

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

**TERSİNİR KATILMALI \ AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER
VE KATYONİK POLİMERİZASYON İLE GRAFT KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

OĞUZ KAYĞIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK**

HAZİRAN – 2013

KARS

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

**TERSİNİR KATILMALI \ AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER
VE KATYONİK POLİMERİZASYON İLE GRAFT KOPOLİMER
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

OĞUZ KAYĞIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ




**DANIŞMAN
Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK**

HAZİRAN– 2013

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Oğuz KAYĞIN' ın Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı 'Tersinir Katılamalı \ Ayrışmalı Zincir Transfer ve Katyonik Polimerizasyon ile Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu' adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ...birliği..... ile kabul edilmiştir.

31/05/2013

Adı-Soyadı	İmza
Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK	
Üye : Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK (Tez Danışmanı)	
Üye : Yrd. Doç. Dr. Vedat ADIGÜZEL	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun /..... / 2013 gün ve /..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Tersinir Katımlı \ Ayrışmalı Zincir Transfer ve Katyonik Polimerizasyon ile Graft Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya-Polimer Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Yeni bir tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (reversible addition fragmentation chain transfer-RAFT) başlatıcı kullanılarak metil metakrilatın (MMA) RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilerek graft kopolimerin sentezi yapıldı. Bu amaçla katyonik yöntemle polimerleştirilen poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT ajanı kullanılarak poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Graft kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, GPC, TGA ve fraksiyonlu çöktürme (γ değerleri) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK’ e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER’ e saygı ve şükranlarımı sunarım. Yardımlarından dolayı değerli çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Melahat GÖKTAŞ’ a şükranlarımı bildiriyorum. GPC analizlerini almamızda yardımcı olan Olgu ORUÇ’ a teşekkür ederim.

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

OĞUZ KAYĞIN

Kars 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler	4
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	5
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)	6
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)	6
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)	7
1. 4. Polimerizasyon Yöntemleri	7
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu	8
1.4.2.1. Koordinasyon Polimerizasyonu	9
1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon	9
1.4.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon	10
1.4.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon	12
1.4.2.2.2.1. Başlama Adımı	13
1.4.2.2.2.2. Çoğalma Adımı	16
1.4.2.2.2.3. Zincir Transferi	17
1.4.2.2.2.4. Sonlanma Adımı	17
1.5. Yaşayan/Kontröllü Radikal Polimerizasyon Teknikleri	18
1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	20
1.5.2. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu	20

1.5.2.1. RAFT'ın Mekanizması	21
1.5.2.2. RAFT Ajanları	23
1.5.2.2.1. Raft ajanı sentezi	28
1.5.2.3. RAFT' da Kullanılan Monomerler	29
1.5.2.4. RAFT Polimerizasyonunun Koşulları	31
1.5.3. NMP, ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması	32
1.6. Graft Kopolimerler	34
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	37
2.1. Kullanılan Maddeler	37
2.2. Kullanılan Aletler	38
2.2.1. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	38
2.2.2. Vakumlu Etüv	38
2.2.3. Yağ Banyosu	38
2.2.4. FT-IR Spektrofotometre	38
2.2.5. NMR Spektrofotometre	38
2.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	39
2.2.7. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)	39
2.3. Deneylerin Yapılışı	39
2.3.1. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH)'in Sentezi	39
2.3.2. RAFT Başlatıcısının (RAFT Ajanı) Sentezi	40
2.3.3. Makro RAFT Ajanı ile RAFT Polimerizasyonu	41
2.3.4. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	42
3. BULGULAR	43
3.1. Epiklorhidrinin Katyonik Polimerleştirilmesi	43
3.2. RAFT Ajanının Sentezi	43
3.3. Makro RAFT Ajanı ile RAFT Polimerizasyonu	44
3.4. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	45
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	46
5. KAYNAKLAR	47
6. EKLER	58
ÖZGEÇMİŞ	108

ÖZET

Bu çalışmada yeni bir tersinir katımlı/ayırışmalı zincir transfer (RAFT) başlatıcısı kullanılarak metil metakrilat (MMA) RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilerek graft kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT ajanı kullanılarak poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Graft kopolimerlerin blok uzunlukları ¹H-NMR yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen graft kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Graft kopolimerler GPC, ¹H-NMR, FT-IR, TGA ve γ [çözücü (THF-mL)/ çöktürücü (petrol eteri-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2013, 107 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tersinir katımlı/ayırışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu, katyonik polimerizasyon, graft kopolimer, blok uzunluğu.

ABSTRACT

In this study, graft copolymer was carried out via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of methyl methacrylate (MMA) using a novel RAFT initiator. A novel RAFT agent was synthesized by the reaction of potassium ethyl xanthogenate and polyepichlorohydrin (poly-EPCH). By using synthesized RAFT agent, poly (EPCH-g-MMA) graft copolymers were synthesized by changing some polymerization conditions such as monomer/initiator concentration, polymerization time. The effect of the reactions conditions on the parameters was also investigated. The effect of the reactions conditions on the polydispersity and molecular weights was also investigated. The block lengths of the graft copolymers were calculated by using $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The block length could be adjusted by varying the monomer and initiator concentrations. Graft copolymers was characterized GPC, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, TGA and γ [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)].

2013, 107 pages

Key Words: Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, cationic polymerization, graft copolymer, block length.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: Hekzametilendiamin ile adipikasinin kondenzasyon polimerizasyonu	8
Şekil 2: Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	11
Şekil 3: Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu	12
Şekil 4: Katyonik polimerizasyon monomerleri	13
Şekil 5: Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması	14
Şekil 6: HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez Oluşumu	14
Şekil 7: H ₂ SO ₄ için genel tepkime	14
Şekil 8: Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri	15
Şekil 9: H ⁺ (BF ₃ OH) ⁻ kompleksinin başlama tepkimesi	15
Şekil 10: BF ₃ ve H ₂ O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi	16
Şekil 11: Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı	17
Şekil 12: Sonlanma adımında katalizörün ayrılması	17
Şekil 13: Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması	18
Şekil 14: Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma	19
Şekil 15: RAFT Polimerizasyonun Mekanizması	22
Şekil 16: P(MMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -MMA) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi	23
Şekil 17: Zincir transfer maddesinin genel yapısı	24
Şekil 18: RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril)	26
Şekil 19: RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar) (Z = alkoksi, ariloksi)	27
Şekil 20: RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = alkil yada araalkil)	28
Şekil 21: Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi	28
Şekil 22: Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi	29
Şekil 23: Raft'a kullanılan nötral monomerler	30
Şekil 24: Raft'a kullanılan katyonik monomerler	30

Şekil 25: Raft'a kullanılan anyonik monomerler	31
Şekil 26: Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi	35
Şekil 27: Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	36
Şekil 28: Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	36
Şekil 29. Epiklorhidrinin katyonik olarak HNO ₃ ile polimerleştirilmesi	40
Şekil 30. RAFT ajanı sentezi	41
Şekil 31. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin sentez rotası	42
Ek Şekil 1: Poliepiklorhidrin (poli-g-EPCH) 'in FT-IR spektrumu	62
Ek Şekil 2: RAFT ajanının FT-IR spektrumu	63
Ek Şekil 3: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-1) FT-IR spektrumu	64
Ek Şekil 4: Poliepiklorhidrin (poli-EPCH)' in ¹ H-NMR spektrumu	65
Ek Şekil 5: RAFT ajanının ¹ H-NMR spektrumu	66
Ek Şekil 6: (EPCH-MMA) graft kopolimerinin (GC-1) ¹ H-NMR spektrumu	67
Ek Şekil 7: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-3) GPC analiz diyagramları	68
Ek Şekil 8: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-7) GPC analiz diyagramları	69
Ek Şekil 9: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-8) GPC analiz diyagramları	70
Ek Şekil 10: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-9) GPC analiz diyagramları	71
Ek Şekil 11: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-10) GPC analiz diyagramları	72
Ek Şekil 12: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-1) GPC analiz diyagramları	73
Ek Şekil 13: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-2) GPC analiz diyagramları	74
Ek Şekil 14: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-3) GPC analiz diyagramları	75
Ek Şekil 15: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-4) GPC analiz diyagramları	76
Ek Şekil 16: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-5) GPC analiz	

diyagramları	77
Ek Şekil 17: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-1) GPC analiz diyagramları	78
Ek Şekil 18: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-2) GPC analiz diyagramları	79
Ek Şekil 19: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-3) GPC analiz diyagramları	80
Ek Şekil 20: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-4) GPC analiz diyagramları	81
Ek Şekil 21: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-5) GPC analiz diyagramları	82
Ek Şekil 22: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-3) için TGA eğrisi	83
Ek Şekil 23: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-7) için TGA eğrisi	84
Ek Şekil 24: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-8) için TGA eğrisi	85
Ek Şekil 25: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-9) için TGA eğrisi	86
Ek Şekil 26: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-10) için TGA eğrisi	87
Ek Şekil 27: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-1) için TGA eğrisi	88
Ek Şekil 28: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-2) için TGA eğrisi	89
Ek Şekil 29: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-3) için TGA eğrisi	90
Ek Şekil 30: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-4) için TGA eğrisi	91
Ek Şekil 31: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-5) için TGA eğrisi	92
Ek Şekil 32: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-1) için TGA eğrisi	93
Ek Şekil 33: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-2) için TGA eğrisi	94
Ek Şekil 34: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-3) için TGA eğrisi	95
Ek Şekil 35: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-4) için TGA eğrisi	96
Ek Şekil 36: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-5) için TGA eğrisi	97
Ek Şekil 37: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-3) ¹ H-NMR spektrumu	98
Ek Şekil 38: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-8) ¹ H-NMR spektrumu	99
Ek Şekil 39: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-10) ¹ H-NMR	

spektrumu	100
Ek Şekil 40: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GB-1) ¹ H-NMR spektrumu	101
Ek Şekil 41: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GB-3) ¹ H-NMR spektrumu	102
Ek Şekil 42: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GB-4) ¹ H-NMR spektrumu	103
Ek Şekil 43: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GC-1) ¹ H-NMR spektrumu	104
Ek Şekil 44: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GC-3) ¹ H-NMR spektrumu	105
Ek Şekil 45: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GC-4) ¹ H-NMR spektrumu	106
Ek Şekil 46: Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GC-5) ¹ H-NMR spektrumu	107

TABLULAR DİZİNİ

	Sayfa
Ek Tablo 1: Polimerizasyon zamanının gerçekleştirilen graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	59
Ek Tablo 2: Monomer miktarının gerçekleştirilen graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	60
Ek Tablo 3: RAFT ajanı miktarının gerçekleştirilen graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	2,2'-azobisisobutironitril
CaH ₂	Kalsiyum hidrür
EPCH	Epiklorhidrin
poli-EPCH	Poliepioklorhidrin
HNO ₃	Nitrik asit
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
poli-MMA	Poli-Metil metakrilat
MMA	n-Metil metakrilat
THF	Tetrahidro furan
DMF	N,N-dimetilformamid
CH ₂ Cl ₂	diklorometan
CaSO ₄	Kalsiyum sülfat
g	Graft
R	Alkil grupları
R.	Serbest radikal
I	Başlatıcı
M	Monomer
M _n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M _v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M _w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
HI	Heterojenlik indisi
H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Yunanca’ da çok anlamına gelen ‘poly’ sözcüğü ile parça anlamına gelen ‘meros’ sözcüğünü birleştiren İsveçli Kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen ‘polimer’sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur [1].

Polimer büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir [2]. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçasına “mer”, polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da “polimerizasyon derecesi” denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [3]. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinde yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuvarında gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur [1].

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüz yılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi [2]. Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşantımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları değil; makine, kimya,

tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir [4]. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika’ da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekland, 1907’ de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger’ in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi’ ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon ’dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6’ yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya’da P.Schlack kaprolaktamdan halka-açılmasıyla Naylon 6’ yı sentez etti, bu da 1939’ da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0’ dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947’ de epoksi reçineleri, 1948’ de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarsülfonlar, poliaramidler, polifenilsülfid, polibütireftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979’ da ABD’de yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton değerini aşmış, çelik üretim miktarını geçti. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu ‘yerine kullanılabilirliğin’ daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir [2, 5-7].

Genel olarak polimerler, sentez yöntemine bağı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri, amin vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilirler. Kondenzasyon polimerinin tekrarlayan birimlerindeki atom sayısı, polimeri oluşturan monomer(ler)inkinden azdır. Buna karşılık, katılma polimerlerin demonomer(ler)in ve polimerdeki tekrarlayan birimlerin molekül formülleri aynıdır. Dolayısıyla bu tip polimerlerin molekül ağırlığı, kendisini oluşturan monomerlerin toplam ağırlığı kadardır. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar [8]. Serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlıca azo ve peroksit başlatıcıların yanında, kontrollü yaşayan polimerizasyon yöntemleride öne çıkmaktadır [9]. Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özdeş başka zincir yapılarına kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılarıdır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genel olarak doğrusal polimerlere yakındır. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır [4].

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilir. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; gelişigüzel, ardarda, blok ve grafit kopolimerler olmak üzere dört kısma ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu tür polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eşdeğer miktardaki iki farklı

monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin (monomer blokların) uç uca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar [10].

1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

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

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

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

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

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

-ABAABBBABAAABBBBAA-

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

-ABABABABABABABABABA-

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

geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüz ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), vizkosite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (M_z) [1, 2, 7, 11].

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

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

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

Burada N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüz ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

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

1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle, $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değerler aldığından, $M_v < M_w$ olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$M_w > M_v > M_n \quad (4)$$

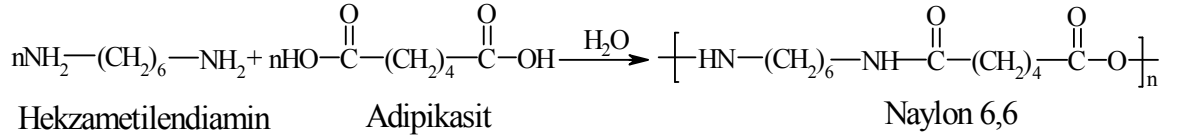
şeklindedir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI), M_w / M_n oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1 'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir [1].

1.4. Polimerizasyon Yöntemleri

1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 1' deki tepkime, kondenzasyon tepkimelerine örnek verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_3COOH , $NaBr$, CO_2 gibi küçük moleküller açığa çıkar.



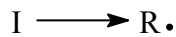
Şekil 1. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [12]. Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer reaksiyonlarla zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar [13]. Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır [2].

1.4.2. Katılma Polimerizasyonu

1920' li yıllarda Staudinger, katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgileri verirken, monomerlerin polimere çevrilme işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, yaşama sürelerinin az olduğu, durağan olmadıkları ve durağan bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı düşüncesini ortaya attı [14].

Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur [15]. Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak için başlatıcı katalizör kullanılır. Polimerleşme ısı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile başlar.



Burada, I başlatıcıyı, R. aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerizasyonunu, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür [14]. Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu değerlerin üstünde ya da altında dissosyasyon enerjisine sahip olan başlatıcılar ya çok ağır ya da çok hızlı ayrışır. O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşikler bu aralığa düşen dissosyasyon enerjilerine sahiptirler.

Katılma polimerleşmesinde radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılır. Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluşur. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar [16, 17].

1.4.2.1. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_4$, VCl_4 , VCl_3 , $MnCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl_2$ gibi geçiş metali klorürlerinin ve $Al(C_2H_5)_3$, LiC_4H_9 , $Be(C_2H_5)_2$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, 1-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur. Polimer zincirindeki yan grupların zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda, yan grup polimer zinciri boyunca altta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda yan grup hep aynı tarafta, altta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir altta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir.

1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağı bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir

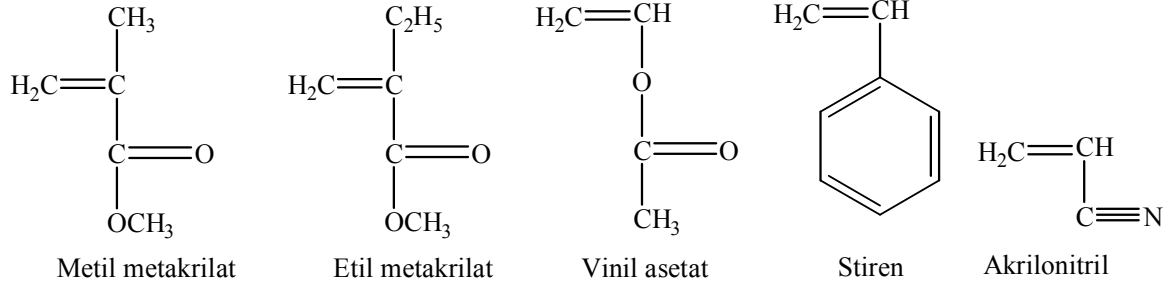
maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler.

Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır. Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksil, alkil, alkenil, 1,1- dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır. İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir [11, 13, 19].

1.4.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon

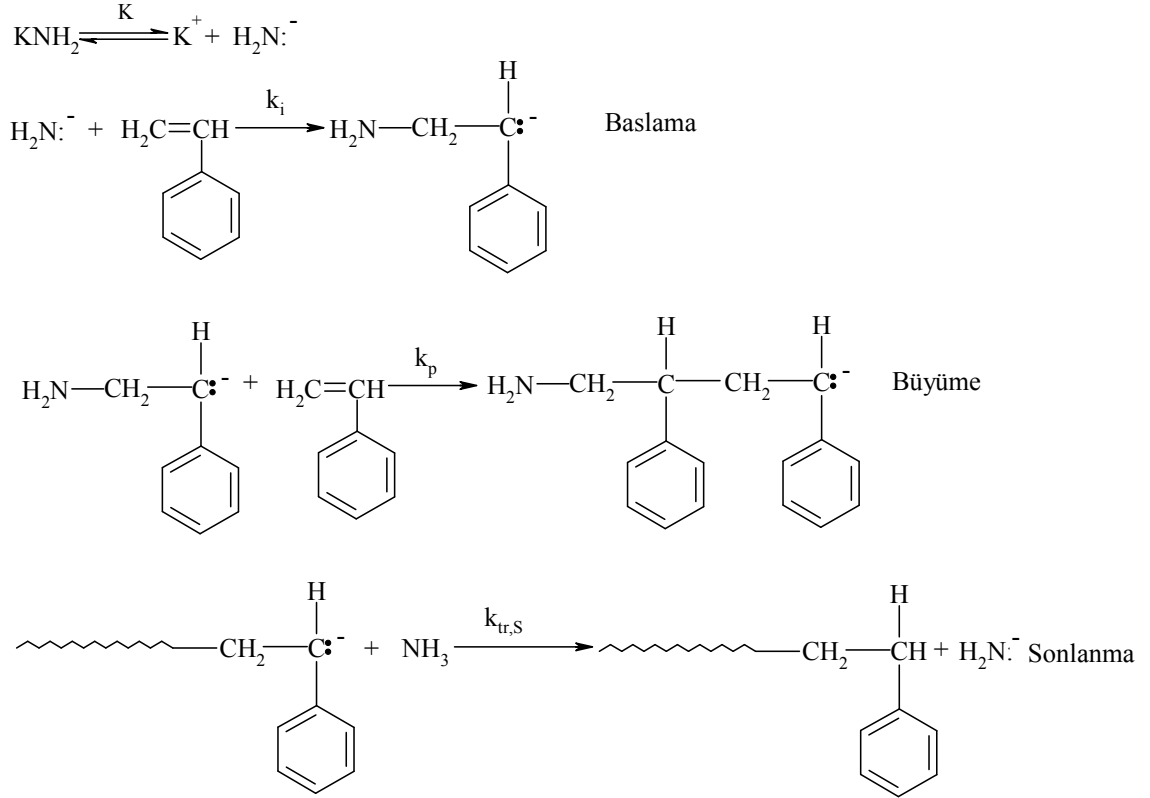
Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkillerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [20]. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere

kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 2’ de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 2. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $M_n = M_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır. Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır [13,19]. Aslında bir zincir tepkimesi olması nedeniyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak vardır. Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 3’ te verildi.

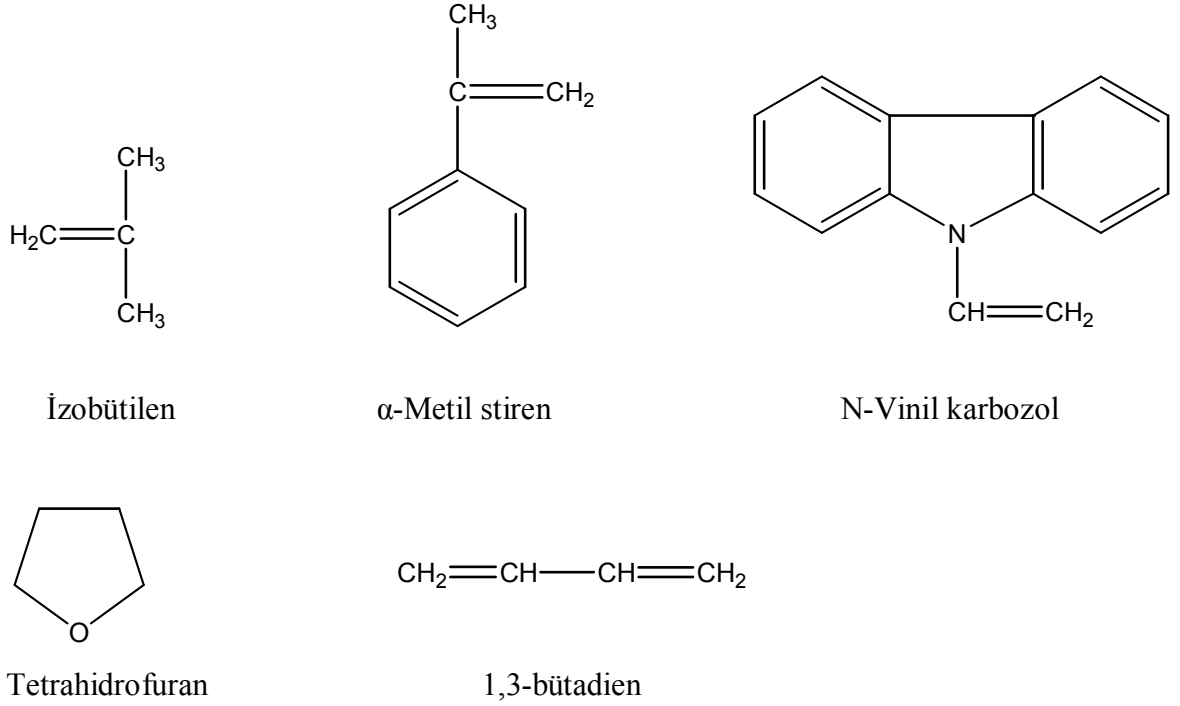


Şekil 3. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

Anyonik polimerleşme oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir ve bu tür polimerleşmede zincir transferi göstermeyen bir çözücü kullanıldığı takdirde sonlanmasız (yaşayan) polimerler (living polymers) elde edilebilir ki bu polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine yol açar.

1.4.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 4' te katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 4. Katyonik polimerizasyon monomerleri

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır [6].

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H₂SO₄, HClO₄, Cl₃CCOOH, H₃PO₄ v.b.
2. Lewis asitleri: BF₃, TiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

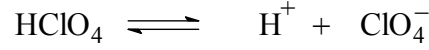
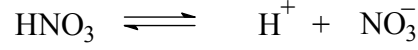
Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte ‘kokatalizör’ denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [19]. Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir [7, 13, 18]. Katyonik polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır [21-23].

1.4.2.2.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

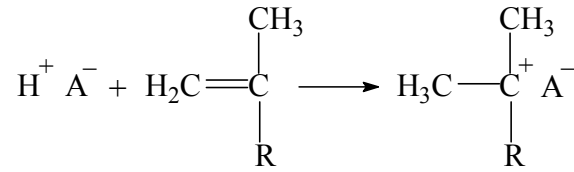
i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 5’ de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



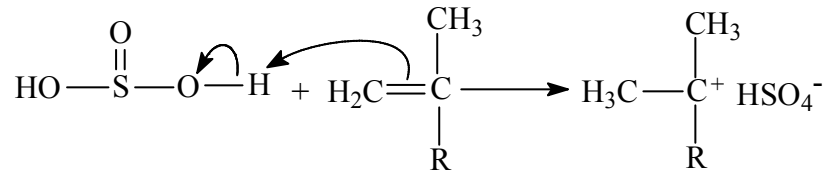
Şekil 5. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 6’ daki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 6. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez Oluşumu

Şekil 6’ daki katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur. Bu genel tepkime H_2SO_4 için şekil 7’ de gösterilmiştir.

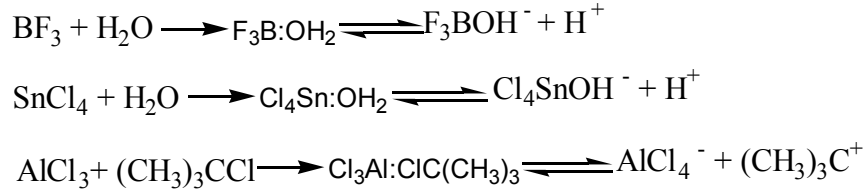


Şekil 7. H_2SO_4 için genel tepkime

Nükleofilik özeliği yüksek asitlerin anyonları, protonlaşmış monomerle birleşir ve polimerizasyon ilerlemez. Bu nedenle, nükleofilik özelliği yüksek halojen anyonları veren HCl gibi halojenür asitleri katyonik polimerizasyonu başlatmada etkin değildir. Anyonu daha az nükleofilik olan perklorik, sülfürik ve fosforik asit türü kuvvetli asitler bazı monomerlerin katyonik mekanizmayla polimerleşmesini sağlayabilirler.

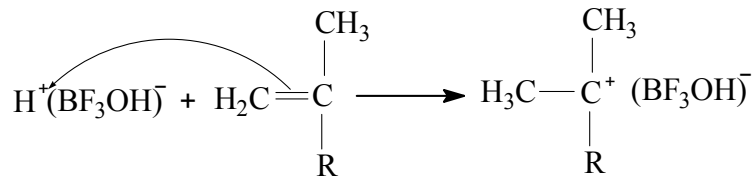
ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, yaygın kullanılan katyonik başlatıcılardır ve AlCl_3 , TiCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 gibi Lewis asitleri katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genelde tek başlarına yetersizdirler ancak proton verme özelliğine sahip kokatalizör denilen bileşikler yanında etkindirler. Su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar ve Lewis asitleri ile Şekil 8’ de gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 8. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

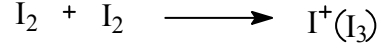
BF_3 ve H_2O ’nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 9’ da verildi.



Şekil 9. $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH}^-)$ kompleksinin başlama tepkimesi

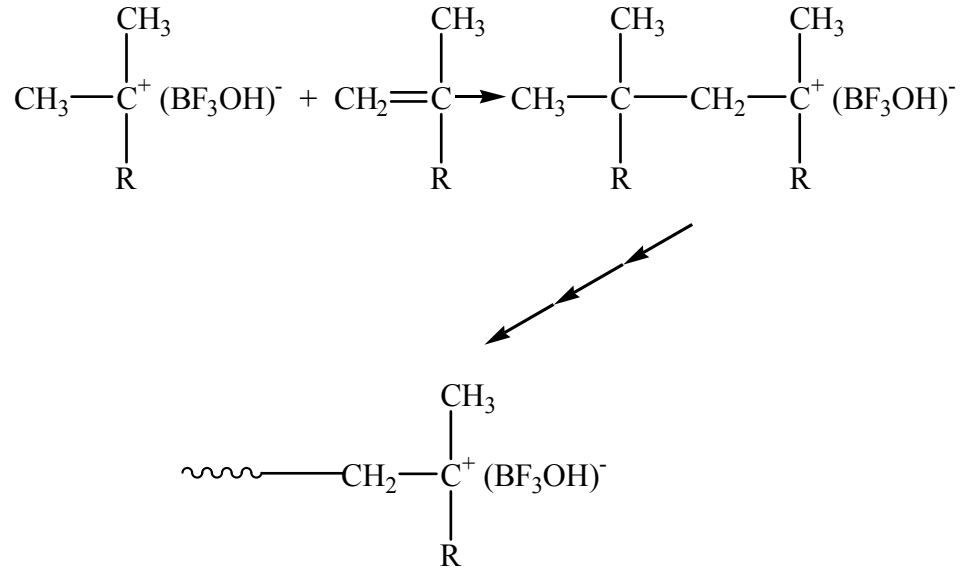
iii) Diğer başlatıcılar

I₂, iyonlaştırıcı ışınlar, Cu⁺ veya oksonyum iyonları katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Örneğin, I₂ aşağıdaki tepkimeyle katalizör/kokatalizör kompleksi verir.



1.4.2.2.2. Çoğalma Adımı

Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak BF₃ / H₂O (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 10' daki gibi ilerler.

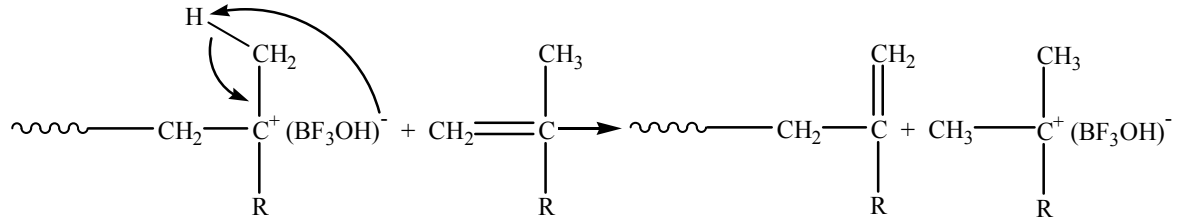


Şekil 10. BF₃ ve H₂O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

İlk katılımla dimer oluşur ve benzer katılımlarla polimer zinciri büyür. Büyüme adımı, zincir transfer tepkimeleri hızının düşük olduğu düşük sıcaklıklarda hızla ilerler.

1.4.2.2.3. Zincir Transferi

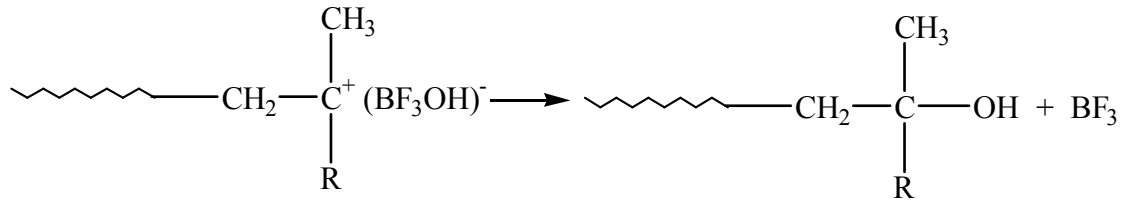
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 11’ de görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 11. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı

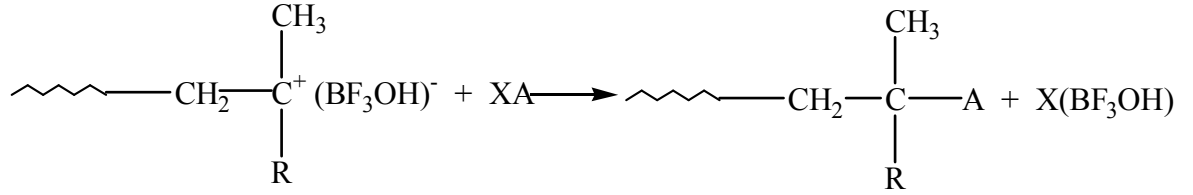
1.4.2.2.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 12’ de verildi.



Şekil 12. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 13).



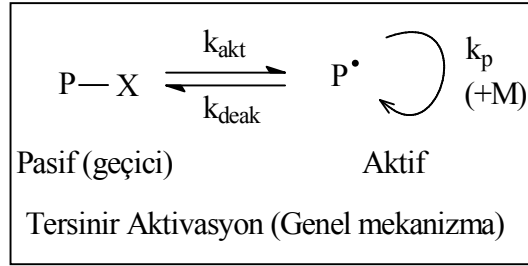
Şekil 13. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması

1.5. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

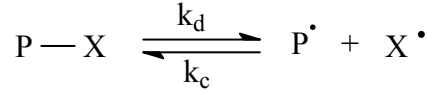
Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur [24-41]. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı Yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri (Living/controlled Radical polymerization Techniques): Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical polymerization, ATRP) ve Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition fragmentation Chain Transfer Polimerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır [32-48].

1980' li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir [28]. Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu [49] ile Matyjaszewski ve grubu [29] birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir. Bu teknik olağan üstü bir buluş olarak kabul görmüş ve birçok grup tarafından bu yıllardan itibaren çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir [30]. En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa

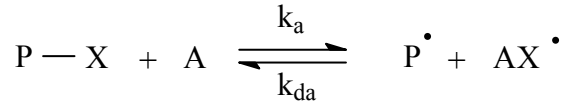
ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 14 'te verilmektedir [50].



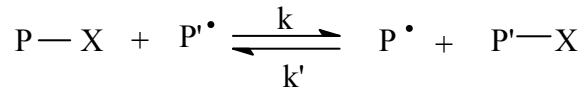
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 14. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler [51].

1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki belkide en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür. (genellikle $< 10\%$). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkân verecek şekilde büyümesi mümkündür [52].

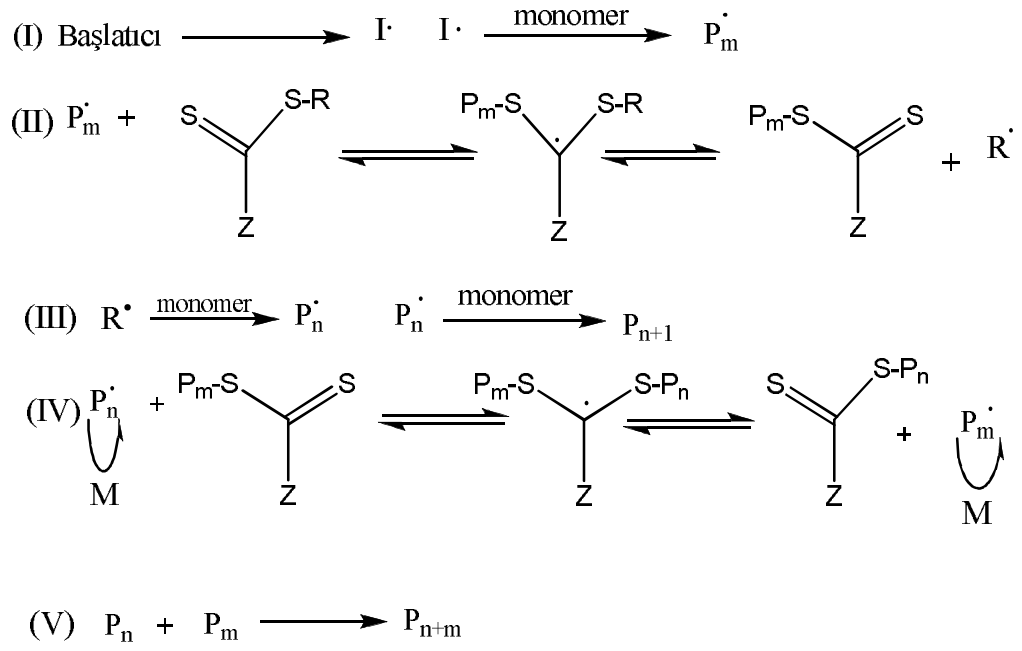
1.5.2. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir. RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. 1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini rapor etmişlerdir [30]. RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spekturumuna sahiptir [24, 26, 53-56]. ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'ye gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın tercih edilmesine neden olmuştur [30, 55, 57]. ATRP sonucunda elde edilen

polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir [57]. Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersiteye) sahip polimerlerin üretimi RAFT 'ın da önemli avantajları arasındadır [24, 26, 27, 30, 54-57].

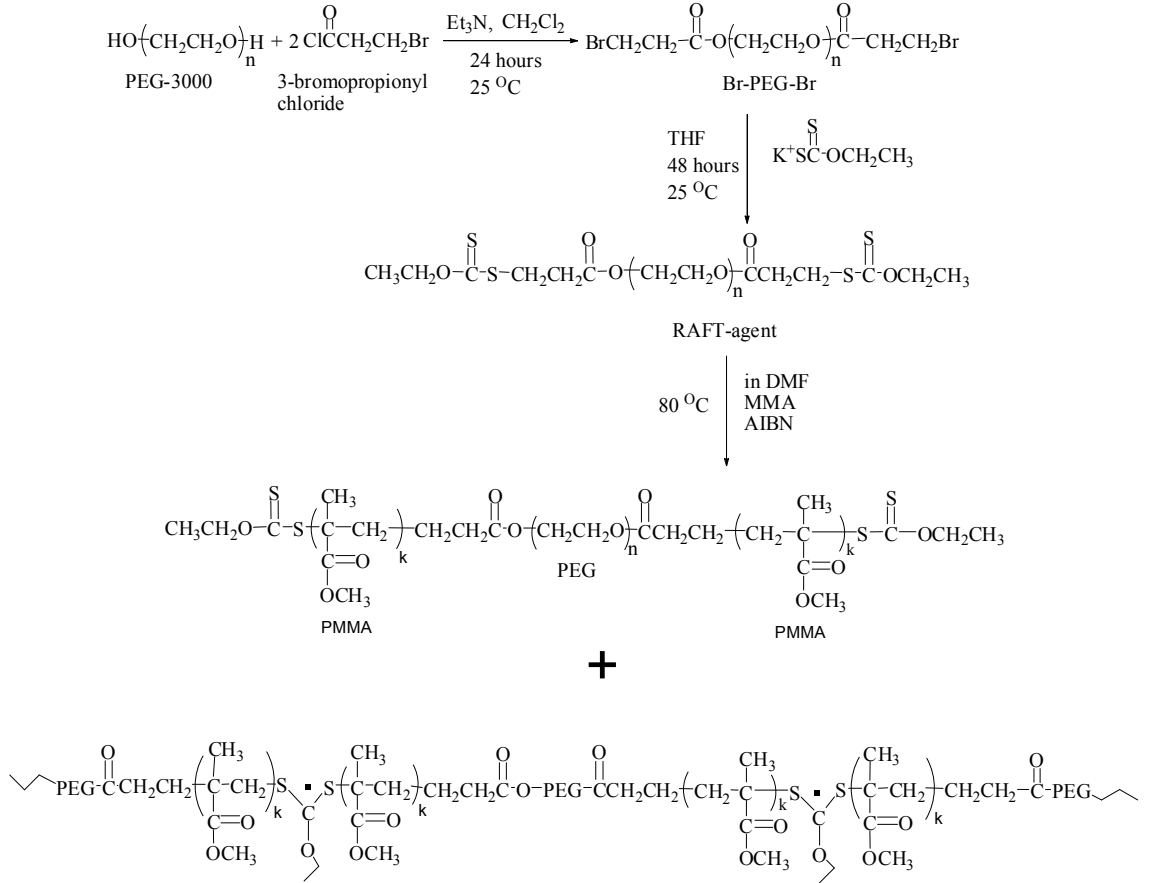
1.5.2.1. RAFT'ın Mekanizması

Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 15 'de verilmektedir [30]. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal (P_m) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katılamalı ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile macro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katılamalı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır [25, 26, 48].



Şekil 15. RAFT Polimerizasyonun Mekanizması

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2010), şekilde görüldüğü gibi 3-brompropionil klorür'ün PEG-3000 ile reaksiyonuyla Br-PEG-Br sentezlemeyi başardıktan sonra Br-PEG-Br ve RAFT ajanı olarak alınan potasyum etilksantatın reaksiyonuyla macro-RAFT ajanını sentezleyerek RAFT yöntemiyle polietilen glikol ve metil metakrilat'ın üç kollu blok kopolimerlerini P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) sentezlediler [58].

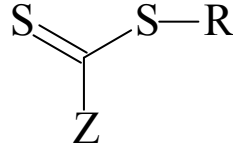


Şekil 16. P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi

1.5.2.2. RAFT Ajanları

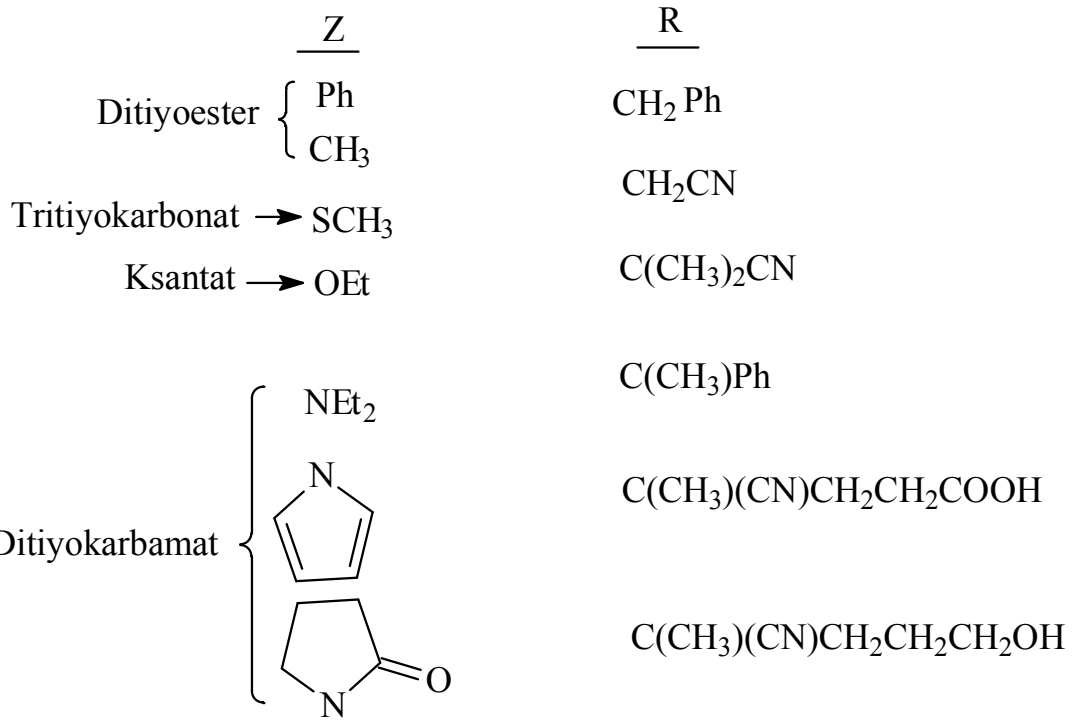
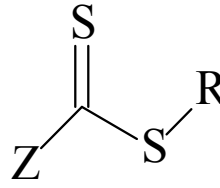
RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTAlar “S=C(Z)-SR” yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA ’lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu prosede kontrollü polimerizasyon, CTA’ nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır [59]. Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [56, 59]. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 16’ da zincir transfer maddesinin genel yapısı gösterilmektedir. Z, fenil

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



Z = aril, alkil, NR₂ OR, SR

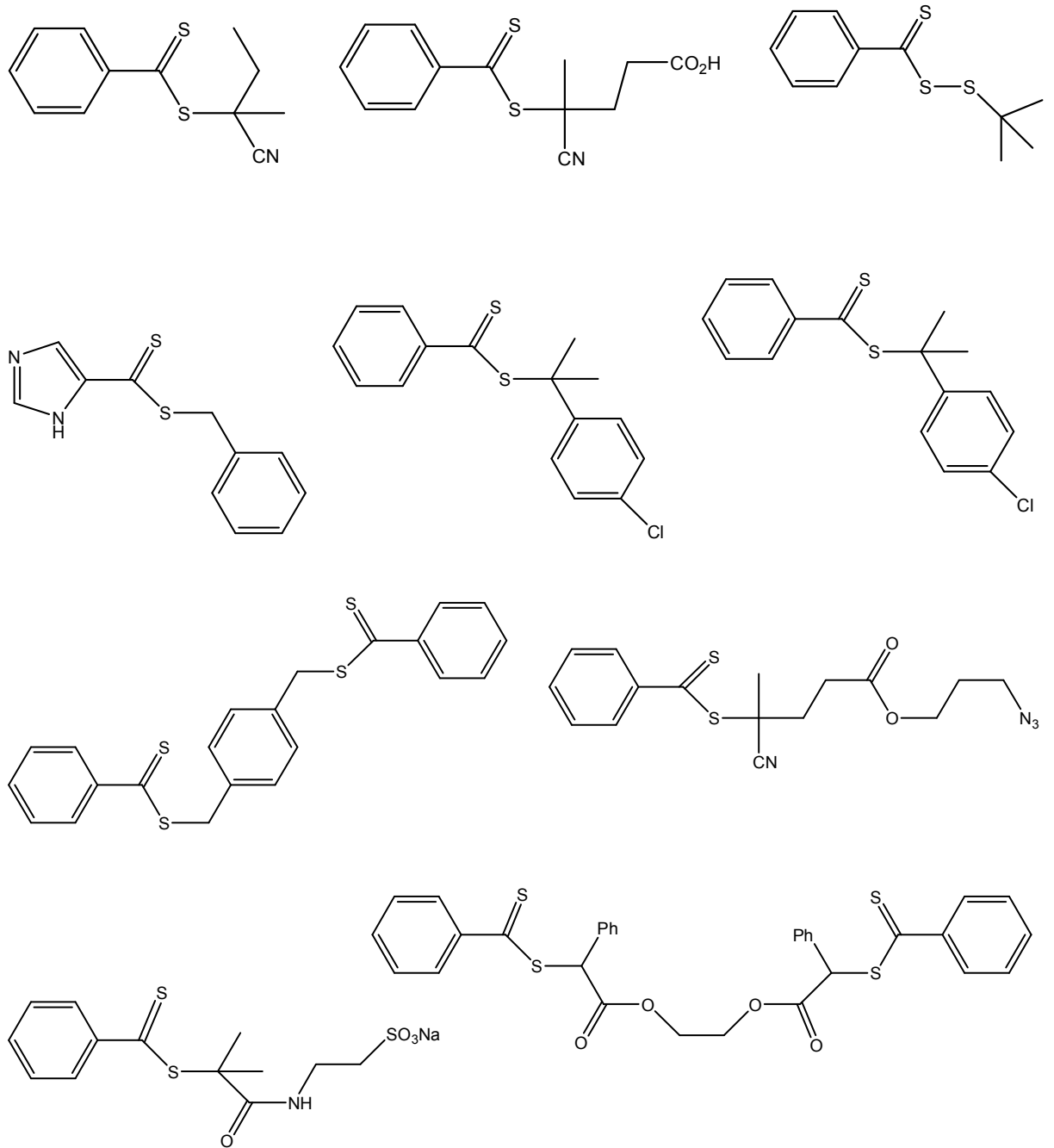
R = Homolitik ayrışan grup



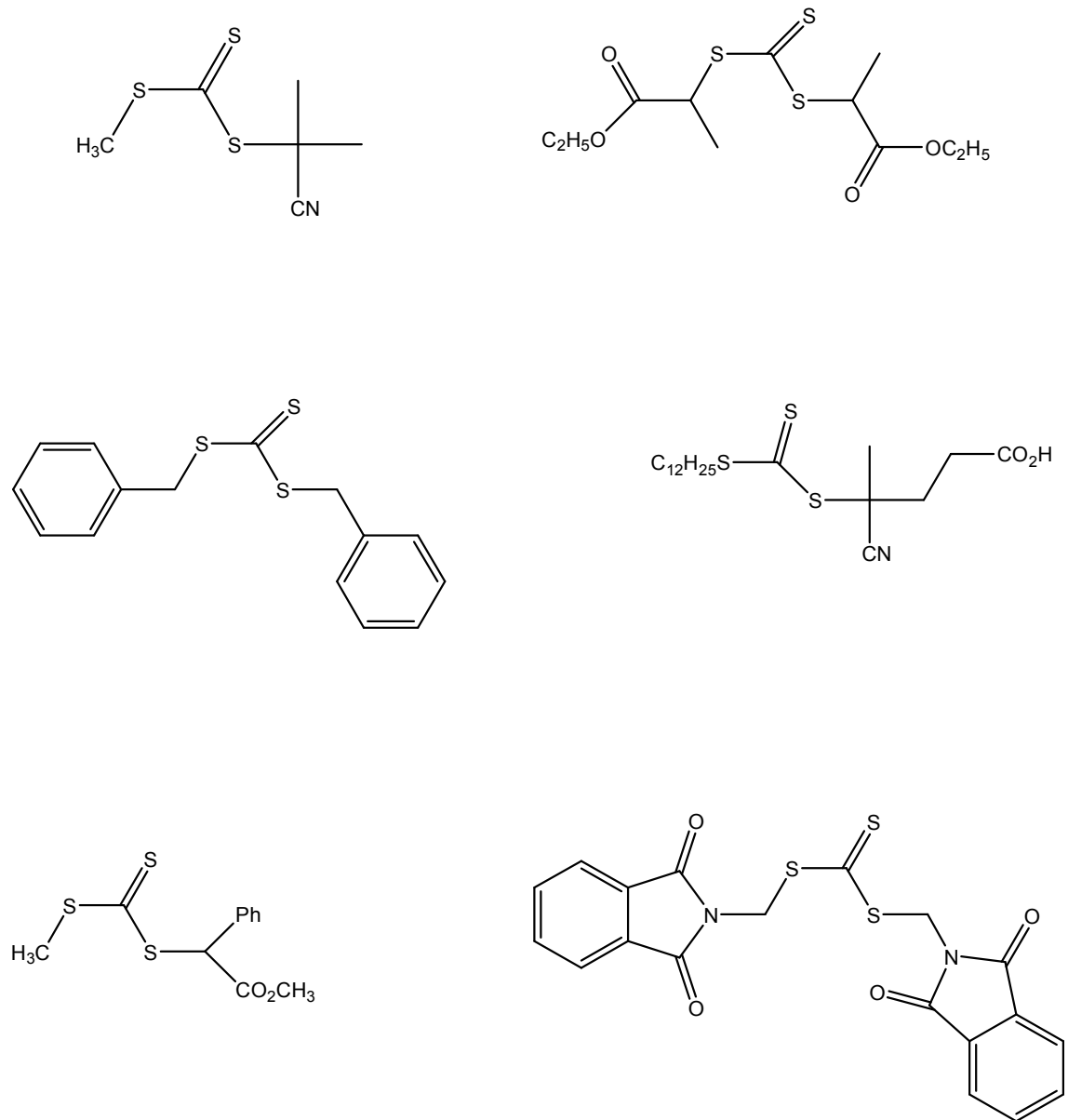
Şekil 17. Zincir transfer maddesinin genel yapısı

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

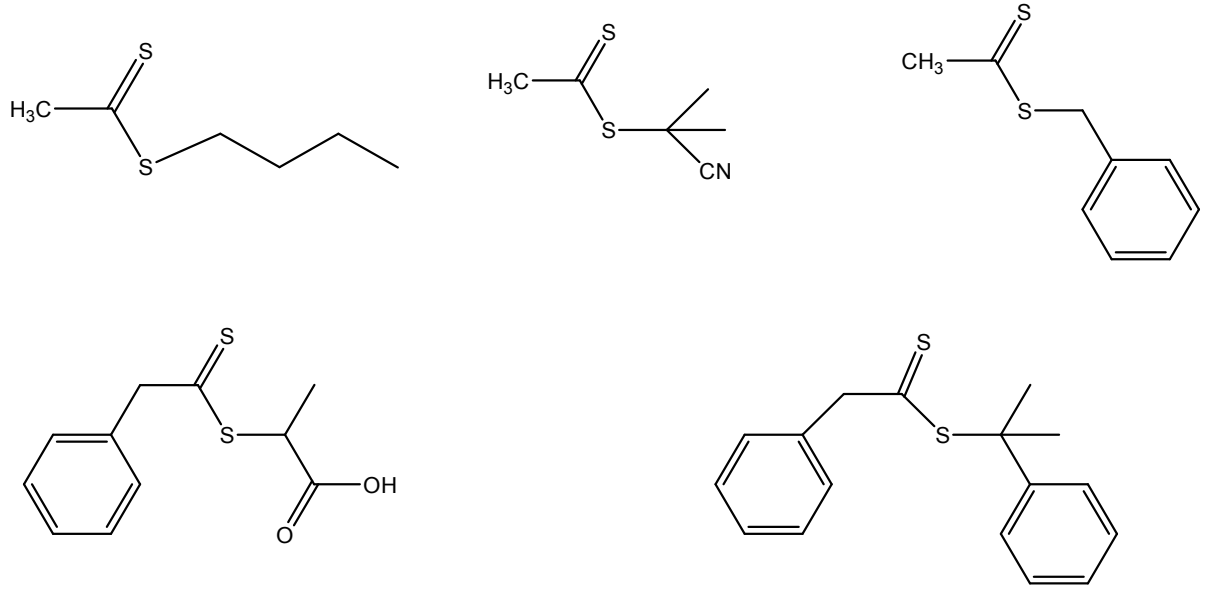
ksantatlardır. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmiş molekül ağırlığına ve düşük heterojenliğe sahip çeşitli polimerlerin sentezi mümkündür. Fakat her durumda her zincir transfer maddesi elverişli değildir. Her bir yeni sistem yan reaksiyonların azaltılabilmesi ve RAFT yönteminin yaşayan yapısının maksimum seviyeye çıkarılması için optimize edilmelidir. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir. 150 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Buna karşılık, çoğalan türler ile etkin olmayan zincir transfer molekülleri arasındaki zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızı fazla değildir. Ayrıca zincir transfer maddeleri zehirlidir ve kırmızı renklidir [51].



Şekil 18. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril)



Şekil 19. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar)
 (Z = alkoksi, ariloksi)

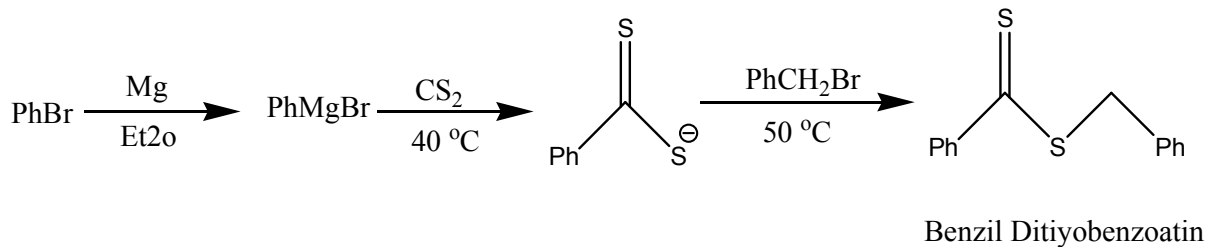


Şekil 20. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = alkil ya da araalkil)

1.5.2.2.1. RAFT Ajanı Sentezi

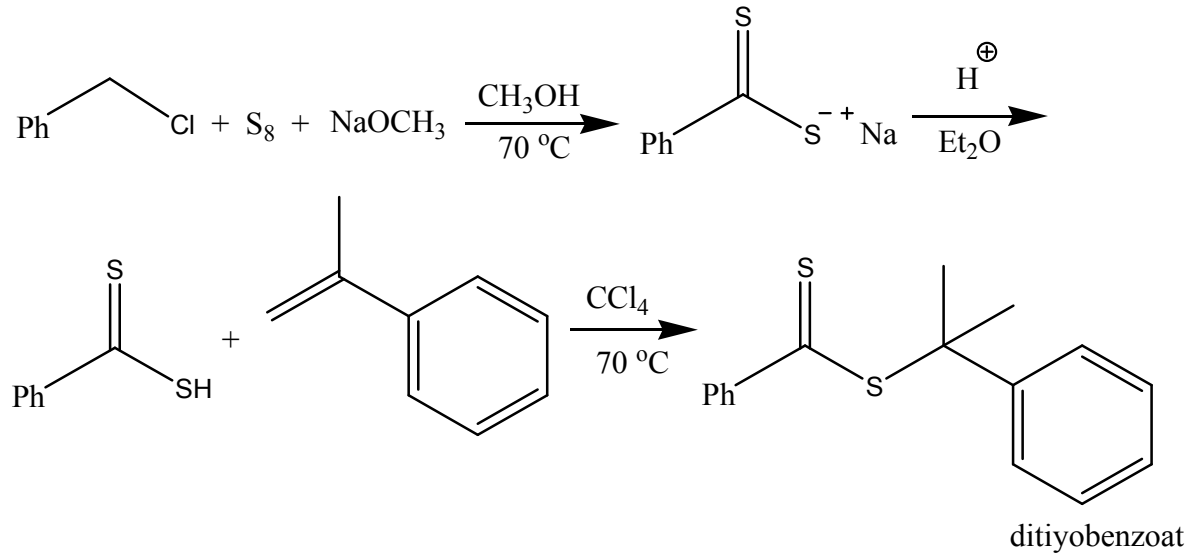
RAFT ajanı, ticari olarak çok az elde edilebilir. Bununla birlikte RAFT ajanları yüksek verimde birçok yöntemle sentezlenebilirler ve sentezler genellikle kolaydır. En yaygın kullanılan olarak metotlar;

1. Alkilleme aracıyla karboditiyoat tuzunun reaksiyonu [63,65]. Bu anyonik türlerle karbon disülfidin ve alkilleme ajanının ardışık muamelesini içermektedir. Örneğin, bu yöntem benzil ditiyobenzoat, 2-(etoksikarbonil)prop-2-il ditiyobenzoat [65] ve 2-siyanoprop-2-il ditiyobenzoat [60] sentezinde kullanılmıştır.



Şekil 21. Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatin sentezi

2. Ditiyoasitin olefinik çift bağına katılması [64]. Bu yöntem kümül ditiyobenzoat hazırlamada kullanılmıştır (Şekil 20) [60]. Elektronca zengin olefinler (stiren, AMS, VAc) Markownikov katılması verirler (kükürt sübtitüe olmuş durumda). Bununla birlikte elektronca yetersiz olefinler (MMA, MA, AN) Michael-like katılması verirler (kükürt sübtitüe olmayan konumda) bu yüzden kullanışlı RAFT ajanları vermezler.



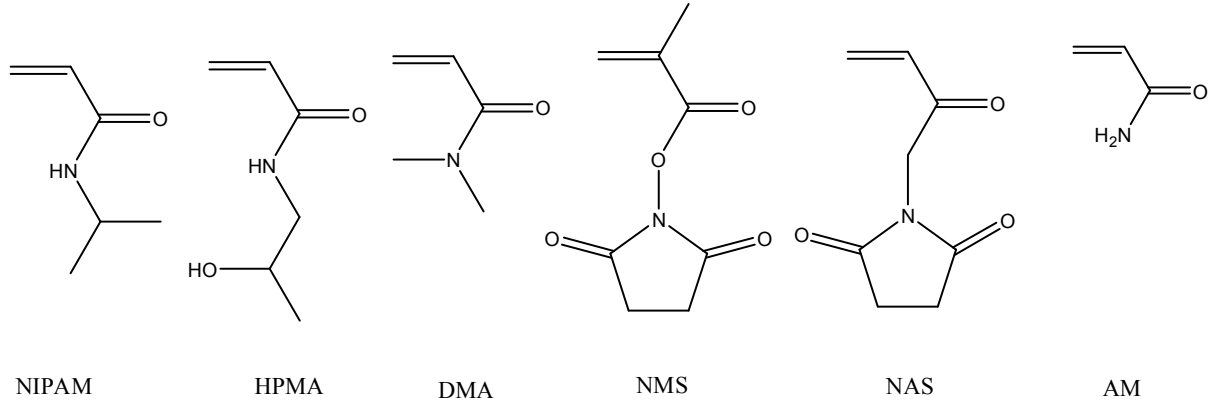
Şekil 22. Çift bağına ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi

1.5.2.3. RAFT' da Kullanılan Monomerler

RAFT, Tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonundan daha farklı olmadığı için geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun bütün özelliklerine sahiptir. RAFT aynı zamanda bu özellikleri kontrollü yaşayan polimerizasyonla birleştirerek verir. RAFT' ın avantajlarından birisi de geniş bir fonksiyonel grup aralığı içeren çok sayıda monomer arasından seçim yapılabilir olmasıdır. RAFT şimdiye kadar Stirenik, Metakrilat ve Metakrilamit gibi monomer türleri için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte RAFT yöntemi ile nötral [66-68], anyonik [69-71] ve katyonik [26,72,73] monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.

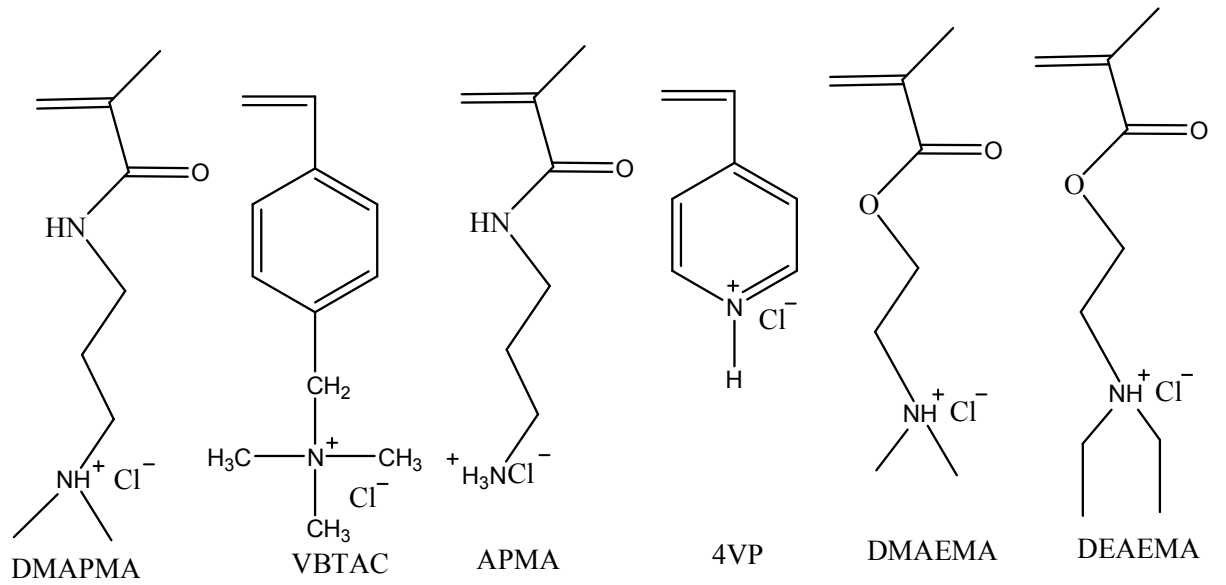
RAFT' da kullanılan bu monomerlerin bazılarının kimyasal yapıları aşağıda gösterilmiştir.

Nötral Monomerler



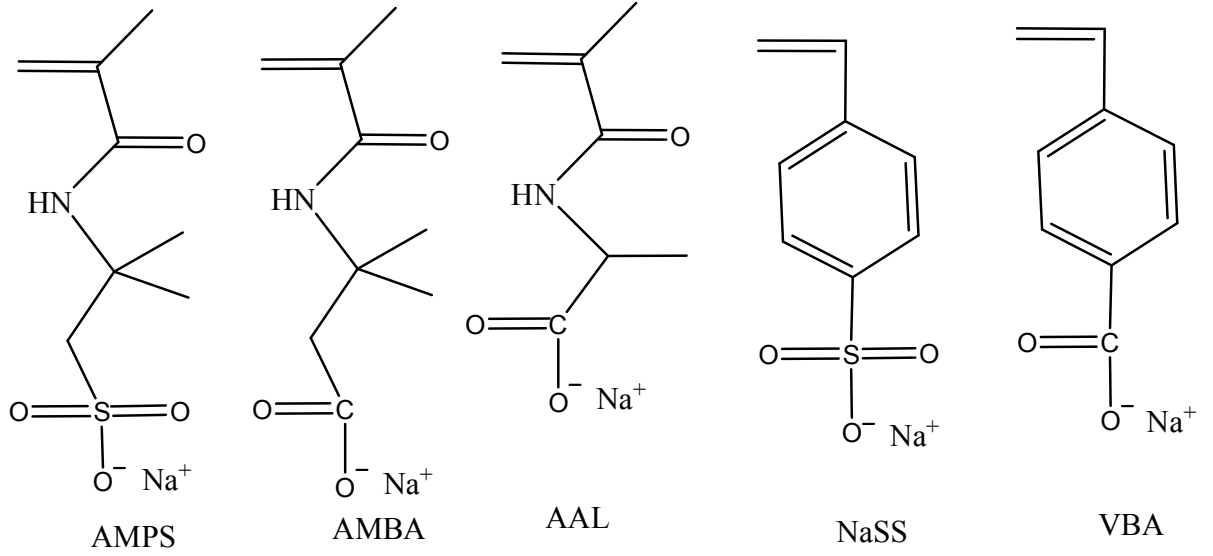
Şekil 23. Raft' a kullanılan nötral monomerler

Katyonik monomerler



Şekil 24. Raft' a kullanılan katyonik monomerler

Anyonik Monomerler



Şekil 25. Raft' a kullanılan anyonik monomerler

1.5.2.4. RAFT Polimerizasyonunun Koşulları

Sıcaklık, literatürde RAFT polimerizasyonu için oda sıcaklığından 140°C' ye kadar geniş bir sıcaklık aralığı rapor edilmiştir. Ditiyobenzoatlar ile ilgili yüksek sıcaklıklarda engellenmenin daha az olduğu şeklinde bulgular ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştirilebileceğini gösteren bazı veriler vardır [62]. Bununla birlikte 60°C ve 90°C de tritiyokarbonat ile MMA 'ın polimerizasyonu için sıcaklığın molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinde beklenen önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [60]. Yüksek sıcaklıklar daha yüksek polimerizasyon hızına ve daha kısa reaksiyon süresinde beklenen dönüşümün gerçekleşmesine imkan verir. Basınç, literatürde yüksek basınç (5kbar) altında kümül ditiyobenzoat ile RAFT polimerizasyonu yer almaktadır [74]. Çok yüksek basınç, radikal-radikal sonlanmasını yavaşlatır ve bu ortam basıncında gerçekleştirilenden daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin ve daha yüksek polimerizasyon hızının oluşmasına imkan verir. Çözelti seçimi, genellikle çözelti veya bulk RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları klasik serbest radikal polimerizasyonundaki ile aynıdır. RAFT yöntemi bütün yaygın organik çözücüler, alkoller ve su [72] gibi protonik çözücüler, daha az sayıda iyonik sıvılar [75] gibi klasik çözücüler ve süperkritik karbondioksit gibi geniş bir

reaksiyon ortamı aralığı ile uyumludur. Reaksiyon ortamında çözünebilen RAFT ajanlarının seçilmesi önemlidir. Polar ortamlarda ve Lewis asitlerinin varlığında RAFT ajanları hidrolitik duyarlılık gösterebilirler [76,77]. Başlatıcı seçimi, RAFT yönteminin optimal kontrolü için başlatıcı konsantrasyonu ve seçimi gibi bazı faktörlere dikkat etmek önemlidir [60]. RAFT polimerizasyonu klasik radikal başlatıcıları ile gerçekleştirilir. Prensipte herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilir fakat daha çok azo esaslı başlatıcılar gibi ısısal başlatıcılar (AIBN, ACP, K₂S₂O₈) kullanılır. Stirenin polimerizasyonu ısısal olarak 100-120°C arasında başlatılabilir. Literatürde UV ışınıyla [78], gama ışınıyla ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da yer almaktadır [79].

1.5.3. NMP, ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Son zamanlarda ticari olarak da önem kazanan kontrollü radikal polimerizasyonun en önemli üç yöntemi olan NMP, ATRP ve RAFT 'ın bazı avantajları ve sınırları vardır. Her bir metodun avantajları ve sınırları dört temel özelliklerinin incelenmesiyle belirlenebilir. Bu özellikler, polimerleşebilen monomerin çeşidi, reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman, safsızlıklara karşı hassasiyet, v.b.), yer değiştirebilen uç grup / atomlar ve katalizör ve hızlandırıcı gibi çeşitli ilave maddelerin yapısıdır. NMP yöntemi söz konusu olduğunda, kullanılan en etkili katalizör TEMPO'dur. TEMPO diğer katalizörlere oranla kısmen daha küçük denge sabitine sahip olduğundan stiren ve kopolimerlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bunun dışında akrilatlar ve metakrilatlar için sonuçta ya doymamış oligomerler/polimerler ya da az kontrollü polimerler elde edilir. Düşük ısısal kararlılığa sahip nitroksitler (4-oksi TEMPO) kullanıldığında ise akrilatların polimerizasyonunda bazı gelişmeler söz konusu olmuştur. Son zamanlarda sterik olarak daha büyük nitroksitler kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde daha büyük denge sabitinden dolayı akrilatların ve akrilamidlerin polimerizasyonu başarılı olmuştur. NMP için TEMPO kullanıldığında, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleşir, çünkü şeker ve asit türevi maddelerin varlığında reaksiyonda hızlanma söz konusu olmasına rağmen polimerizasyon oldukça yavaştır. ATRP, vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda reaksiyon ortamının pH

değerine dikkat edildiğinde ATRP başlatıcı sistemlerinin metakrilik asitin kontrollü polimerizasyonuna olanak verdiği bulunmuştur. ATRP, kütle, çözelti ortamı, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon reaksiyonları şeklinde -20 °C ile 130 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir. Sıfır derecede metallerin varlığında oksijen ve inhibitörlere (önleyici) karşı biraz tolerans söz konusudur ve bu da ATRP'nin en güçlü kontrollü radikal polimerizasyon metodu olduğuna işaret eder [80]. Kullanılan katalizör reaksiyon için uygun olmalıdır ve reaksiyon ortamında yeterince aktif olmalıdır. Katalizör polimerizasyon hızını ve heterojenliği düzenleyen bir geçiş metali üzerine kuruludur. Zor elde edilen blok kopolimerlerin (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) sentezinde çapraz-çoğalmaya imkân tanıyabilir ve az miktardaki oksijene karşı tolerans gösterebilir, fakat katalizör son polimerizasyon ürünüde uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşümü yapılmalıdır. ATRP' nin belki de en büyük avantajı basit halojenlerden ibaret olan ucuz uç gruplarıdır. Kısa zincirler için uç grup miktarının daha fazla olduğu düşünüldüğünde bu gerçekten önemlidir. Zincirlerin ucundaki halojen daha sonra diğer radikalik yöntemlerle ya da başka kimyasal reaksiyonlarla diğer yararlı fonksiyonel gruplarla kolayca yer değiştirebilir. ATRP ile ilgili gelecekte yapılabilecek çalışmalar; katalizörün polimer ürününden en iyi şekilde uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması, daha az aktif olan (oligomerler gibi) monomerlere kadar geniş aralıkta monomerleri polimerleştirebilen yeni katalizör sistemlerinin bulunması ve alkil halojenürlerle geçiş metal komplekslerinin yapı-reaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır [81].

RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipde bütün klasik radikal sistemleri RAFT' a veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen metakrilat oligomerleri sadece metakrilatların polimerizasyonunda etkilidir. Bozulmuş zincir transferi için hiçbir katalizöre ihtiyaç yoktur ama gerçekte katalizörün

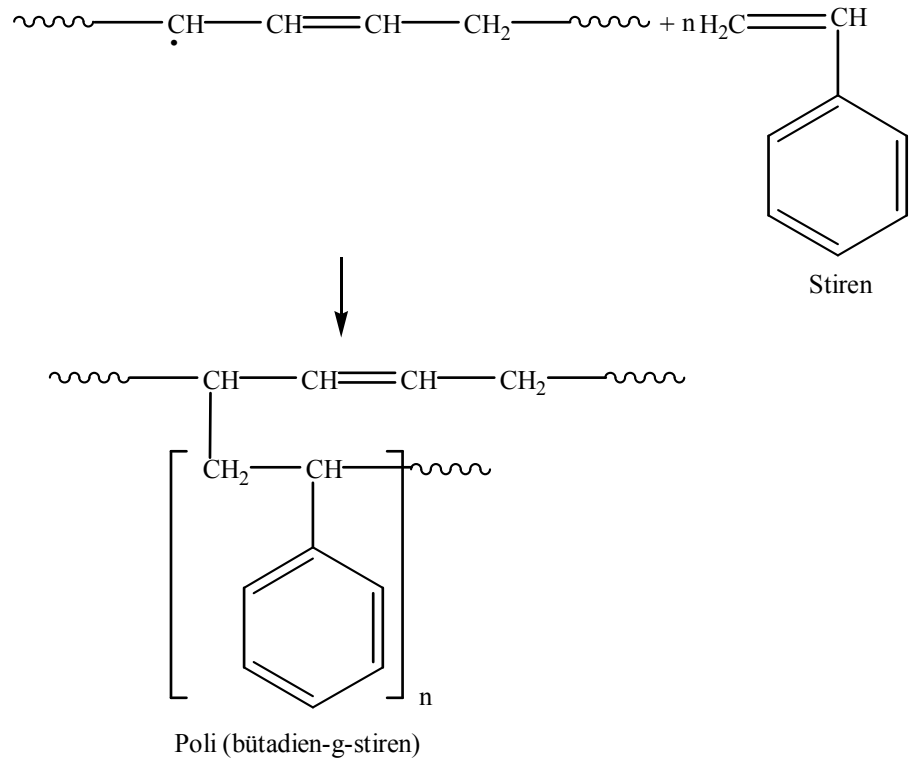
rolü radikalik başlatıcı tarafından üstlenilir. Aynı zamanda bu, başlatıcının bazı istenmeyen uç gruplar içerebileceği ve polimerizasyonun sonlanma oranının ayrışmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalin sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

Kısaca NMP' nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılacak en iyi yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilmesine rağmen hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir [52, 82].

1.6. Graft Kopolimerler

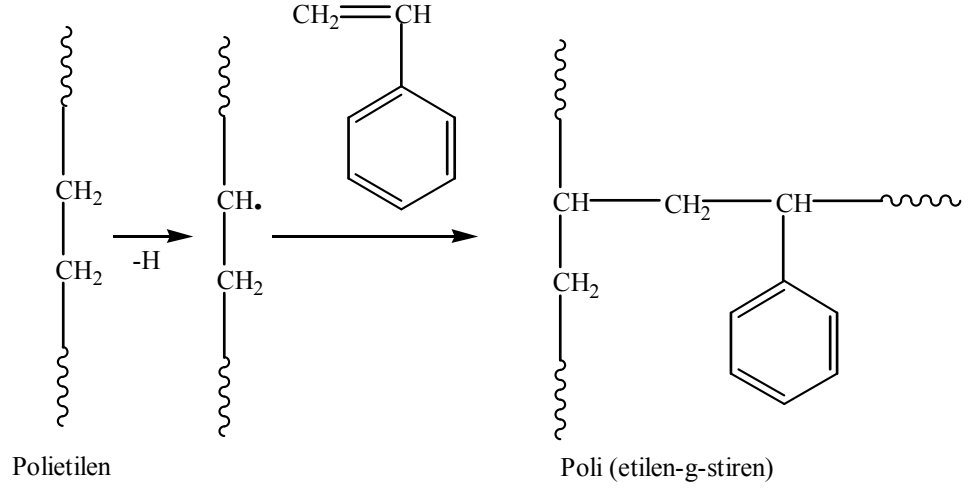
Graft kopolimerlerde, polimer molekülünün sonunda değil de molekül boyunca herhangi bir yerde aktif nokta elde edilerek ikinci bir monomer bu aktif noktaya katılır. Bu tür kopolimerler genellikle radikal polimerizasyonu ile oluşturulur. Graft kopolimerler, bir polimer yanında farklı bir monomerin polimerizasyonu ile elde

edilebilir. Bu koşullarda polimerizasyon sonunda ortamda aşılınmamış polimer, graft kopolimer ve aşılana monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Graft kopolimerlerin sentezinde çok değişik yöntemler vardır [1]. Bir monomerin radikal katılma polimerizasyonu başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Şekil 26' da görüldüğü gibi polibütadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



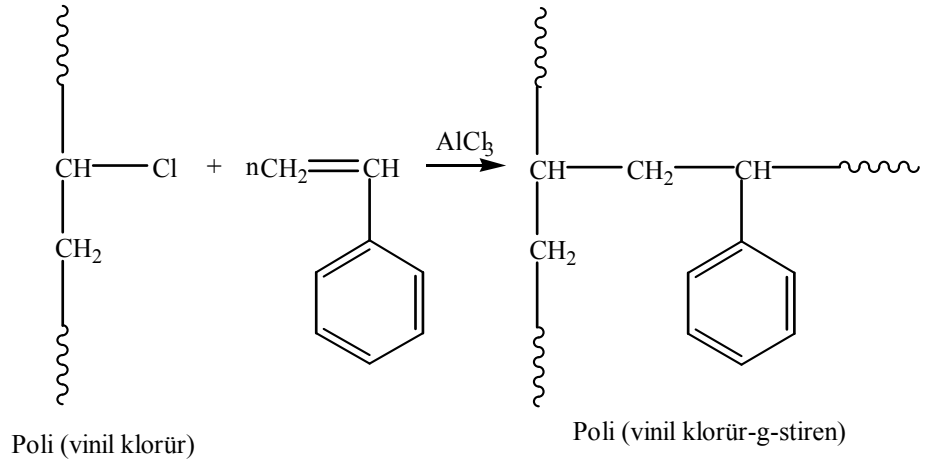
Şekil 26. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile graft kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 26' daki poli (etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi bu yöntemle bir örnektir. Polietilen zincirlerinden hidrojenler ışın etkisiyle homolitik olarak kopar ve ortamda bulunan stiren molekülleri polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere yan dal halinde ardarda katılır.



Şekil 27. Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Stiren, AlCl_3 katalizörlüğünde poli (vinil klorür) üzerine katyonik mekanizma ile aşılanır (Şekil 28).



Şekil 28. Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Ek olarak nişasta, selüloz, jelatin ve pamuk gibi doğal polimerler üzerine de graft çalışmaları yapıldı. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferi ile değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu gösterdi [1].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. Epiklorohidrin (EPCH) Merck ürünü.
2. Potasyum etil ksantogenat Merck ürünü idi.
3. N,N-dimetilformamid (DMF), Fluka ürünü idi.
4. H₂SO₄ Merck ürünü ve %98 oranında olup kullanıldı.
5. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10' luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH₂ üzerinden vakumda destillendi.
6. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
7. Tetrahidrofur, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
8. CH₂Cl₂, diklorometan Aldrich ürünü olup olduğu gibi kullanıldı.
9. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.' den alındı.
10. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
11. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
12. Saf su

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

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

2.2.2. Vakumlu Etüv

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

2.2.3. Yağ Banyosu

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

2.2.4. FT-IR Spektrofotometre

Alpha-p Bruker model olup sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.5. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400 MHz NMR Spektrometresi organik bileşiklerin (sentetik organik bileşikler, doğal organik bileşikler, organometalik bileşikler, organik metal kompleksleri, polimerler vb.) yapı aydınlatılmasında kullanılır.

2.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Malvern Marka Viscotek model RI-UV-GPC max olup çözücü olarak THF kullanıldı. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polisitiren ve polietilen oksit kullanılmaktadır.

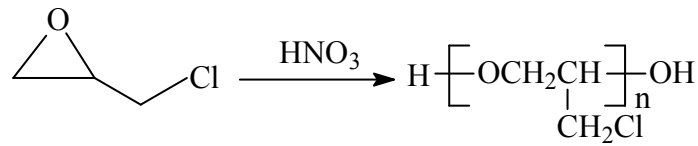
2.2.7. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)

Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum olup, termal ayrışma proseslerinin hem nitel hem de nicel özelliklerini elde etmek mümkündür. Ara yüzü, verimli gaz transferi için seramik ağzın pozisyonu Örneğe ayarlanarak yüksek hassasiyette analiz yapılmasını sağlar.

2.3. Deneylerin Yapılışı

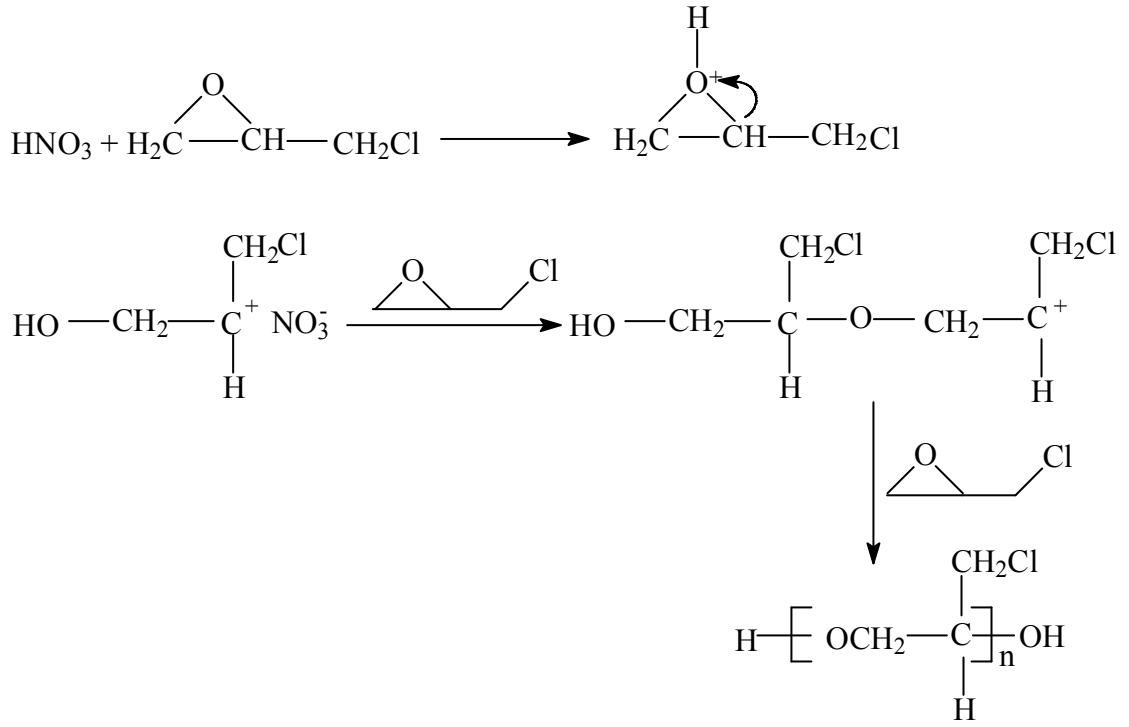
2.3.1. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH)'in Sentezi

Magnetik karıştırıcı üzerindeki bir cam balona 20 mL CH₂Cl₂ ve 5 g 65 %' lik HNO₃ koyuldu. Bu sisteme 48 g epiklorhidrin (EPCH) 4 saatte yavaş yavaş aktarıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği inorganik maddelerden arındırmak için 1L saf su içerisine döküldü ve organik faz ayırma hunisi ile ayrıldı. Rotary evaporatörle çözücü uzaklaştırıldı ve CaSO₄ ile kurutulduktan sonra viskoz sıvı şeklinde poli-EPCH elde edildi ve % 30' lık bir verimle gerçekleştirildi.



EPCH (Epiklorhidrin)

Poli-EPCH (Poliepioklorhidrin)



Şekil 29. Epiklorhidrinin katyonik olarak HNO₃ ile polimerleştirilmesi

2.3.2. RAFT Başlatıcısının (RAFT Ajanı) Sentezi

Magnetik karıştırıcı üzerindeki cam balonda 30 mL THF içerisinde 3 g poliepioklorhidrin (poli-EPCH) çözüldükten sonra üzerine 13 g potasyum etil ksantogenat eklendi ve balon muhteviyatının 25 °C 'de 24 saat karışımı sağlandı. Bu süre sonunda çözelti süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Çözücü rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırılarak petrol eterinde çöktürme işlemi yapıldı. RAFT ajanı oda sıcaklığında vakum etüvünde 3 gün süreyle kurutuldu. Verim ağırlıkça % 44.6 idi

3. BULGULAR

3.1. Epiklorhidrinin Katyonik Polimerleştirilmesi

Poliepioklorhidrinin sentezi, bölüm 2.3.1' de anlatıldığı gibi magnetik karıştırıcı üzerindeki bir cam balona CH_2Cl_2 ve HNO_3 ' e epiklorhidrin (EPCH) yavaş yavaş aktarıldı bir süre sonra saf su içerisine döküldü ve çözücü uzaklaştırılarak elde edildi. (ECH=14. 4 g, verim 30 %, $M_w=576\text{g/mol}$).

Poliepioklorhidrin, FT-IR (infrared spektroskopisi), $^1\text{H-NMR}$ (proton nükleer magnetik rezonans spektroskopileri) ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) ile karakterize edildi.

Poliepioklorhidrin (poli-EPCH)' in FT-IR spektrumunda Ek Şekil 1' de $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ ' de -OH grupları, $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grupları, 1192 cm^{-1} ' de O-C grupları, 704 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ grubuna bağlı Cl piki görülmektedir. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH)' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Şekil 4' te 3.6 ppm' de -OH protonlarının, 3.9 ppm' de -OH grubuna bağlı $-\text{CH}$ protonlarının, 4.2 ppm' de $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ grubuna bağlı protonlarının, 4.2 ppm' de ve 4.3 pmm' de -OH grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının pikleri görülmektedir.

3.2. RAFT Ajanının Sentezi

RAFT başlatıcının (RAFT ajanının) sentezi, bölüm 2.3.2' de anlatıldığı gibi, poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ve potasyum etil ksantogenat kullanılarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saatte yapıldı.

Makrobaşlatıcı, FT-IR (infrared spektroskopisi) ve $^1\text{H-NMR}$ ile karakterize edildi.

RAFT başlatıcının FT-IR spektrumunda Ek Şekil 2' de $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH grupları, $2979-2954\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_3$ grupları, 1730 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{S}$ grupları, 1216 cm^{-1} 'de O-C grupları piki görülmektedir. RAFT başlatıcının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Şekil 5 'de 1.3 ppm 'de $-\text{CH}_3$ protonları, 1.4 ppm 'de -OH protonları, 3.7 ppm 'de, Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in alifatik $-\text{CH}$ protonları, 4.2 pmm'de $-\text{CH}_2-\text{S}$ protonları, 4.6 ve 4.8 pmm'de poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ve etil ksantogenat 'ın $-\text{OCH}_2$ protonları, 4.6 ppm' de $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ protonları görülmektedir.

3.3. Makro RAFT Ajanı ile RAFT Polimerizasyonu

RAFT makrobaşlatıcı ile belirli miktardaki metil metakrilatın (MMA) RAFT polimerizasyonu ile graft kopolimerin sentezi yapıldı. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.3' de açıklandı. Sentezlenen graft kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, TGA, DSC, GPC ve γ teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 3' de 3000-2800 cm⁻¹ 'de alifatik C-H grupları, 1723 cm⁻¹ 'de C=O grupları, 1137 cm⁻¹ 'de esterik C-O grupları piki görölmektedir.

Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumunda Ek Şekil 6' da 0.8 ppm' de etil ksantogenat grubunun ve poli-metilmetakrilatın (poli-MMA)' ın -CH₃ protonları, 1.0 ppm' de polimetil metakrilatın (poli-MMA)' ın -CH₂ protonları ve etil ksantogenat grubunun -CH₂ protonları, 1.8ppm' de poliepioklorhidrin (poli-EPCH)' ın -OH protonları, 2.8 pmm' de poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in alifatik -CH protonları, 2.9 pmm' de poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in alifatik -CH₂ protonları ve etil ksantogenat grubunun -OCH₂ protonları, 3.7 pmm' de polimetil metakrilatın (poli-MMA)' ın -OCH₃ protonları görölmektedir.

Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin GPC diyagramları Ek Şekil 7-21' de gösterilmiştir. Ek Tablo 1-3' te poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin M_n ve M_w/M_n değerleri verilmiştir.

Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin TGA spektrumlarından elde edilen bozunma sıcaklıkları Ek Tablo 1-3'te gösterilmiştir. Sentezlenen graft kopolimerler 379 °C ile 399 °C arasında tek bir bozunma sıcaklığı göstermişlerdir. Graft kopolimerlerin, Ek Şekil 37-46' daki ¹H-NMR spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı ve Tablo 1-3' te poli-EPCH' ın polimetil metakrilatın (poli-MMA)' a olan blok uzunluğu oranları verilmiştir. Blok uzunlukları, poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'ın -CH ($\delta=2.8$ pmm) ve polimetil metakrilatın (poli-MMA)' ın -OCH₃ ($\delta=3.7$ ppm) integral oranları kullanılarak hesaplandı.

3.4. Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Denevleri

Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerlerin γ değerleri Ek Tablo 1-3' de görüldüğü gibi 0.60 ile 0.98 değerleri arasındadır. Homo-EPCH için γ değeri 0.66 [84] ve homo-MMA için γ değeri 0.50-0.55 [1] olarak bulunmuştur. Bu değerler ilgili homopolimerlerinin γ değerlerinden genelde farklılık göstermektedirler. Fraksiyonlu çöktürme denevleri graft kopolimer oluşumu için bir kanıttır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni bir RAFT başlatıcı kullanılarak MMA' nın RAFT polimerizasyonu gerçekleştirilerek graft kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla epiklorhidrinin katyonik polimerleştirilmesi ile elde edilen poli-EPCH ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT ajanı kullanılarak poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Graft kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Elde edilen poli-EPCH, başlatıcı (RAFT-ajanı), graft kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Bu metotlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır. Graft kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok-graft kopolimer yapısını doğrulamaktadır.

RAFT ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolü mümkündür. RAFT yöntemiyle graft kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Sentezlenen RAFT ajanının poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin sentezinde çok iyi bir başlatıcı özelliği gösterdiği görüldü. Elde edilen graft kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Poli metil metakrilat (poli-MMA) nispeten sert iken düşük molekül ağırlığına sahip poli-EPCH homopolimeri viskoz bir hale sahiptir. Bu yüzden graft kopolimer oluşumunda yapıya poli-EPCH birimi girdiğinden poli-MMA' nın sertliği gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır. RAFT polimerizasyonlarının kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Öztürk, T. “Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu”. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi (2006.) .
- [2]. Baysal, B., “Polimer Kimyası,” İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara. (1994).
- [3]. Göktaş,M., “RAFT polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi”. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi (2010).
- [4]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2002)
- [5]. Savaşkan, S., 1994. Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [6]. Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [7]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996).
- [8]. Lenz R W (1968) Organic chemistry of synthetic high polymers. *John Wiley and Sons, Inc.,New York*, pp.3-17.
- [9]. Matyjaszewski and Xia 2001, Hawker et al. 2001, Mayadunne et al. 1999.
- [10]. Hazer B (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*,10 (6):181-208.
- [11]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).

- [12]. Öztürk, T., “Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [13]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [14]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (2001).
- [15]. Kul, D., S. Yılmaz., T. Öztürk., M. Mısıır., H. Kantekin., U. Ocak., ve Y. Gök., “Preparation of Sorbent Containing Polystyrene-2,3:8,9:14,15-Tribenzo-4, 13-dithia-6,11-dioxa-1,7,10,16-tetraaza hexadecane Dimethacrylate and Their Sorption Ability for Na^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ,” *World Polymer Congress Macro 2004*, International of Symposium on Macromolecules, Paris, France, P5.4-27, (2004).
- [16]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., “Redox Polymerization” *Prog. Polym. Sci.*, 8, 61-131. (1982).
- [17]. Hazer, B., “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [18]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2000).
- [19]. Kumar, A., ve Gupta, R. K., “Fundamentals of Polymers,” The McGraw-Hill Companies Inc., New York (1998).
- [20]. Odian, G., “Principles of Polymerization,” Mc. Graw-Hill Book Co., New York (1974).

- [21]. Kul, D., S.S. Yılmaz., T. Öztürk., A. Usta ve M. Mısır., "Synthesis of Novel Macromonomeric Peroxy Initiators of Styrene with the Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of the Initiation System Effects," *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 348-357 (2006).
- [22]. Misir, M., T. Ozturk., M. Emirik., ve S.S. Yılmaz., "Synthesis of Novel Tetrahydrofuran-Epichlorohydrin [Poly (THF-b-ECH)] Macromonomeric Peroxy Initiators by Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of Initiation System Effects", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 2896-2909 (2010).
- [23]. Mısır, M., T. Öztürk., C. Volga., D. Kul., S. Yılmaz ve B. Hazer., "Katyonik Polimerizasyon ile Poli-THF-EPH İçeren Makroperoksi İnimerlerin Sentezi," *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-1073, Kars, (2004).
- [24]. Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., "Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Ditionaphthalate As a Chain Transfer Agent," *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565 (2004).
- [25]. Lansalot M., Davis T., Heuts J., "RAFT miniemulsion polymerization: influence of the structure of the RAFT agent" *Macromolecules* 35, 7582-7591. (2002).
- [26]. 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).
- [27]. Convertine A., Lokitz B., Lowe A., Scales C., Myrick L., McCormick C., "Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and n,n-dimethylacrylamide at room temperature," *Macromol. Rapid. Commun.*, 26, 791-795 (2005).

- [28]. Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 24, 2995 (1986).
- [29]. Wang j., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 28, 7572 (1995).
- [30]. Chiefari J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R., Thang S., *Macromolecules*, 31, 5559 (1998).
- [31]. Perruchot C., Khan MA., Kamitsi A., Armes SP., Von Werne T., Patten TE., "Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP," *Langmuir*, 17(15), 4479-4481 (2001).
- [32]. Zheng G., Stöver H., "Grafting of poly(alkylmethacrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization," *Macromolecules*, 35(20), 7612-7619 (2002).
- [33]. Ozturk, T., S.S. Yilmaz ve B. Hazer., "Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers," *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 811-820 (2008).
- [34]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization," *J. Polym. Res.*, 15, 241-247 (2008).
- [35]. Ozturk, T., ve B. Hazer., "Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors," *J. Macromol. Sci. Part A*, 47, 265–272 (2010).

- [36]. Ozturk, T., S.S. Yilmaz, B. Hazer ve Y.Z. Menciloglu., "ATRP of Methyl Methacrylate Initiated with a Bifunctional Initiator Bearing Bromomethyl Functional Groups: Synthesis of the Block and Graft Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1364–1373 (2010).
- [37]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., “Reactions of tert-Butyl Bromomethyl Benzoyl Peroxide with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Block Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers,” *6th International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering-APME-6*, Istanbul, Turkey, P-58, 113, (2005).
- [38]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., “Reactions of BBP with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers,” *International Conference on Polymer Synthesis–Warwick*. Coventry, England, CL37, (2006).
- [39]. Öztürk, T., M. Mısır, C. Volga, D. Kul, S. Yılmaz ve B. Hazer, “Metil Metakrilatin bpy/CuCl Başlatıcı Sistemi ile Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP),” *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-1176, Kars, (2004).
- [40]. Öztürk, T., ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomer Başlatıcının Homo-/Graft-Polimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,” *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-080, Sivas, (2009).
- [41]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer, “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [42]. Jakubowski W., Lutz J.F., Slomkowski S., Matyjaszewski K., “Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom Radical Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization,” *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed.* 43, 1498-1510 (2005).

- [43]. Zhao B., Brittain W., Synthesis, "Characterization and Properties of Tethered Polystyrene-b-Polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates," *Macromolecules*, 35, 8813-8820 (2000).
- [44]. Tugulu S., Arnold A., Sielaff I., Johnsson K., Klok H.A., "Proteinfunctionalized polymer brushes," *Biomacromolecules*, 6, 1602-1607 (2005).
- [45]. Ishizu K., Satoh J., Sogabe A., "Architecture and Solution Properties of ABtype Brush-block-Brush Amphiphilic Copolymers via ATRP Techniques," *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 472-479 (2004).
- [46]. Zheng G., Pan C., "Preparation Of Star Polymers Based On Polystyrene Or Poly(Styrene-b-N-Isopropyl Acrylamide) And Divinylbenzene Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Polymer*, 46, 2802-2810 (2005).
- [47]. Kong X., Kawai T., Abe J., Iyoda T., "Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Radical Transfer Polymerization," *Macromolecules*, 34, 1837-1844 (2001).
- [48]. Quinn J., Chaplin R., Davis T., "Facile Synthesis of Comb, Star, And Graft Polymers Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization," *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 40, 2956-2966 (2002).
- [49]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792 (1994).
- [50]. Goto, A. ve Fukuda, T., "Kinetics of Living Radikal Polymerization, " *Prog. Polym.Sci.*, 29 329-385 (2004).

- [51]. Matyjaszewski, K., "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)," Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., (2003).
- [52]. Kul, D., "Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrlat) Kabuklu Yıldız-Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi," Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi. (2006).
- [53]. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M. ve Hamer, G. K., "Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process," *Macromolecules*, 26 2987-2988 (1993) .
- [54]. Mitsukami Y., Donovan M., Lowe A., McCormick C., Water-soluble polymers. 81. "Direct synthesis of hyrophilic styrenic based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT", *Macromolecules* 34, 2248-2256 (2001).
- [55]. Garnier S., Laschewsky A., "Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution," *Macromolecules* 38, 7580-7592 (2005).
- [56]. Quinn F., Rizzardo E., Davis T., "Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Chemical Communication*, 1044-1045 (2001).
- [57]. 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).
- [58]. Öztürk, T., M. Gökaş ve B. Hazer., "Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-blockethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 48: 1, 65-70 (2011).

- [59]. Shim S., Lee H., Choe S., "Synthesis Of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles By a RAFT Agent Carrying Carboxyl End Group," *Macromolecules* 37, 5565-5571 (2004).
- [60]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Living radical polymerization by the RAFT process", *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410 (2005).
- [61]. Zard, S.Z., "On the trail of xanthates: some new chemistry from an old functional group", *Angew. Chem. Int.*, 36: 672-673 (1997).
- [62]. Chiefari, J., Rizzardo, E., "In handbook of radical polymerization", Çeviri Editörleri, T. P. Davis, K. Matyjaszewski, New York, 263-300 (2002).
- [63]. Chiefari, J., Mayadunne, R.T.A., Moad, C.L., Moad, G., 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). effect of the activating group Z", *Macromolecules*, 36: 2273-2283 (2003).
- [64]. Chong, Y.K., Krstina, J., Le, T.P.T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Thiocarbonylthio compounds [S:C(Ph)S-R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT polymerization). role of the free-radical leaving group (R)", *Macromolecules*, 36: 2256-2272 (2003).
- [65]. Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C.O., Charleux, B., "Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) ", *Polymer*, 44: 4101-4107 (2003).

- [66]. Lai, J.T., Filla, D., Shea, R., "Functional polymers from novel carboxylterminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents", *Macromolecules*, 35: 6754-6756 (2002).
- [67]. Convertine, A.J., Ayres, N., Scales, C.W., Lowe, A. B., McCormick, C.L., "Facile, controlled, room-temperature RAFT polymerization of N-isopropylacrylamide", *Biomacromolecules*, 5: 1177–1180 (2004).
- [68]. Pai, T.C., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., Stenzel, M.H., "Synthesis of amphiphilic block copolymers based on poly(dimethylsiloxane) via fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization", *Polymer*, 45: 4383-4389 (2004).
- [69]. 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).
- [70]. Yusa, S., Shimada, Y., Mitsukami, Y., Yamamoto, T., Morishima, Y., "pH-responsive micellization of amphiphilic diblock copolymers synthesized via reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization", *Macromolecules*, 36: 4208-4215 (2003).
- [71]. Li, Y., Lokitz, B.S., McCormick, C.L., "Thermally responsive vesicles and their structural "locking" via polyelectrolyte complex formation", *Angew. Chem.*, 118: 5924-5927 (2006).
- [72]. 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).
- [73]. Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W., McCormick, C.L., "Direct controlled polymerization of a cationicmethacrylamidomonomer in aqueous media via the RAFT process", *Macromolecules*, 37: 2728-2737 (2004).

- [74]. Monteiro, M.J. , Bussels, R., Beuermann, S., Buback, M., "High-Pressure Living Free-Radical Polymerization of Styrene in the Presence of RAFT", *Aust. J. Chem.*, 55: 433-437 (2002).
- [75]. 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).
- [76]. 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).
- [77]. Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K., Wieland, C., "New Water Soluble Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Application in Aqueous Solutions", *Macromolecules*, 38: 3601-3614 (2005).
- [78]. 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).
- [79]. 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).
- [80]. Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., "Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization," *Macromolecules*, 31 8005-8008 (1998) .
- [81]. Matyjaszewski, K., "Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)," Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., (2000)
- [82]. Saçak, M., "Polimer Kimyası," Gazi Kitabevi, Ankara (2002).

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

[84]. Atalar, M.N. ‘Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer Ve Halka Açılması Polimerizasyonu İle Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu’. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi (2011).

6.EKLER

Ek Tablo 1. Polimerizasyon zamanının graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	RAFT AGENT (g)	MMA (g)	AİBN (g)	DMF (ml)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (Td) (°C)	PMMA/PEPCH blok oranı (mol/mol)
GA-3	0,1098	1,5336	0,0015	3	80	0,5488	33,35	0,60	52,818	2,24	385,3	1,000\5,453
GA-7	0,1118	1,5518	0,0013	3	180	0,7111	42,74	0,72	56,299	2,24	389,3	-
GA-8	0,1000	1,5700	0,0014	3	220	0,4982	29,83	0,64	55,293	2,44	389,7	1,000\4,766
GA-9	0,1081	1,5602	0,0013	3	260	0,7355	44,08	0,76	58,394	2,24	386,8	-
GA-10	0,1004	1,5367	0,0013	3	300	0,6748	41,21	0,74	58,084	2,15	388,2	1,000\5,346

Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

Ek Tablo 2. Monomer miktarının graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

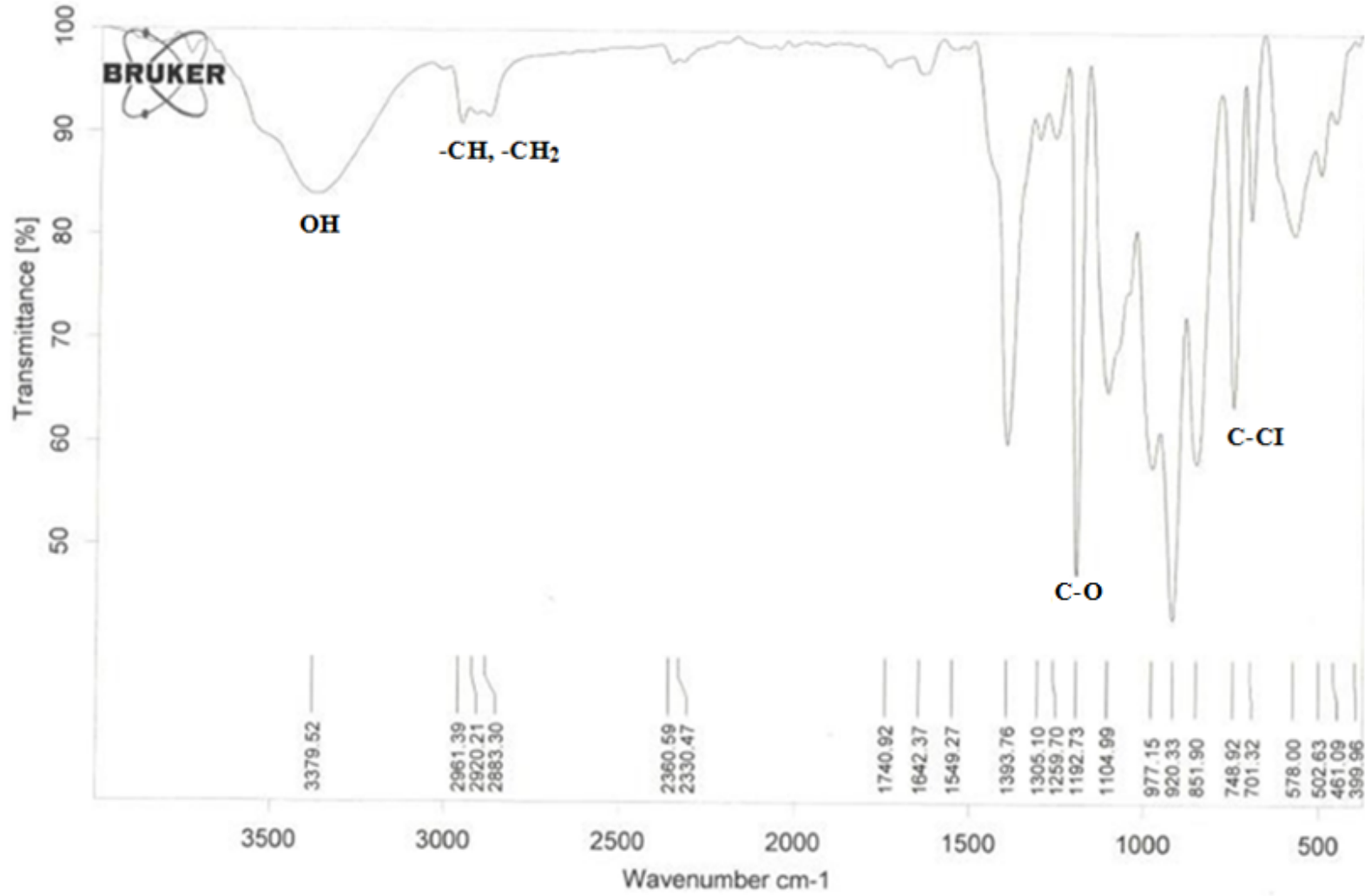
Kod	RAFT AGENT (g)	MMA (g)	AİBN (g)	DMF (ml)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (Td) (°C)	PMMA/PEPCH blok oranı (mol/mol)
GB-1	0,1020	0,5810	0,0031	3	140	0,3334	48,81	0,82	20,783	1,57	398,2	1,000\6,713
GB-2	0,1269	1,0054	0,0041	3	140	0,6339	55,98	0,82	23,774	1,73	391,9	-
GB-3	0,1096	1,6120	0,0045	3	140	1,1112	64,54	0,84	36,327	1,84	390,8	1,000\5,180
GB-4	0,1195	2,0003	0,0050	3	140	1,4668	69,19	0,78	39,040	1,95	385,5	1,000\6,246
GB-5	0,1246	2,5235	0,0053	3	140	1,7747	67,01	0,76	43,587	2,19	383,4	-

Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).

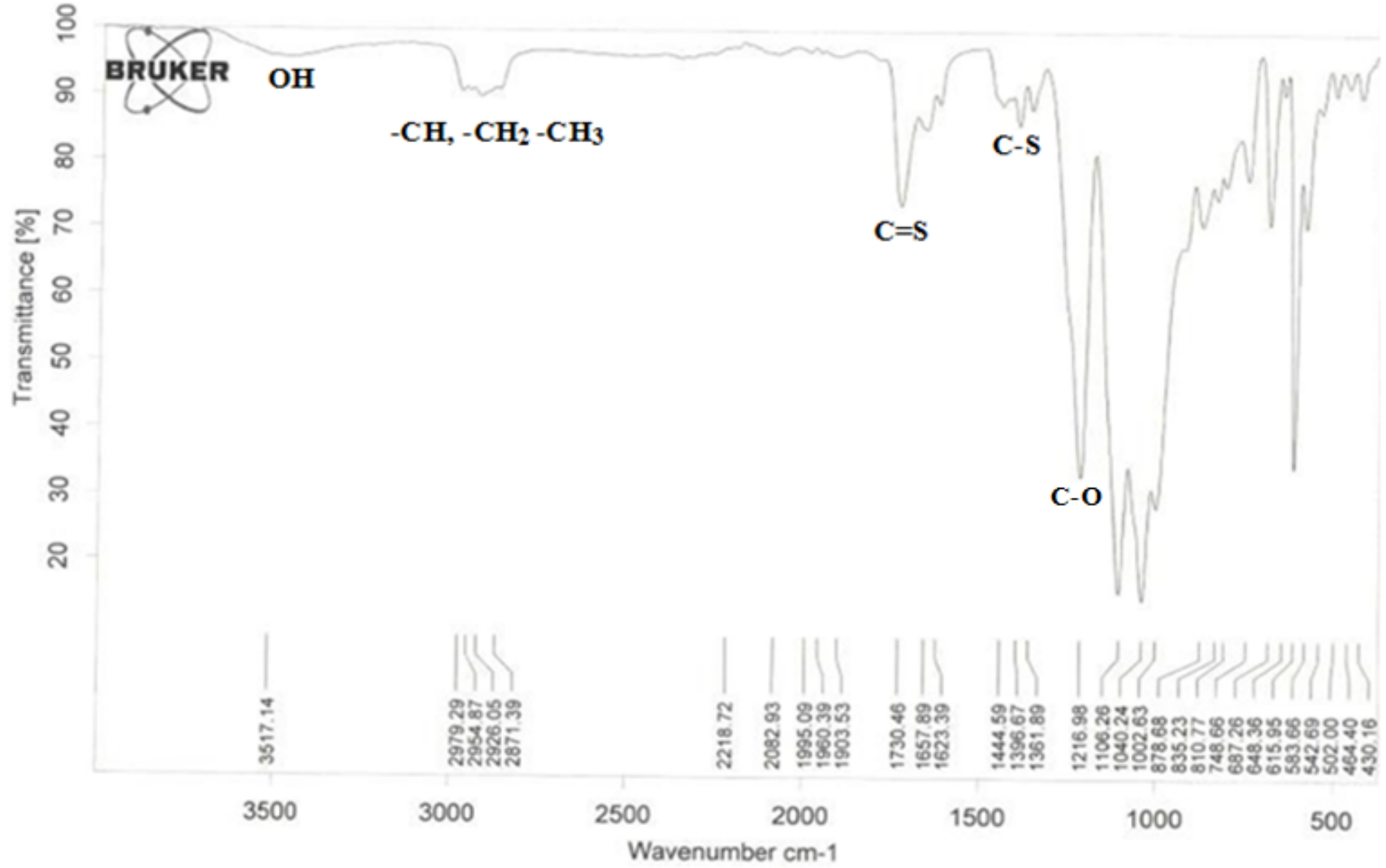
Ek Tablo 3. Başlatıcı miktarının grafit kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	RAFT AGENT (g)	MMA (g)	AİBN (g)	DMF (ml)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Bozunma Sıcaklığı (Td) (°C)	PMMA/PEPCH blok oranı (mol/mol)
GC-1	0,0574	1,5212	0,0007	3	160	0,4108	26,02	0,86	108,194	2,26	379,0	1,000\16,920
GC-2	0,1021	1,5340	0,0011	3	160	0,4933	30,15	0,98	48,669	2,13	390,2	-
GC-3	0,1676	1,5125	0,0020	3	160	0,6807	40,51	0,80	32,484	2,22	392,6	1,000\5,180
GC-4	0,2070	1,5020	0,0022	3	160	0,7012	41,02	0,88	20,056	1,88	398,7	1,000\25,846
GC-5	0,2530	1,5009	0,0028	3	160	0,7013	39,98	0,94	27,340	1,91	398,3	1,000\18,726

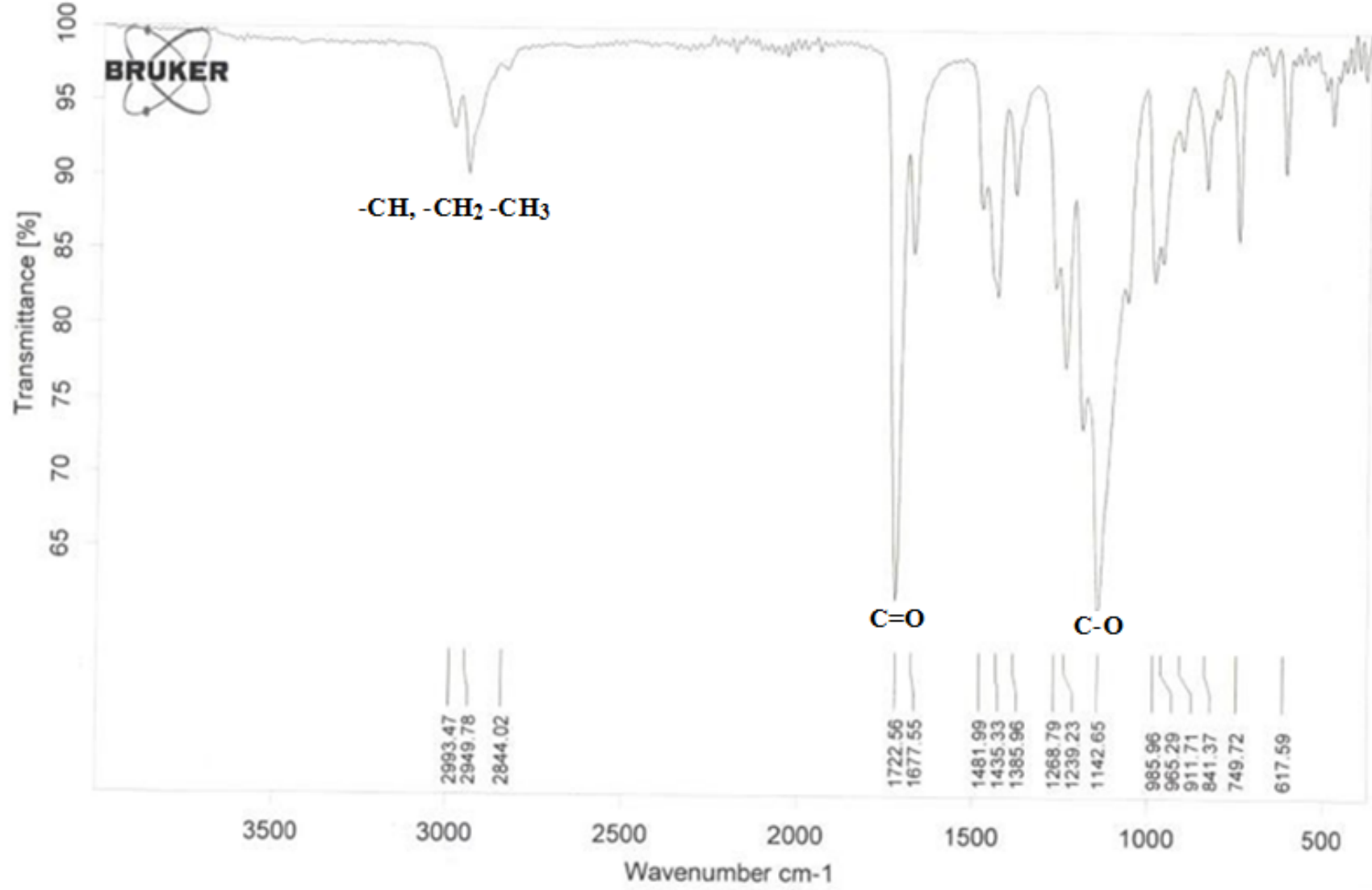
Sıcaklık = 90 °C; DMF= 3 mL; * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml).



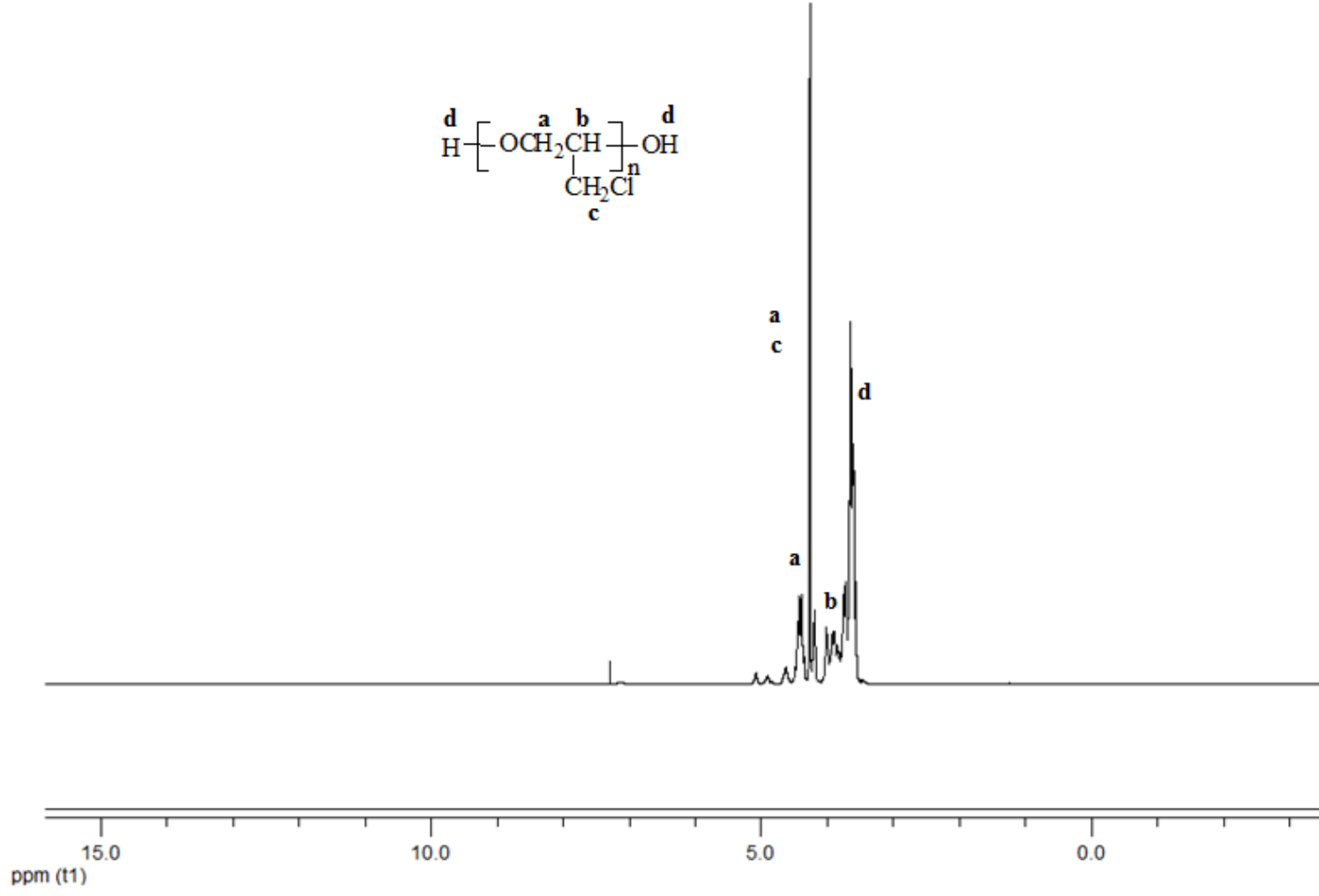
Ek Şekil 1. Poliepioklorhidrin (poli-g-EPCH) 'in FT-IR spektrumu



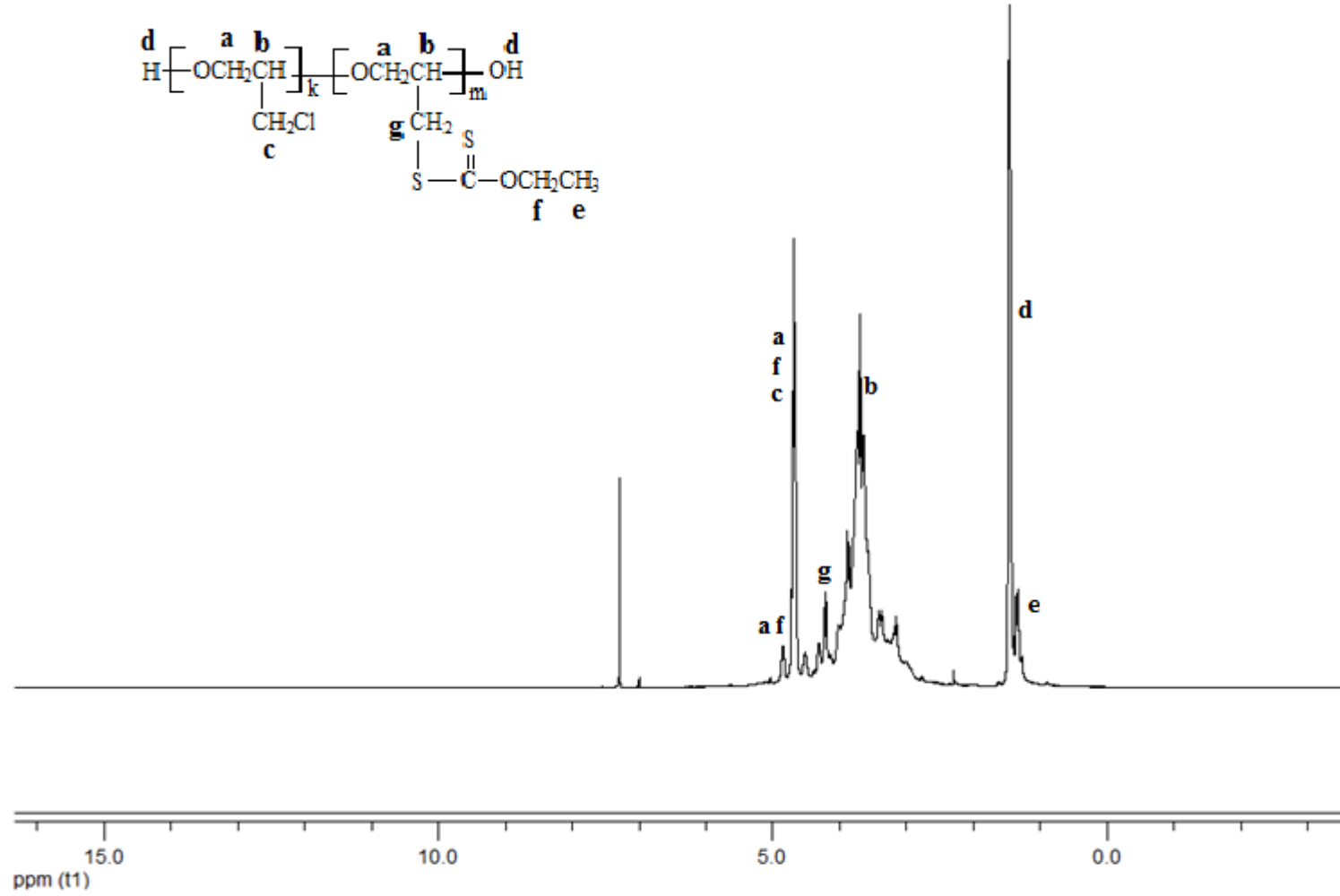
Ek Şekil 2. RAFT ajanının FT-IR spektrumu



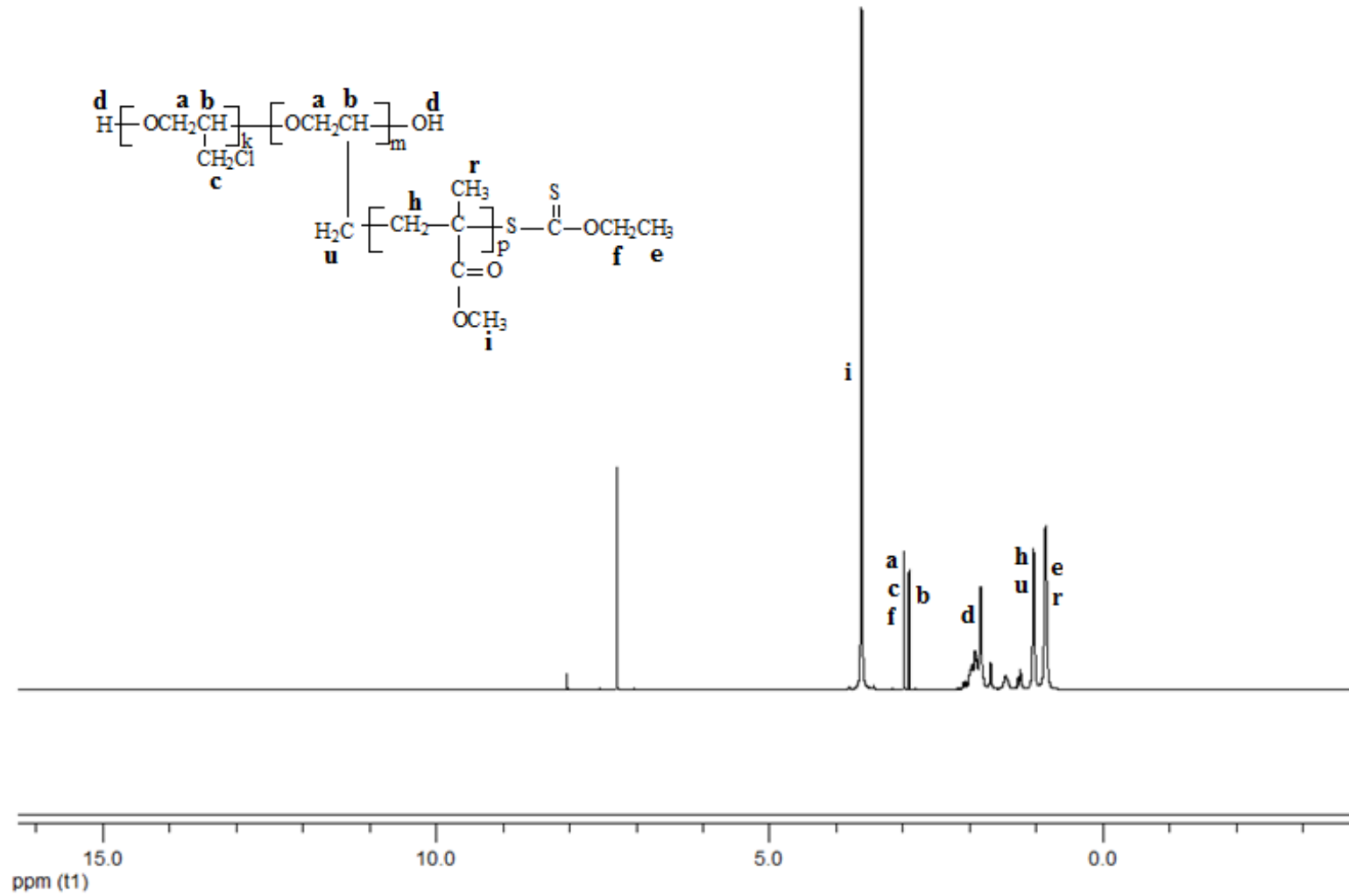
Ek Şekil 3. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-1) FT-IR spektrumu



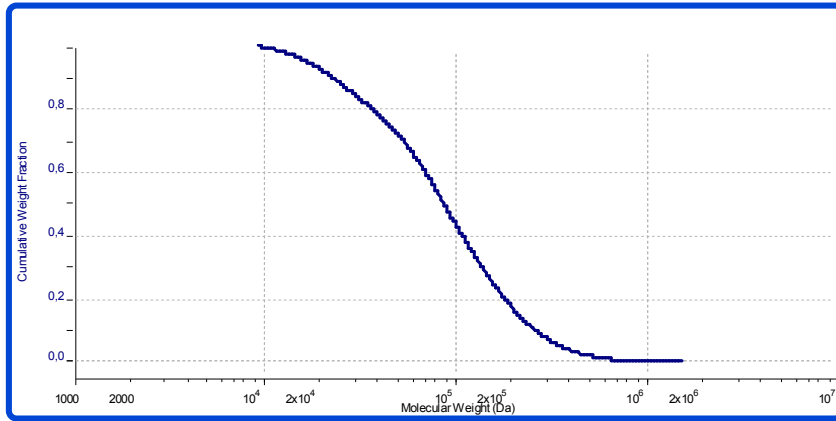
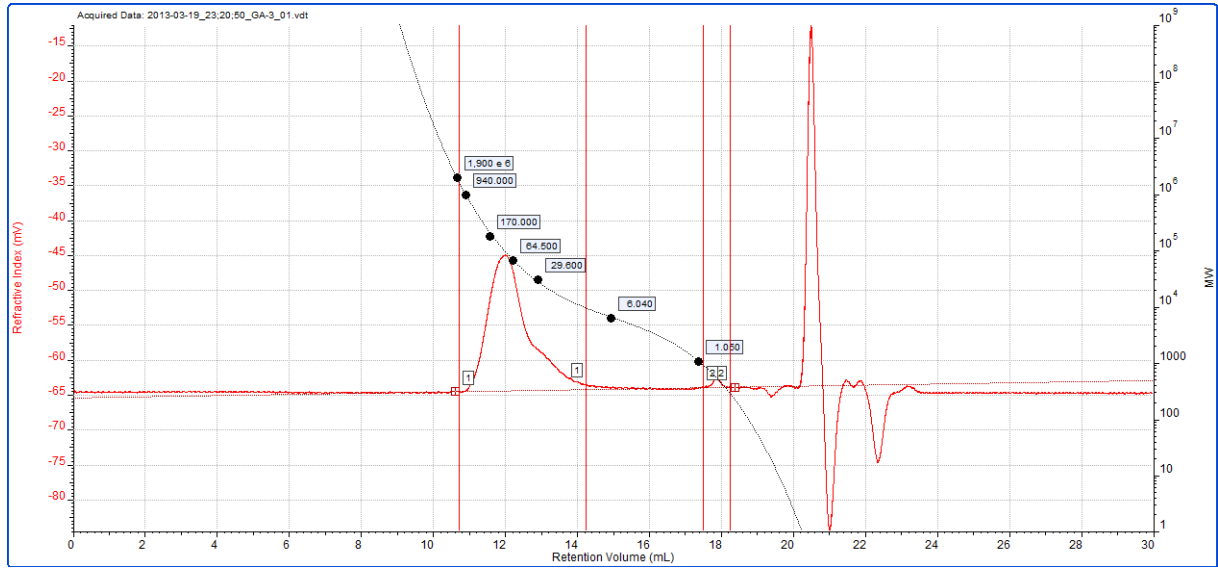
Ek Şekil 4. Poliepişlorhidrin (poli-EPCH) 'in ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 5. RAFT ajanının ¹H-NMR spektrumu

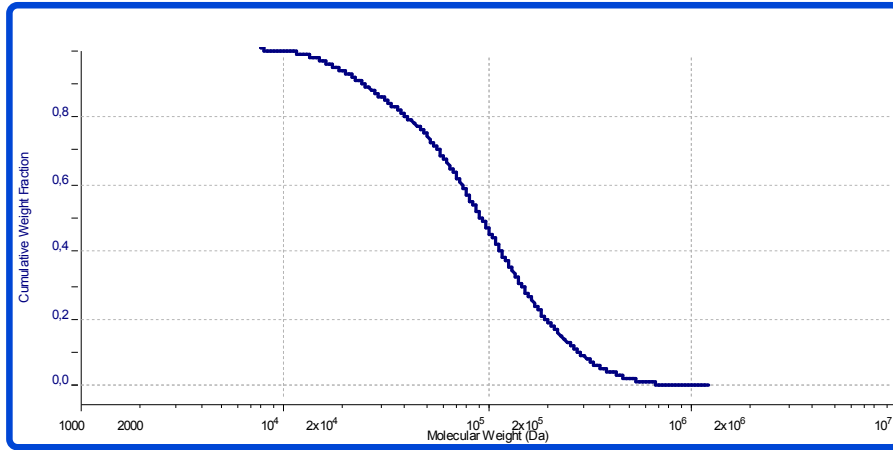
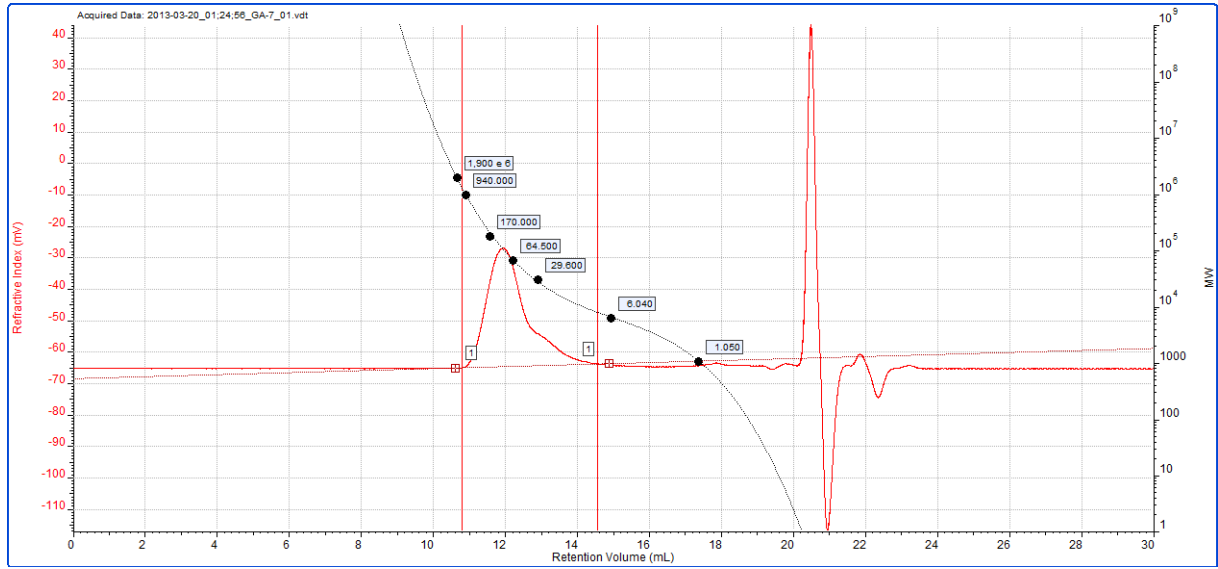


Ek Şekil 6. Poli (EPCH-MMA) graft kopolimerinin (GC-1) ¹H-NMR spektrumu



Peak	1	2
Mn - (Daltons)	52.818	539
Mw - (Daltons)	118.349	555
Mz - (Daltons)	236.938	570
Mp - (Daltons)	100.181	560
Mw / Mn	2,241	1,029

Ek Şekil 7. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimerin (GA-3) GPC analiz diyagramları



Peak 1

Mn - (Daltons) 56.299

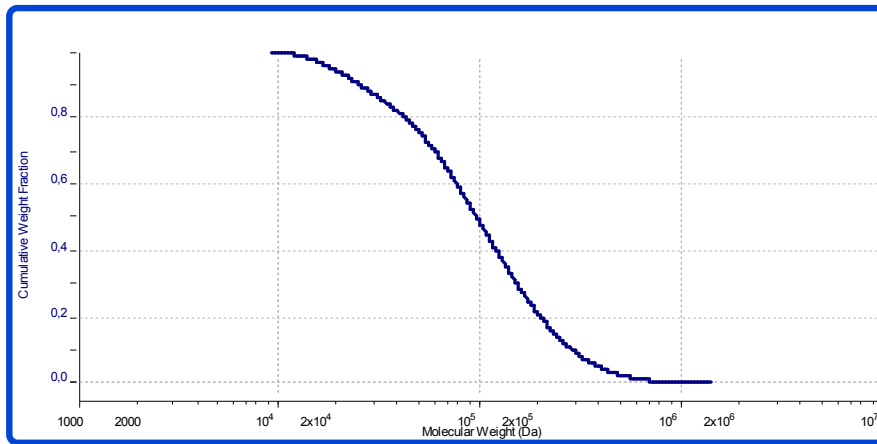
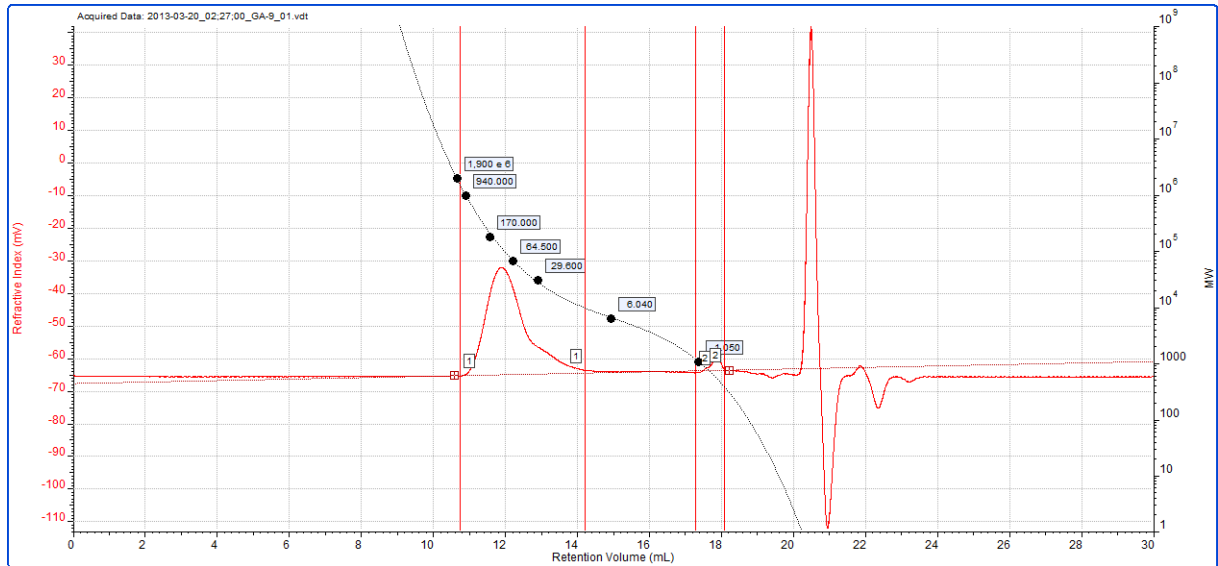
Mw - (Daltons) 126.512

Mz - (Daltons) 244.639

Mp - (Daltons) 110.749

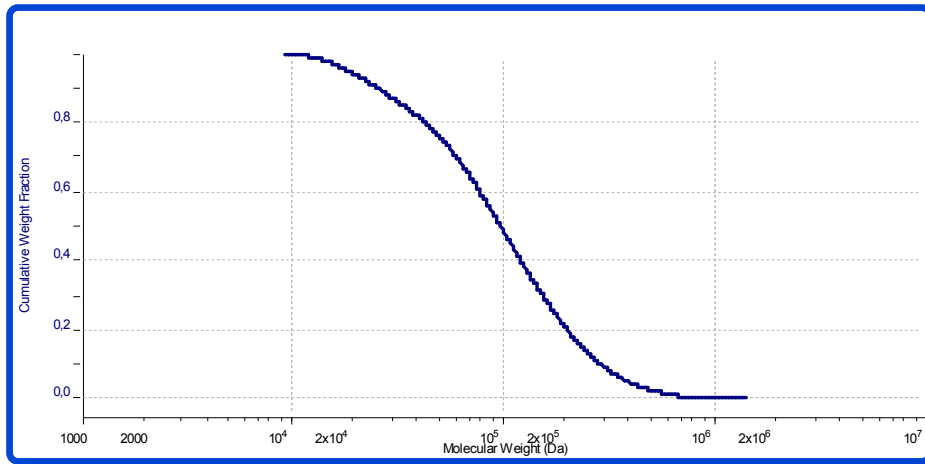
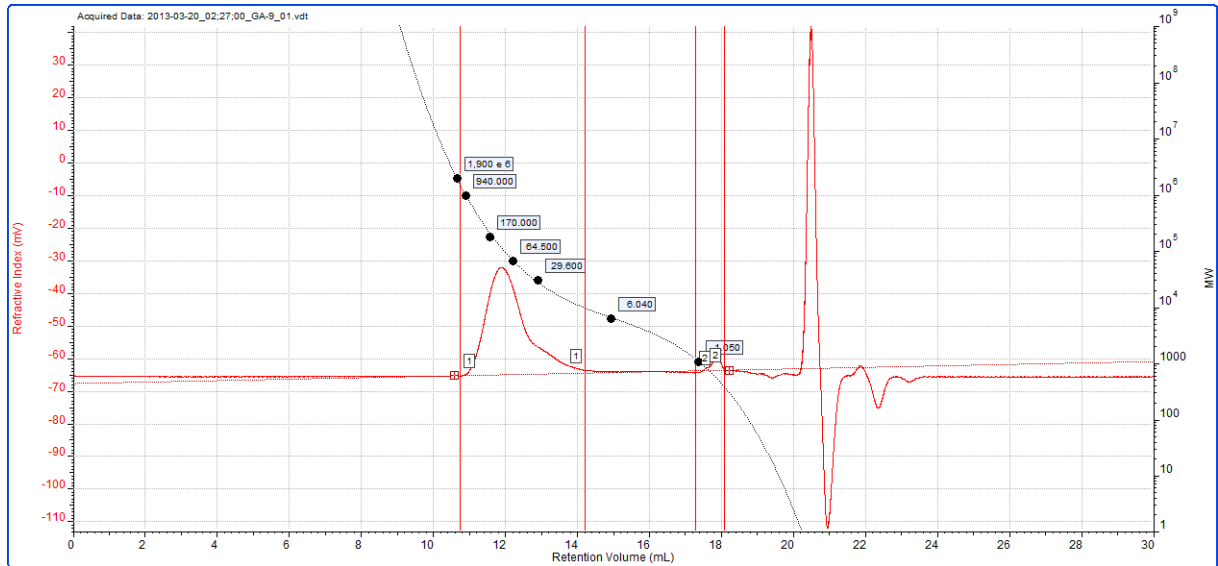
Mw / Mn 2,247

Ek Şekil 8. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-7) GPC analiz diyagramları



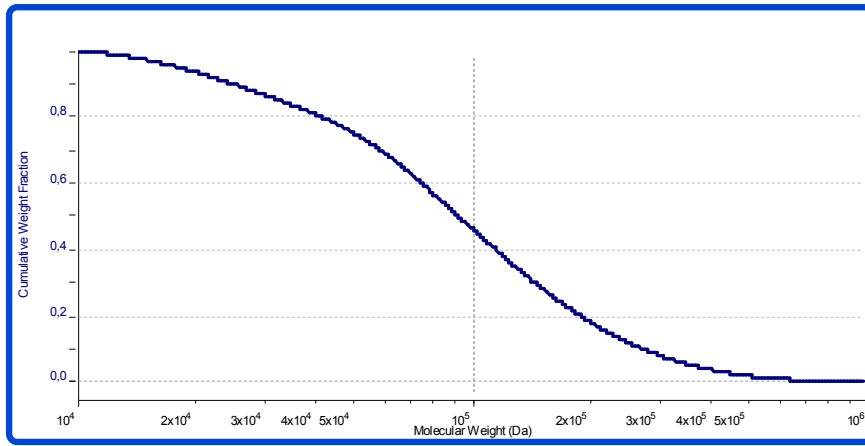
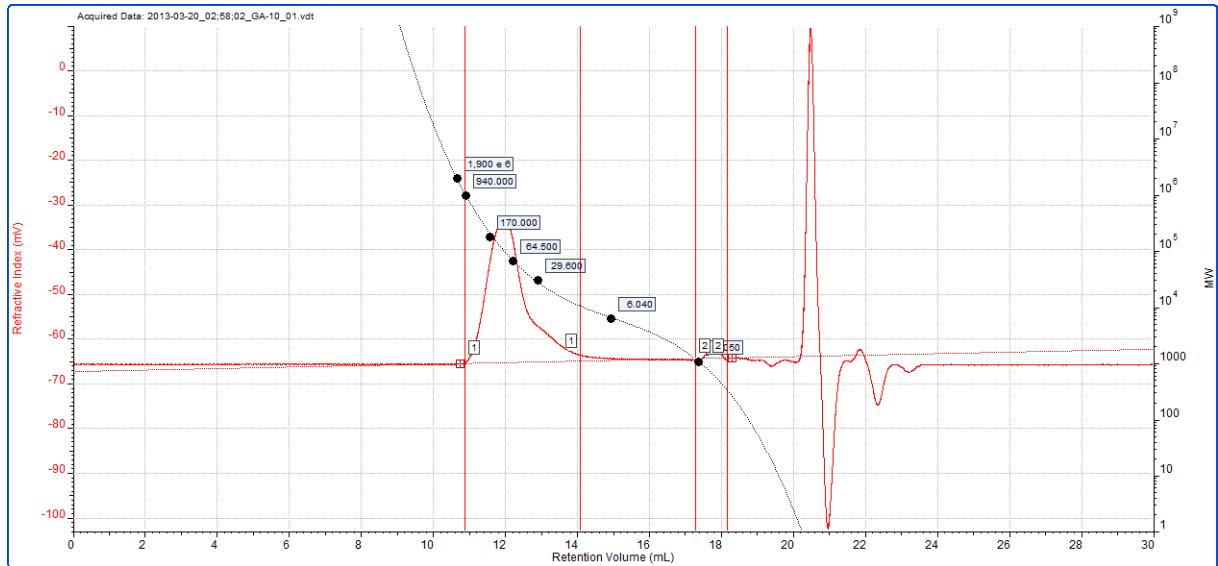
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	58.394	572
Mw - (Daltons)	130.781	592
Mz - (Daltons)	252.429	614
Mp - (Daltons)	120.152	558
Mw / Mn	2,240	1,034

Ek Şekil 9. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-8) GPC analiz diyagramları



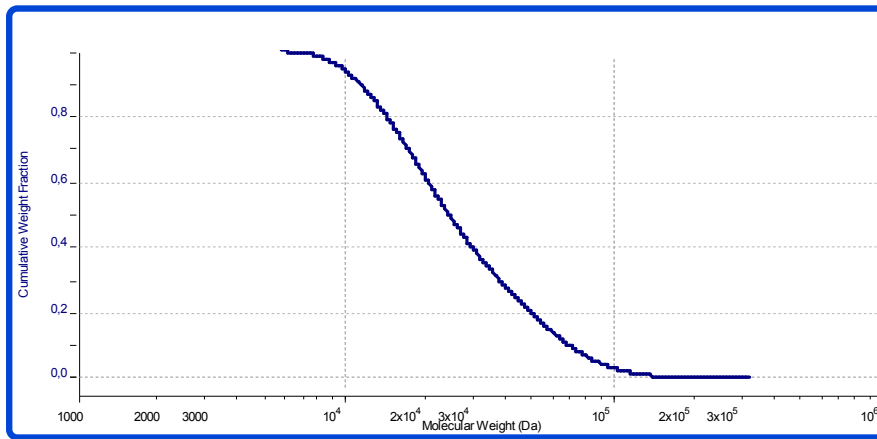
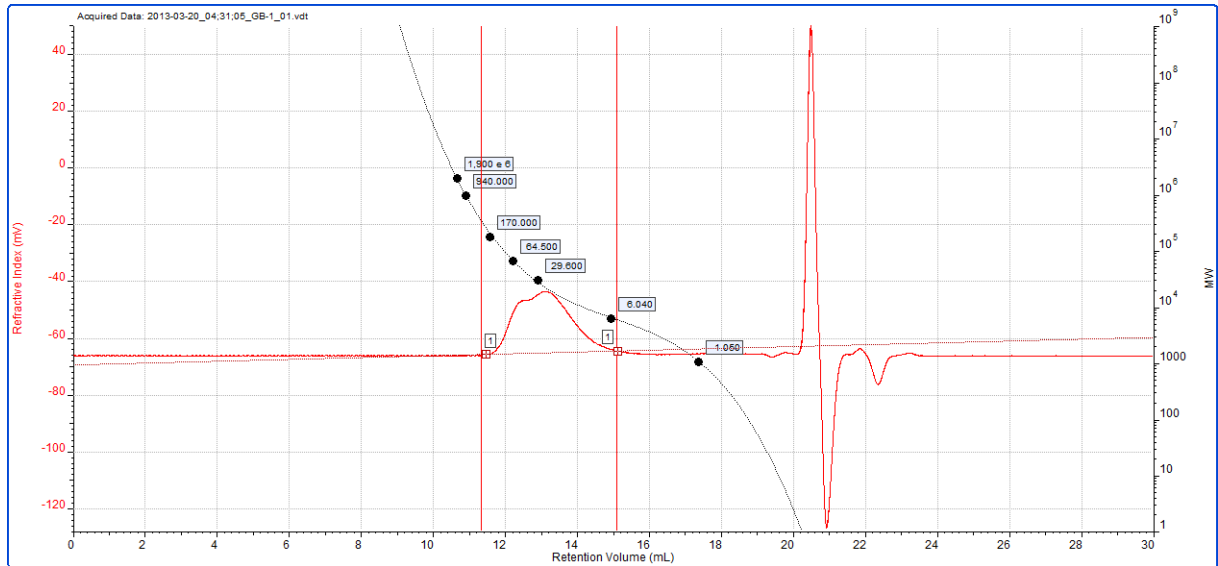
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	58.394	572
Mw - (Daltons)	130.781	592
Mz - (Daltons)	252.429	614
Mp - (Daltons)	120.152	558
Mw / Mn	2,240	1,034

Ek Şekil 10. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GA-9) GPC analiz diyagramları



	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	58.084	615
Mw - (Daltons)	125.298	629
Mz - (Daltons)	233.794	648
Mp - (Daltons)	104.301	566
Mw / Mn	2,157	1,023

Ek Şekil 11. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimerin (GA-10) GPC analiz diyagramları



Peak 1

Mn - (Daltons) 20.783

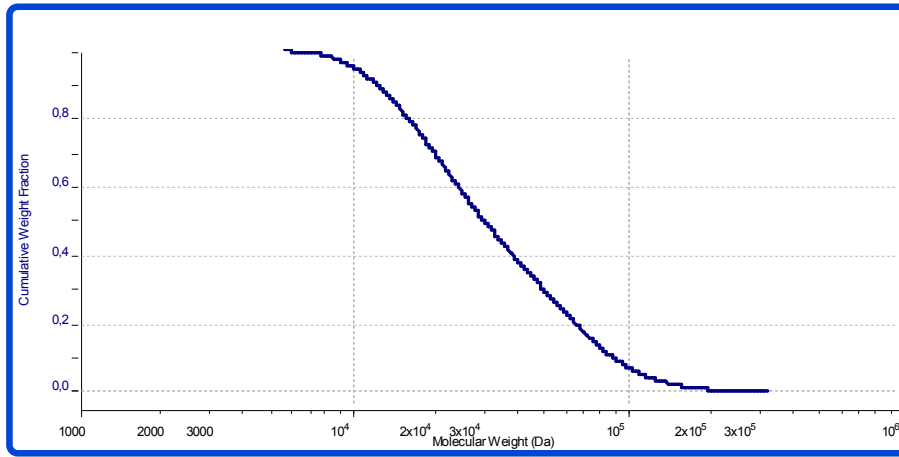
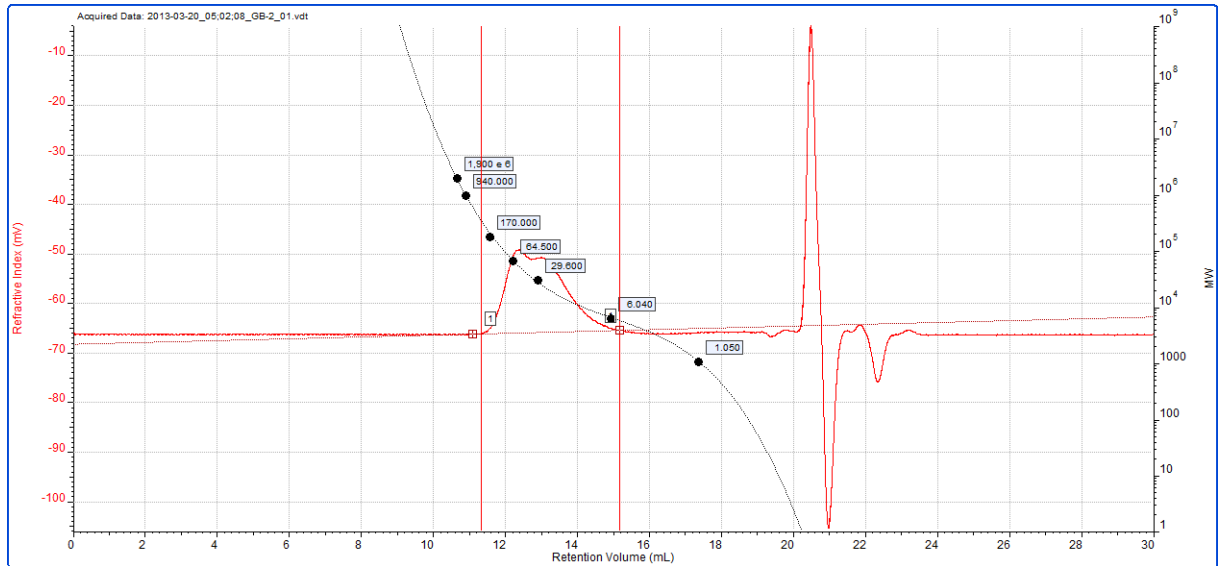
Mw - (Daltons) 32.734

Mz - (Daltons) 53.570

Mp - (Daltons) 22.443

Mw / Mn 1,575

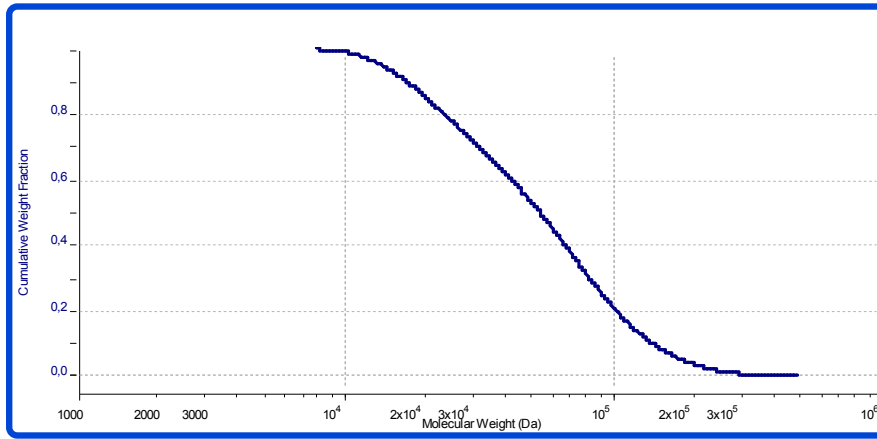
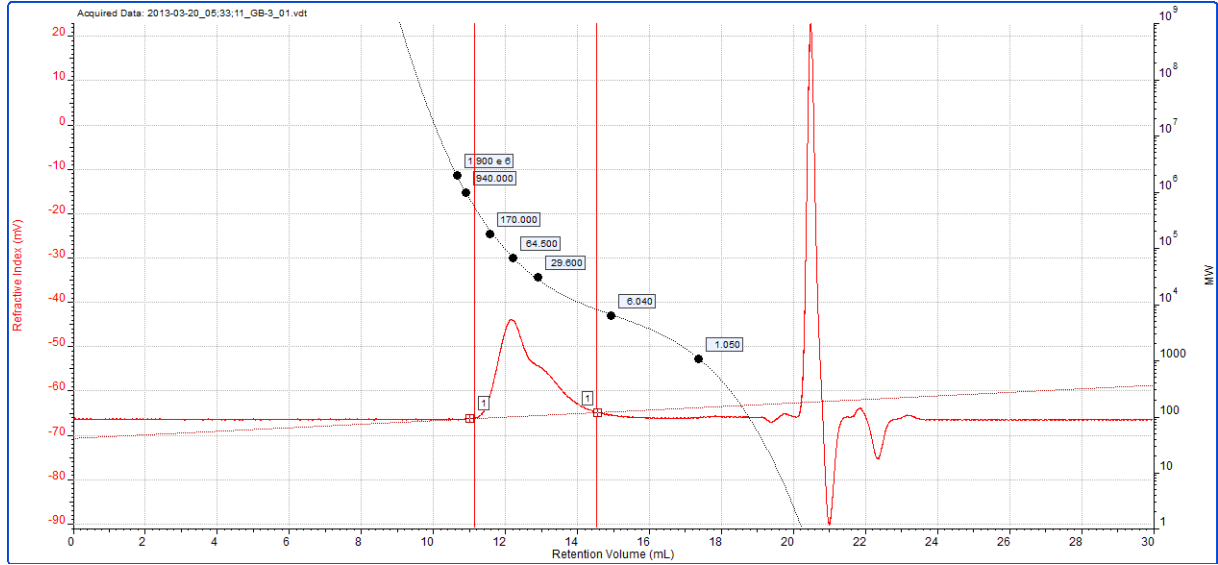
Ek Şekil 12. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimerin (GB-1) GPC analiz diyagramları



Peak 1

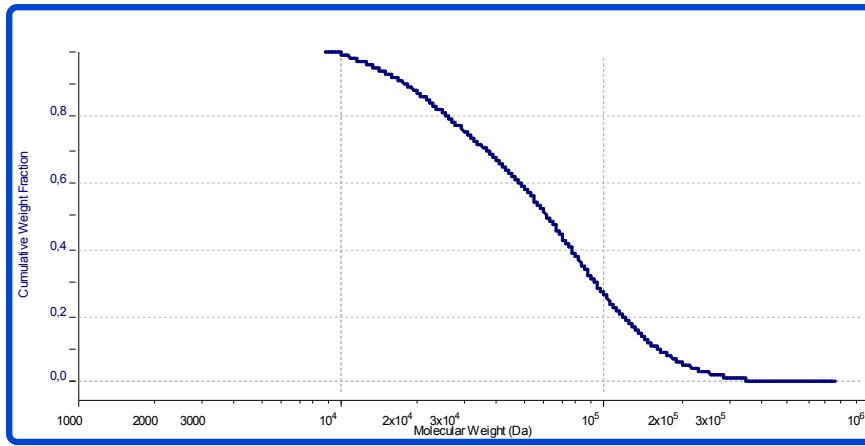
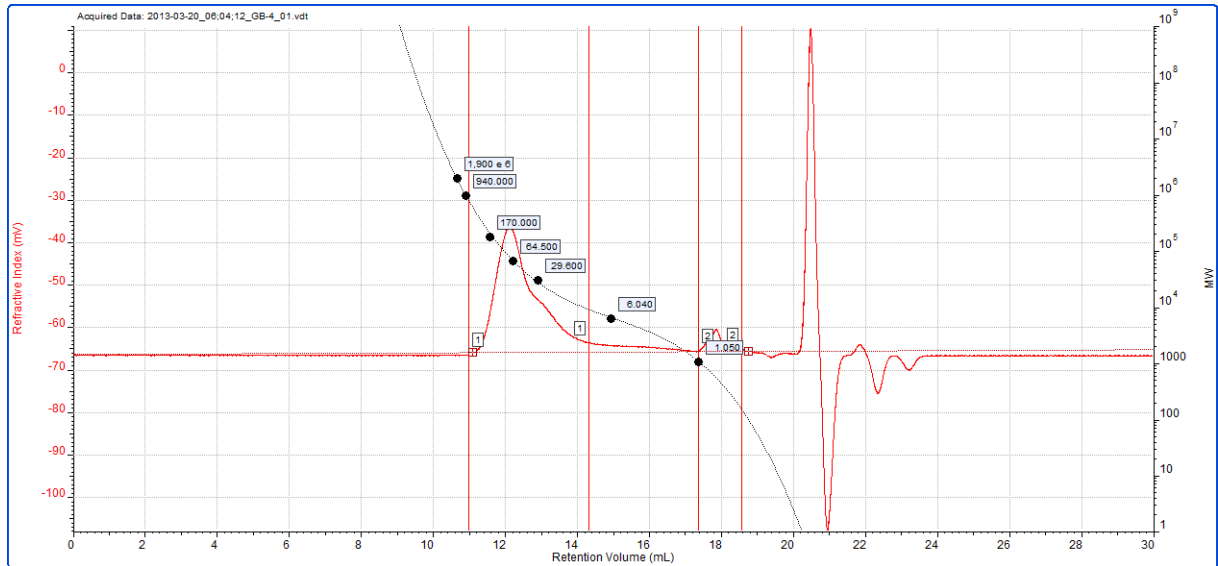
Mn - (Daltons)	23.774
Mw - (Daltons)	41.351
Mz - (Daltons)	71.840
Mp - (Daltons)	54.349
Mw / Mn	1,739

Ek Şekil 13. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-2) GPC analiz diyagramları



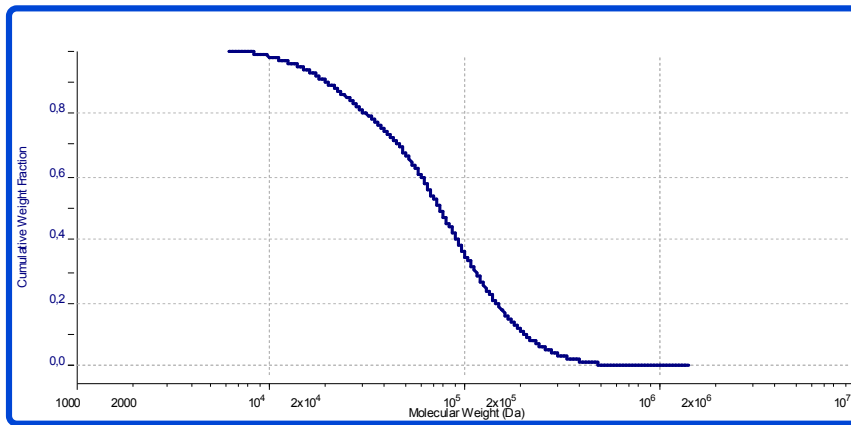
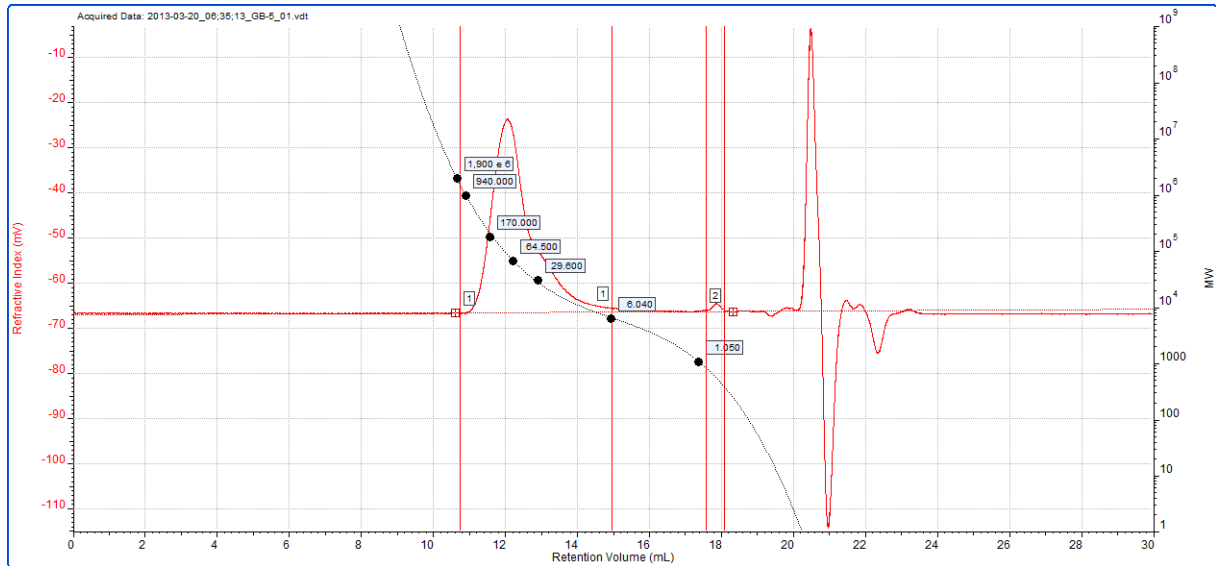
Peak	1
Mn - (Daltons)	36.327
Mw - (Daltons)	66.869
Mz - (Daltons)	113.598
Mp - (Daltons)	75.470
Mw / Mn	1,841

Ek Şekil 14. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-3) GPC analiz diyagramları



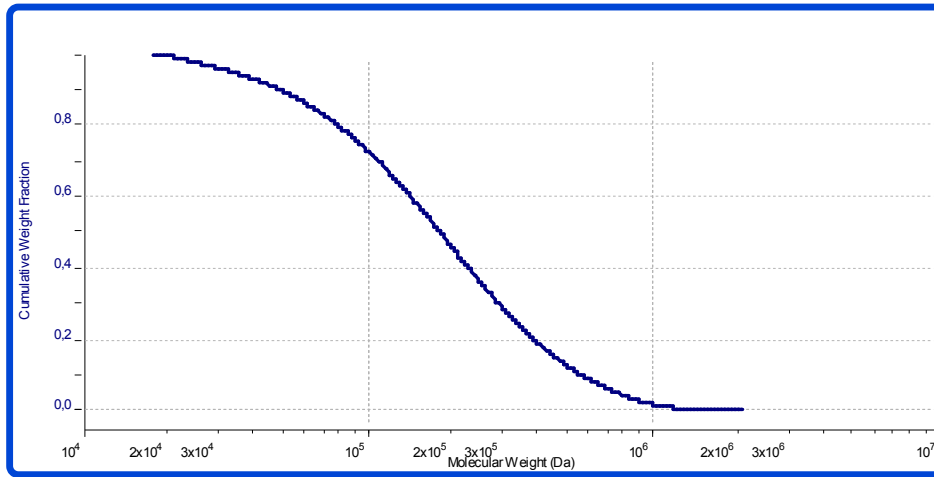
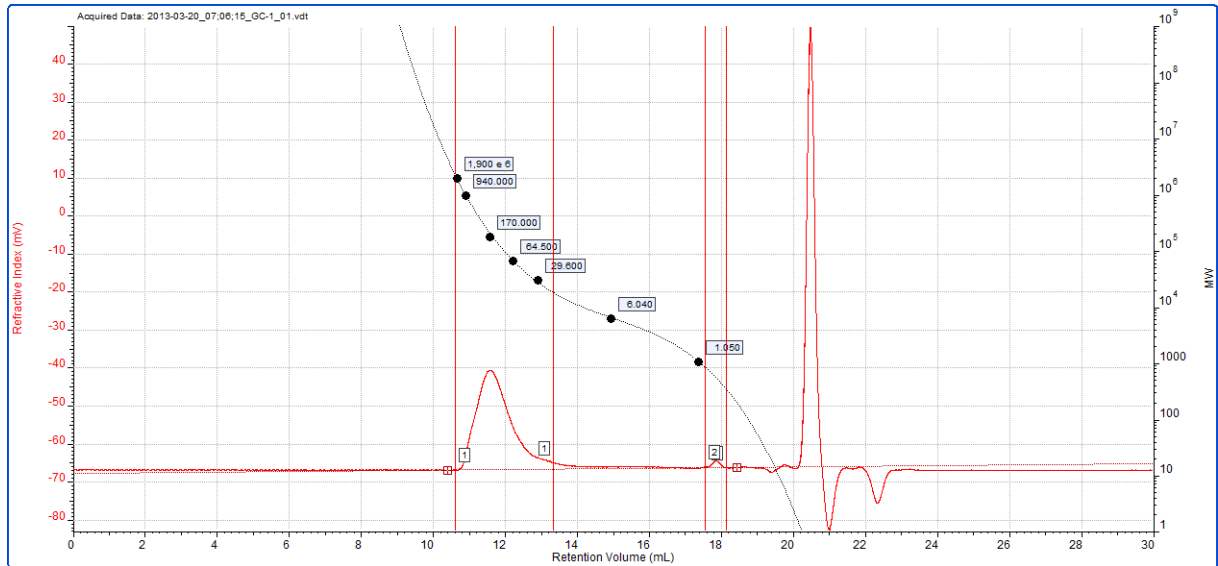
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	39.040	499
Mw - (Daltons)	76.228	586
Mz - (Daltons)	132.187	647
Mp - (Daltons)	81.232	570
Mw / Mn	1,953	1,173

Ek Şekil 15. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-4) GPC analiz diyagramları



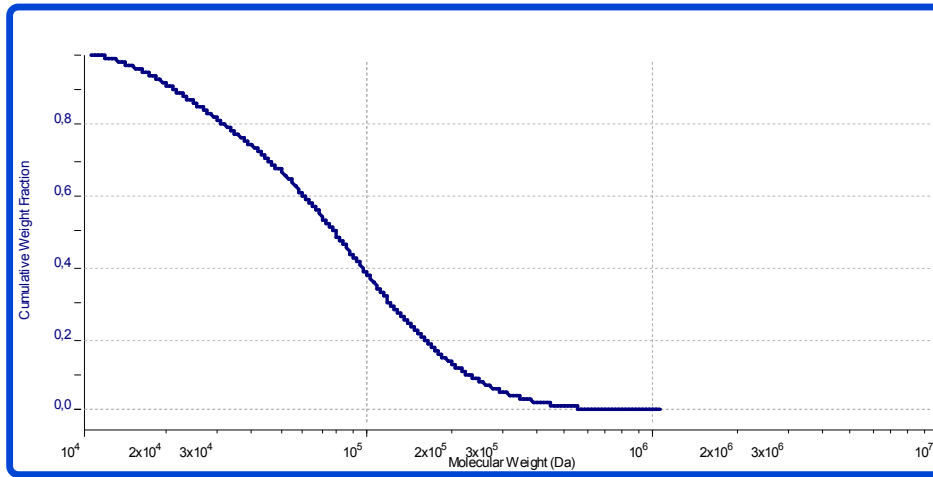
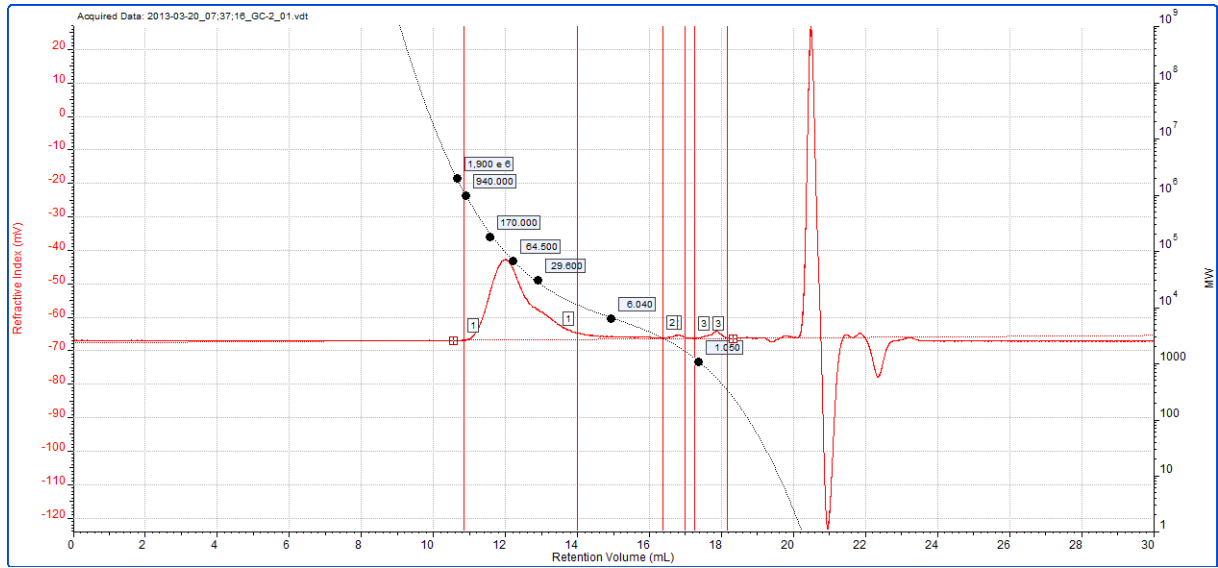
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	43.587	545
Mw - (Daltons)	95.783	560
Mz - (Daltons)	180.697	575
Mp - (Daltons)	89.494	563
Mw / Mn	2,197	1,028

Ek Şekil 16. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GB-5) GPC analiz diyagramları



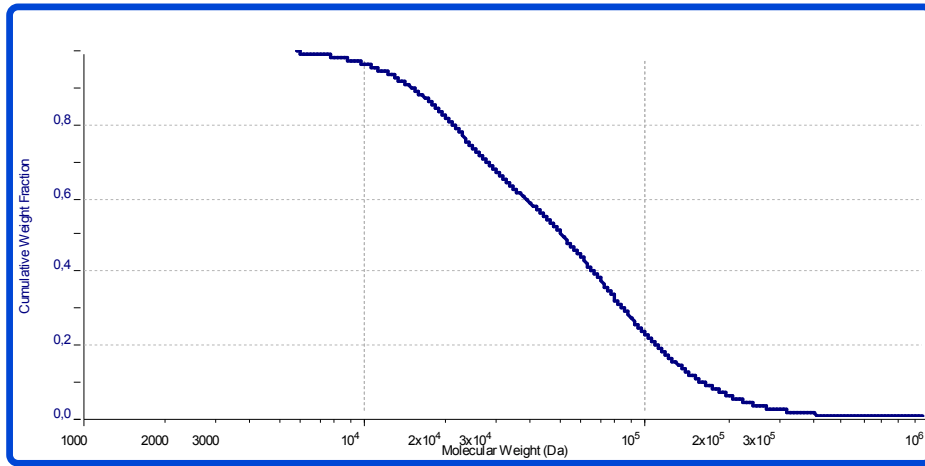
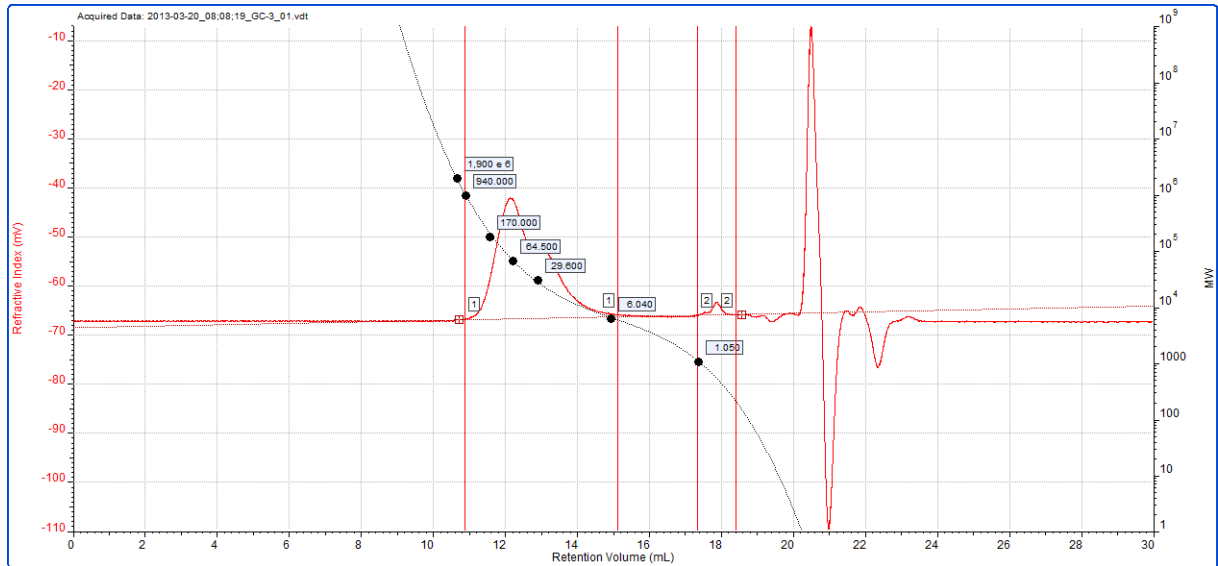
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	108.194	572
Mw - (Daltons)	245.420	583
Mz - (Daltons)	457.499	594
Mp - (Daltons)	218.622	572
Mw / Mn	2,268	1,019

Ek Şekil 17. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimerin (GC-1) GPC analiz diyagramları



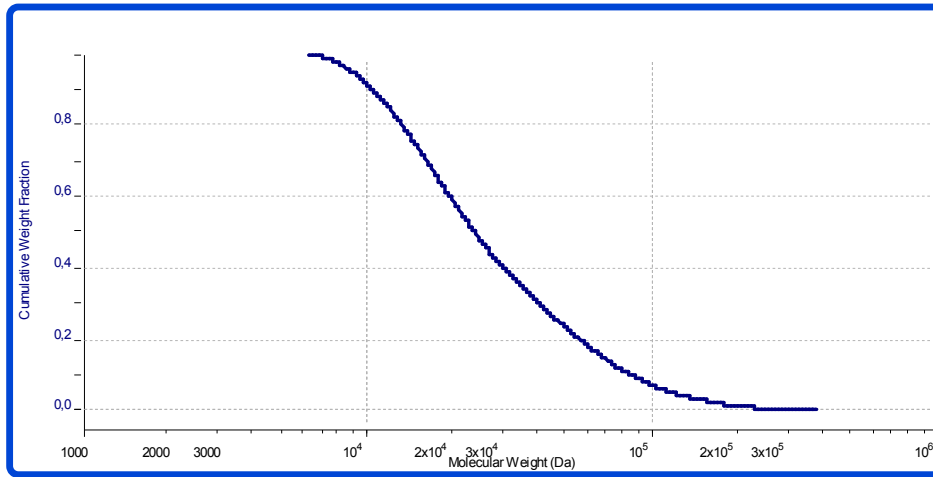
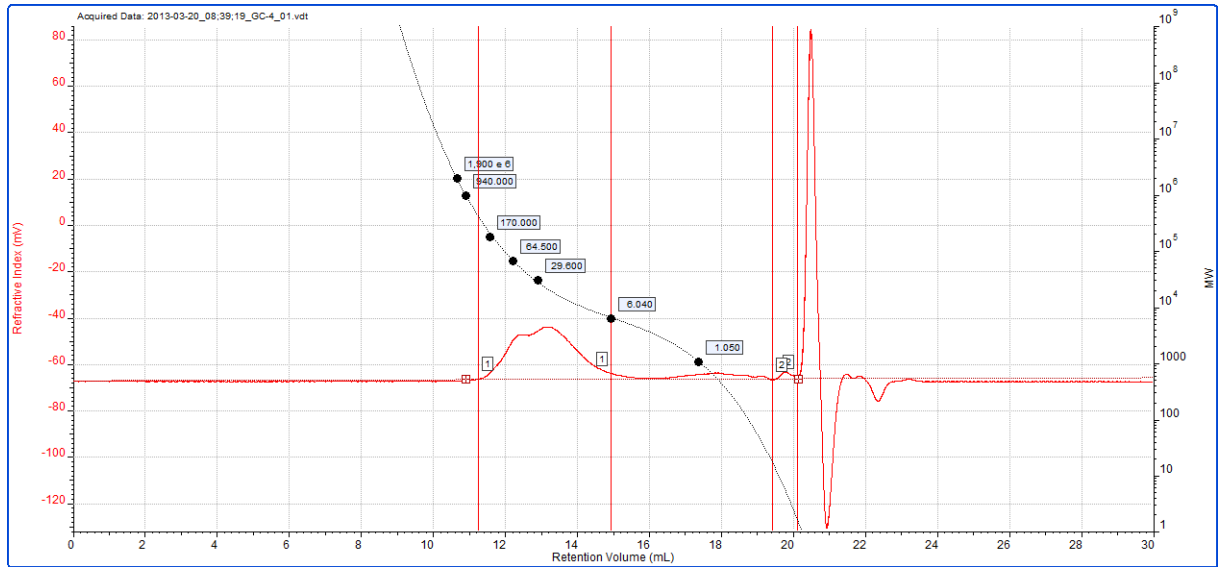
	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Mn - (Daltons)	48.669	2.042	592
Mw - (Daltons)	104.032	2.079	637
Mz - (Daltons)	202.022	2.116	686
Mp - (Daltons)	98.868	1.973	557
Mw / Mn	2,138	1,018	1,075

Ek Şekil 18. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-2) GPC analiz diyagramları



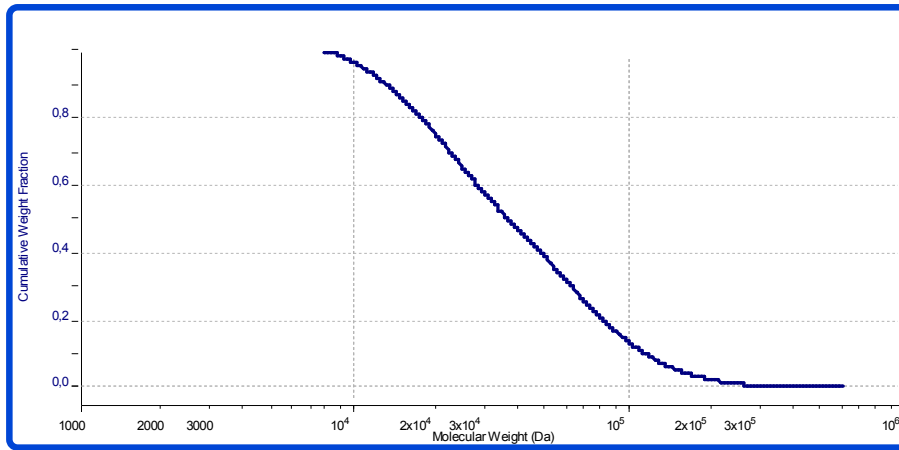
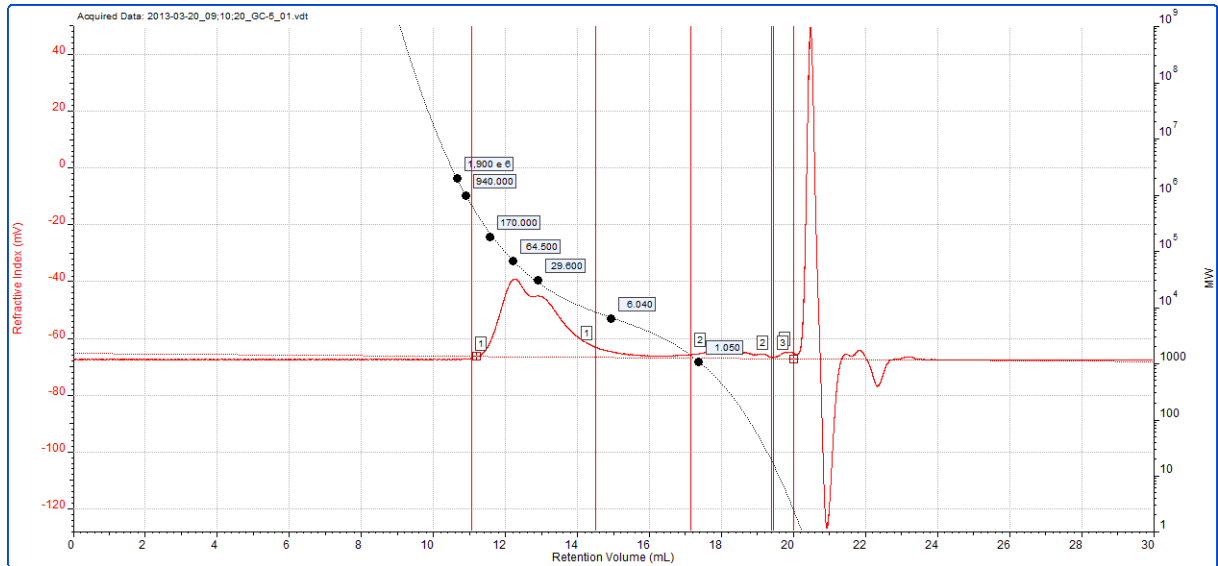
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	32.484	559
Mw - (Daltons)	72.199	598
Mz - (Daltons)	156.430	639
Mp - (Daltons)	78.517	560
Mw / Mn	2,223	1,070

Ek Şekil 19. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-3) GPC analiz diyagramları



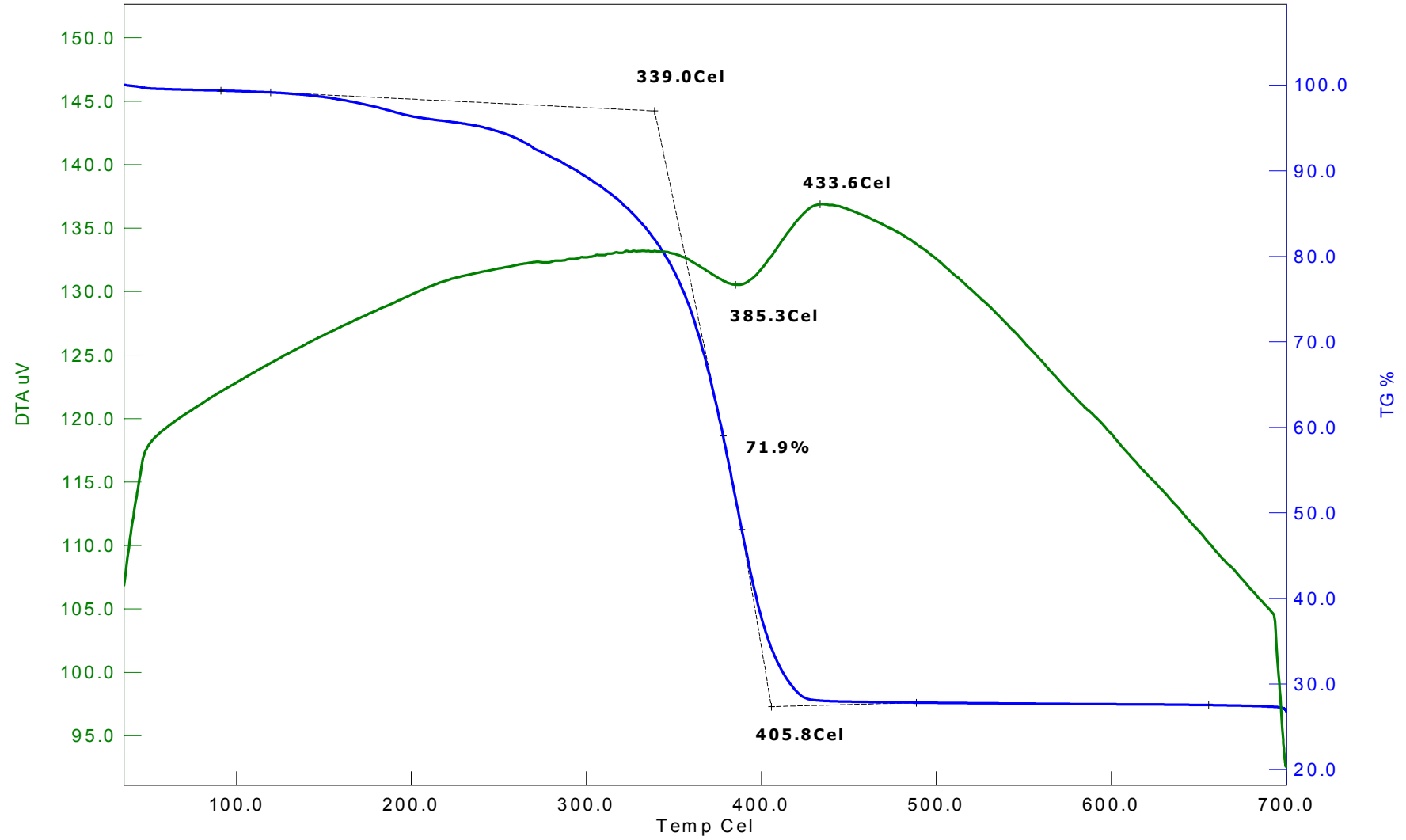
	Peak 1	Peak 2
Mn - (Daltons)	20.056	4
Mw - (Daltons)	37.806	6
Mz - (Daltons)	80.354	7
Mp - (Daltons)	21.164	6
Mw / Mn	1,885	1,288

Ek Şekil 20. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-4) GPC analiz diyagramları

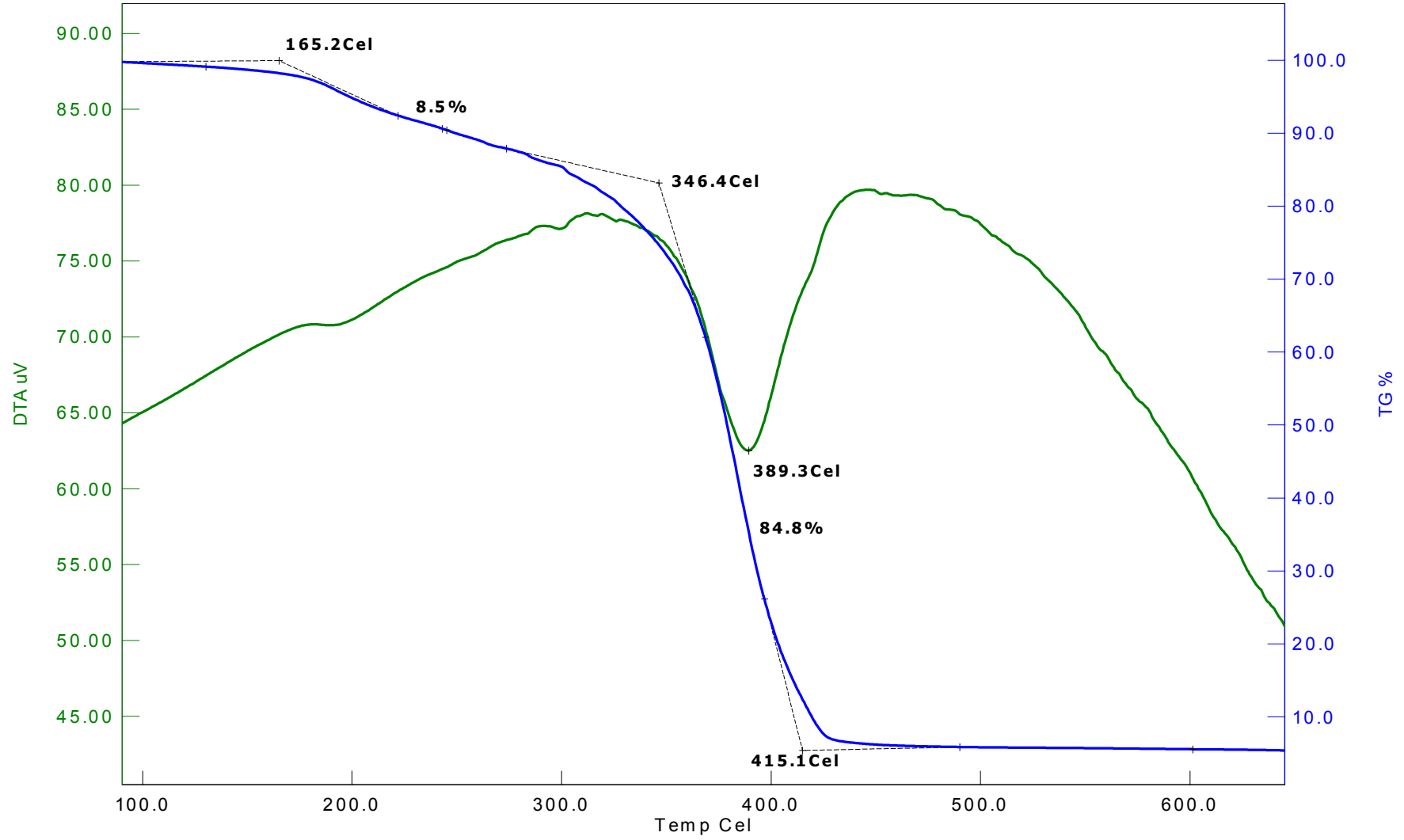


Peak	1	2	3
Mn - (Daltons)	27.340	137	5
Mw - (Daltons)	52.343	428	6
Mz - (Daltons)	98.592	709	7
Mp - (Daltons)	64.663	560	4
Mw / Mn	1,915	3,110	1,260

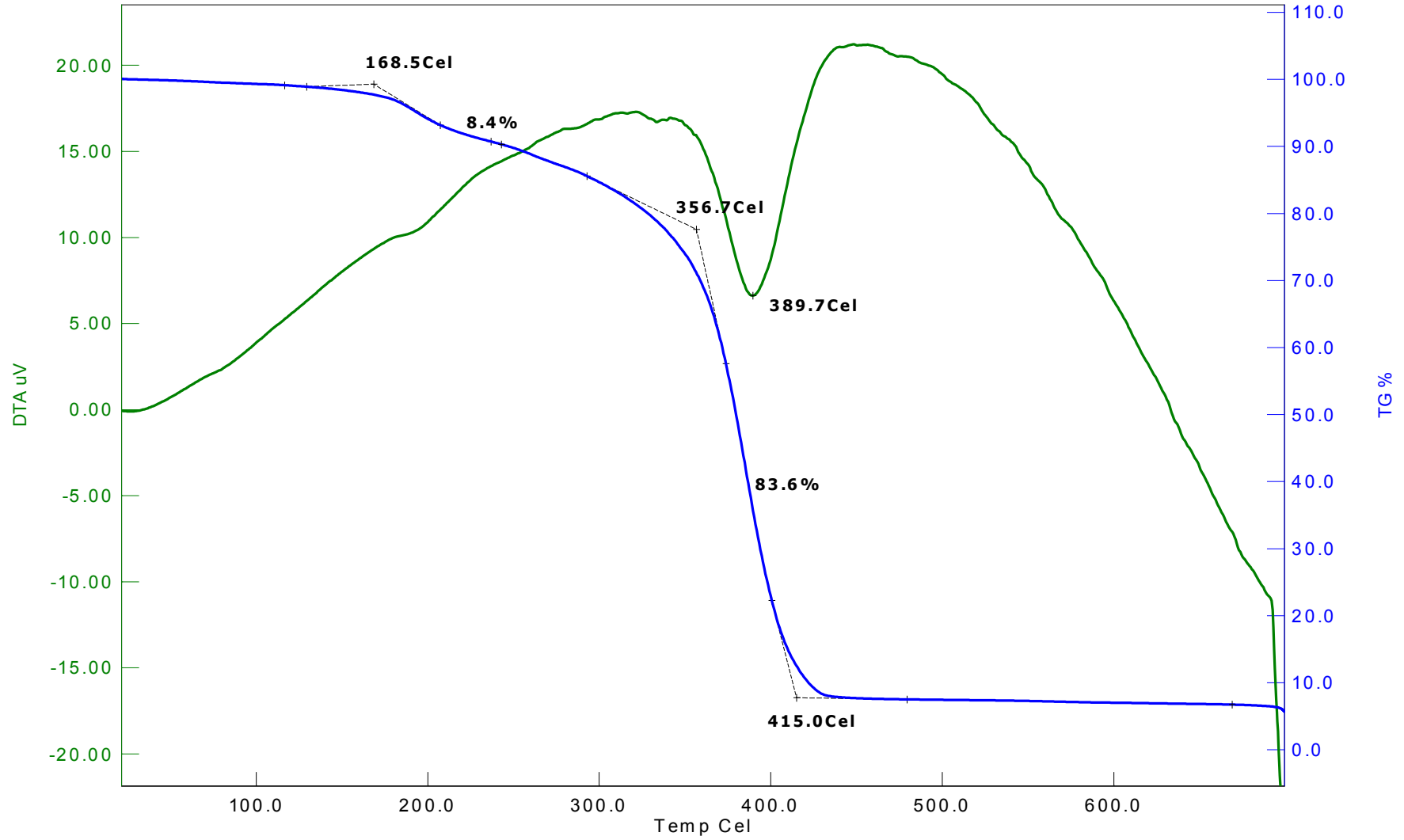
Ek Şekil 21. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerin (GC-5) GPC analiz diyagramları



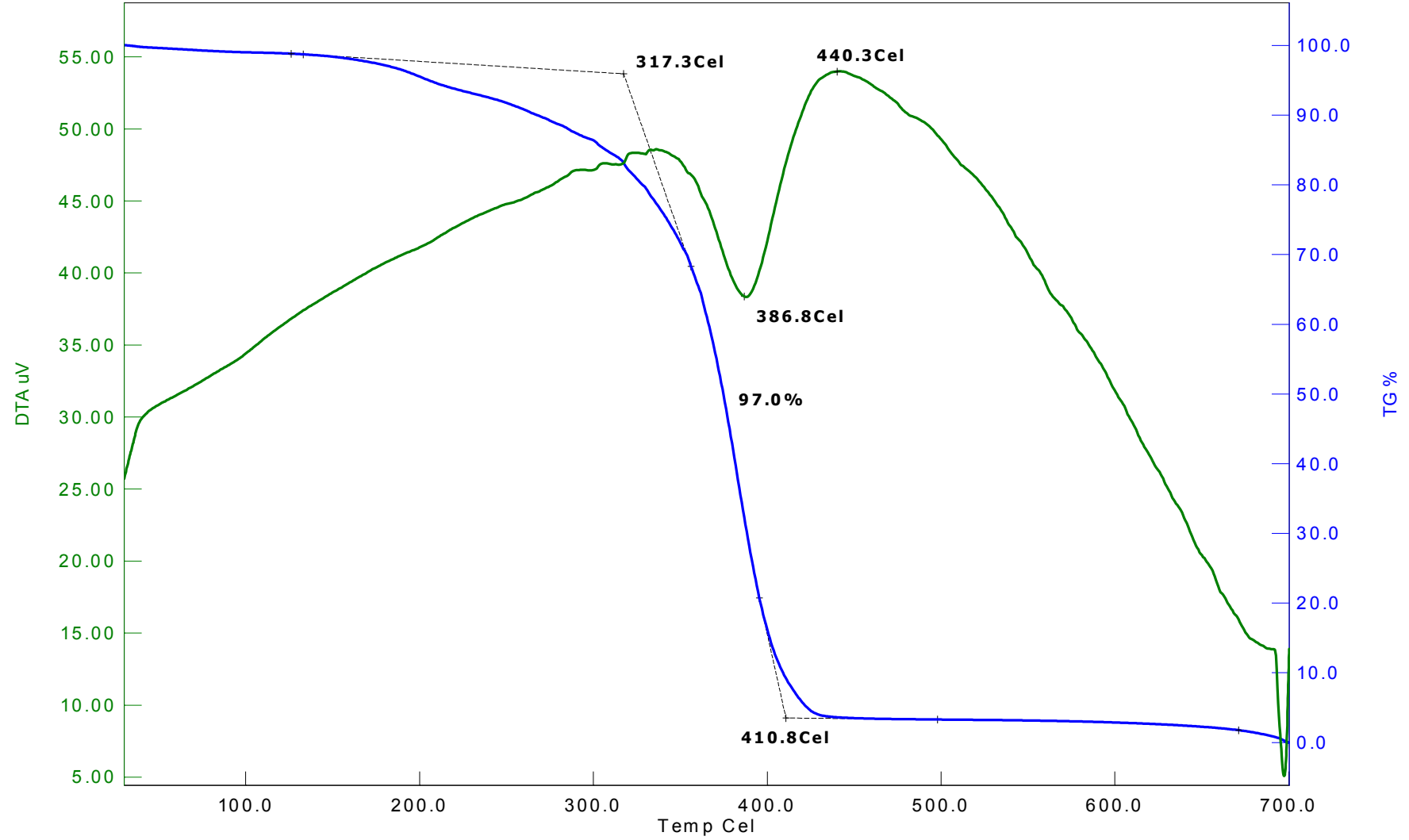
Ek Şekil 22. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-3) için TGA eğrisi



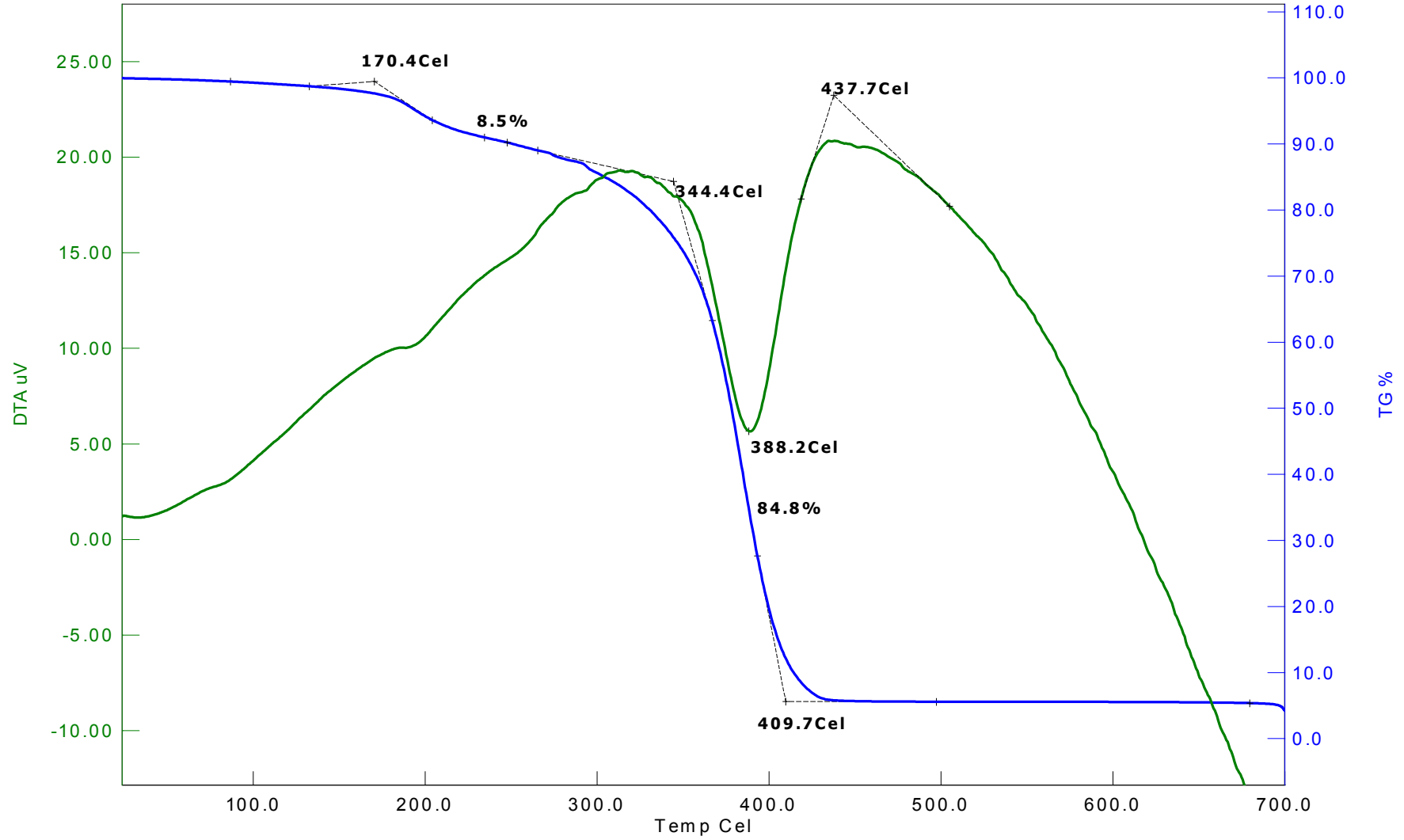
Ek Şekil 23. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimer (GA-7) için TGA eğrisi



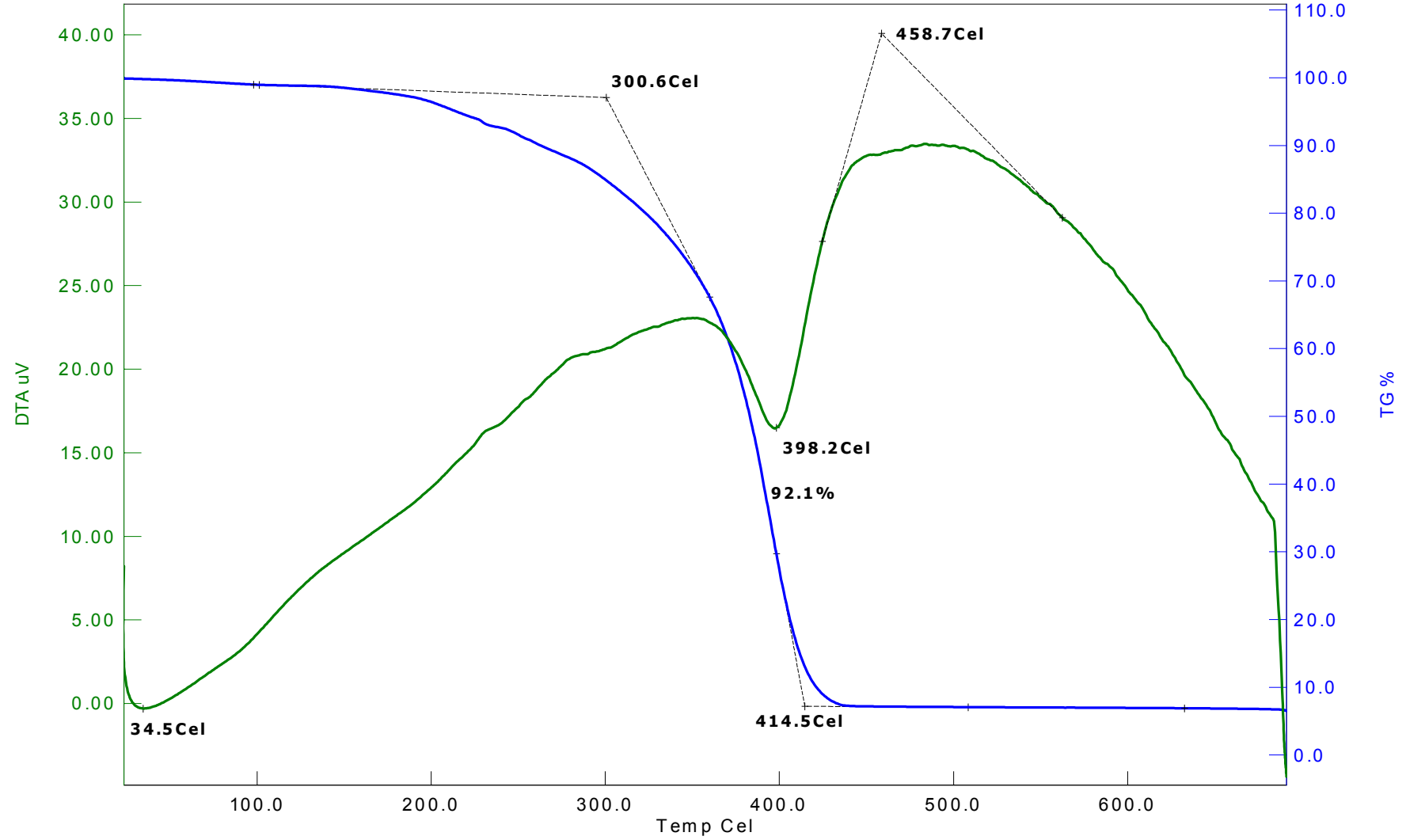
Ek Şekil 24. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimer (GA-8) için TGA eğrisi



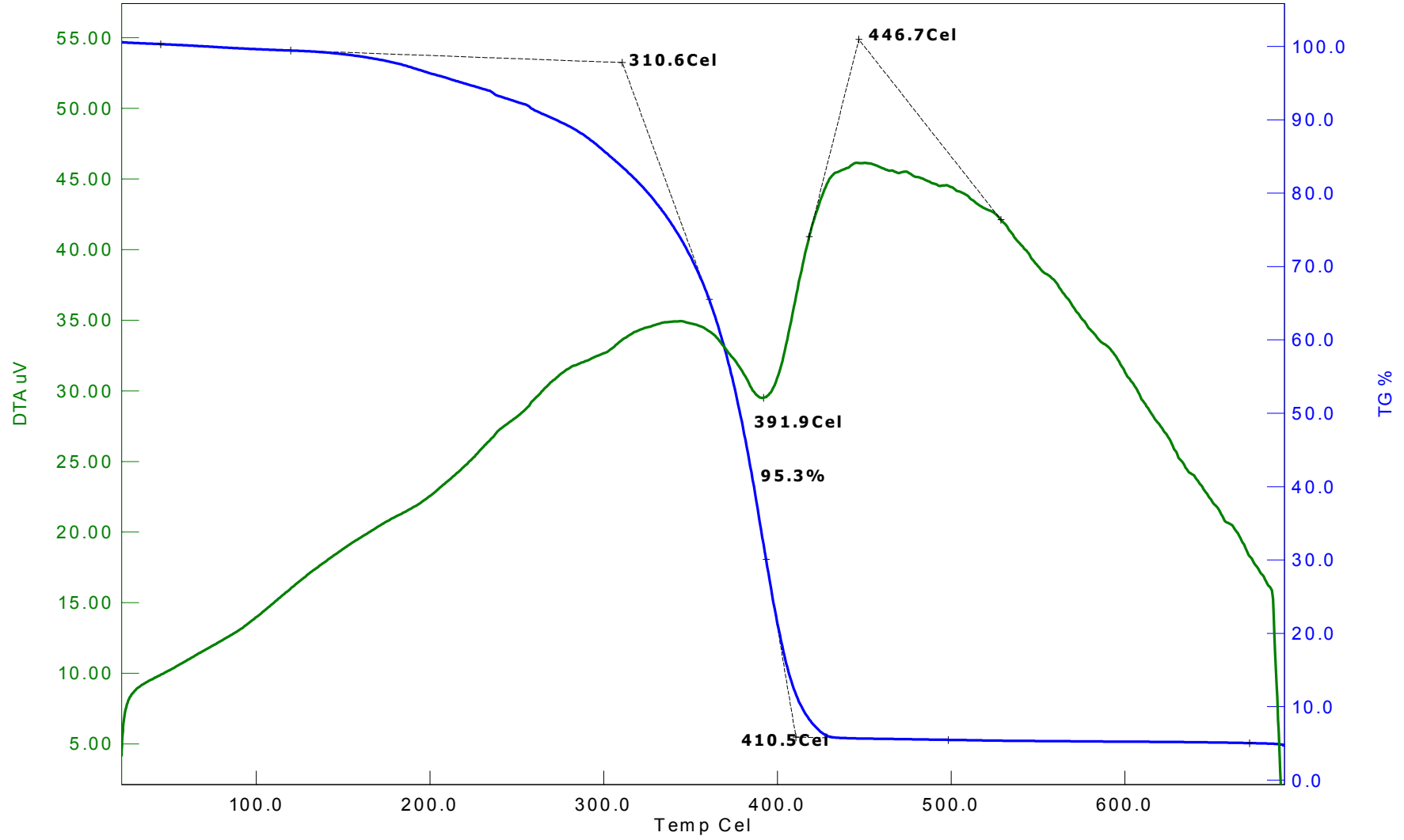
Ek Şekil 25. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GA-9) için TGA eğrisi



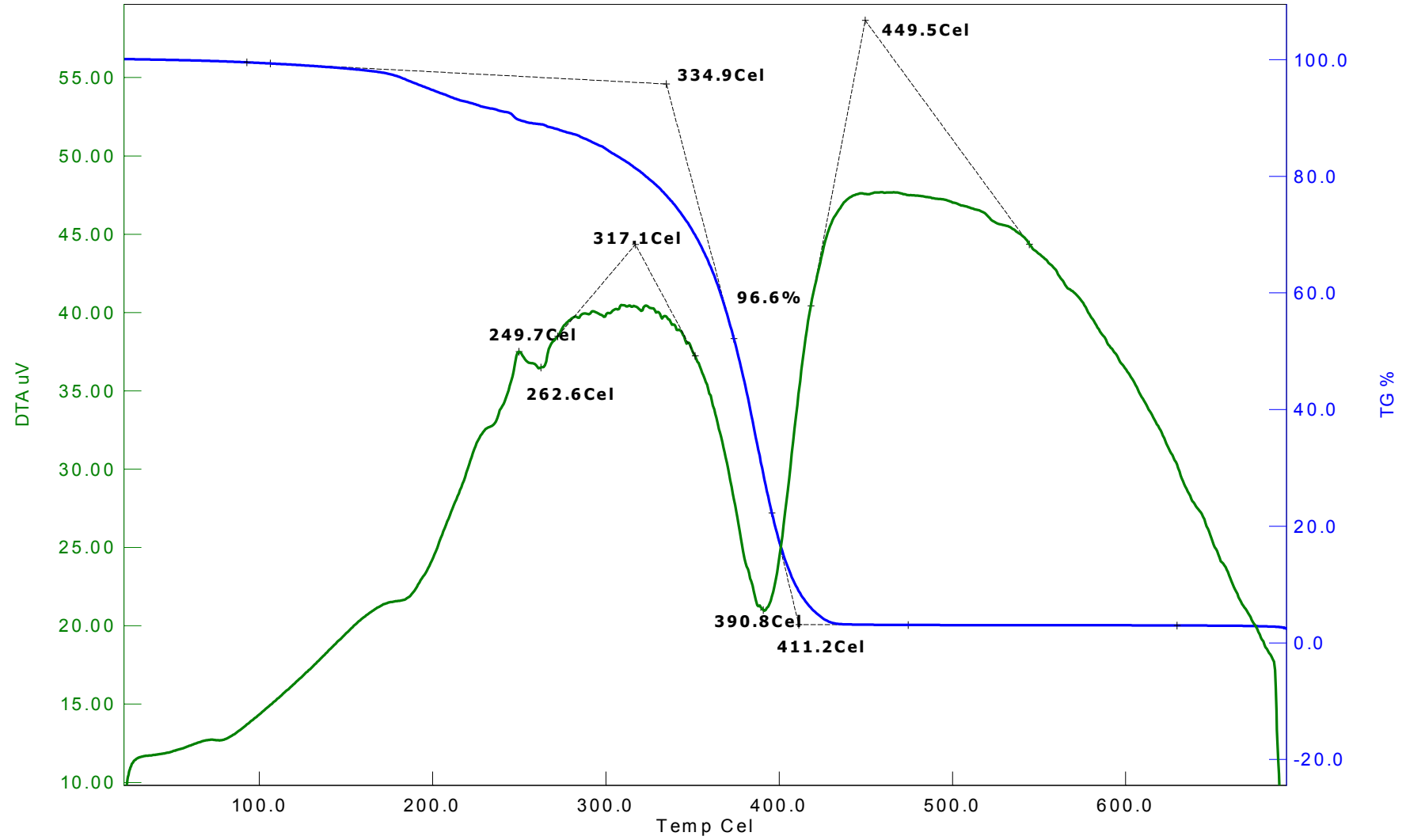
Ek Şekil 26. Poli (EPCH-g-MMA) grafit kopolimer (GA-10) için TGA eğrisi



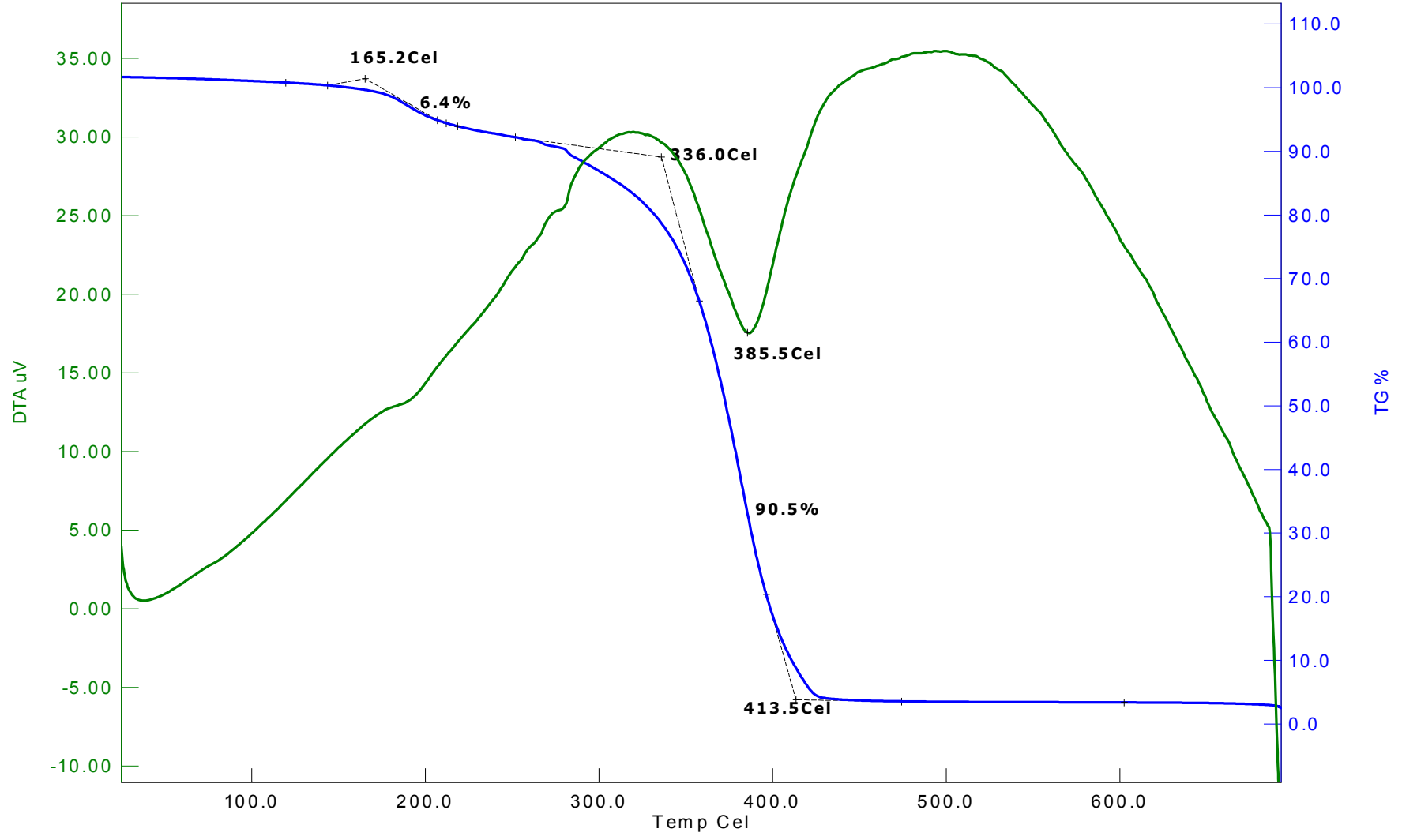
Ek Şekil 27. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-1) için TGA eğrisi



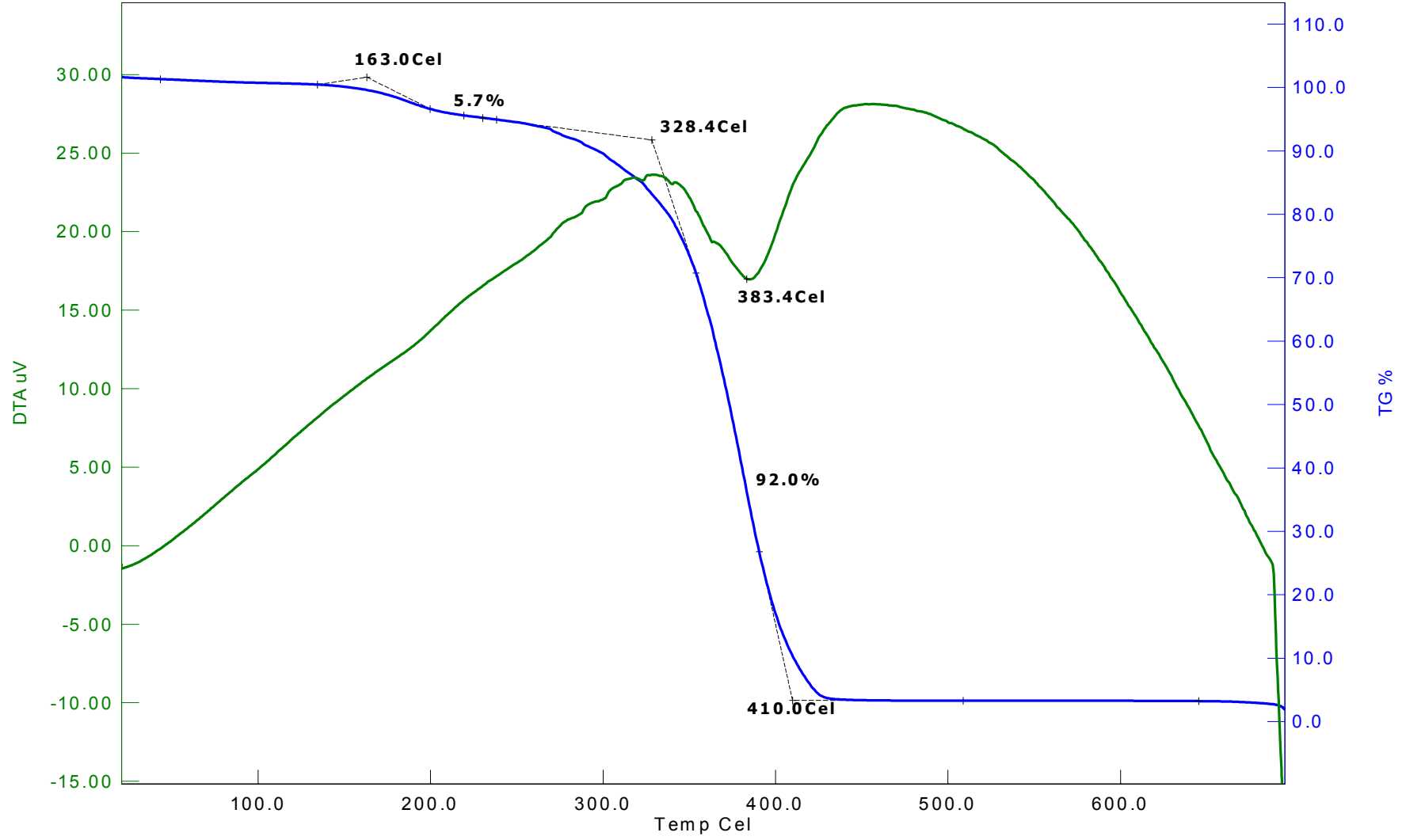
Ek Şekil 28. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-2) için TGA eğrisi



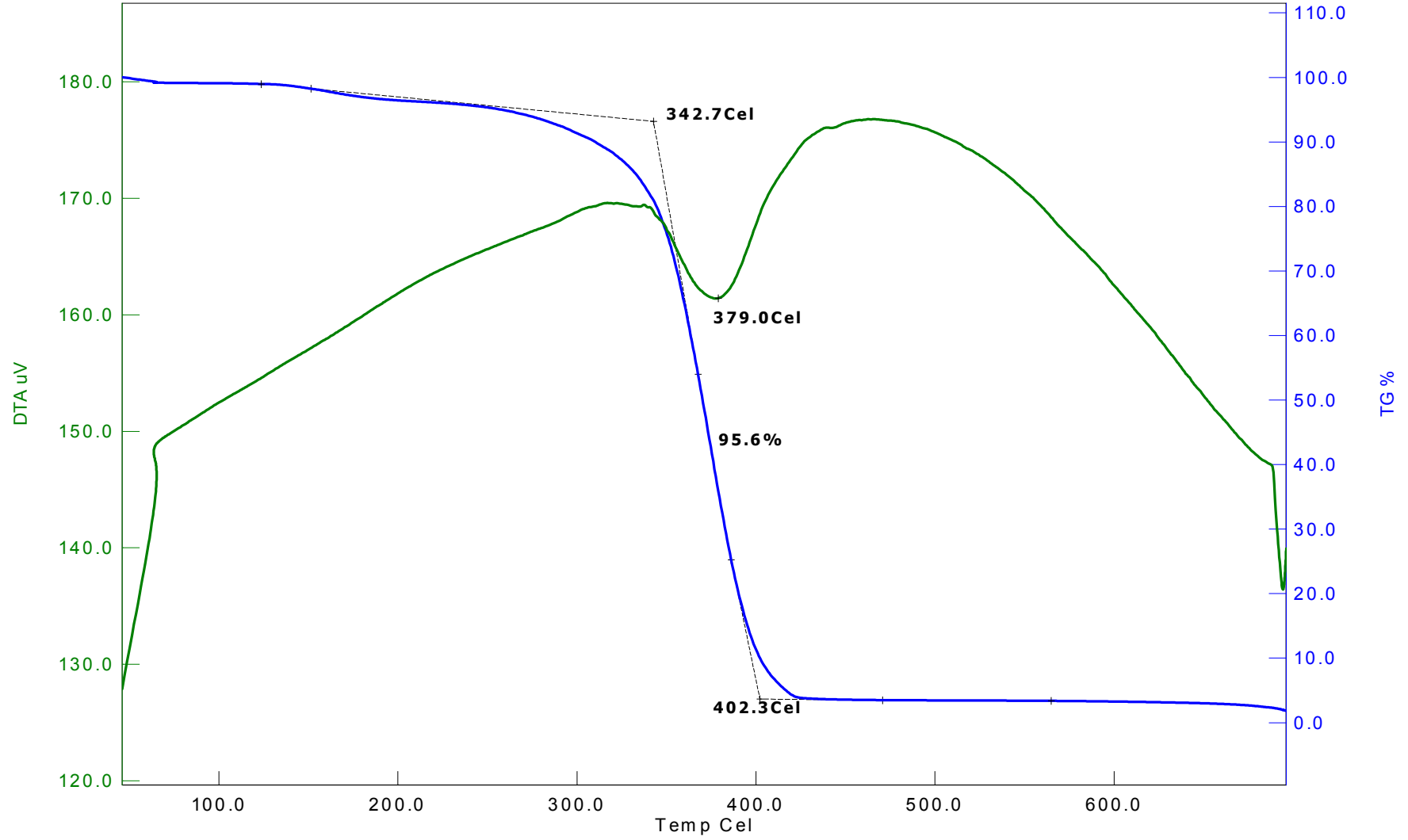
Ek Şekil 29. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-3) için TGA eğrisi



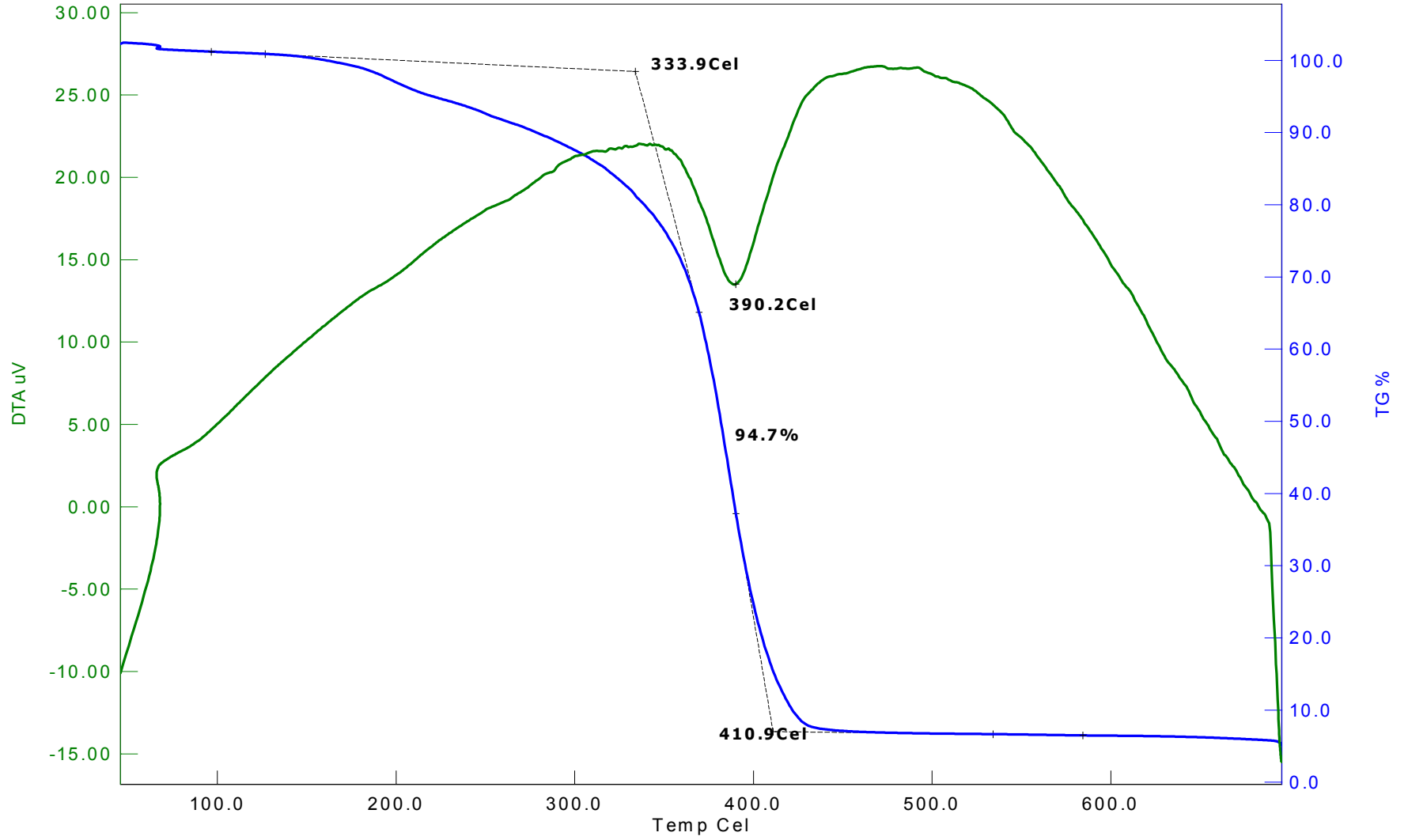
Ek Şekil 30. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-4) için TGA eğrisi



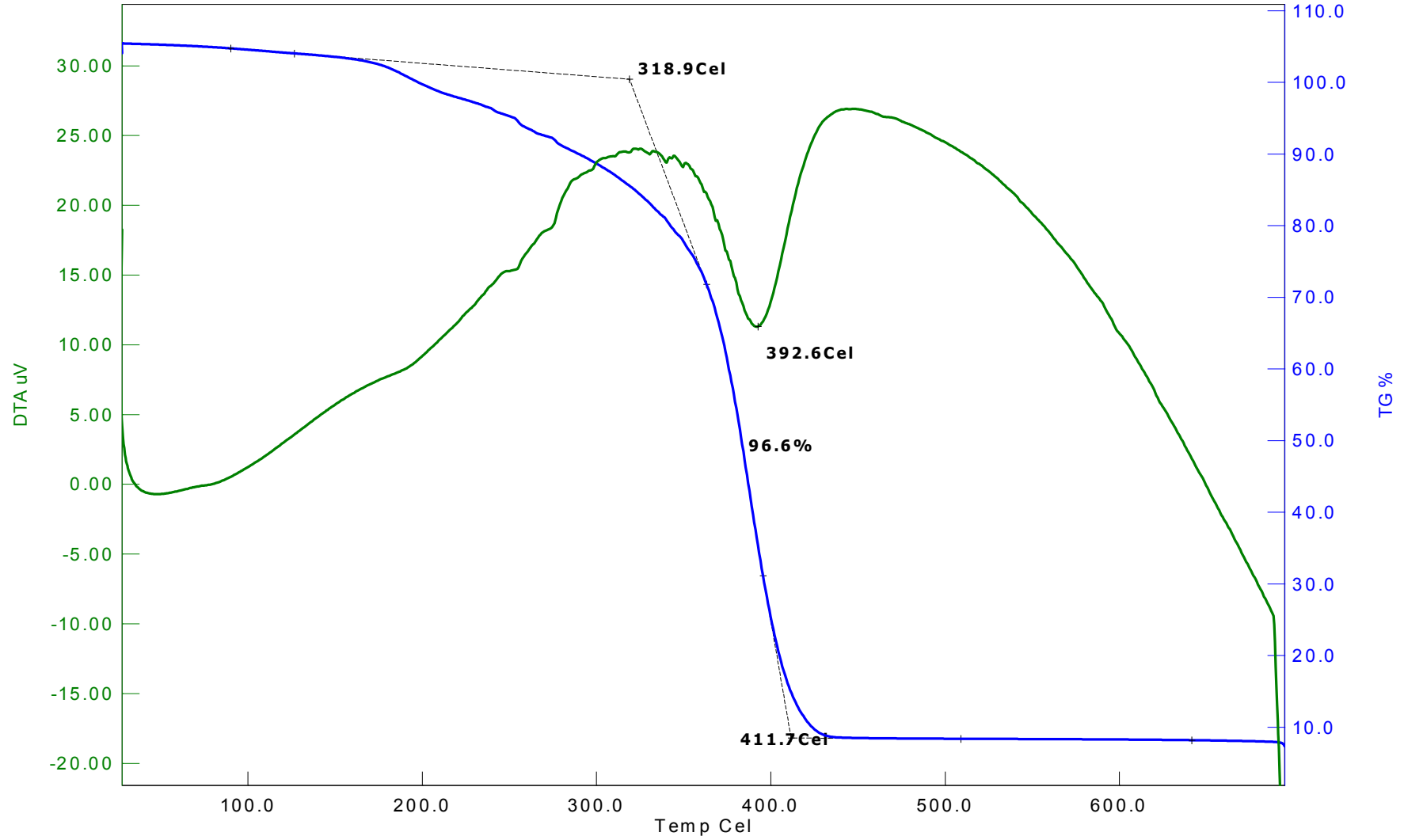
Ek Şekil 31. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GB-5) için TGA eğrisi



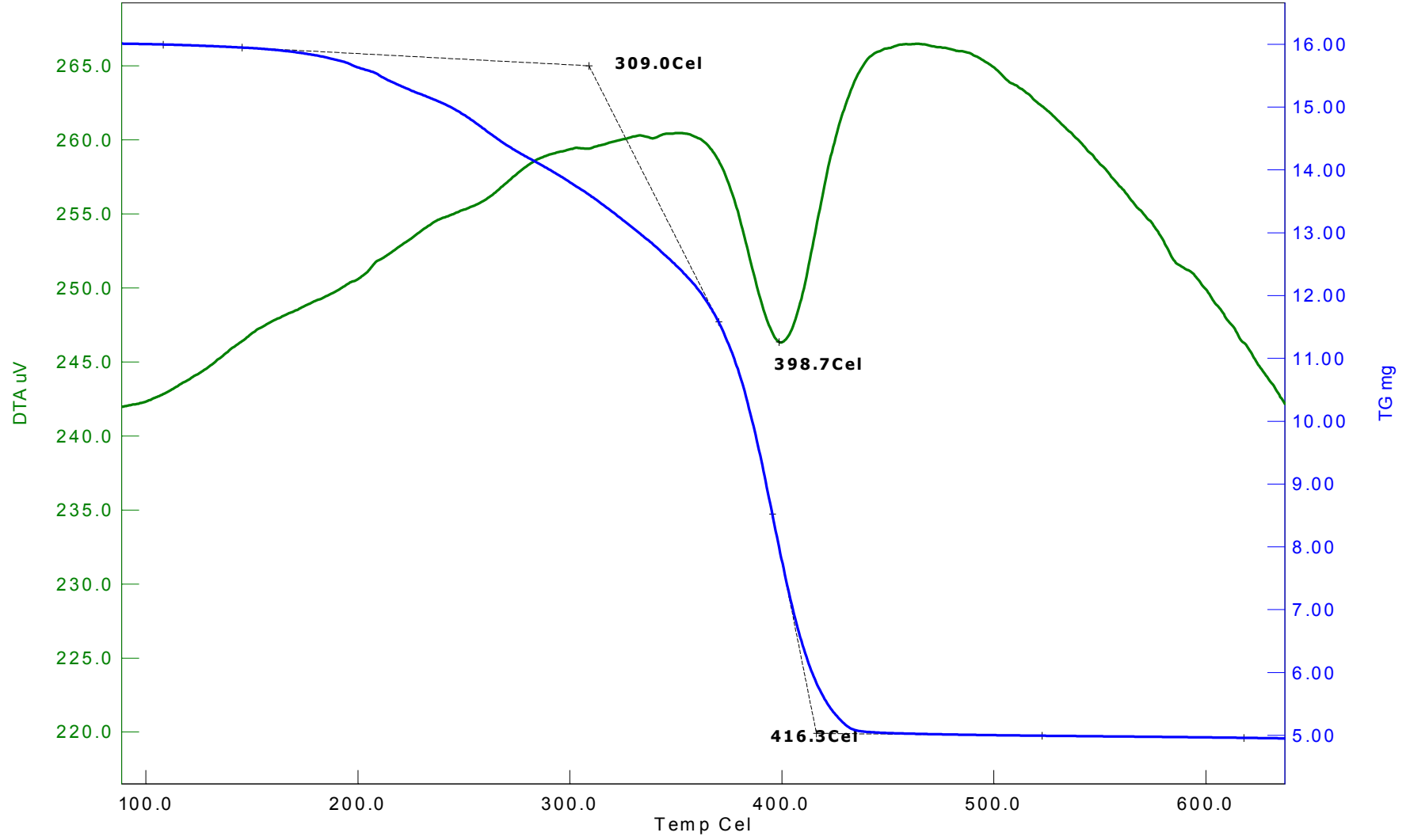
Ek Şekil 32. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-1) için TGA eğrisi



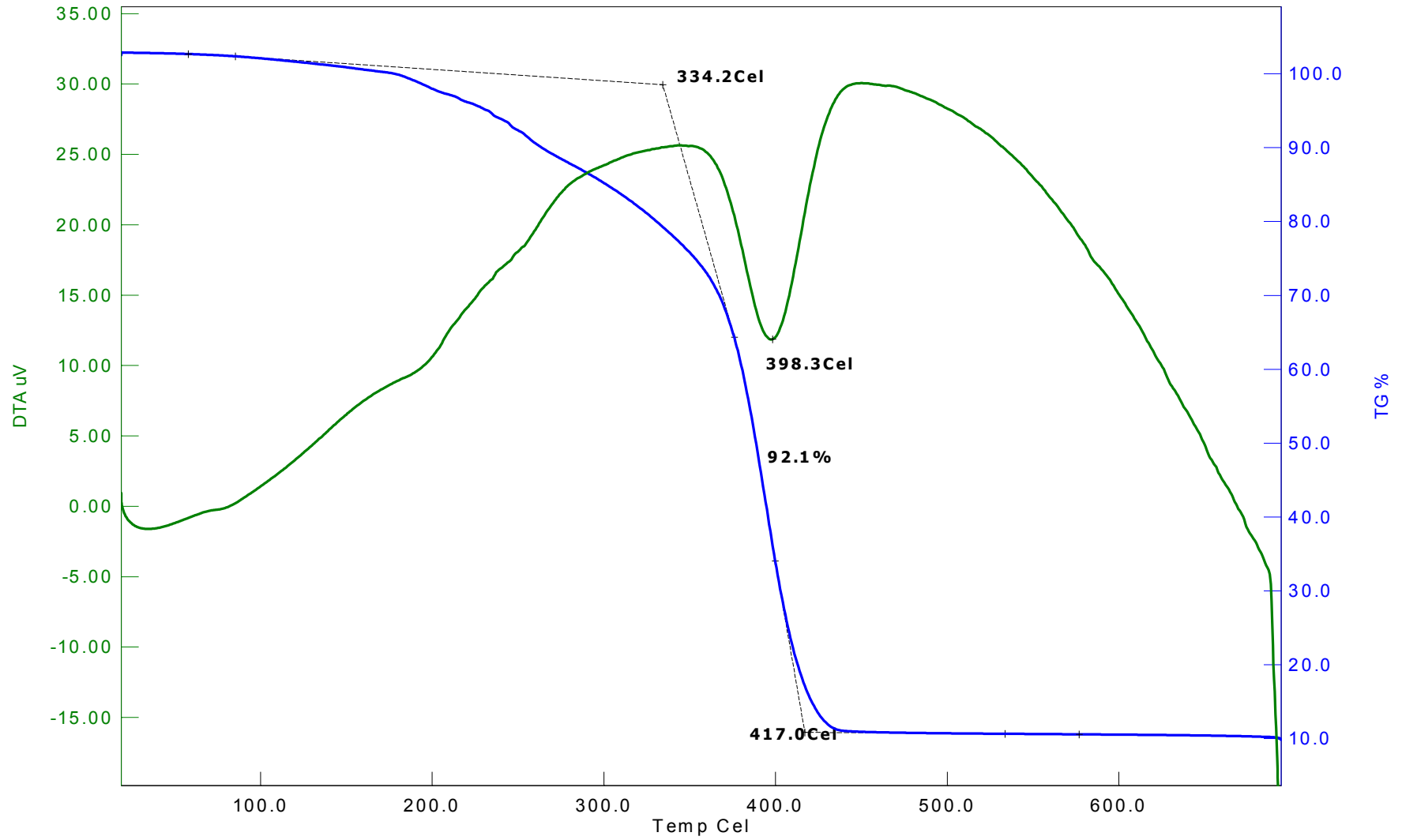
Ek Şekil 33. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-2) için TGA eğrisi



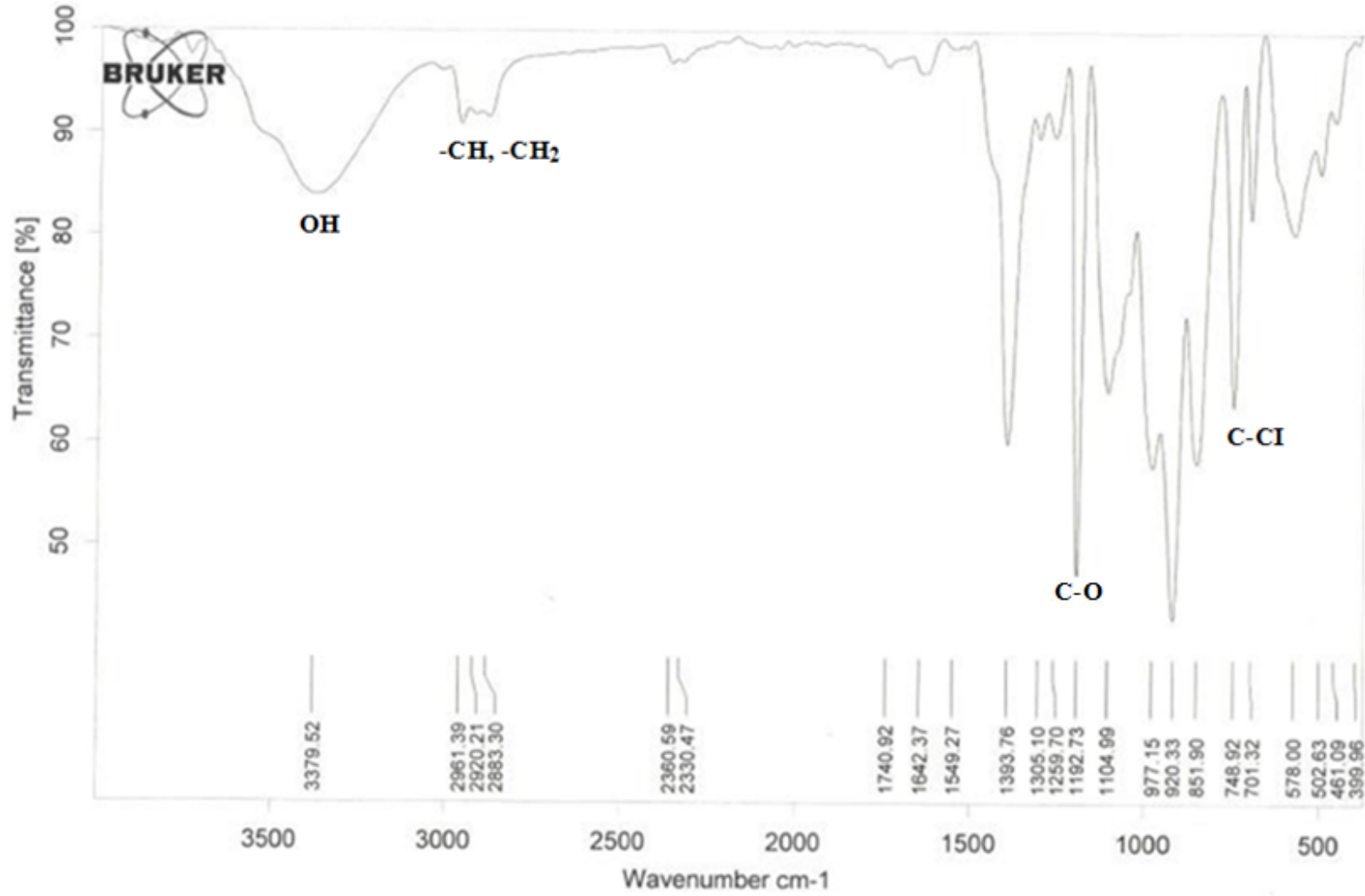
Ek Şekil 34. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-3) için TGA eğrisi



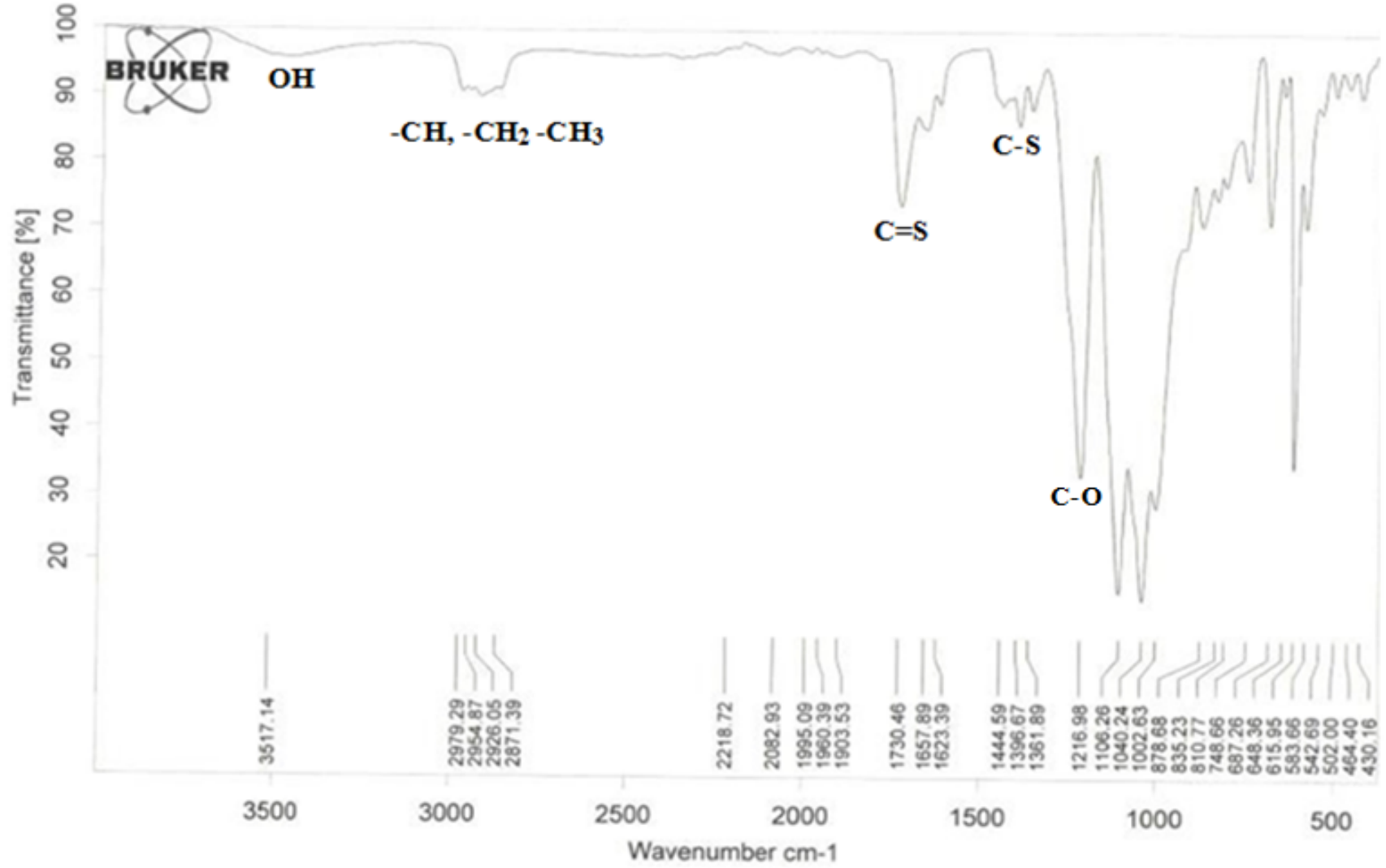
Ek Şekil 35. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-4) için TGA eğrisi



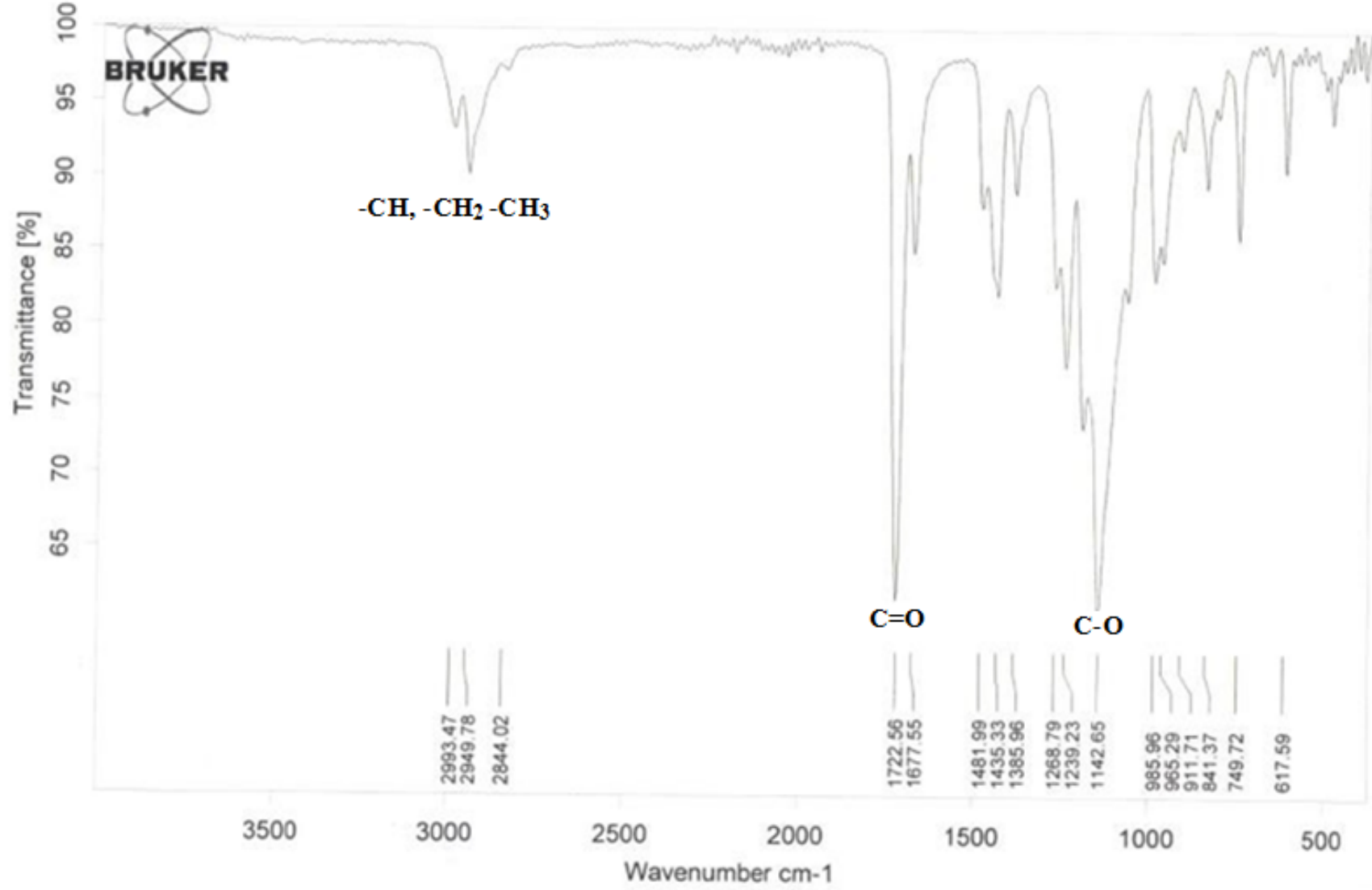
Ek Şekil 36. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimer (GC-5) için TGA eğrisi



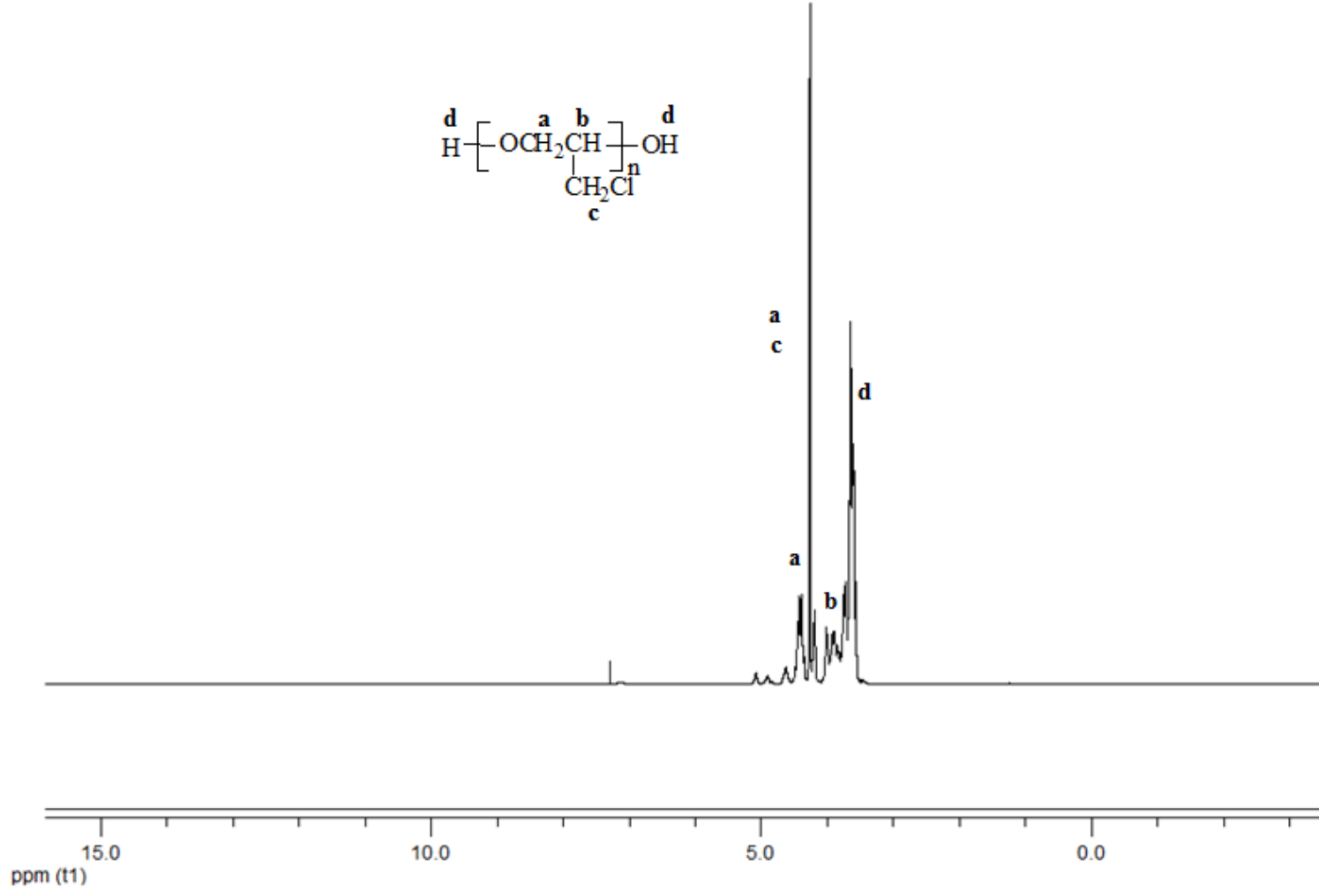
Ek Şekil 1. Poliepioklorhidrin (poli-g-EPCH) 'in FT-IR spektrumu



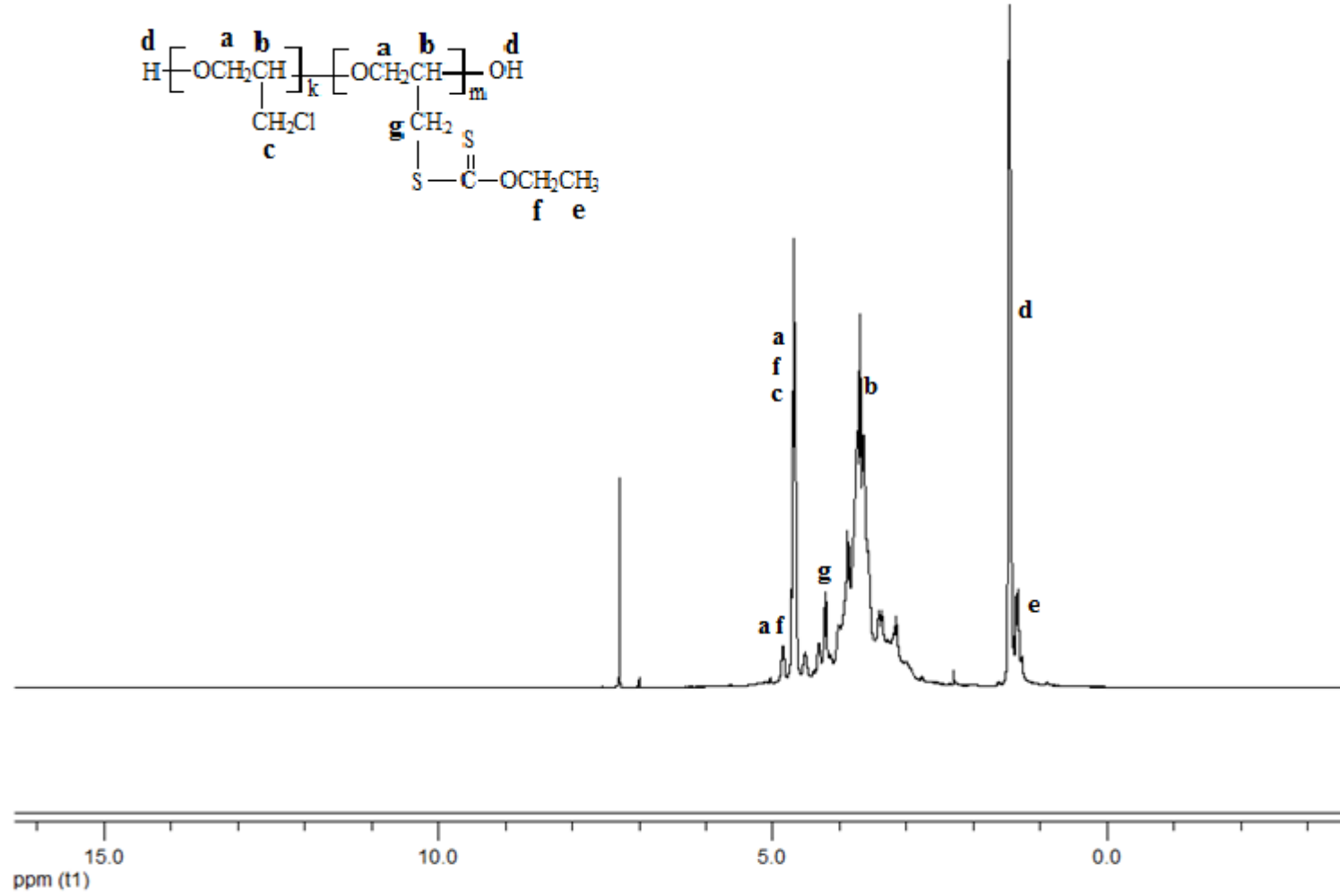
Ek Şekil 2. RAFT ajanının FT-IR spektrumu



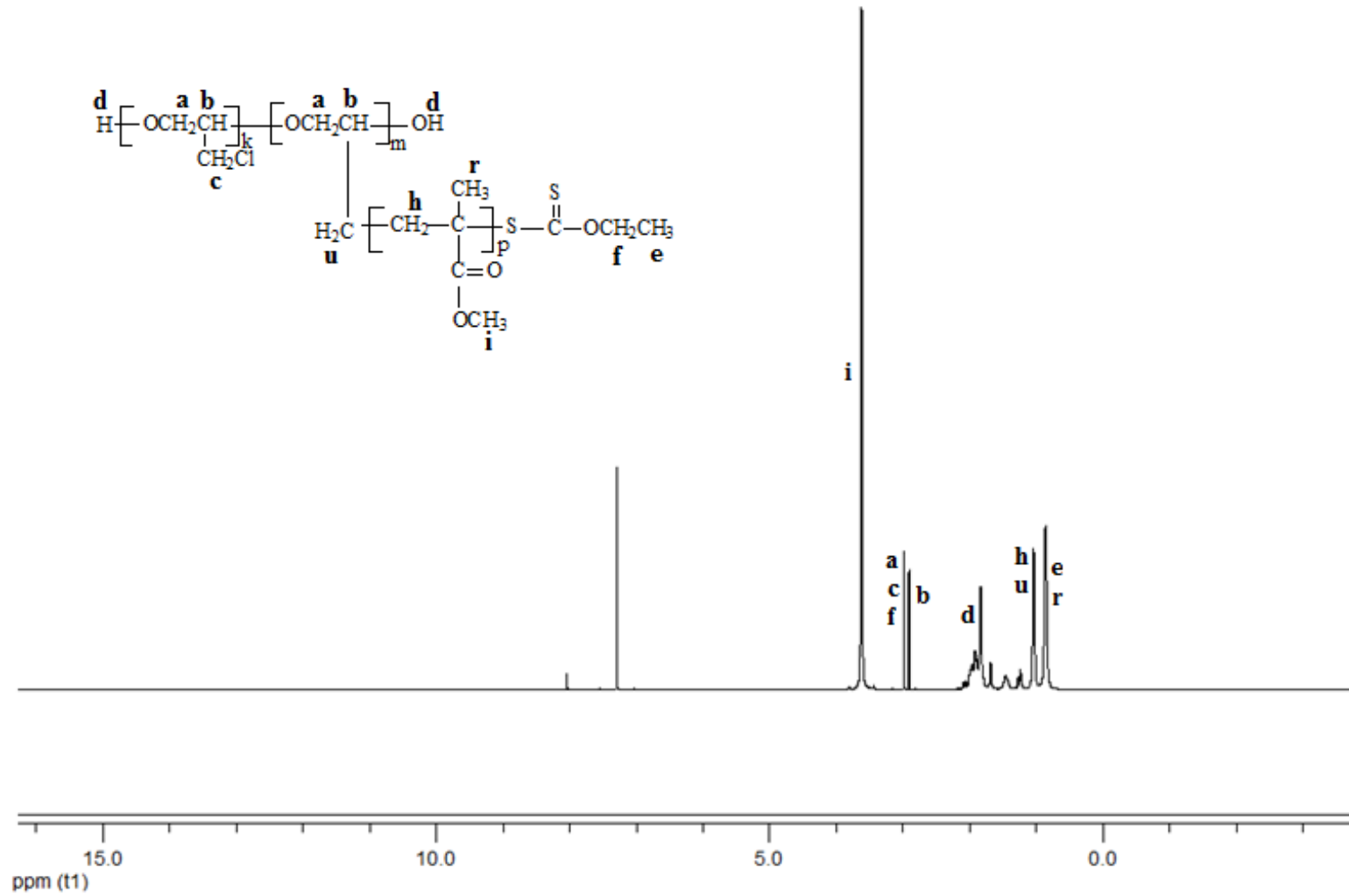
Ek Şekil 3. Poli (EPCH-g-MMA) graft kopolimerinin (GA-1) FT-IR spektrumu



Ek Şekil 4. Poliepişlorhidrin (poli-EPCH) 'in ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 5. RAFT ajanının ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 6. Poli (EPCH-MMA) graft kopolimerinin (GC-1) ¹H-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Oğuz KAYĞIN

Doğum Yeri : ELAZIĞ

Doğum Tarihi : 04.04.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : 2002-2005 İbn-i Sina (Y.D.A) Lisesi (Sincan / Ankara)

Lisans : 2007-2011 Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2011-2013 Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı