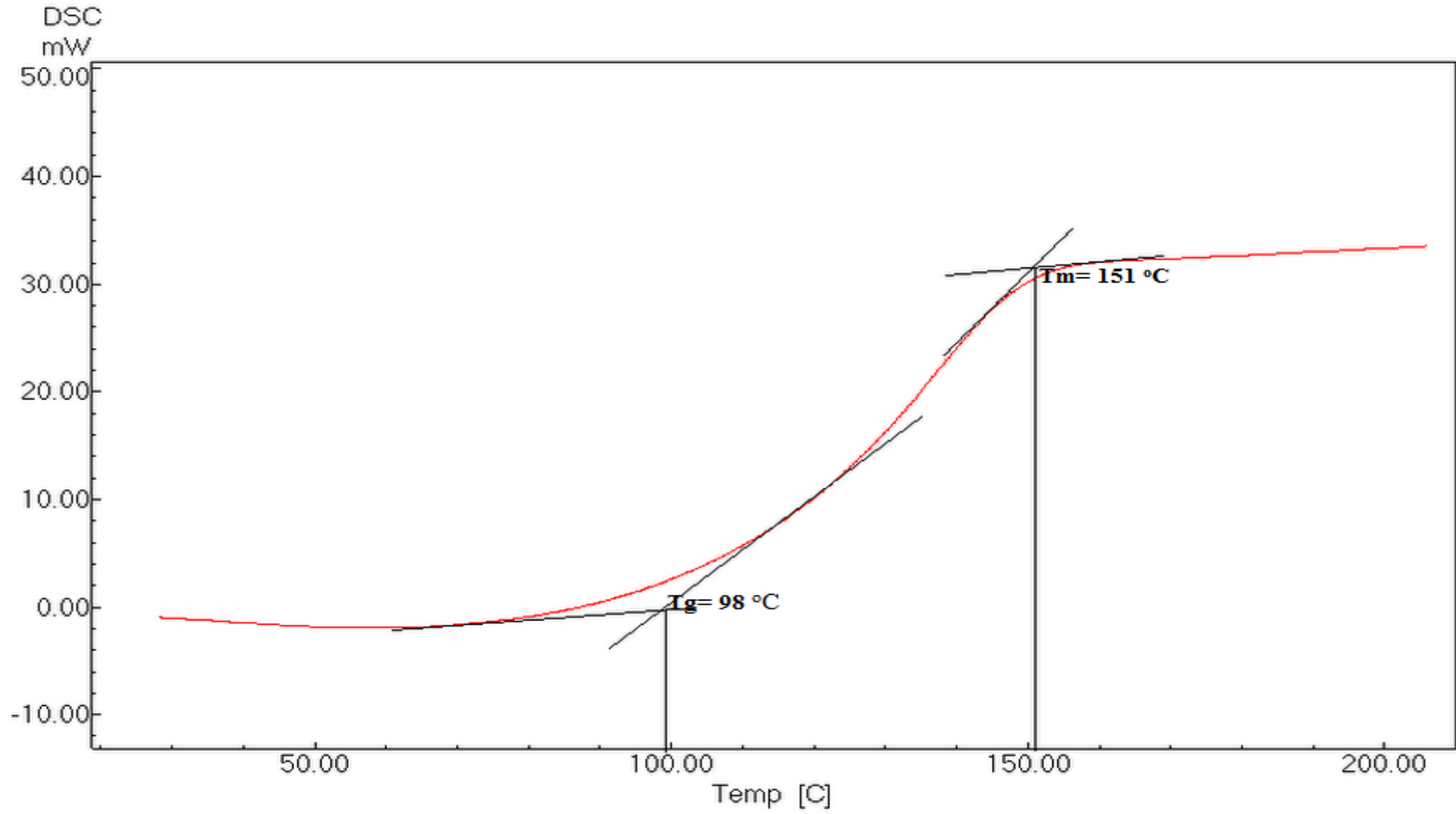
Ek Şekil 104. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BF-4) GPC Analiz Diyagramı



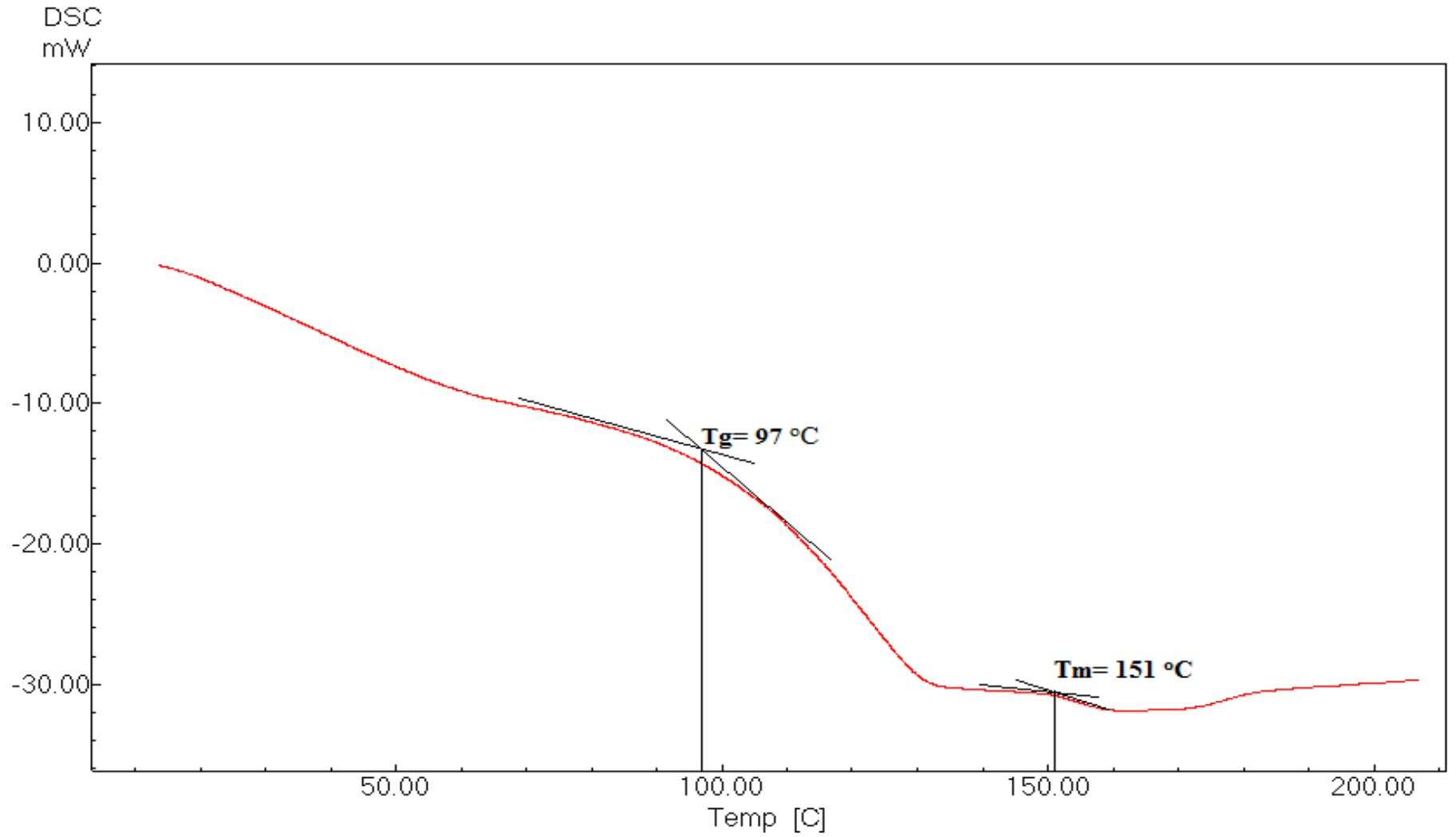
GPC Results

Dist Name	Elution Volume (ml)	Retention Time (min)	Adjusted RT (min)	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Mz/Mw
1	8,300	8,300	8,300	30683	43313	39323	60706	77323	1,401546

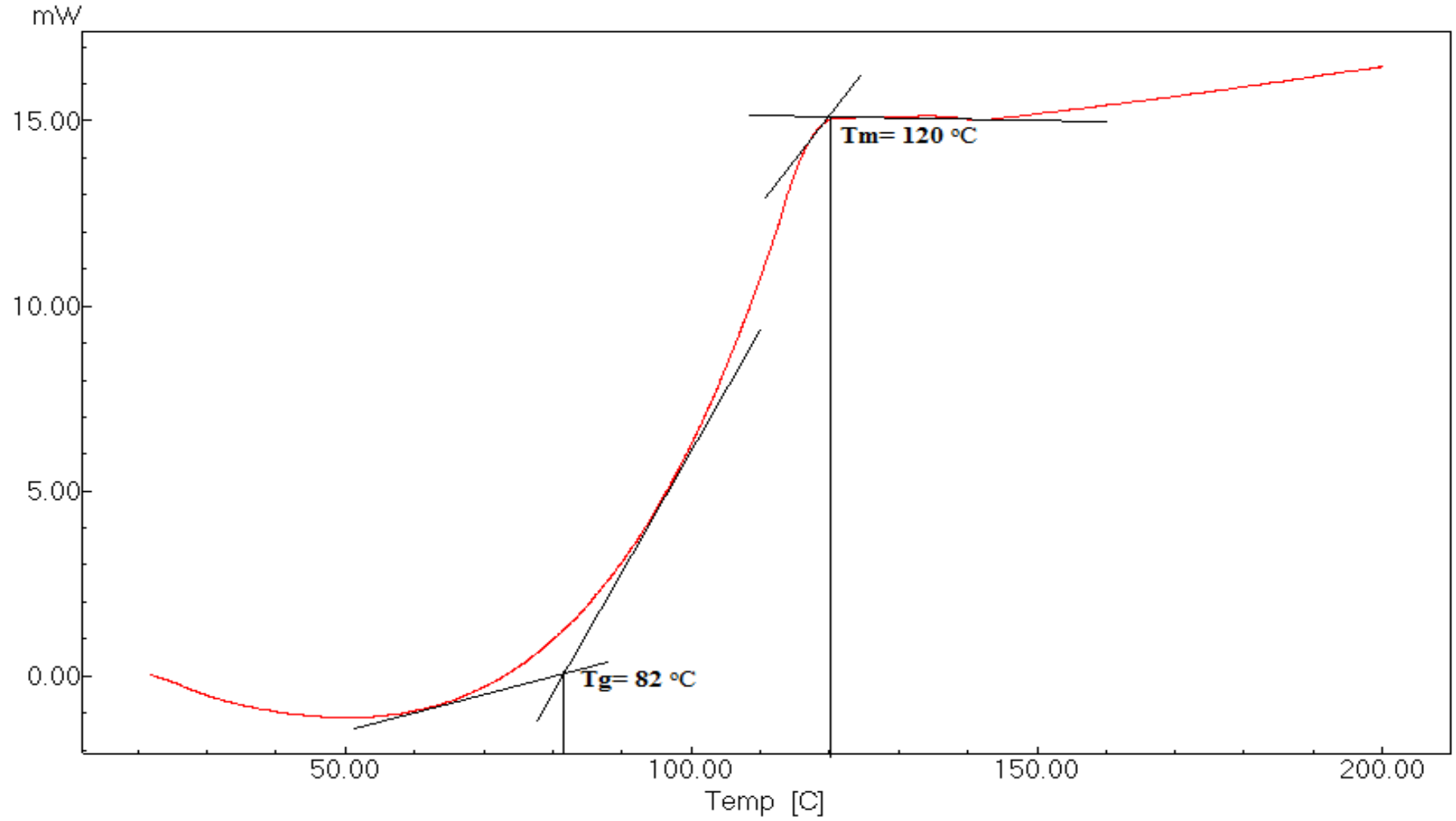
Ek Şekil 105. PS-b-PEG-b-Ps blok kopolimerin (BF-0) GPC Analiz Diyagramı



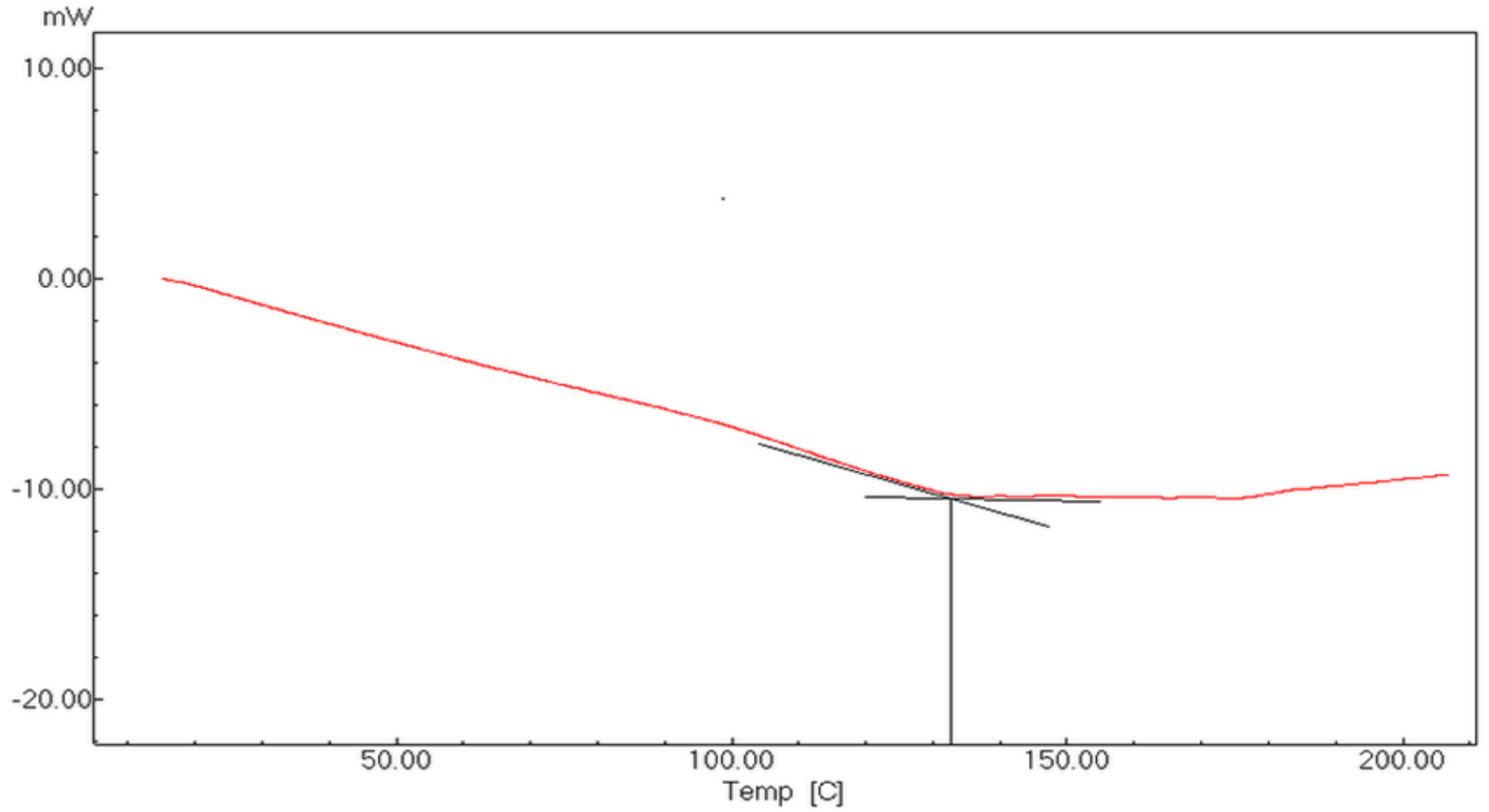
Ek Şekil 106. PEG-400 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



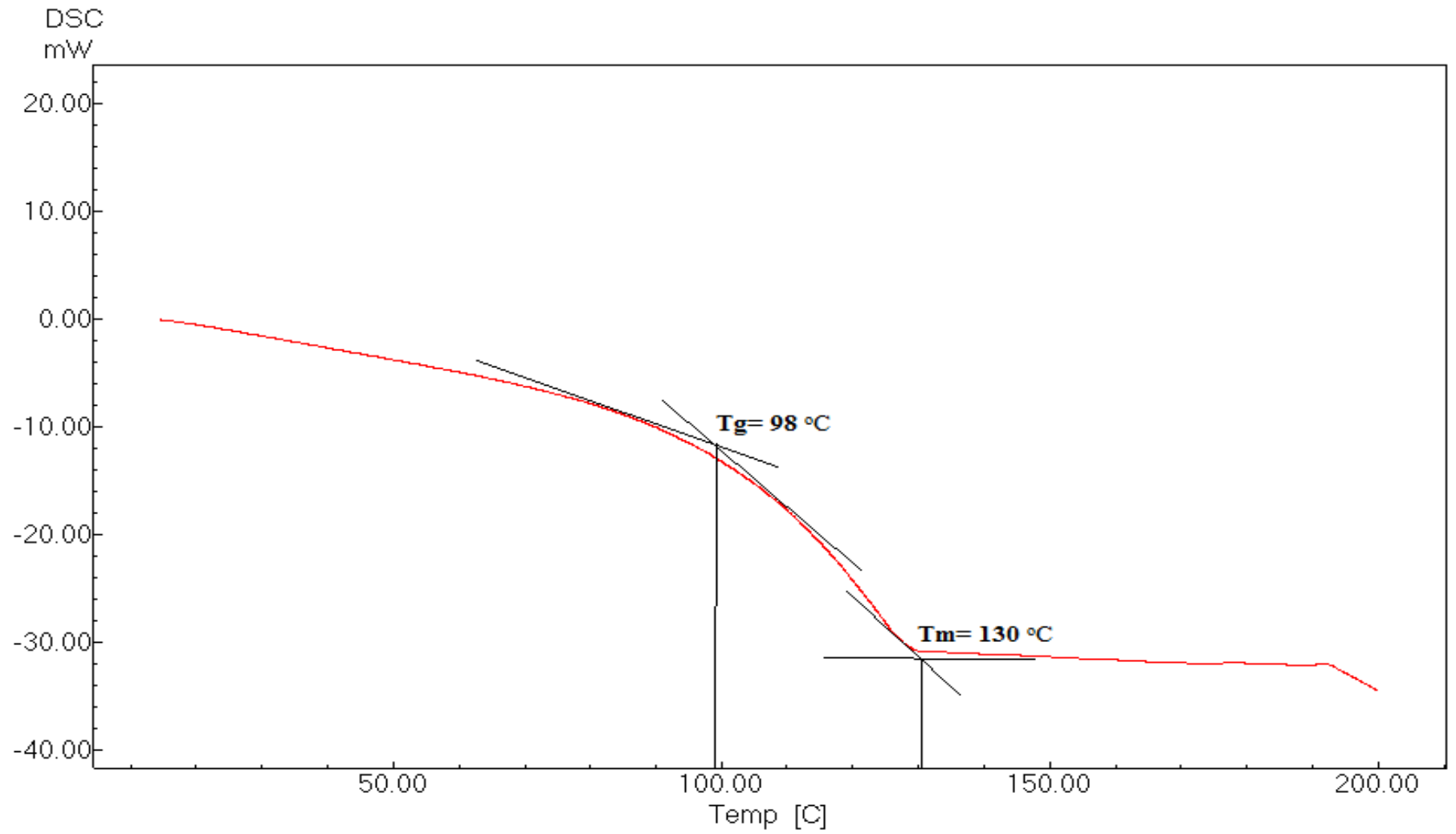
Ek Şekil 107. PEG-600 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



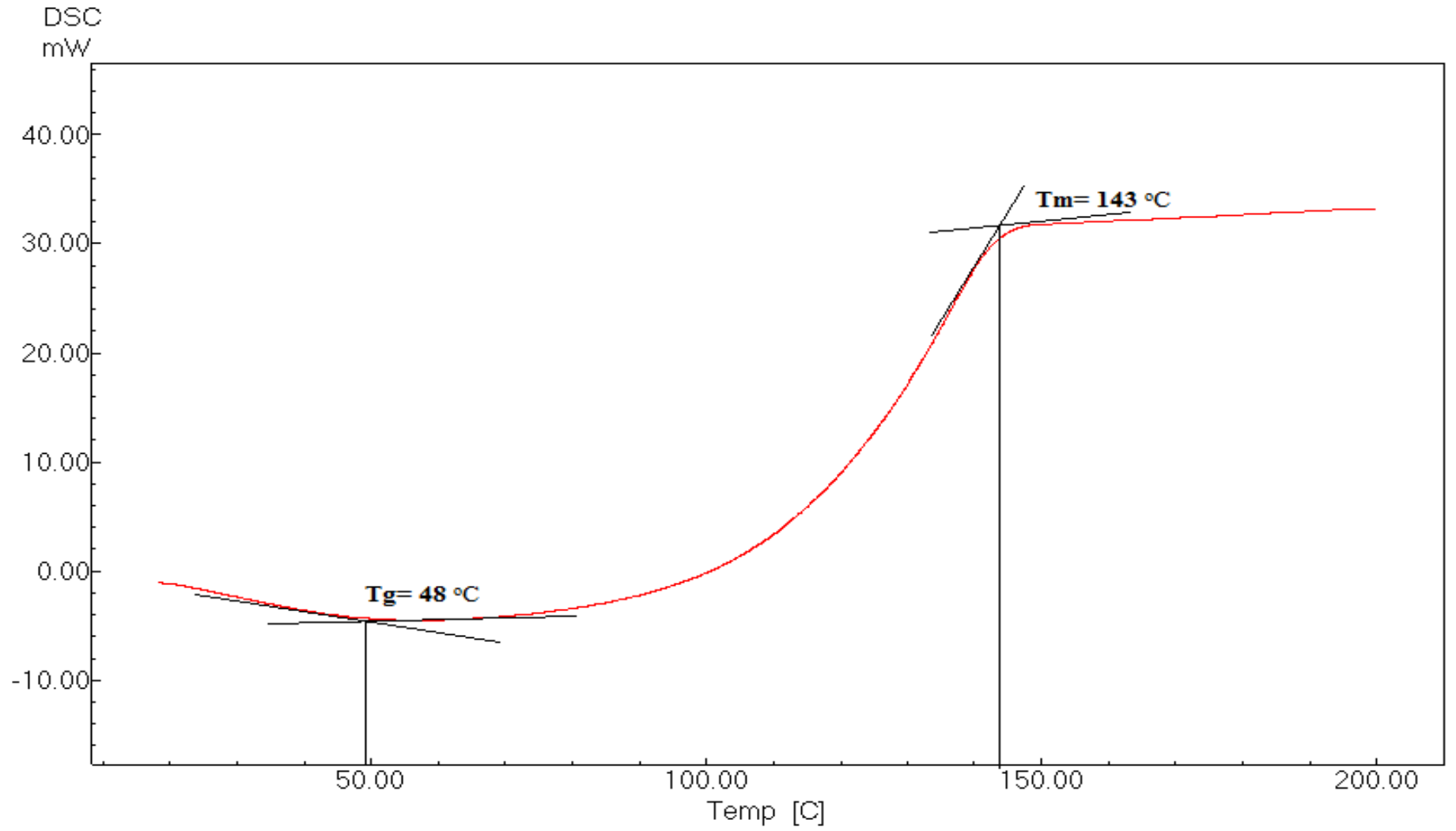
Ek Şekil 108. PEG-1000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



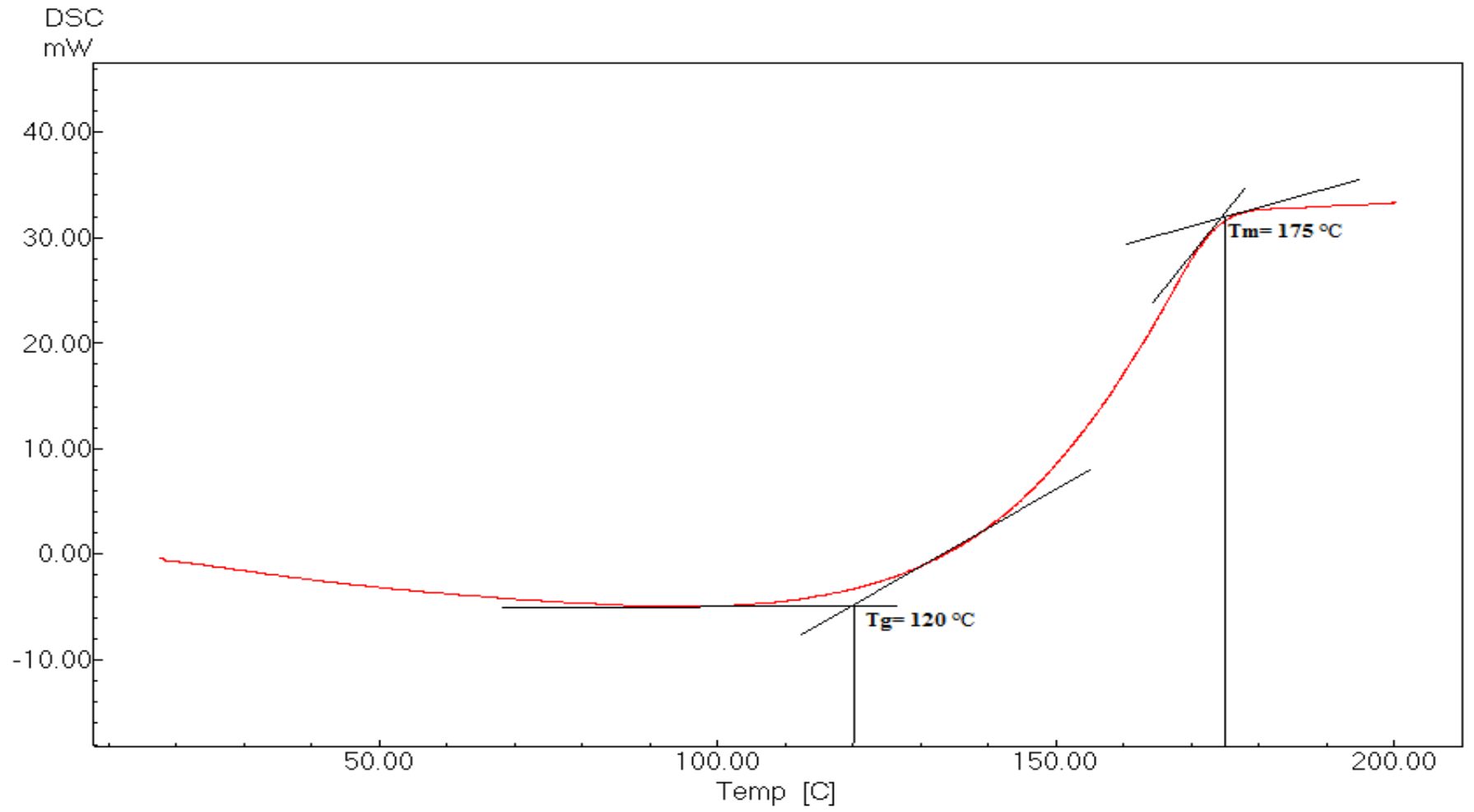
Ek Şekil 109. PEG-1500 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



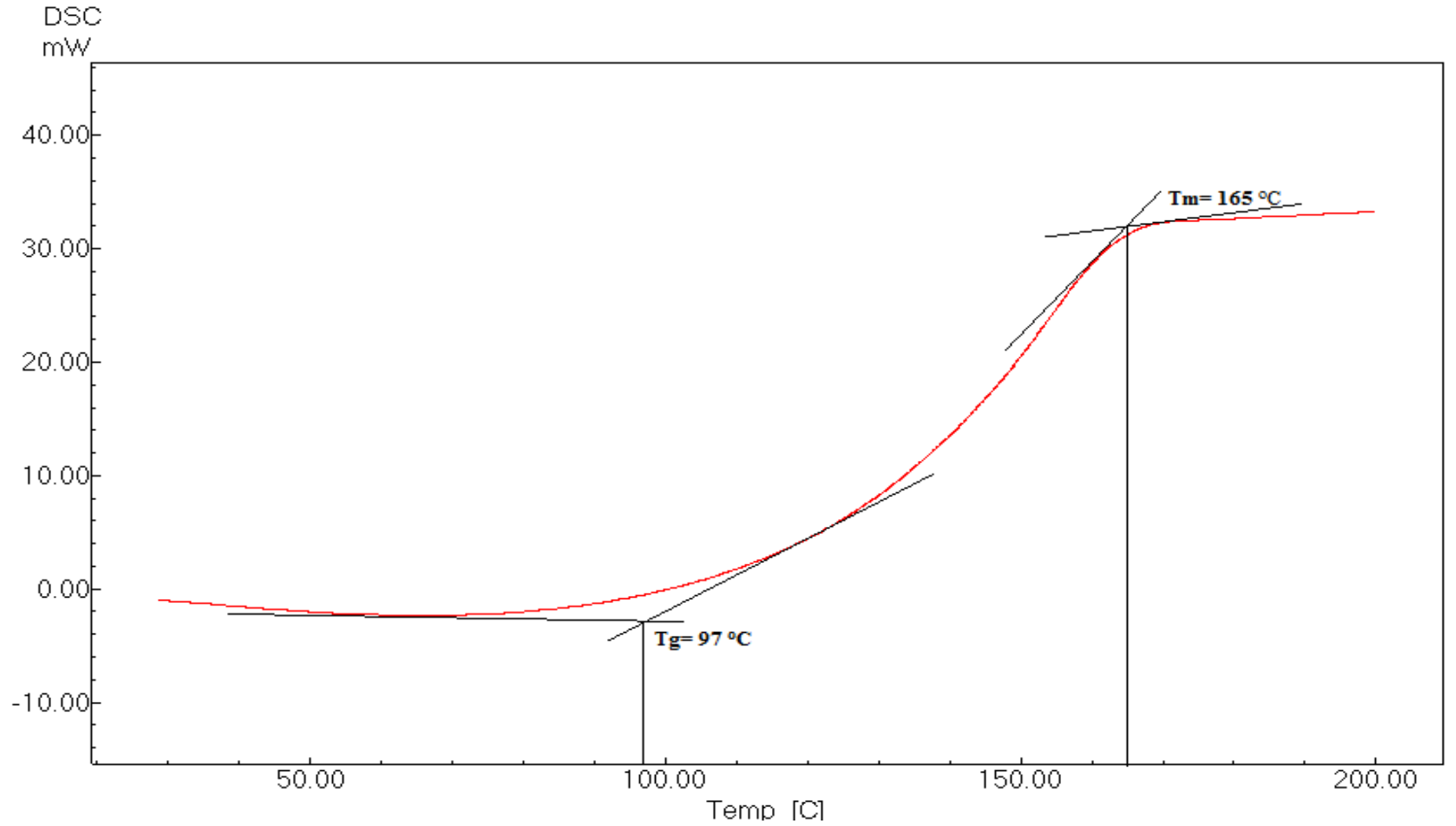
Ek Şekil 110. PEG-3000 Benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



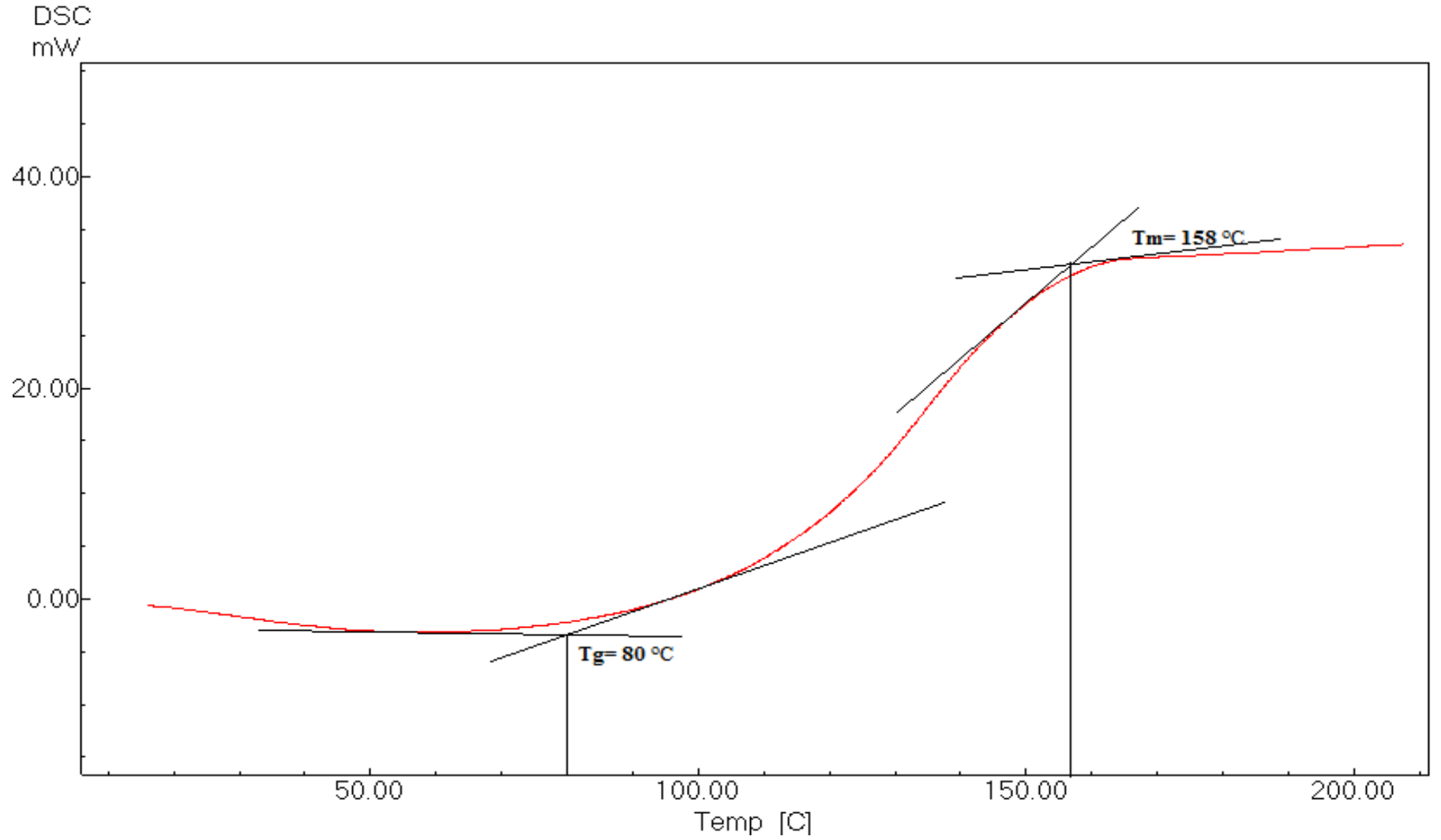
Ek Şekil 111. PEG-400 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



Ek Şekil 112. PEG-600 4-kloro benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



Ek Şekil 113. PEG-400 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi



Ek Şekil 114. PEG-600 4-metil benzoil klorür Makro RAFT Ajanının Stiren ile Polimerizasyonun DSC Eğrisi

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Barış KARTAL
Doğum Tarihi : 20. 08. 1986
Doğum Yeri : Adıyaman
Yabancı Dili : İngilizce
Öğrenim Durumu :
Lise : 2000-2003 Şehit Şahin Lisesi (Merkez /Gaziantep)
Lisans : 2006-2010 Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat
Fakültesi Kimya
Formasyon : 2010-2011 Kafkas Üniversitesi Eğitim Fakültesi
Yüksek Lisans : 2011-2014 Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı