

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

**AYNI ANDA GERÇEKLEŞTİRİLEN TERSİNİR KATILMALI-AYRIŞMALI
ZİNCİR TRANSFER VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE
BLOK-GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

MEHMET NURİ ATALAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK

EYLÜL – 2011

KARS

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

**AYNI ANDA GERÇEKLEŞTİRİLEN TERSİNİR KATILMALI-AYRIŞMALI
ZİNCİR TRANSFER VE HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE
BLOK-GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

MEHMET NURİ ATALAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN



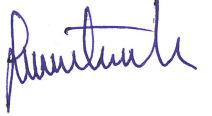
Yrd. Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK

EYLÜL – 2011

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Nuri ATALAR 'ın Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK 'ün danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Zincir Transfer Ve Halka Açılması Polimerizasyonu İle Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu" adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Üstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek ile kabul edilmiştir.

15 / 09 / 2011

Adı-Soyadı	İmza
Başkan : Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK	
Üye : Yrd.Doç.Dr. Temel ÖZTÜRK	
Üye : Yrd.Doç.Dr. Güventürk UĞURLU	

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../2011 gün ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN
Enstitü Müdürü V.

ÖNSÖZ

“Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Zincir Transfer Ve Halka Açılması Polimerizasyonu İle Blok–Graft Kopolimerlerin 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 aynı anda n-butylmetakrilatın (nBMA) RAFT ve ϵ -kaprilolakton (CL) halka-açılması polimerizasyonu (ROP) tek basamakta gerçekleştirilerek blok-graft kopolimerin sentezi yapıldı. Bu amaçla katyonik yöntemle polimerleştirilen poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-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. Blok-graft kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DSC, 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 birikiminin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK 'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER 'e saygı ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmamın aşamalarında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Dr. Onur AKYILDIRIM 'a ve çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Melahat GÖKTAŞ 'a şükranlarımı bildiriyorum. 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.

MEHMET NURİ ATALAR

Kars 2011

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
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
1.4.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu	9
1.4.2.3. İyonik Polimerizasyon	9
1.4.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon	10
1.4.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon	12
1.4.2.3.2.1. Başlama Adımı	13
1.4.2.3.2.2. Çoğalma Adımı	16
1.4.2.3.2.3. Zincir Transferi	17
1.4.2.3.2.4. Sonlanma Adımı	17
1.5. Yaşayan/Kontröllü Radikal Polimerizasyon	18
1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	20
1.5.2. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	20

1.5.2.1. RAFT'ın mekanizması	21
1.5.2.2. RAFT ajanı	22
1.5.2.2.1. RAFT ajanı sentezi	25
1.5.2.3. RAFT' da kullanılan monomerler	26
1.5.2.4. RAFT polimerizasyonunun koşulları	28
1.5.3. NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması	28
1.6. Halka-Açılma Polimerizasyonu	31
1.6.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	33
1.6.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler	34
1.6.2.1. Halkalı Eterler	34
1.6.2.2. Laktonlar	35
1.6.2.3. Halkalı Anhidritler	36
1.7. Blok Kopolimer	36
1.8. Graft Kopolimerler	40
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	43
2.1. Kullanılan Maddeler	43
2.2. Kullanılan Aletler	44
2.2.1. Rotary Evaporator	44
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	44
2.2.3. Vakumlu Etüv	44
2.2.4. Yağ Banyosu	44
2.2.5. FT-IR Spektrofotometre	44
2.2.6. NMR Spektrofotometre	44
2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	45
2.2.8. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)	45
2.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	45
2.2.10. Elementel Analiz	45
2.3. Deneylelerin Yapılışı	46
2.3.1. Poliepliklorhidrin (Poli-EPCH) 'in Sentezi	46
2.3.2. RAFT ve ROP Başlatıcısının (RAFT-ROP Ajanı) Sentezi	47
2.3.3. RAFT-ROP Ajanı'nın Aynı Anda ROP ve RAFT polimerizasyonu	47

2.3.4. N-Butilmetakrilat (nBMA)'ın Polimerizasyonu	48
2.3.5. ϵ -Kaprilolakton (CL)'ın Polimerizasyonu	49
2.3.6. Blok-Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneylei	49
3.BULGULAR	50
3.1. Epiklorhidrinin Katyonik Polimerleştirilmesi	50
3.2. Poli-EPCH 'e Potasyum Etil Ksantogenatın Bağlanmasıyla RAFT- ROP Ajanı Sentezi	50
3.3. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) Blok-Graft Kopolimerler Sentezi	51
3.4.Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) Blok-Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneylei	52
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	53
5. KAYNAKLAR	54
6. EKLER	67
ÖZGEÇMİŞ	115

ÖZET

Bu çalışmada yeni bir tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) başlatıcısı kullanılarak aynı anda ϵ -kaprilolakton (CL) halka-açılma polimerizasyonu (ROP) ve n-butilmetakrilat (nBMA) RAFT polimerizasyonu tek basamakta gerçekleştirilerek blok-graft kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla poliepiklorhidrin (poli-EPCH) ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-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. Blok-graft kopolimerlerin blok uzunlukları $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok-graft kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Blok-graft kopolimerler GPC, $^1\text{H-NMR}$, DSC, FT-IR, TGA ve γ [çözücü (THF-mL)/çöktürücü (petrol eteri-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2011, 131 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu, halka-açılma polimerizasyonu (ROP), aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon, blok-graft kopolimer, blok uzunluğu.

ABSTRACT

In this study, one-step synthesis of block-graft copolymer was carried out via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of n-butylmethacrylate (nBMA) and ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolacton (CL) using a novel RAFT initiator. A novel RAFT-ROP agent was synthesized by the reaction of potassium ethyl xanthogenate and polyepichlorhydrin (poly-EPCH). By using synthesized RAFT-ROP agent, poly (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) block-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 block-graft copolymers were calculated by using $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The block length could be adjusted by varying the monomer and initiator concentrations. Block-graft copolymers was characterized GPC, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DSC, TGA and γ [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)].

2011, 131 pages

Key Words: Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, ring-opening polymerization (ROP), one-step copolymerizasyon, block-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 polimerizasyon mekanizması	22
Şekil 16: Zincir transfer maddesinin genel yapısı	23
Şekil 17: RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril)	24
Şekil 18: RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar) (Z = alkoksi, ariloksi)	25
Şekil 19: Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi	25
Şekil 20: Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi	26
Şekil 21: Polistiren-blok-poli(4-vinilpiridin) sentezi	27
Şekil 22: PSS-b-PEG-b-PSS blok kopolimer sentezi	27
Şekil 23: Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	31
Şekil 24: Halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler	32
Şekil 25: Mekanizma A	33

Şekil 26: Mekanizma B	34
Şekil 27: Etilen oksitin polimerleşme reaksiyonu	34
Şekil 28: Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi	35
Şekil 29: Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi	35
Şekil 30: δ - valerolaktonun polimerleşme reaksiyonu	36
Şekil 31: Adipik anhidritin polimerleşme reaksiyonu	36
Şekil 32: Blok kopolimer zinciri	37
Şekil 33: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	38
Şekil 34: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi	39
Şekil 35: Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri	39
Şekil 36: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi	40
Şekil 37: Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi	41
Şekil 38: Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	42
Şekil 39: Poli (vinil klorür-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi	42
Şekil 40: Epiklorhidrinin katyonik olarak HNO_3 ile polimerleştirilmesi	46
Şekil 41: RAFT ve ROP Başlatıcısının (RAFT-ROP Ajanı) Sentezi	47
Şekil 42: ROP ajanı'nın aynı anda ROP ve RAFT polimerizasyonu	48
Ek Şekil 1: Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'nin FT-IR spektrumu	71
Ek Şekil 2: RAFT-ROP ajanının FT-IR spektrumu	72
Ek Şekil 3: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerinin (PA-8) FT-IR spektrumu	73
Ek şekil 4: Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	74
Ek Şekil 5: RAFT-ROP ajanının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	75
Ek Şekil 6: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerinin (PD-5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	76
Ek Şekil 7: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerin (PB-2) DSC eğrisi	77
Ek Şekil 8: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-2) için TGA eğrisi	78
Ek Şekil 9: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-3) için TGA eğrisi	79
Ek Şekil 10: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-8)	

için TGA eğrisi	80
Ek Şekil 11: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-10)	
için TGA eğrisi	81
Ek Şekil 12: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PB-4)	
için TGA eğrisi	82
Ek Şekil 13: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PB-5)	
için TGA eğrisi	83
Ek Şekil 14: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-1)	
için TGA eğrisi	84
Ek Şekil 15: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PC-2)	
için TGA eğrisi	85
Ek Şekil 16: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-3)	
için TGA eğrisi	86
Ek Şekil 17: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PC-4)	
için TGA eğrisi	87
Ek Şekil 18: Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-5)	
için TGA eğrisi	88
Ek Şekil 19: Poliepiklorhidrin (poli-EPCH)'nin GPC analiz diyagramı	89
Ek Şekil 20: Blok-graft kopolimerin (PA-2) GPC analiz diyagramları	90
Ek Şekil 21: Blok-graft kopolimerin (PA-3) GPC analiz diyagramları	91
Ek Şekil 22: Blok-graft kopolimerin (PA-8) GPC analiz diyagramları	92
Ek Şekil 23: Blok-graft kopolimerin (PA-10) GPC analiz diyagramları	93
Ek Şekil 24: Blok-graft kopolimerin (PB-4) GPC analiz diyagramları	94
Ek Şekil 25: Blok-graft kopolimerin (PB-5) GPC analiz diyagramları	95
Ek Şekil 26: Blok-graft kopolimerin (PB-6) GPC analiz diyagramları	96
Ek Şekil 27: Blok-graft kopolimerin (PB-7) GPC analiz diyagramları	97
Ek Şekil 28: Blok-graft kopolimerin (PD-1) GPC analiz diyagramları	98
Ek Şekil 29: Blok-graft kopolimerin (PC-2) GPC analiz diyagramları	99

Ek Şekil 30: Blok-graft kopolimerin (PD-3) GPC analiz diyagramları	100
Ek Şekil 31: Blok-graft kopolimerin (PC-4) GPC analiz diyagramları	101
Ek Şekil 32: Blok-graft kopolimerin (PD-5) GPC analiz diyagramları	102
Ek Şekil 33: PA-2 'nin ¹ H-NMR spektrumu	103
Ek Şekil 34: PA-3 'ün ¹ H-NMR spektrumu	104
Ek Şekil 35: PA-8 'in ¹ H-NMR spektrumu	105
Ek Şekil 36: PA-10 'un ¹ H-NMR spektrumu	106
Ek Şekil 37: PB-4 'ün ¹ H-NMR spektrumu	107
Ek Şekil 38: PB-5 'in ¹ H-NMR spektrumu	108
Ek Şekil 39: PD-1 'in ¹ H-NMR spektrumu	109
Ek Şekil 40: PC-2 'nin ¹ H-NMR spektrumu	110
Ek Şekil 41: PD-3 'ün ¹ H-NMR spektrumu	111
Ek Şekil 42: PC-4 'ün ¹ H-NMR spektrumu	112
Ek Şekil 43: PD-5 'in ¹ H-NMR spektrumu	113
Ek Şekil 44: Raft-Rop Ajanının Elementel Analizi	114

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Ek Tablo 1: Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	68
Ek Tablo 2: Monomer miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	69
Ek Tablo 3: RAFT-ROP ajanı miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	70

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
CL	ϵ -Kaprilolaktam
poli-CL	Poli- ϵ -kaprilolaktam
poli-nBMA	Poli-n-butimetakrilat
nBMA	n-Butimetakrilat
THF	Tetrahidrofur
DBTDL	Dibutylkalay dilaurat
DMF	N,N-dimetilformamid
CH ₂ Cl ₂	diklorometan
CaSO ₄	Kalsiyum sülfat
R	Alkil grupları
R.	Serbest radikal
I	Başlatıcı
M	Monomer
b	Blok
g	Graft
M _n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M _v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M _w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
HI	Heterojenlik indisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri

T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
γ	çöktürücü hacmi / çözücü hacmi
Z	aril, alkil, NR ₂ OR, SR gibi gruplar

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 oluşturabil en 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 yüzyılın 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 Buekeland, 1907'de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger'in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi'ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Naylon 'dur. Wallace Carothers 1935 yılında Naylon 6,6'yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack kaprolaktamdan halka-açılmasıyla Naylon 6'yı sentez etti, bu da 1939'da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0'dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, 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 bağlı 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 yasayan polimerizasyon yöntemleride öne çıkmaktadır [9]. Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı 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 graft 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) uçuca 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.

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

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

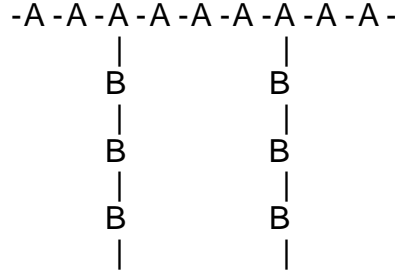
i. Gelişigüzel kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:

-ABAABBBABAAABABBBAA-

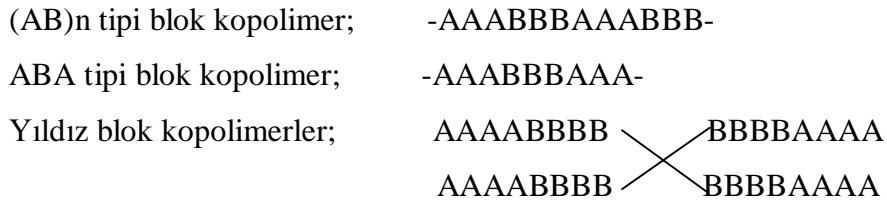
ii. Ardarda kopolimer: Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardışık olarak dizilmişlerdir:

-ABABABABABABABABABABA-

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



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



1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kıstastır. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlesinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük molekülü oldukları için basit bir

işlemlerle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüz ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir. Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (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, ultrasantrifüj 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.

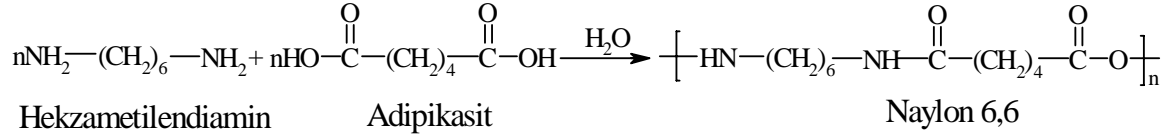
Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI), M_w / M_n oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir [1].

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 H₂O başta olmak üzere HCl, NH₃, CH₃COOH, NaBr, CO₂ gibi küçük moleküller açığa çıkar.

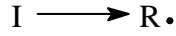


Şekil 1. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu

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 ayrışırlar. 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 alta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda yan grup hep aynı tarafta, alta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir alta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir.

1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon

Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu

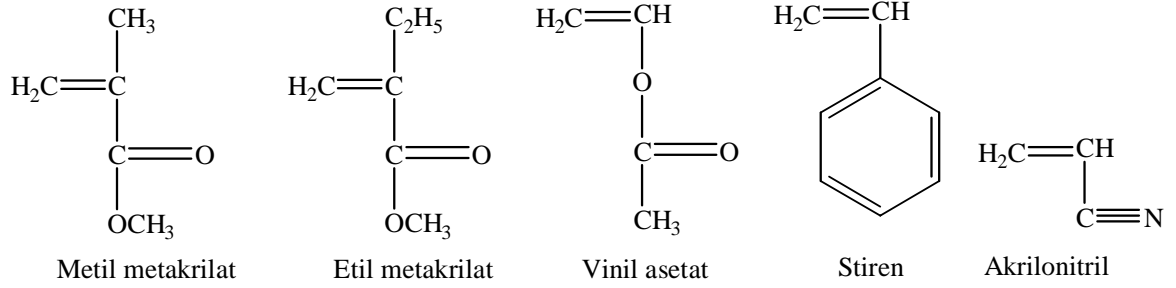
şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan 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

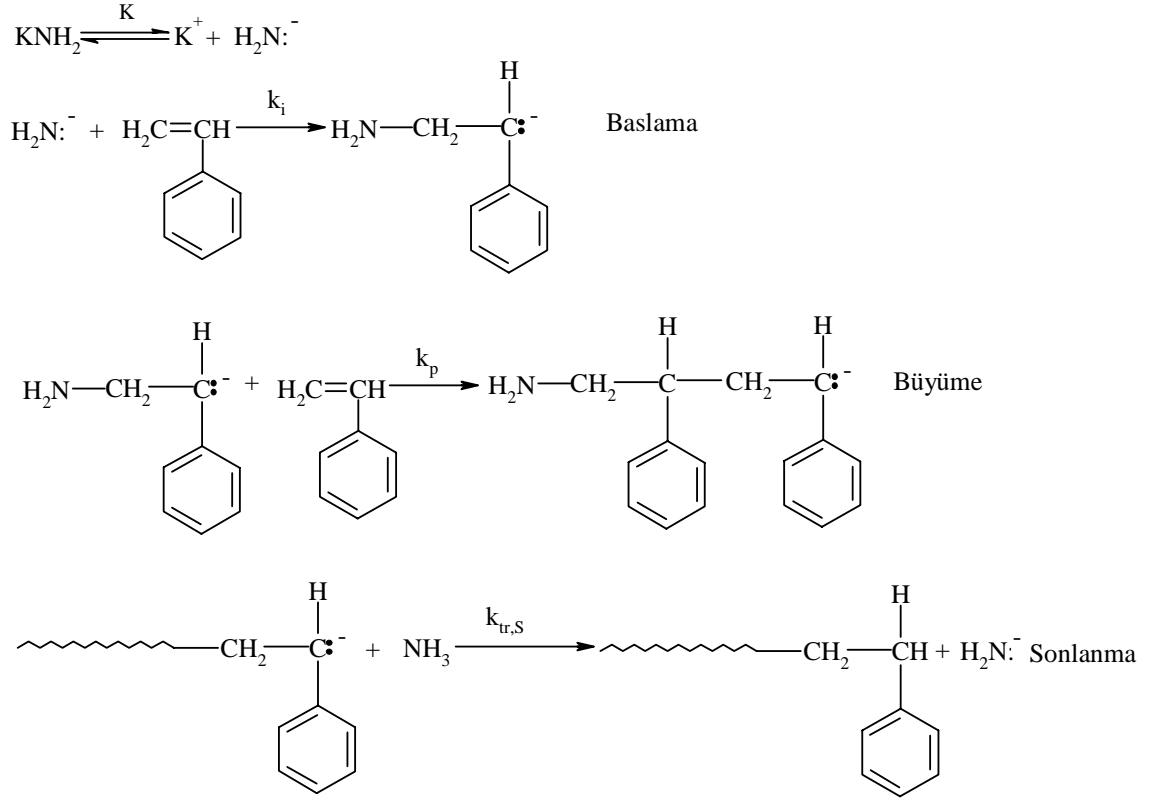
Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron 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, alkollerin, 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, monomere 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’da 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’da verildi.

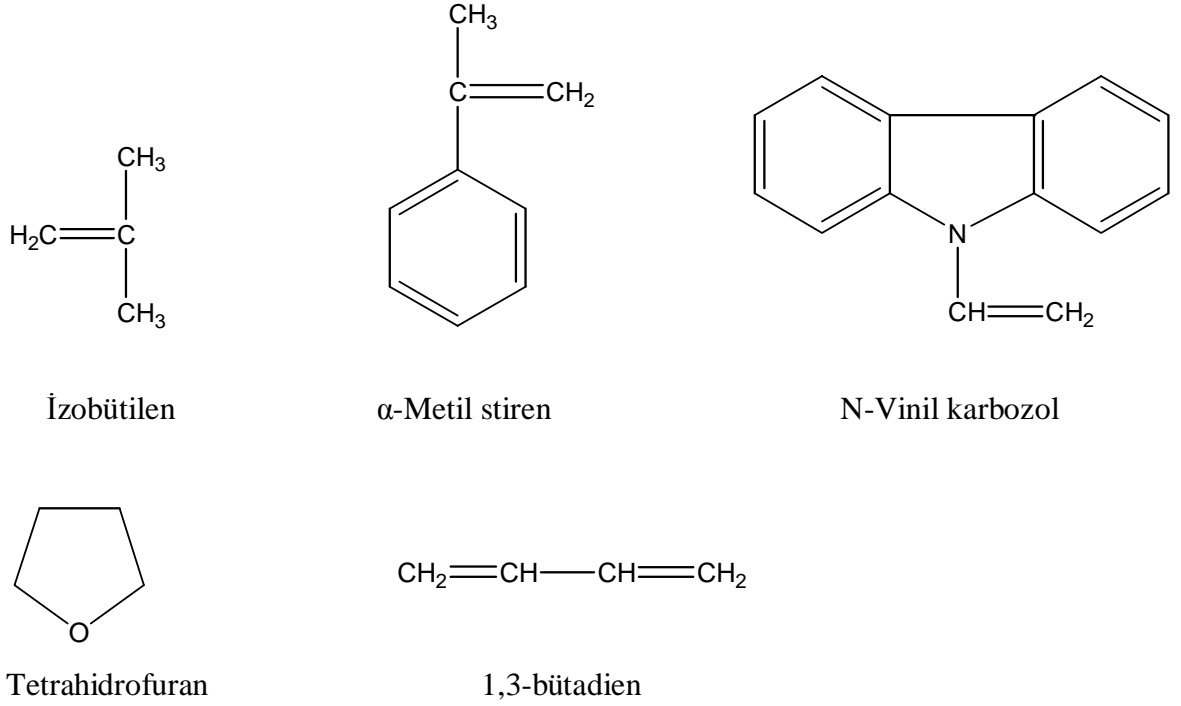


Şekil 3. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

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, izobütülen 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: H_2SO_4 , HClO_4 , Cl_3CCOOH , H_3PO_4 v.b.
2. Lewis asitleri: BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I_2 çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

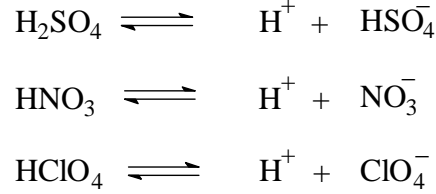
Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte 'kokatalizör' denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [19]. Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi 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].

1.4.2.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

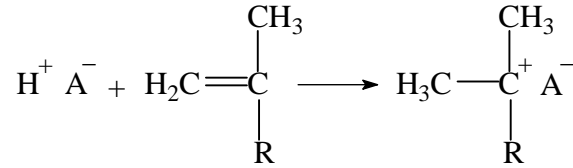
i) Kuvvetli Protonik Asitler

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



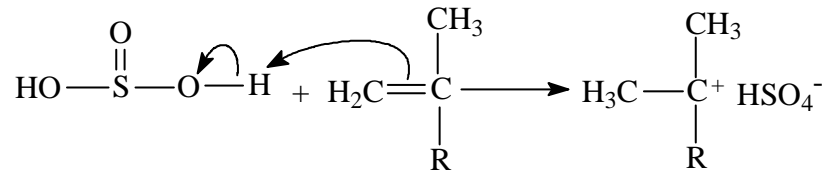
Şekil 5. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 6’teki 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’deki katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur. Bu genel tepkime H_2SO_4 için Şekil 7’de gösterilmiştir.

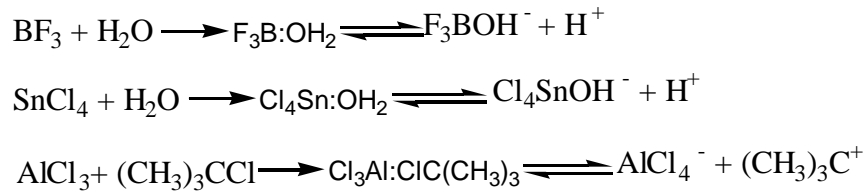


Şekil 7. H_2SO_4 için genel tepkime

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.

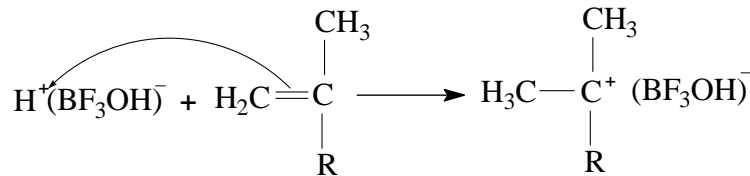
ii) Lewis asitleri

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’da gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 8. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

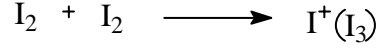
BF_3 ve H_2O ’nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 9’de verildi.



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

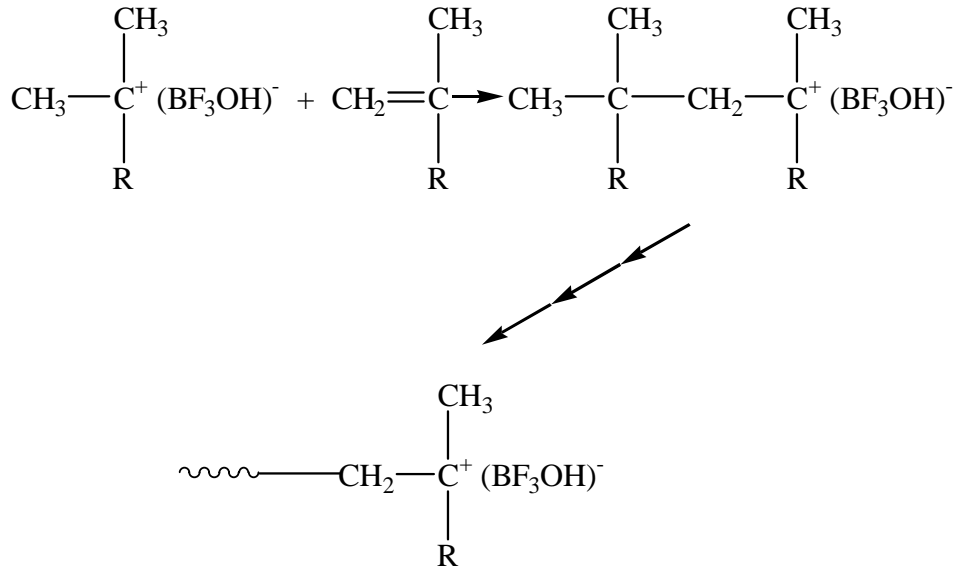
iii) Diğer başlatıcılar

I_2 , iyonlaştırıcı ışınlar, Cu^+ veya oksonyum iyonları katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Örneğin, I_2 aşağıdaki tepkimeyle katalizör/kokatalizör kompleksi verir.



1.4.2.2.2. Çoğalma Adımı

Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak BF_3 / H_2O (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 10'deki gibi ilerler.

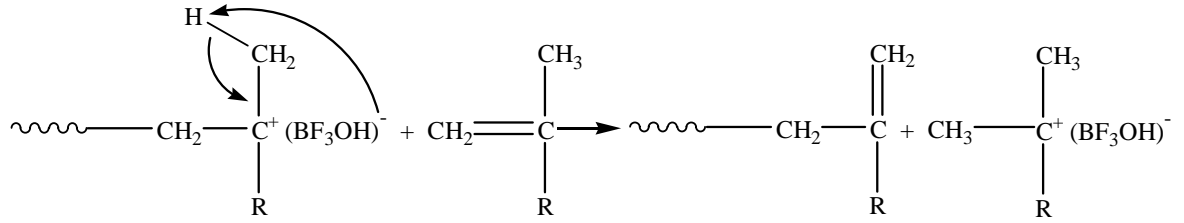


Şekil 10. BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

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

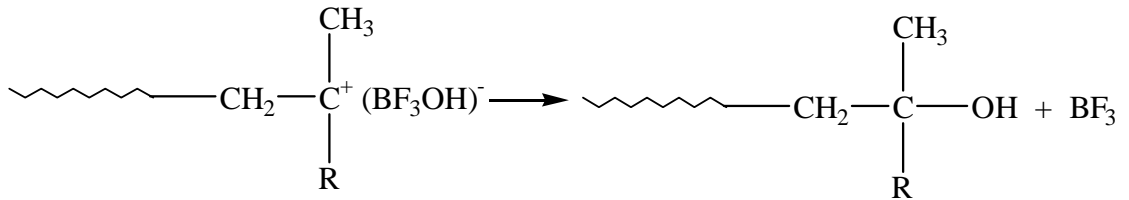
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 11’de görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu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



Şekil 11. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı,

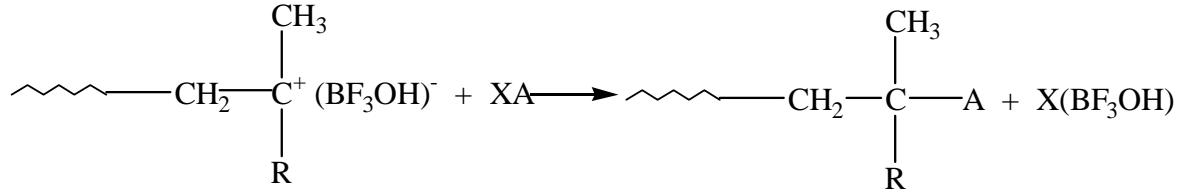
1.4.2.2.4. Sonlanma Adımı

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



Şekil 12. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

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



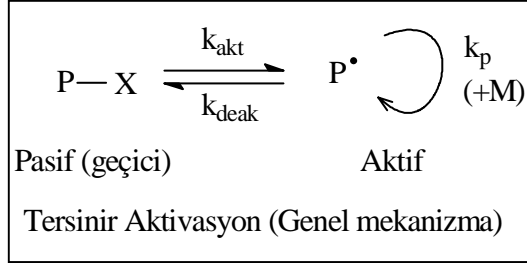
Şekil 13. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması [1].

1.5. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

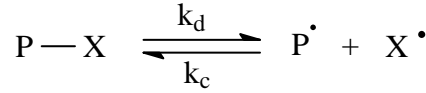
Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur [24-41]. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda 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

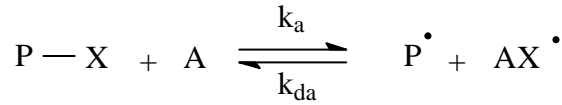
(DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 14’de verilmektedir [50].



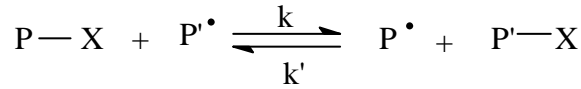
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(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].

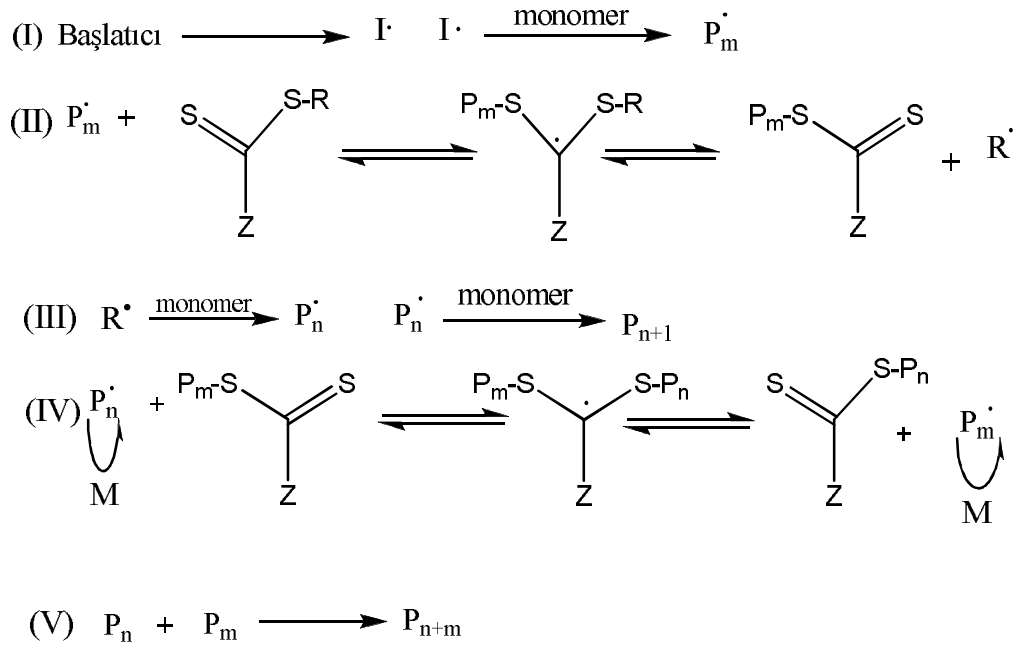
1.5.2. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

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

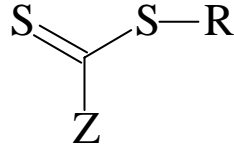
Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 15'da verilmektedir [30]. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal (P_m) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı 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

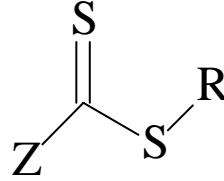
1.5.2.2. RAFT ajanı

RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTA'lar "S=C(Z)-SR" yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu prosede kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır [58]. Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [56, 58]. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbonatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 16'de 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 ayrılan bir gruptur.



Z = aril, alkil, NR₂, OR, SR

R = Homolitik ayrışan grup

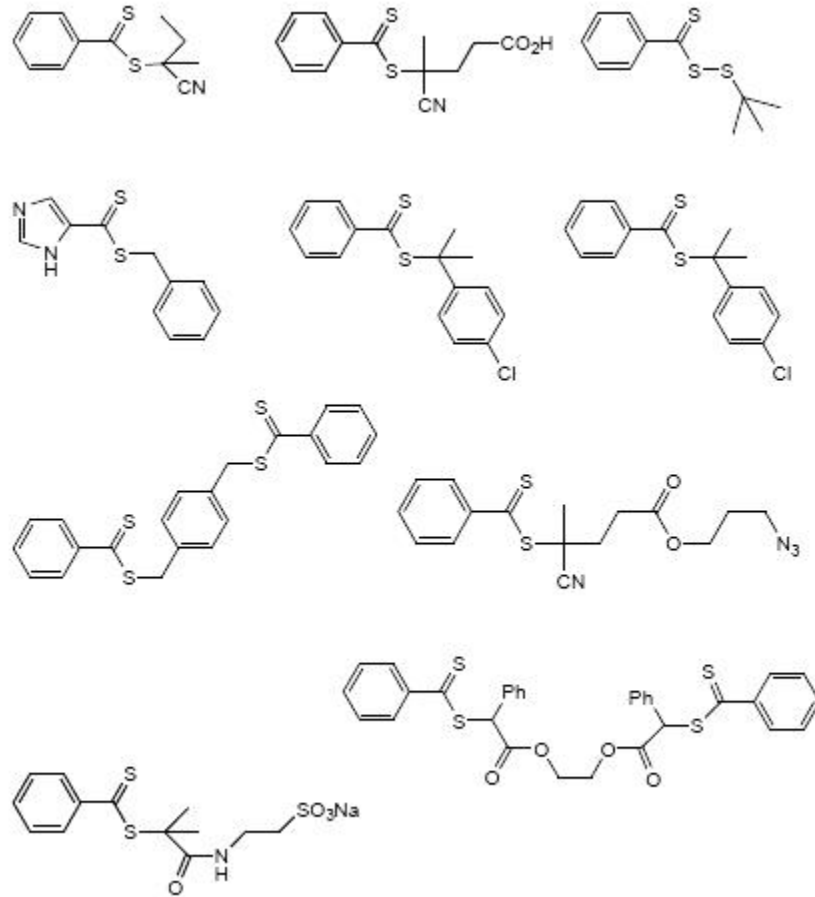


	<u>Z</u>	<u>R</u>
Dityoester	{ Ph CH ₃	CH ₂ Ph CH ₂ CN
Tritiyokarbonat →	SCH ₃	C(CH ₃) ₂ CN
Ksantat →	OEt	C(CH ₃)Ph
Dityokarbamat	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NEt}_2 \\ \text{C}_4\text{H}_4\text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_7\text{NO} \end{array} \right.$	C(CH ₃)(CN)CH ₂ CH ₂ COOH
		C(CH ₃)(CN)CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH

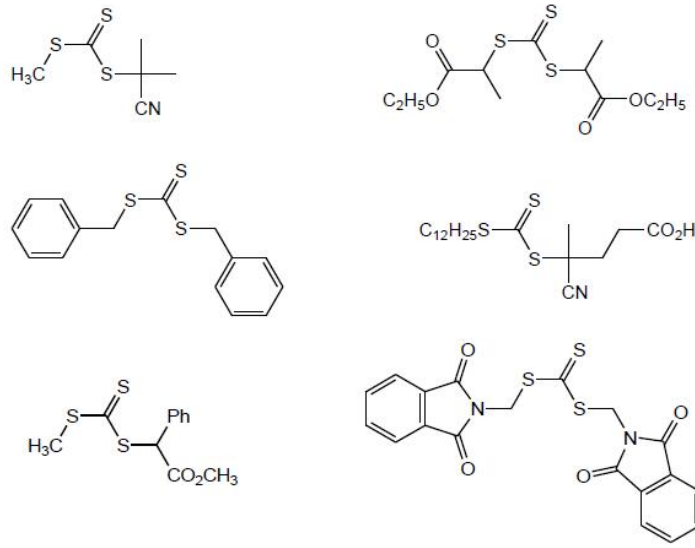
Şekil 16. Zincir transfer maddesinin genel yapısı

RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle, -CH₂Ph, -CH(CH₃)Ph, -C(CH₃)₂Ph – C(CH₃)₂(CN), -CH₂(Ph)COOH, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R. radikallerinin artışıyla artar. Örneğin, CH₃ çok zayıf ve -C(CH₃)₂(CN) de çok iyi derecede homolitik ayrışan bir gruptur. Bir diğer etkin zincir transfer maddesi ksantatlardır. Özellikle stiren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir

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



Şekil 17. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler (Z = aril)

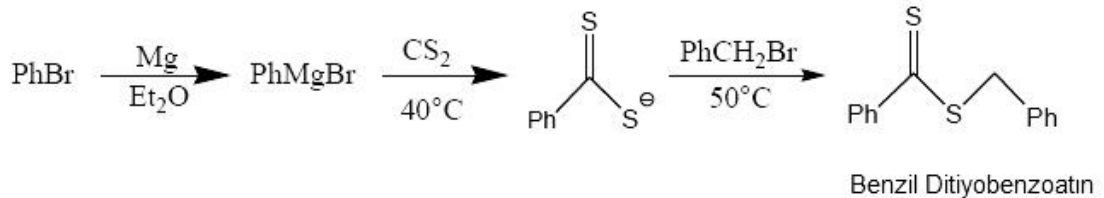


Şekil 18. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar) (Z = alkoksi, ariloksi)

1.5.2.2.1. RAFT ajanı sentezi

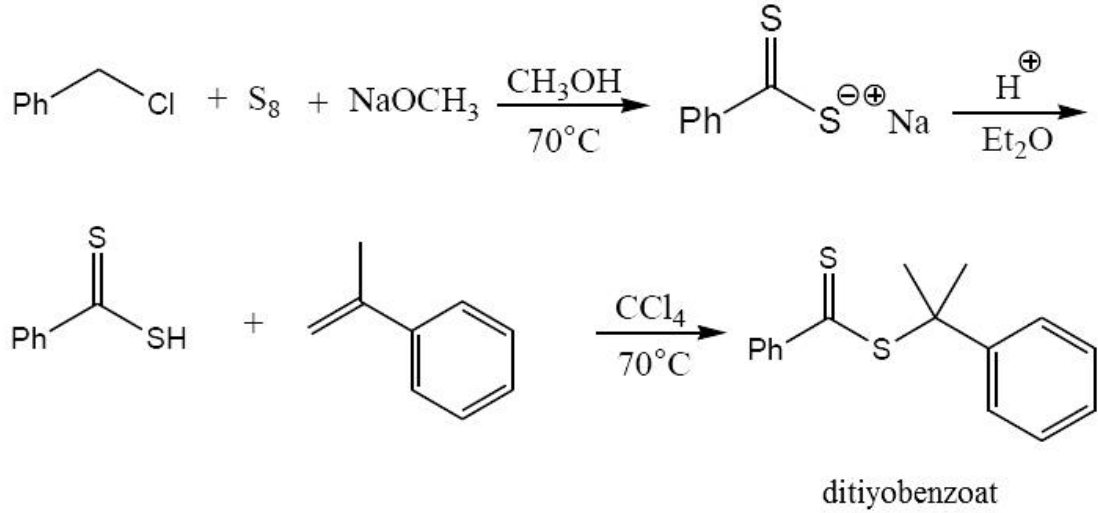
RAFT ajanı, ticari olarak çok az elde edilebilir. Bununla birlikte RAFT ajanları yüksek verimde birçok yöntemle sentezlenebilirler ve sentezler genellikle kolaydır. En yaygın kullanılan olarak metotlar;

1. Alkilleme aracıyla karboditiyoat tuzunun reaksiyonu (Şekil 19) [62,64]. Bu anyonik türlerle karbon disülfidin ve alkilleme ajanının ardışık muamelesini içermektedir. Örneğin, bu yöntem benzil ditiyobenzoat, 2-(etoksikarbonil)prop-2-il ditiyobenzoat [64] ve 2-siyanoprop-2-il ditiyobenzoat [59] sentezinde kullanılmıştır.



Şekil 19. Karboditiyoat tuzunun alkilleme ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatın sentezi

2. Ditiyoasitin olefinik çift bağına katılması [63]. Bu yöntem kümül ditiyobenzoat hazırlamada kullanılmıştır (Şekil 20) [59]. Elektronca zengin olefinler (stiren, AMS, VAc) Markownikov katılması verirler (kükürt süstitüe olmuş durumda). Bununla birlikte elektronca yetersiz olefinler (MMA, MA, AN) Michael-like katılması verirler (kükürt süstitüe olmayan konumda) bu yüzden kullanışlı RAFT ajanları vermezler.

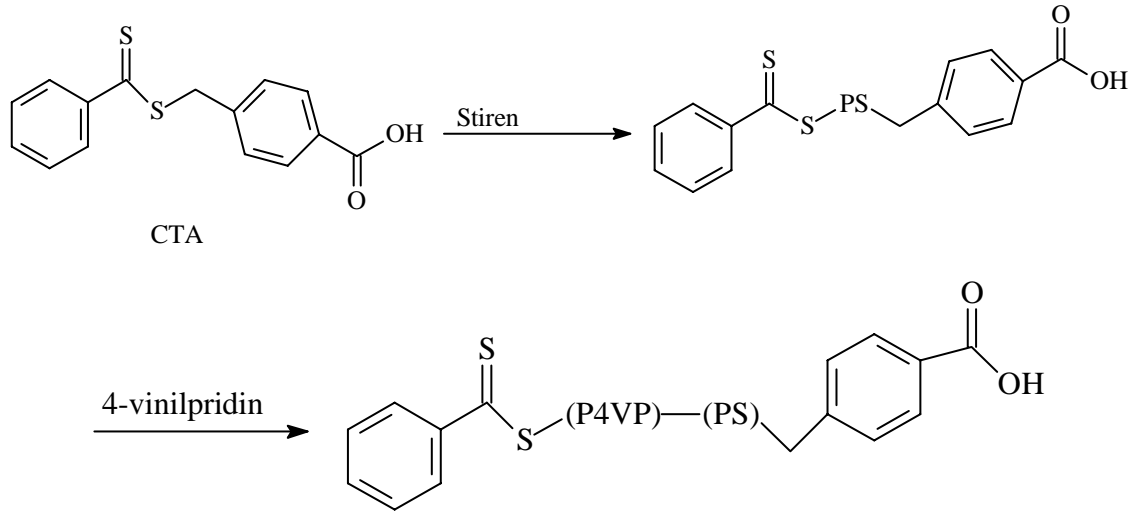


Şekil 20. Çift bağına ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzoatın sentezi

1.5.2.3. RAFT' da kullanılan monomerler

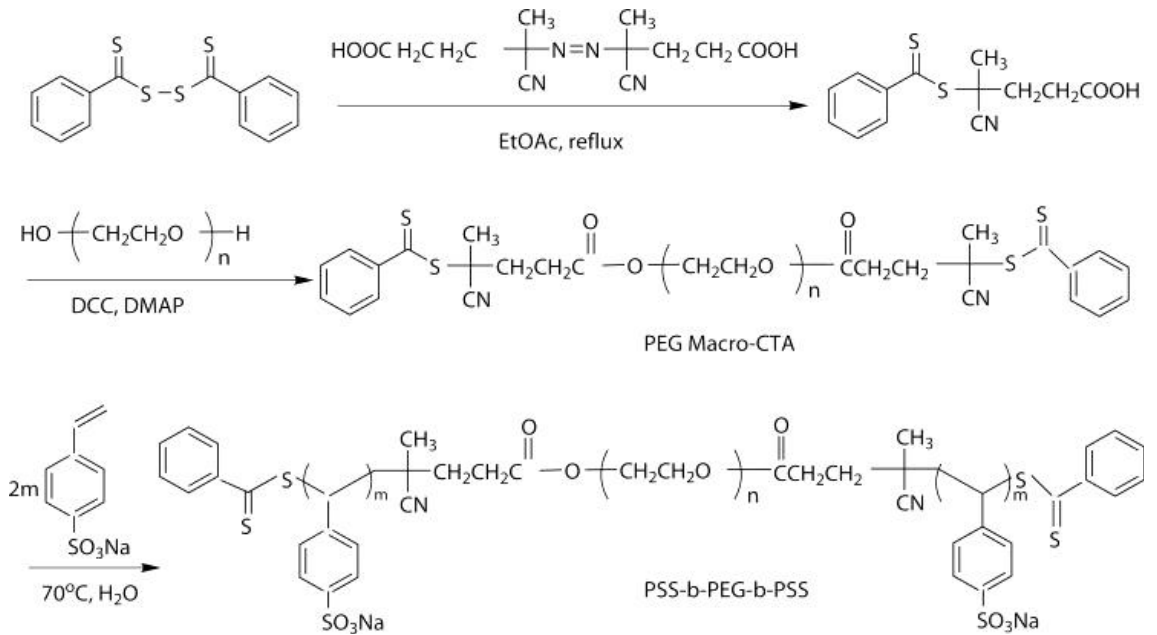
RAFT, Tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonundan daha farklı olmadığı için geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun bütün özelliklerine sahiptir. RAFT aynı zamanda bu özellikleri kontrollü yaşayan polimerizasyonla birleştirerek verir. RAFT'ın 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 [65-67], anyonik [68-70] ve katyonik [26,71,72] monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.

Lee ve arkadaşları [106] uygun bir raft ajanı kullanarak RAFT yöntemiyle blok kopolimer sentezini yapmışlardır (şekil 21).



Şekil 21. Polistiren-blok-poli(4-vinilpridin) sentezi

Peng ve arkadaşları [107] PEG (polietilen glikol)' den macro-CTA sentezleyip RAFT yöntemiyle uygun monomer kullanarak blok kopolimer sentezi gerçekleştirmişler (Şekil 22).



Şekil 22. PSS-b-PEG-b-PSS blok kopolimer sentezi

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 engellenen daha az olduğu şeklinde bulgular ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştirilebileceğini gösteren bazı veriler vardır [61]. Bununla birlikte 60°C ve 90°C da tritiyokarbonat ile MMA'nın 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 [73]. 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 [71] gibi protonik çözücüler, daha az sayıda iyonik sıvılar [74] gibi klasik çözücüler ve süperkritik karbondioksit gibi geniş bir reaksiyon ortamı aralığı ile uyumludur. Reaksiyon ortamında çözünebilir RAFT ajanlarının seçilmesi önemlidir. Polar ortamlarda ve Lewis asitlerinin varlığında RAFT ajanları hidrolitik duyarlılık gösterebilirler [75,76]. Başlatıcı seçimi, RAFT yönteminin optimal kontrolü için başlatıcı konsantrasyonu ve seçimi gibi bazı faktörlere dikkat etmek önemlidir [59]. RAFT polimerizasyonu klasik radikal başlatıcıları ile gerçekleştirilir. Prensipinde herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilir fakat daha çok azo esaslı başlatıcılar gibi ısısal başlatıcılar (AIBN, ACP, K₂S₂O₈) kullanılır. Stirenin polimerizasyonu ısısal olarak 100-120°C arasında başlatılabilir. Literatürde UV ışınıyla [77], gama ışınıyla ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da yer almaktadır [78].

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'in 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 [79]. 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 [80].

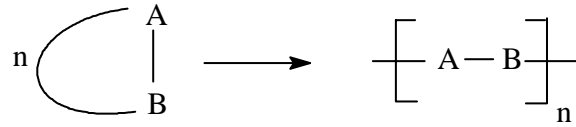
RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler 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 ayrılmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalın sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılacak en iyi

yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilmesine rağmen hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir [52, 81].

1.6. Halka-Açılma Polimerizasyonu

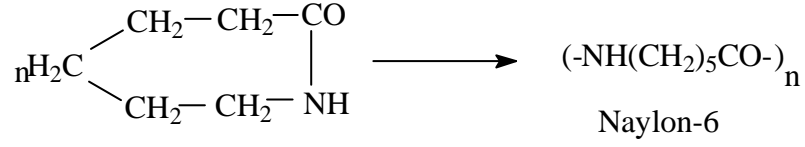
Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



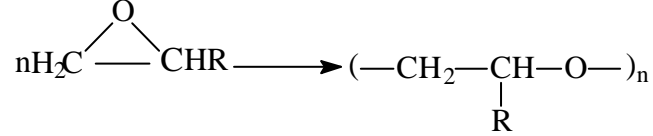
Şekil 23. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütülen oksit) , poli (etilen oksit) , poli (etilen imin) , polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Halka-açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur [82-87]. Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler aşağıda verilmiştir:

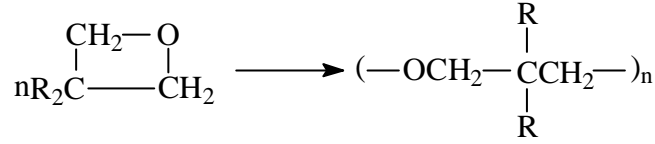
ϵ -kaprolaktam,



Etilen oksit(R=H), Propilen oksit(R=CH₃),



Oksasiklobutanlar,



Şekil 24. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler

Bu polimerler, monomerlerine göre, poli(ϵ -kaprolaktam), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka-açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amid bağları gibi fonksiyonlu grupların bulunması nedeniyle, genellikle kondensasyon bölümüne girmektedir [2].

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

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

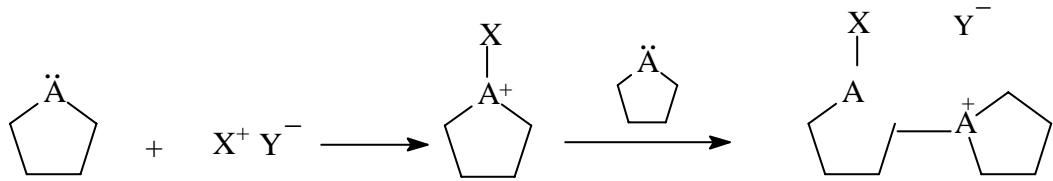
1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

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

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

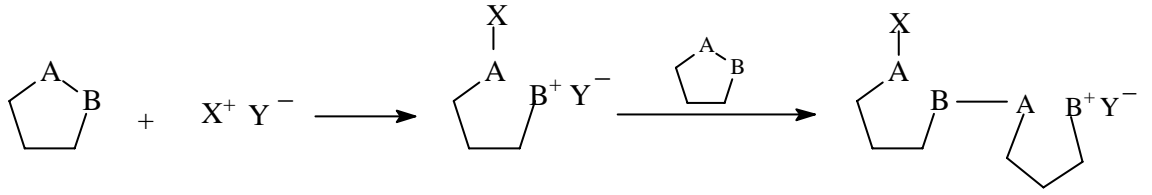
1.6.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

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



Şekil 25. Mekanizma A

Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir [81].



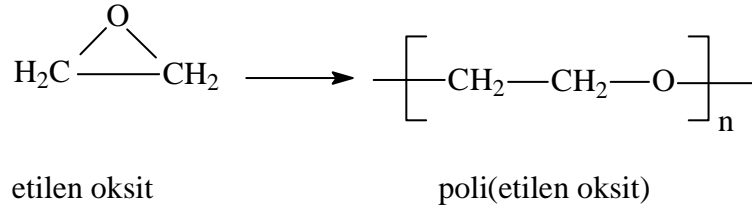
Şekil 26. Mekanizma B

1.6.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

1.6.2.1. Halkalı Eterler

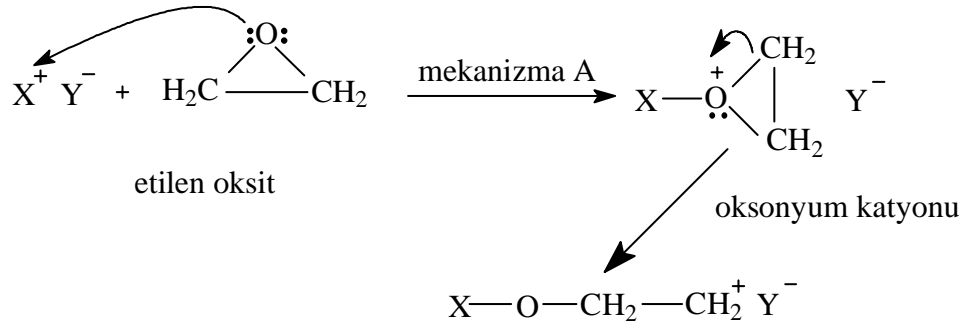
Epoksitler

Etilen oksit, hem anyonik hemde katyonik katalizörler yanında polimerleşir.

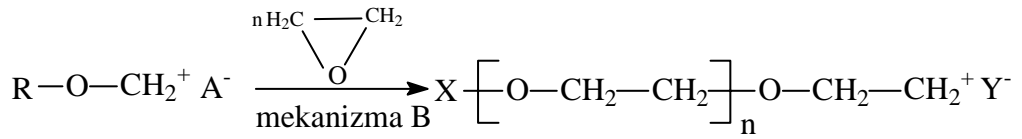


Şekil 27. Etilen oksitin polimerleşme reaksiyonu

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometal bileşikler; katyonik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir. Etilen oksitin XY gibi bir başlatıcıyla katyonik halka-açılma polimerizasyonunun başlama adımında, başlatıcıdan gelen X^+ epoksitin oksijenine katılarak siklik oksonyum katyonu oluşur (A mekanizması) veya siklik oksonyum katyonu daha sonra açılarak doğrusal katyon verir (B mekanizması),



Şekil 28. Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi

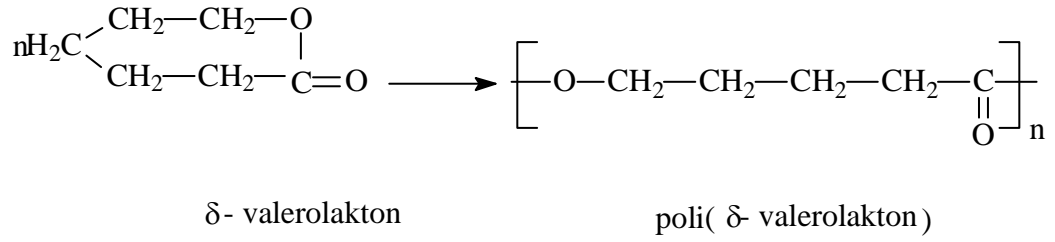


Şekil 29. Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi

Mekanizma A üzerinde büyümede yeni bir etilen oksit monomerindeki oksijen, oksonyum katyonundaki sterik açıdan en az engellenen CH₂ karbonuyla etkileşir. B mekanizmasında büyüme ise, doğrusal katyon başlama adımına benzer şekilde monomer moleküllerini katması şeklinde ilerler.

1.6.2.2. Laktonlar

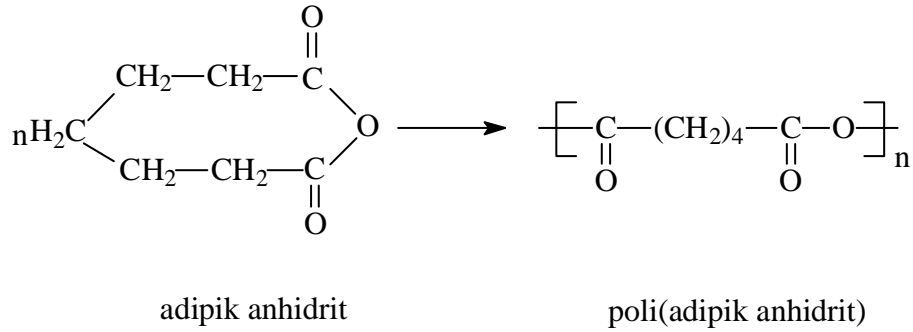
Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ya da katyonik katalizörlerle poliesterler verecek şekilde polimerleşirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir.



Şekil 30. δ - Valerolaktonun polimerleşme reaksiyonu

1.6.2.3. Halkalı Anhidritler

Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka-açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, Al_3 veya BF_3 eterat gibi kationik başlatıcılarla ve kalay 2-etikhekzanat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir.



Şekil 31. Adipik anhidritin polimerleşme reaksiyonu

1.7. Blok Kopolimer

Blok polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Basamaklı polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı pek az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Blok polimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için özellikle elverişliliği olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer

reaksiyonun en son aşamalarına kadar oluşamaz. Bunun sonucu olarak, polimerizasyon süresince ortamın viskozitesi oldukça düşük kalır ve reaksiyona giren maddelerin karıştırılması kolayca sağlanabilir [2].

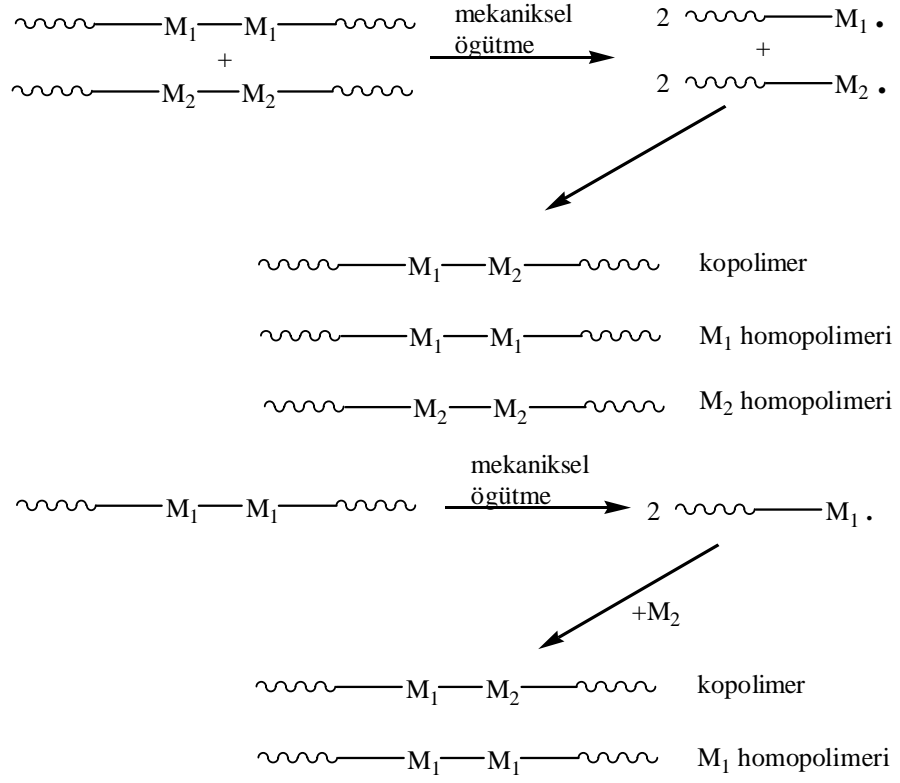
Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir [17]. Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 33). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılanır [88].



Şekil 32. Blok kopolimer zinciri

Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rastgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır [18, 89-96].

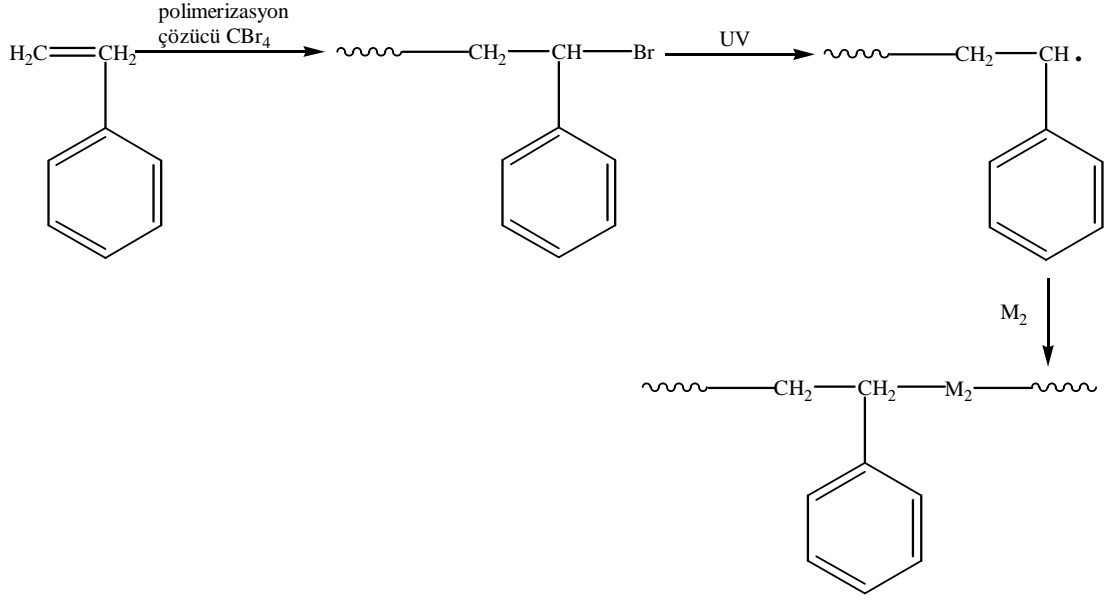
İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.



Şekil 33. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

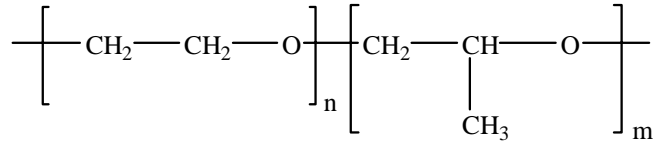
Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 35'deki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



Şekil 34. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

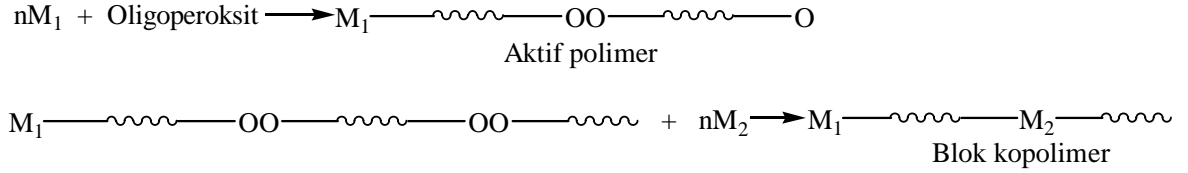
Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu “yaşayan” polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Hala aktif olan polimere ikinci bir monomerin eklenmesi homopolimer ile kirlenmemiş, uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer bloğuna yol açar. Birçok ticari polimer bu yolla elde edilir. Şekil 36’de gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronics) etilen oksit polikarbonyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



Şekil 35. Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrılmamış peroksijen

grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip Şekil 37'deki gibi blok kopolimer elde edilir [97].

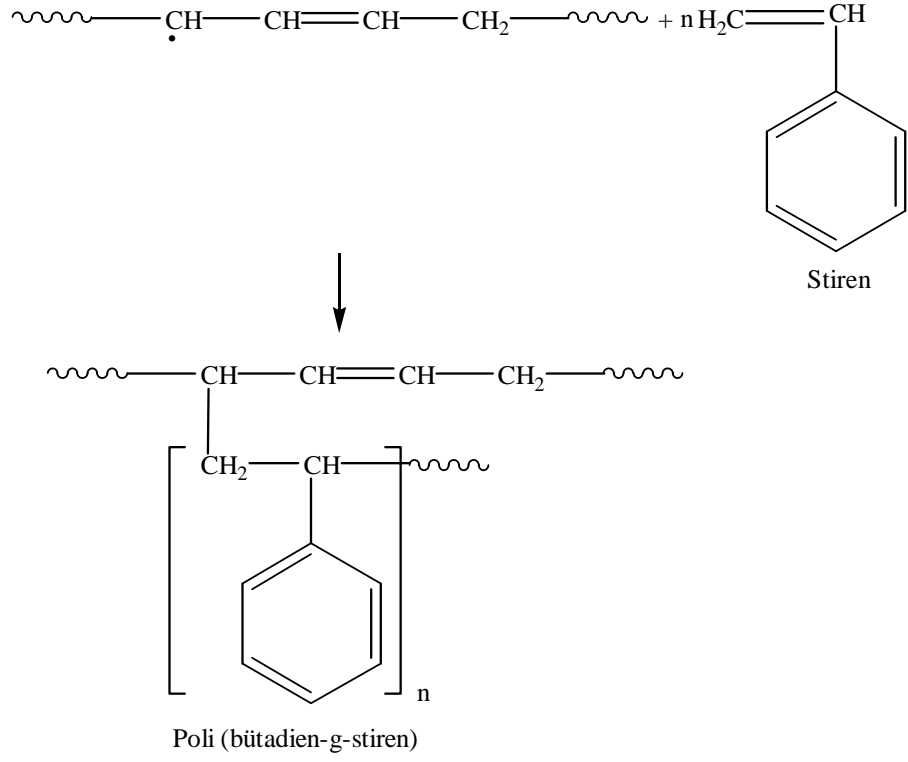


Şekil 36. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanımı uygundur [98]. Makrobaşlatıcılar serbest radikal gruplarına göre makroazo başlatıcılar ve makroperoksi başlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Örneğin diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütil hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir. Makroazo başlatıcılar, azobissiyanopentanol ve izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu başlatabilir ve bir basamakta blok kopolimer oluşumunu sağlayabilir.

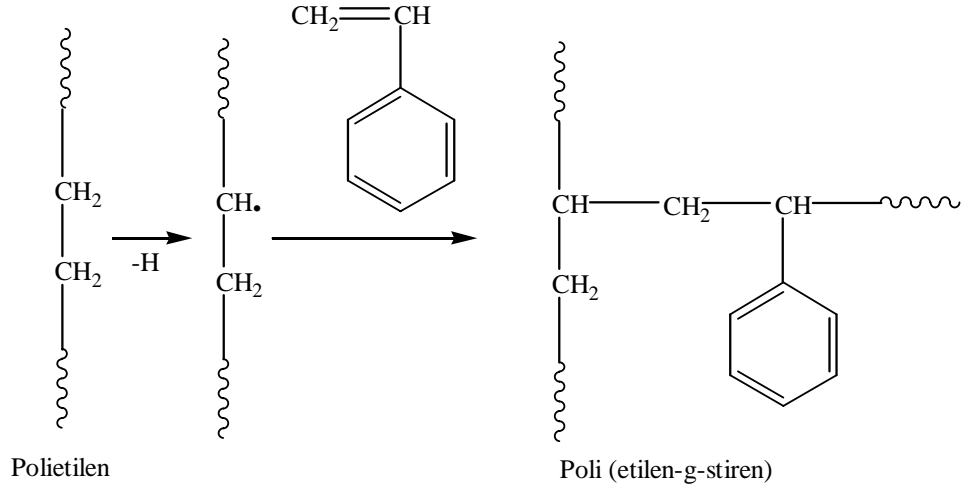
1.8. Graft Kopolimerler

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 aşılınan monomerin homopolimerinin bulunduğu bir karışım oluşacaktır. Graft kopolimerlerin sentezinde çok değişik yöntemler vardır [1]. Bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu başka tür bir polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Şekil 38'de görüldüğü gibi polibutadien yanında stiren polimerleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibutadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar.



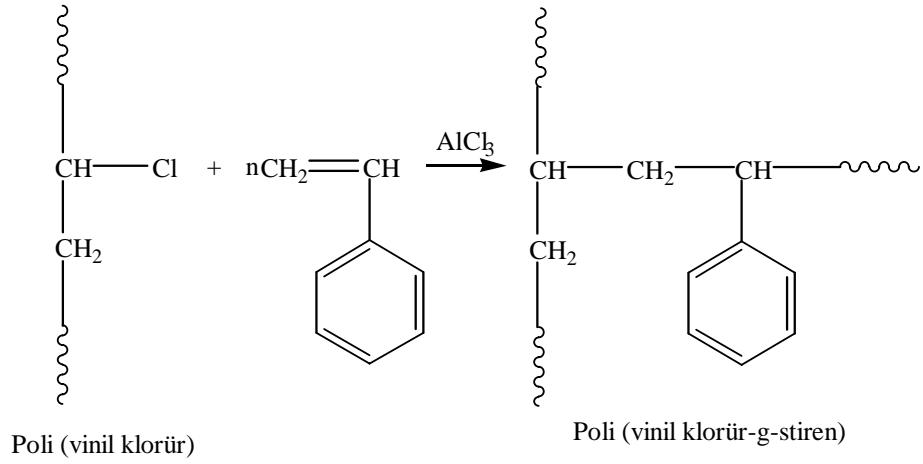
Şekil 37. Poli (bütadien-g-stiren) graft kopolimer sentezi

Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileşmesi ile graft kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 39'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 38. Poli (etilen-g-stiren) graft kopolimerinin sentezi

Stiren, AlCl_3 katalizörlüğünde poli (vinil klorür) üzerine katyonik mekanizma ile aşılanır (Şekil 40).



Şekil 39. 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. N-butilmetakrilat (nBMA), Sigma-Aldrich ürünüdür.
2. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
3. Dietyl eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
4. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
5. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
6. 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
7. Kalsiyum Sülfat(CaSO_4), Aldrich ürünü olup kullanılmadan önce 120°C sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulduktan sonra şilifli cam kapta muhafaza edildi.
8. Tetrahidrofur, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
9. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
10. ϵ -Kaprilolakton, Alfa Aesar GmbH & Co KG ve %99 oranında olanı kullanıldı.
11. Saf su
12. N,N-dimetilformamid (DMF), Fluka ürünü idi.
13. Potasyum etil ksantogenat Merck ürünü idi.
14. dibutyltin dilaurate (DBDTL) stok çözeltisi kullanıldı.
15. HNO_3 Merck ürünü ve %65 oranında olup kullanıldı.
16. CH_2Cl_2 , diklorometan Aldrich ürünü olup olduğu gibi kullanıldı.
17. Toluen Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
18. Epiklorohidrin (EPCH) Merck ürünü.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary Evaporator

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

2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

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

2.2.3. Vakumlu Etüv

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

2.2.4. Yağ Banyosu

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

2.2.5. FT-IR Spektrofotometre

Nicolet-520 model olup sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.6. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400MHz NMR Spektrometresi organik bileşiklerin (sentetik organik bileşikler, doğal organik bileşikler,

organometalik bileşikler, organik metal kompleksleri, polimerler vb.) yapı aydınlatılmasında kullanılır.

2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polymer Laboratories PL-GPC 220 olup, Kolon fırını; 30 cm'lik iki GPC kolonu, RI detektörü ve enjeksiyon vanası içermektedir. Sisteme aynı zamanda viskometre detektörü ve iki açılı (15° ve 90°) ışık saçılımı detektörü bağlıdır. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, anyonik olarak sentezlenmiş, polisitiren ve polietilen oksit kullanılmaktadır. Makromoleküller, koloidal dispersiyonlara uygulanır.

2.2.8. 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.

2.2.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

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

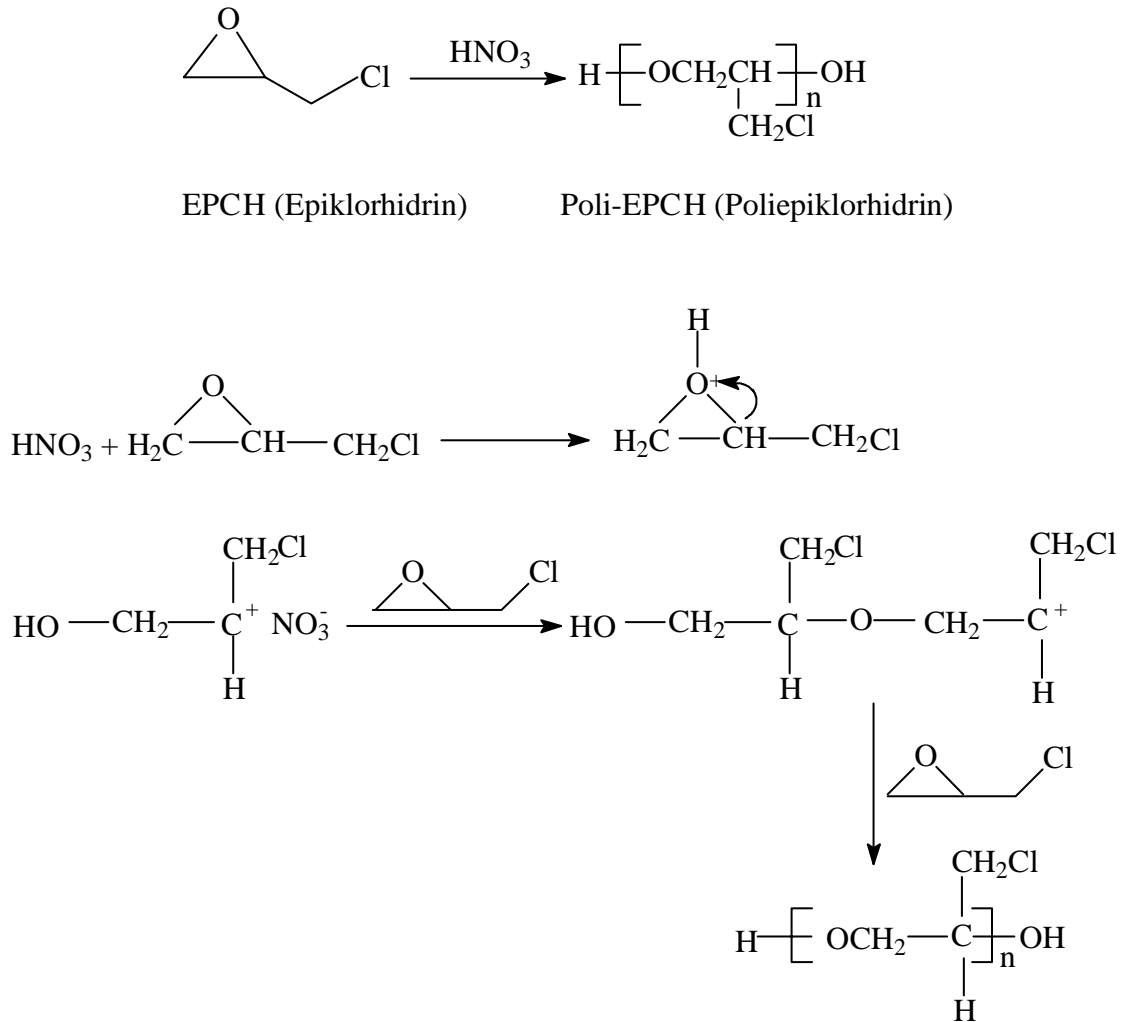
2.2.10. Elementel Analiz

LECO CHNS 90 markalı cihazda yapıldı. Elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda örnek kullanılarak karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı analiz edilir.

2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. Poliepiklorhidrin (poli-EPCH)'in Sentezi

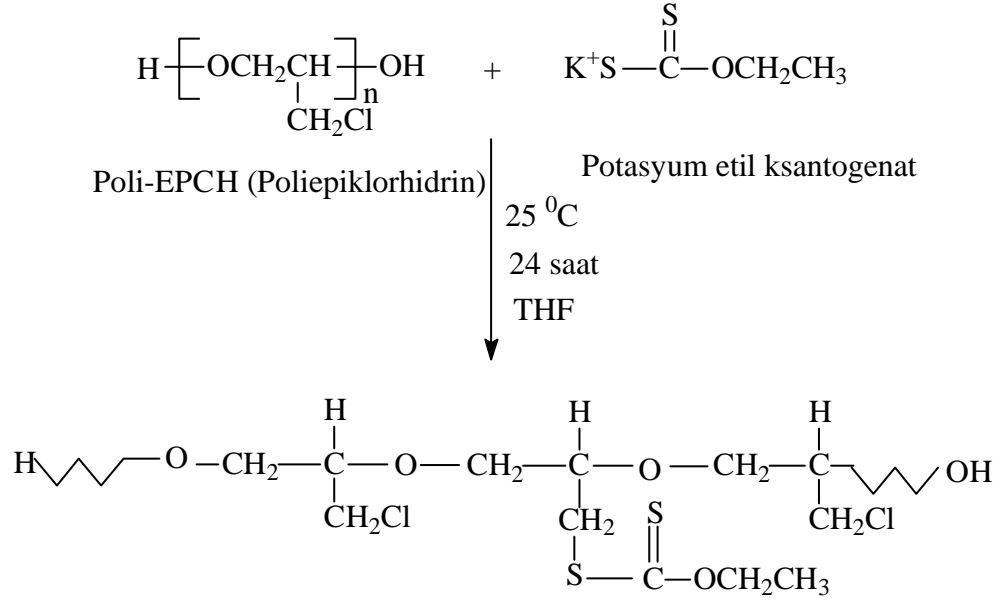
Magnetik karıştırıcı üzerindeki bir cam balona 20 mL CH₂Cl₂ ve 5 g 65 %'lik HNO₃ koyuldu. Bu sisteme 48 g epiklorhidrin (EPCH) 4 saatte yavaş yavaş aktarıldı. Bu süre sonunda reaksiyon içeriği inorganik maddelerden arındırmak için 1L saf su içerisine döküldü ve organik faz ayırma hunisi ile ayrıldı.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



Şekil 40. Epiklorhidrinin kationik olarak HNO₃ ile polimerleştirilmesi

2.3.2. RAFT ve ROP Başlatıcısının (RAFT-ROP Ajanı) Sentezi

Magnetik karıştırıcı üzerindeki cam balonda 30 mL THF içerisinde 3 g poliepiklorhidrin (poli-EPCH) çözüldükten sonra üzerine 13 g potasyum etil ksantogenat ([Cl]/[K] = 1/10, mol/mol [2]) 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-ROP ajanı oda sıcaklığında vakum etüvünde 3 gün süreyle kurutuldu. Verim ağırlıkça % 44.6 idi.

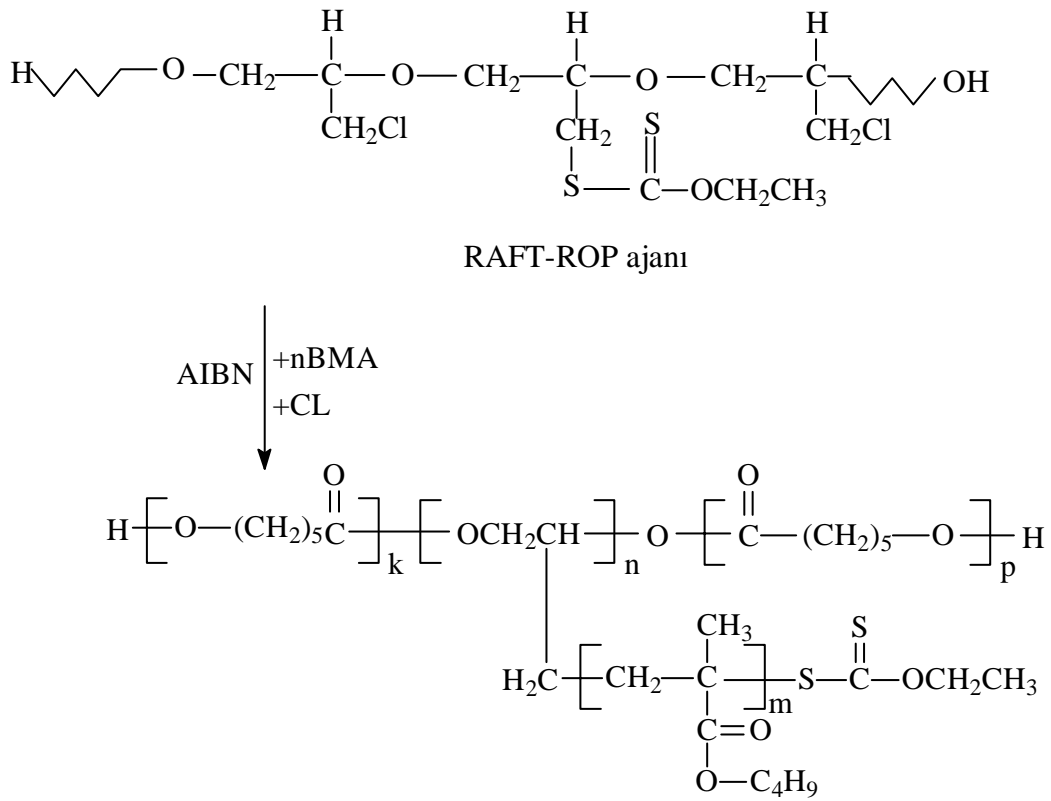


Şekil 41. RAFT-ROP ajanı sentezi

2.3.3. RAFT-ROP Ajanı'nın Aynı Anda ROP ve RAFT Polimerizasyonu

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki n-butylmetakrilat (nBMA), 2,2'-azobisizobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, ε-kaprilolakton (CL), dibutyltin dilaurate (DBDTL) [CL'nin halka-açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] ve çözücü olarak N,N-dimetilformamid (DMF) bir Schelenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra çözelti içerisinde argon gazı geçirildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Halka-açılması çoğalma reaksiyonu, monomer

moleküllerinin başlatıcıya ardarda katılması ile gerçekleşir. Bu sentezde RAFT-ajanı/AIBN oranı literatüre uygun olarak 10/1(mol/mol) alınmaktadır [99]. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp belirli sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülerek poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok-graft kopolimerlerin oda sıcaklığında vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta üç gün süreyle kuruması sağlandı. Oluşan blok-graft kopolimerler tartılarak paketlenildi. Reaksiyon aşamaları Şekil 43'te gösterildi.



Şekil 42. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerler sentez yolu

2.3.4. N-Butilmetakrilat (n-BMA)'m Polimerizasyonu

Bir tüp içerisine 1.5 g n-butilmetakrilat (nBMA) konuldu üzerine 0.03 g 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN) eklendi ve azot gazı geçirilerek 90 °C'de silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı.

2.3.5. ϵ -Kaprilolakton (CL)'un Polimerizasyonu

5 g ϵ -kaprilolakton (CL) alındı üzerine 2-3 damla dibutyltin dilaurate (DBDTL) eklendi. Buz banyosu içerisinde bir saat karıştırıldıktan sonra üzerine 3-4 damla HNO₃ çözeltisi damlatıldı. Polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı.

2.3.6. Blok-Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Elde edilen poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde tetrahidrofuran (THF) çözücü ve petroleteri çöktürücü olarak kullanıldı [100-102]. Belirli miktarda (yaklaşık 0,1 g) polimer örneği 10 ml THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 mL'si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çöktürücü (petrol eteri) mL / çözücü (THF) mL hacim oranından γ değerleri bulundu. γ ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.

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 %, $M_n=2849$ 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 $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ’de -OH grupları, $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grupları, 1099 cm^{-1} ’de O-C grupları, 704 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ ngrubuna bağlı Cl piki görülmektedir. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ‘in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Şekil 4 ‘de 1.2 ppm ’de $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ protonları, 3.1 ppm ’de -OH protonları, 3.7 ppm ’de alifatik grupları görülmektedir. Poliepioklorhidrinin Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ‘nde Ek Şekil 19’de diyagramı verilmiştir. Poliepioklorhidrinin GPC analizinde; $M_n= 2849$, $M_w= 9769$, $M_z= 41333$ ve $M_{z+1}= 94151$ olarak bulunmuştur.

3.2. RAFT-ROP Ajanının Sentezi

RAFT-ROP başlatıcının sentezi, bölüm 2.3.2’de anlatıldığı gibi, poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ve potasyum etil ksantogenat kullanılarak $25\text{ }^\circ\text{C}$ ’ de 24 saatte Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ile sentezlendi.

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

RAFT-ROP başlatıcının FT-IR spektrumunda Ek Şekil 2 ’de $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ’de -OH grupları, $2900\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ’de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grupları, 1738 cm^{-1} ’de C=S grupları, 1219 cm^{-1} ’de O-C grupları piki görülmektedir. RAFT-ROP başlatıcının $^1\text{H-}$

NMR spektrumunda Ek Şekil 5 'de 1.2 ppm 'de $-\text{CH}_3$ protonları, 1.4 ppm 'de $-\text{CH}_2-\text{S}$ protonları, 3.1 ppm 'de $-\text{OH}$ protonları, 3.7 ppm 'de Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in alifatik $-\text{CH}_2$ protonları, 4.7 ppm'de Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) ve etil ksantogenat 'ın $-\text{OCH}_2$ protonları görülmektedir.

Elementel analizi 'nde Ek şekil 44'te olduğu gibi makrobaşılatıcının yapısında %36.08 C (karbon), %4.973 H(hidrojen), %0.022 N(azot) ve %5.700 S(kükürt) oranında yapılar mevcuttur.

3.3. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) Blok-Graft Kopolimerler Sentezi

RAFT-ROP makrobaşılatıcı ile belirli miktardaki n-butilmetakrilatın (nBMA) ve ϵ -kaprolaktonun (CL) tek basamakta gerçekleştirilerek blok-graft kopolimerin sentezi yapıldı. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.3'de açıklandı. Sentezlenen blok-graft kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, TGA, DSC, GPC ve γ teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin FT-IR spektrumunda Ek Şekil 3 'de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de $-\text{OH}$ grupları, $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H grupları, 1723 cm^{-1} 'de C=O grupları, 1465 cm^{-1} 'de C-S grupları, 1143 cm^{-1} 'de esterik C-O grupları piki görülmektedir. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda Ek Şekil 6 'de 1.0 ppm 'de etil ksantogenat grubunun ve poli-n-butilmetakrilatın (poli-nBMA) 'ın $-\text{CH}_3$ protonları, 1.2 ppm 'de $-\text{CH}_2-\text{S}$ protonları, 1.5 ppm, 1.6 ppm, 1.8 ppm ve 2.4 ppm 'de poli- ϵ -kaprolakton (poli-CL) 'un ve poli-n-butilmetakrilat (poli-nBMA) 'ın alifatik $-\text{CH}_2$ protonları, 2.5 ppm 'de poli- ϵ -kaprolakton (poli-CL) 'un $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ protonları, 3.4 ppm 'de poli- ϵ -kaprolakton (poli-CL) 'un $-\text{OH}$ protonları, 3.6 ppm 'de poli- ϵ -kaprolakton (poli-CL) 'un $-\text{OCH}_2$ protonları, 4.2 ppm 'de poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in alifatik $-\text{CH}_2$ protonları, 4.7 ppm 'de etil ksantogenat grubunun ve poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in $-\text{OCH}_2$ protonları görülmektedir.

Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin TGA spektrumunda Ek Şekil 8-18 'de 314, 354, 322, 323, 344, 349, 321, 346, 344, 335 ve 343 °C 'de bozunma sıcaklıkları görülmüştür. Bu TGA spektrumunda 280 °C' den başlayarak 420 °C'ye kadar tek bir bozunma sıcaklığı göstererek yaklaşık %99'u bu sıcaklık değeri arasında bozunmuştur. Bu bize sentezlenen kopolimerlerde blokların iyi bir uyum içerisinde olduğunu gösterebilmektedir.

Poli-EPCH için T_g (camsı geçiş sıcaklığı) 258.5 K [103] ve Poli-CL için ise 201 K görülmüştür [104,105]. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin DSC spektrumunda Ek Şekil 7 'de 130 °C de T_g (camsı geçiş sıcaklığı) görülmüştür.

Homo-EPCH için γ değeri 0.64–0.68, homo-nBMA için ise 0.28-0.32 ve homo-CL için ise 1.02-1.20 olarak bulundu.

Blok-graft kopolimerlerin, Ek Şekil (33-43) 'deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı ve Tablo 1-3 'te poli-n-butilmetakrilatın (poli-nBMA) 'ın poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'e olan blok uzunluğu oranları verilmiştir. Blok uzunlukları, poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'ın $-\text{CH}_2$ ($\delta=4.2-4.7$ ppm) ve poli-n-butilmetakrilatın (poli-nBMA) 'ın ($\delta=0.9-1.0$ ppm) integral oranları kullanılarak hesaplandı.

3.4. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) Blok-Graft Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerlerin γ değerleri Ek Tablo 1-3 ' de görüldüğü gibi 0.18 ile 0.34 değerleri arasındadır. Homo-EPCH için γ değeri 0.66, homo-nBMA için γ değeri 0.30 ve homo-CL için γ değeri ise 1.13 olarak bulunmuştur. Bu değerler ilgili homopolimerlerinin γ değerlerinden genelde farklılık göstermektedirler. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri blok kopolimer oluşumu için bir kanıttır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni bir RAFT başlatıcı kullanılarak aynı anda nBMA'nın RAFT ve CL'nin halka-açılması polimerizasyonu gerçekleştirilerek blok-graft kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla epiklorhidrinin katyonik polimerleştirilmesi ile elde edilen poli-EPCH ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Blok-graft kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Elde edilen poli-EPCH, başlatıcı (RAFT-ROP ajanı), blok-graft kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Bu metotlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır. Blok-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. ROP, elde edilmek istenen son gruplara sahip polimerlerin sentezi için kontrollü polimerizasyona iyi bir örnektir. RAFT ve ROP yöntemleriyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve bu yöntemlerle tek basamakta (one-step) blok-graft kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Sentezlenen RAFT-ROP ajanının poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerin sentezinde çok iyi bir başlatıcı özelliği gösterdiği görüldü. Poli-n-butylmetakrilat (poli-nBMA) nispeten sert iken düşük molekül ağırlığına sahip CL ve EPCH homopolimeri viskoz bir hale sahiptir. Bu yüzden blok-graft kopolimer oluşumunda yapıya poli-CL ve poli-EPCH birimleri girdiğinden poli-nBMA'nın sertliği gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır. Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen RAFT ve ROP reaksiyonlarının 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., Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
- [6]. Young, R. J. ve Lovell, P. A., Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London, 1997.
- [7]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s ., 1996.
- [8]. Lenz, R.W., Organic chemistry of synthetic high polymers. *John Wiley and Sons, Inc., New York*, pp.3-17,1968.
- [9]. Matyjaszewski and Xia 2001, Hawker et al. 2001, Mayadunne et al, 1999.
- [10]. Hazer, B., Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*,10 (6):181-208,2003.
- [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. Mısır., 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 Radical 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 Akrilat) Kabuklu Yıldız-Şekli 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 hydrophilic 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]. 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.
- [59]. Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., "Living radical polymerization by the RAFT process", *Aust. J. Chem.*, 58: 379-410, 2005.
- [60]. Zard, S.Z., "On the trail of xanthates: some new chemistry from an old functional group", *Angew. Chem. Int.*, 36: 672-673, 1997.

- [61]. Chiefari, J., Rizzardo, E., "In handbook of radical polymerization", Çeviri Editörleri, *T. P. Davis, K. Matyjaszewski*, New York, 263-300, 2002.
- [62]. 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.
- [63]. 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.
- [64]. 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.
- [65]. Lai, J.T., Filla, D., Shea, R., "Functional polymers from novel carboxylterminated trithiocarbonates as highly efficient RAFT agents", *Macromolecules*, 35: 6754-6756, 2002.
- [66]. 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.
- [67]. 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.

- [68]. 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.
- [69]. 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.
- [70]. 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.
- [71]. 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.
- [72]. Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W., McCormick, C.L., "Direct controlled polymerization of a cationic methacrylamido monomer in aqueous media via the RAFT process", *Macromolecules*, 37: 2728-2737, 2004.
- [73]. 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.
- [74]. 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.
- [75]. 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.

- [76]. 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.
- [77]. 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.
- [78]. 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.
- [79]. 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.
- [80]. Matyjaszewski, K., "Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)," Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., 2000.
- [81]. Saçak, M., "Polimer Kimyası," Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [82]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group," *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 572-577, 2008.
- [83]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, (Baskıda).

- [84]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645, 2010.
- [85]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, 2009.
- [86]. Öztürk, T., M. Göktaş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [87]. Öztürk, T., M. Göktaş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Katımlı-Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-089, Zonguldak, 2010.
- [88]. Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., “Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P95, 914, Konya, 2002.
- [89]. Hazer, B., “Synthesis and Characterization of Block Copolymers,” *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York, 1989.
- [90]. Allport, D. C. ve Janes, W. H., “Block Copolymers,” *Applied Science Publishers Ltd.*, London, 1973.
- [91]. Jerome, R., Tayt, T., ve Quhadi, T., *Developments in Block Copolymerization Prog. Polym. Sci.*, 10, 87-170, 1984.

- [92]. Cakmak, I., ve T. Ozturk., "Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units," *J. Polym. Res.*, 12, 121-126, 2005.
- [93]. Yılmaz, S.S., D. Kul, A. Usta, T. Öztürk ve M. Mısır, "Viscosity Behaviour of Poly(Caprolacton Dimethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Blends in Various Solvents," *Indian J. Chem., Section A*, 45A, 2031-2034, 2006.
- [94]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review," *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581, 2007.
- [95]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., "Poliepiklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklü Kopolimerlerin Sentezi," *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-P44, İstanbul, 2001.
- [96]. Öztürk, T., I. Çakmak ve B. Set., "Polietilenglikol Fenil Metilen Benzamid Klorür Makrofotobaşlatıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi," *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P94, 913, Konya, 2002.
- [97]. Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., "Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators," *J. Eur. Polym.*, A28, 907-912, 1997.
- [98]. Hazer, B., 1991a. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Macromol. Reports*, A28, 47-51.
- [99]. 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.
- [100]. Hazer, B., Besirli, N., Ayas, A., Baysal, B. M., *Makromol Chem Phys*, 190, 1987, 1989.
- [101]. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer, "Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block-ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization", *J. Macromol. Sci. Part A*, 48, 65-70, 2011.

- [102]. Öztürk, T., M. Göktaş, M.N. Atalar ve B. Hazer, “Yeni Bir RAFT Başlatıcı Kullanılarak Aynı ,anda RAFT ve ROP ile Blok Kopolimer Sentezi. Blok Kopolimerlerin ve Blok Kopolimer-Odun Unu Karışımlarının Mekanik Özelliklerinin Araştırılması,” *XXV. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum, 2011. (Kabul Edildi).
- [103]. Rodriguez, F. Principles of Polymer Systems, 4th ed. Taylor and Francis Publishers, New York, 1996.
- [104]. Shuster, M., and M. Narkis. Polym. Eng. and Sci. 34(21), 1994.
- [105]. Huarng, J. C., K. Min, and J. L. White. Polym. Eng. and Sci. 28(24), 1988.
- [106]. Lee, J.M., Lee, B.H., Choe, S., Polymer 47, 3838,2006.
- [107]. Peng, Z., Wang, D., Liu, X., and Tong, Z. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry,. 45, 3698, 2007.

6. EKLER

Tablo 1. Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	RAFT-ROP Ajanı(g)	CL (g)	nBMA (g)	AIBN (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Poli- nBMA /poli-EPCH blok oranı
PA-2	0.1250	1.5065	1.5192	0.0013	50	0.6865	21.78	0.30	81.078	2.38	24
PA-3	0.1040	1.5308	1.5198	0.0015	75	0.7850	24.87	0.28	85.582	2.46	30
PA-8	0.1053	1.5466	1.5108	0.0012	305	1.2435	39.30	0.28	101.473	2.74	66
PA-10	0.1065	1.5150	1.5300	0.0013	525	1.2204	38.70	0.18	88.774	2.59	25

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

Tablo 2. Monomer miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

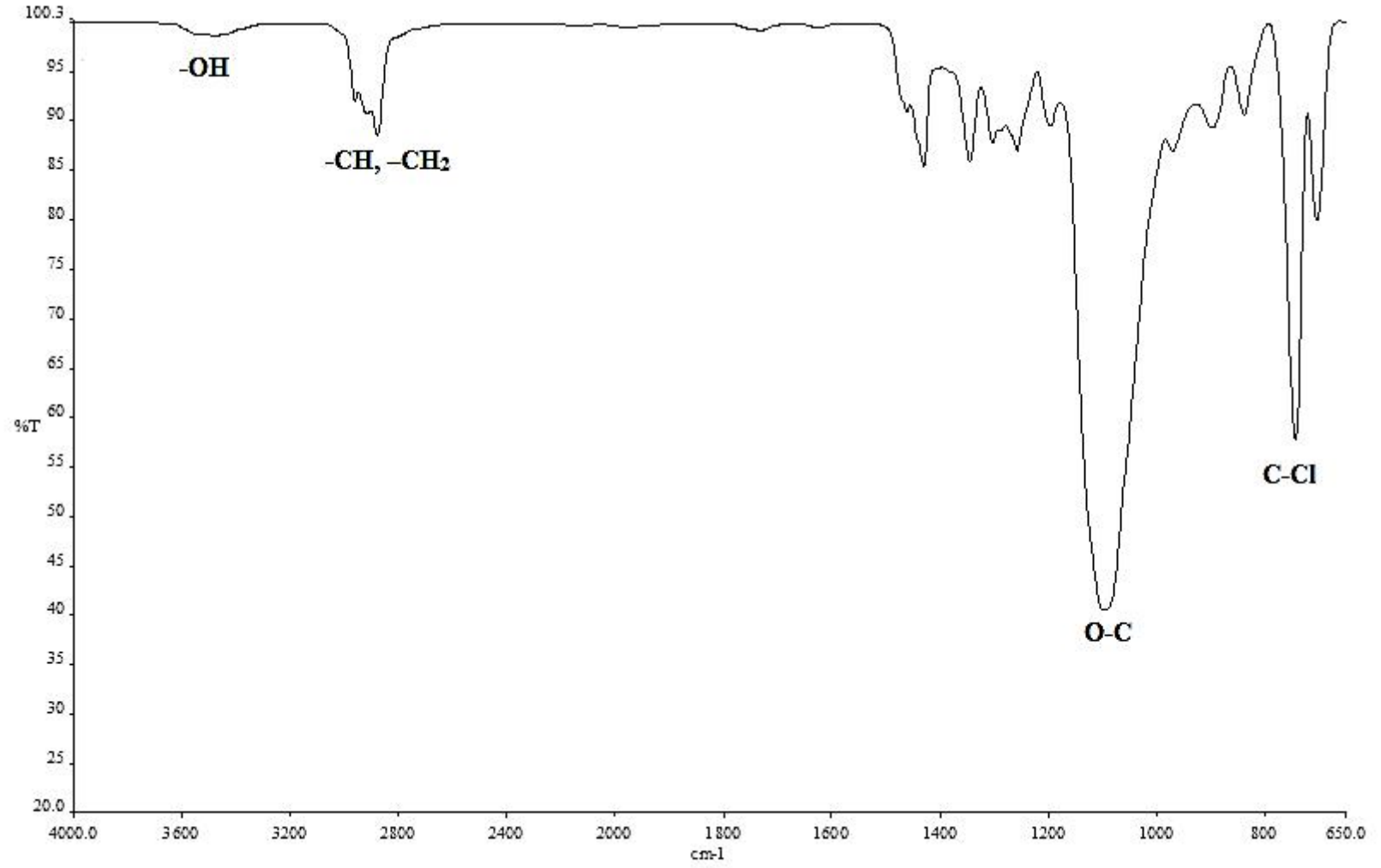
Kod	RAFT-ROP Ajanı(g)	CL (g)	nBMA (g)	AIBN (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	Poli- nBMA /poli-EPCH blok oranı
PB-4	0.1020	1.5034	2.0540	0.0012	150	1.5273	41.72	0.26	63.945	2.02	17
PB-5	0.1168	1.5518	2.5440	0.0011	150	1.9972	47.39	0.24	79.057	2.13	11
PB-6	0.1029	1.5258	3.0380	0.0015	150	2.1480	46.01	0.22	106.747	2.26	-
PB-7	0.1118	1.5150	3.5033	0.0014	150	2.6700	52.03	0.20	94.581	2.18	-

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

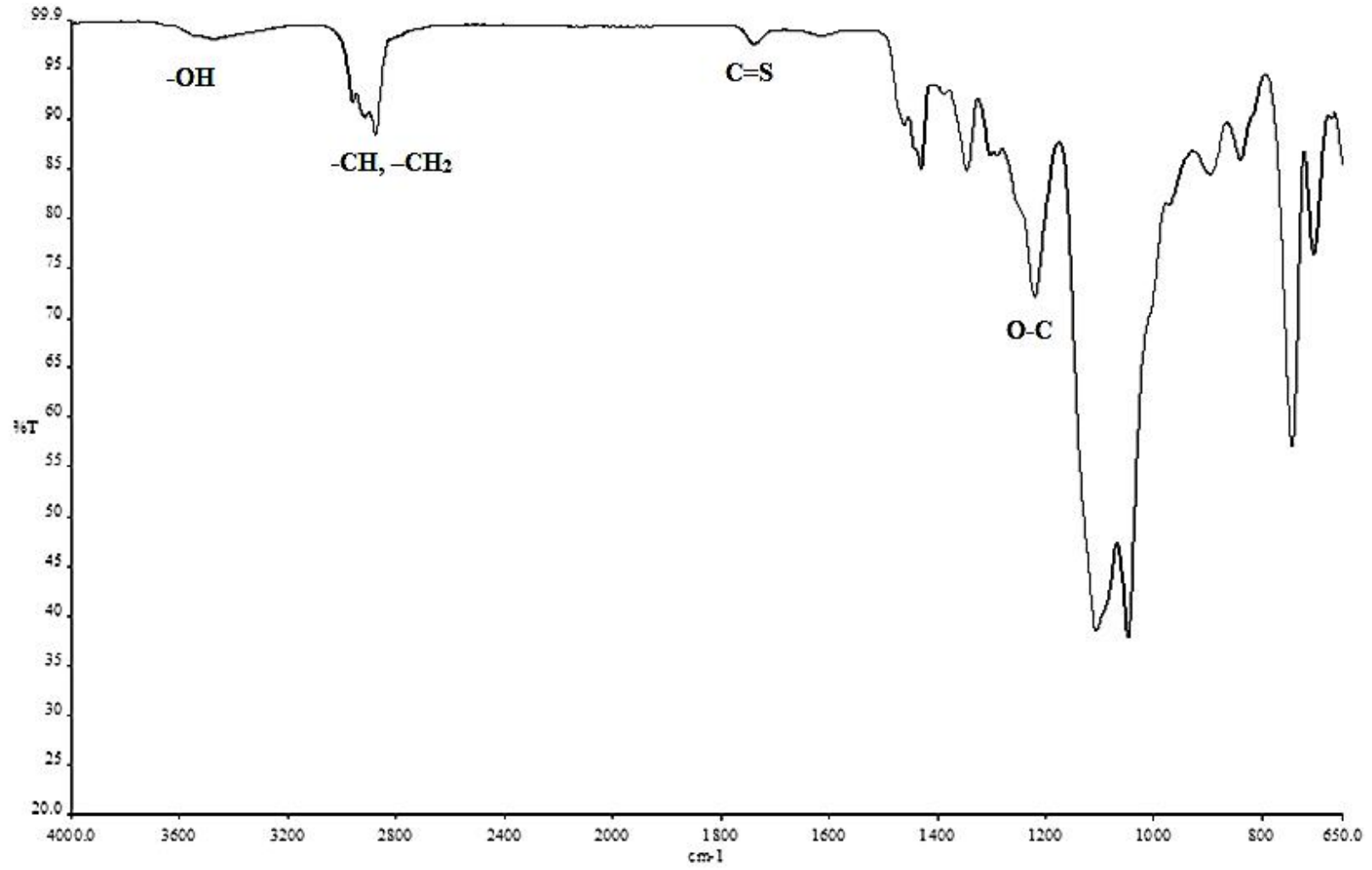
Tablo 3. RAFT-ROP ajanı miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	RAFT-ROP Ajanı(g)	CL (g)	nBMA (g)	AIBN (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	Poli- nBMA /poli-EPCH blok oranı
PD-1	0.0513	1.5300	1.5033	0.0005	270	0.9171	29.72	0.26	160.059	2.35	26
PC-2	0.0841	1.5180	1.5087	0.0008	270	1.0320	33.16	0.24	135.883	2.44	50
PD-3	0.1500	1.5184	1.5155	0.0015	270	1.1731	36.82	0.30	105.721	2.24	11
PC-4	0.2092	1.5296	1.5352	0.0020	270	1.3880	42.36	0.22	88.283	2.05	47
PD-5	0.2519	1.5235	1.5122	0.0025	270	1.4126	42.93	0.26	61.262	2.10	13

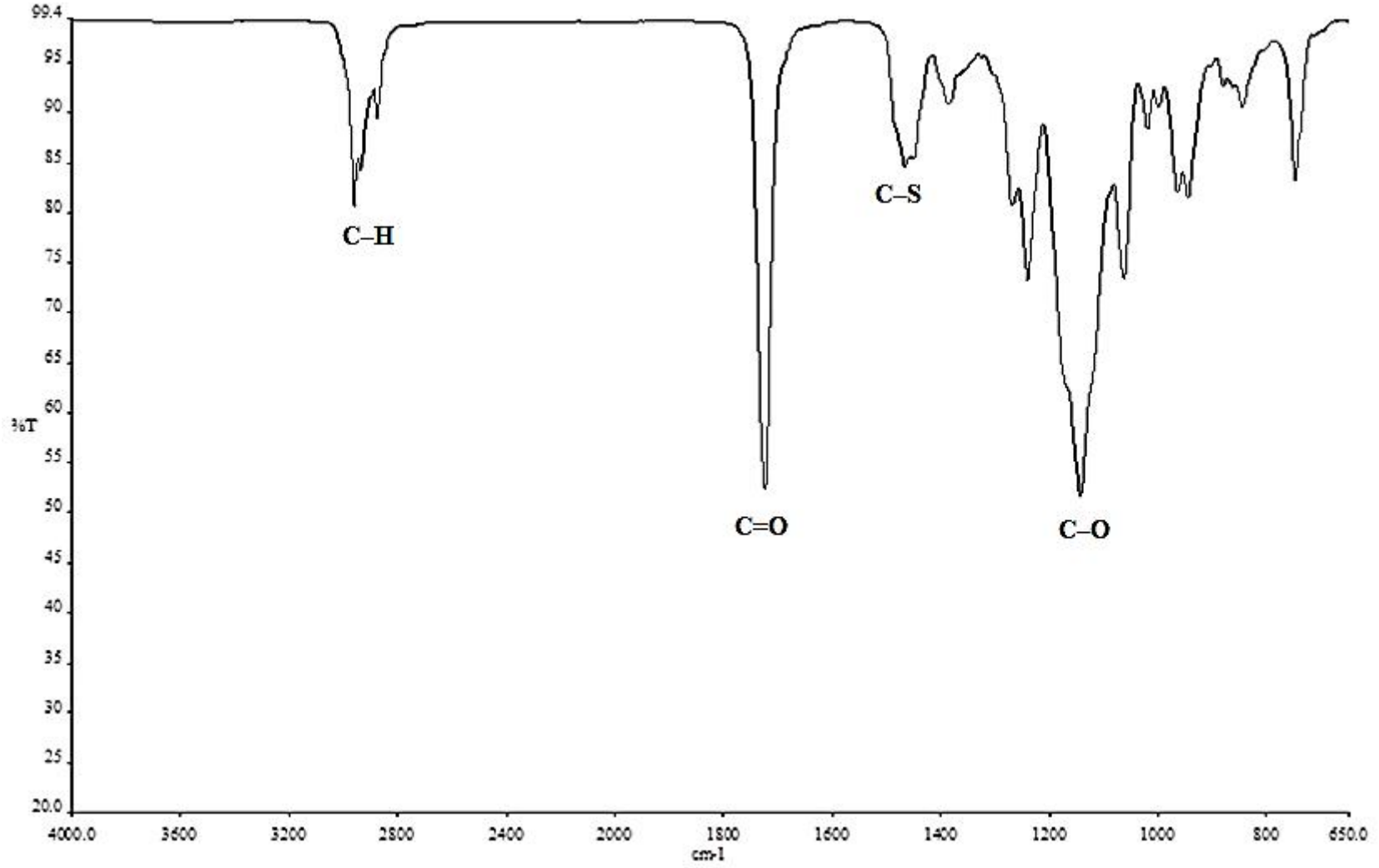
Sıcaklık = 90 °C; DMF = 3 mL; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml)



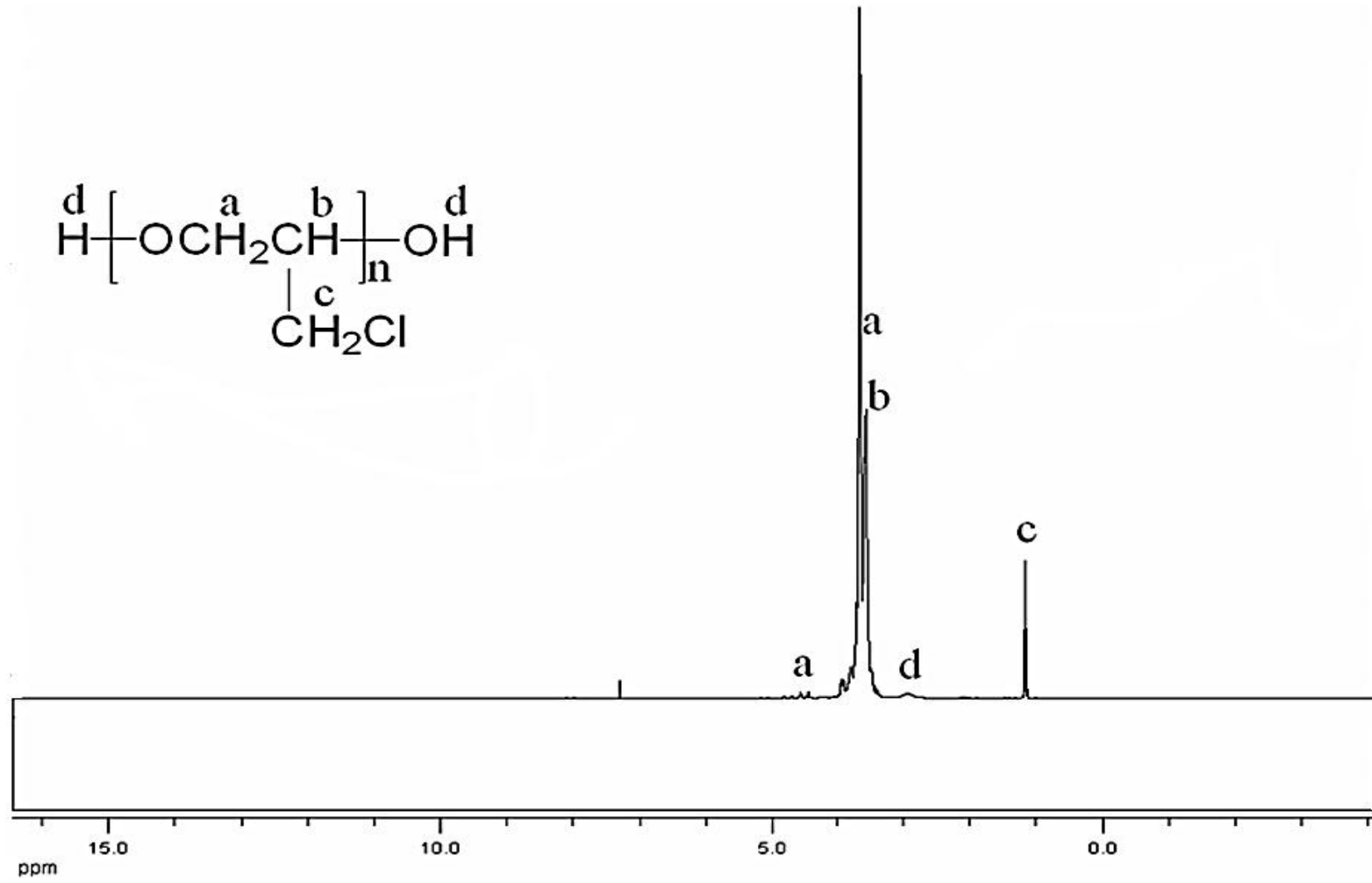
Ek Şekil 1. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in FT-IR spektrumu



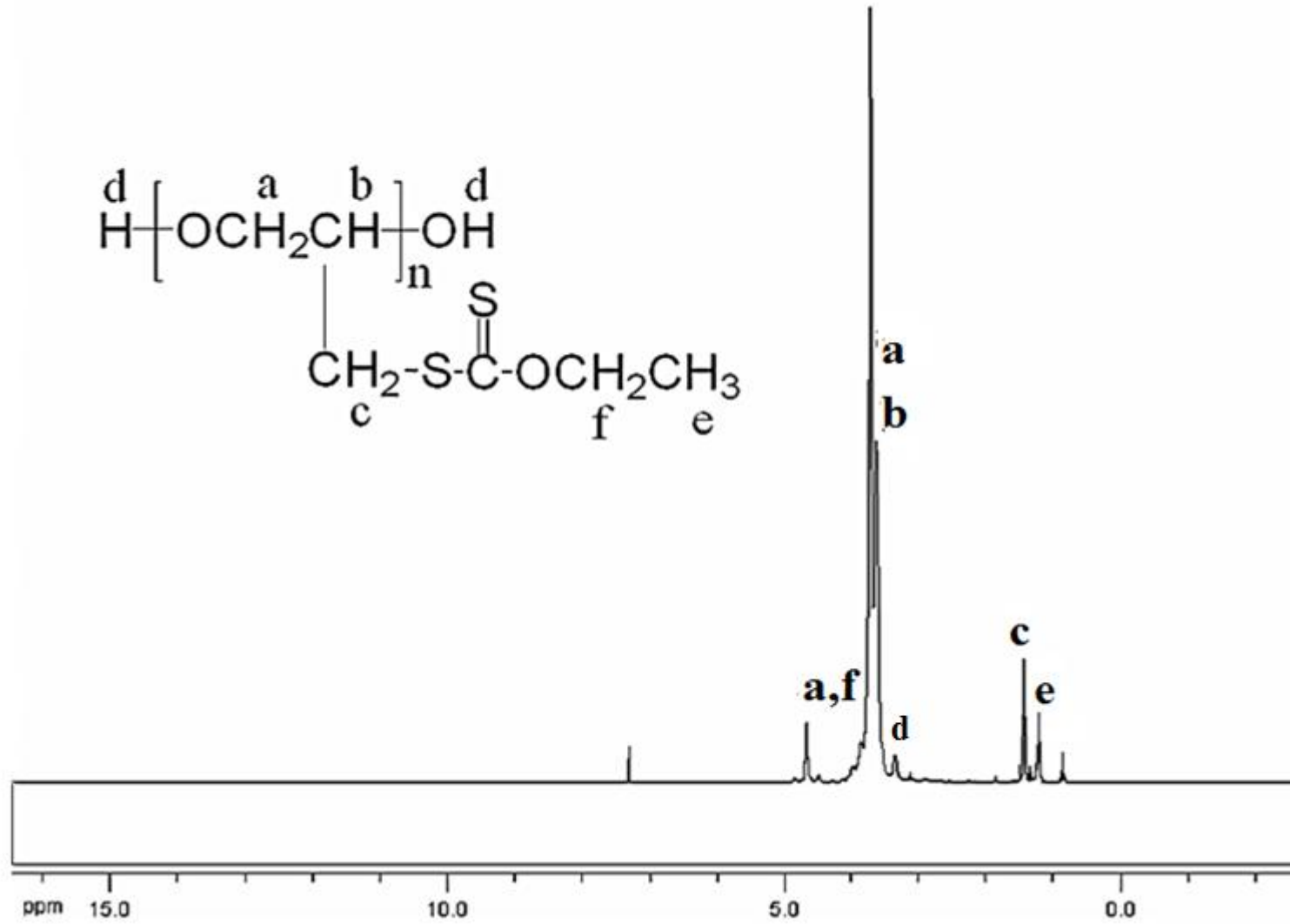
Ek Şekil 2. RAFT-ROP ajanının FT-IR spektrumu



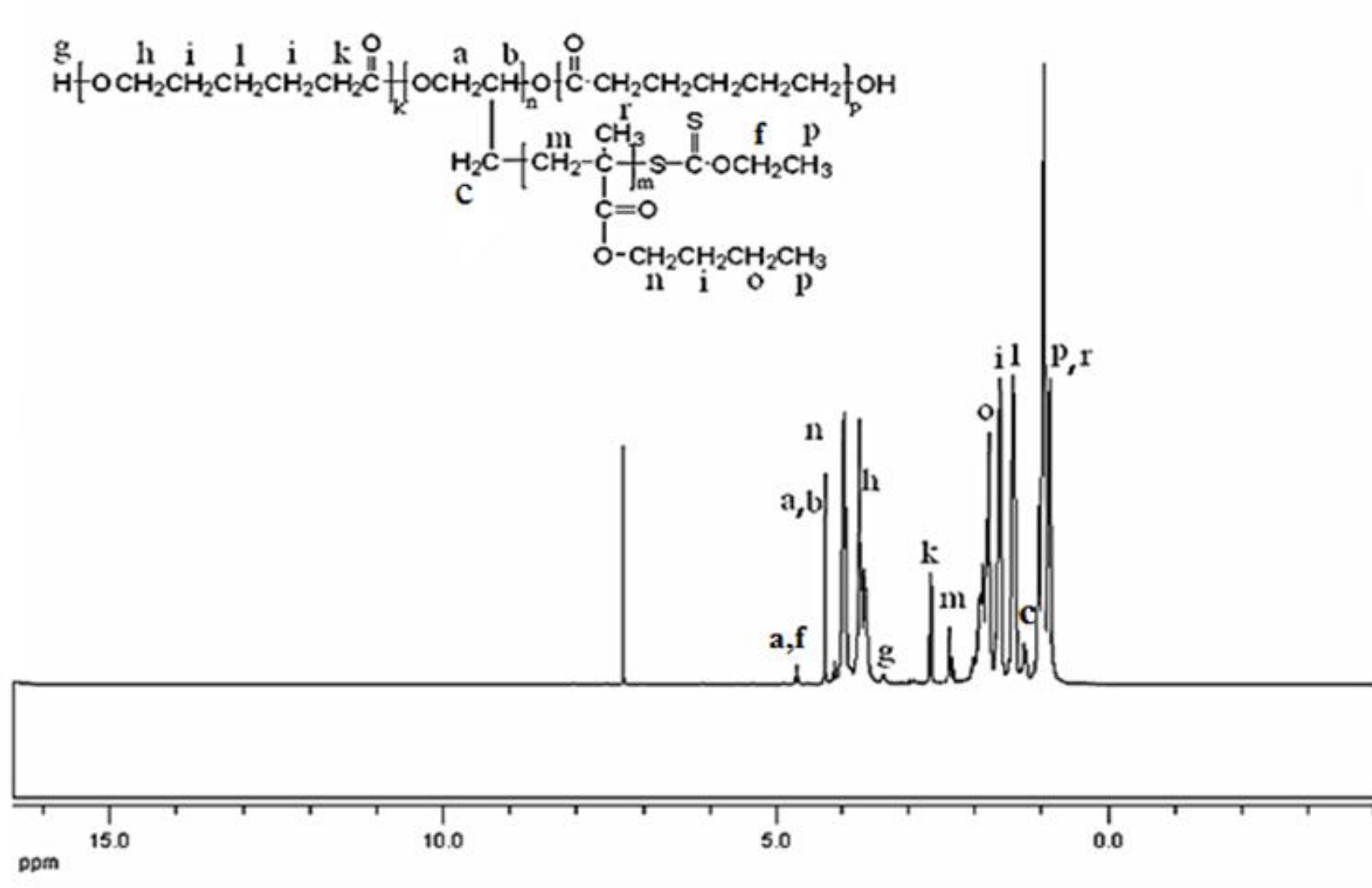
Ek Şekil 3. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerinin (PA-8) FT-IR spektrumu



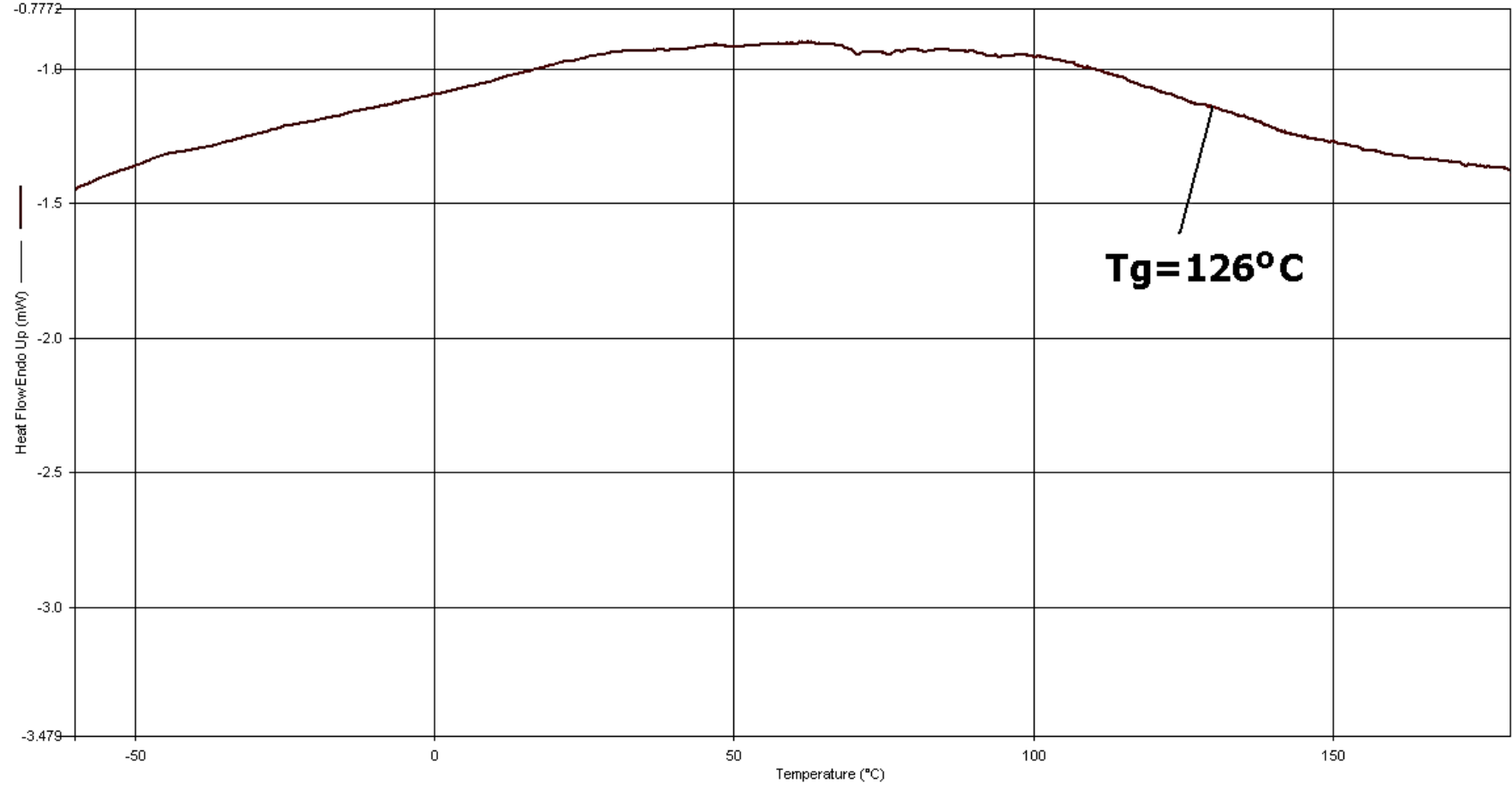
Ek Şekil 4. Poliepiklorhidrin (poli-EPCH) 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



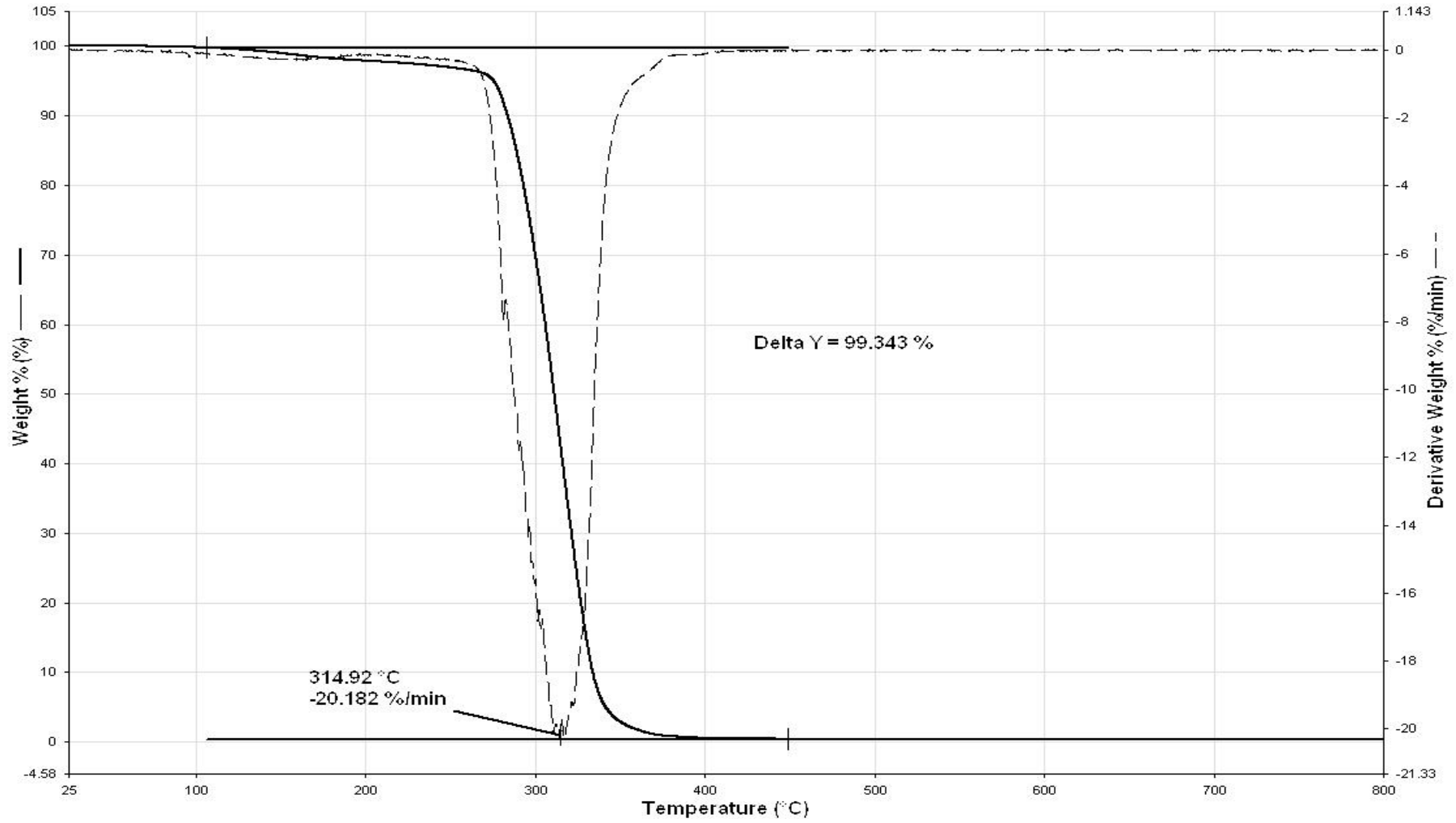
Ek Şekil 5. RAFT-ROP ajanının ¹H-NMR spektrumu



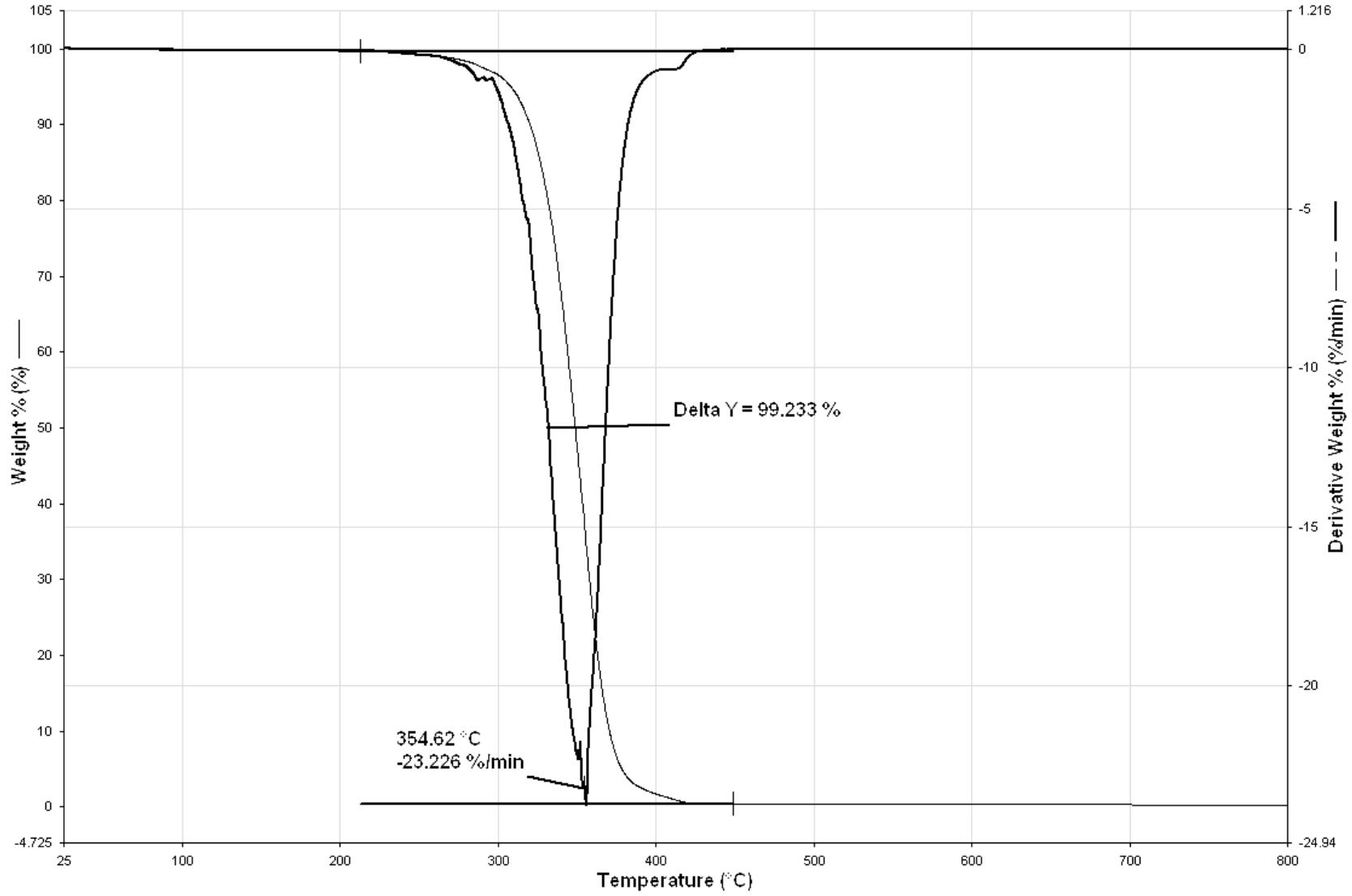
Ek Şekil 6. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerinin (PD-5) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



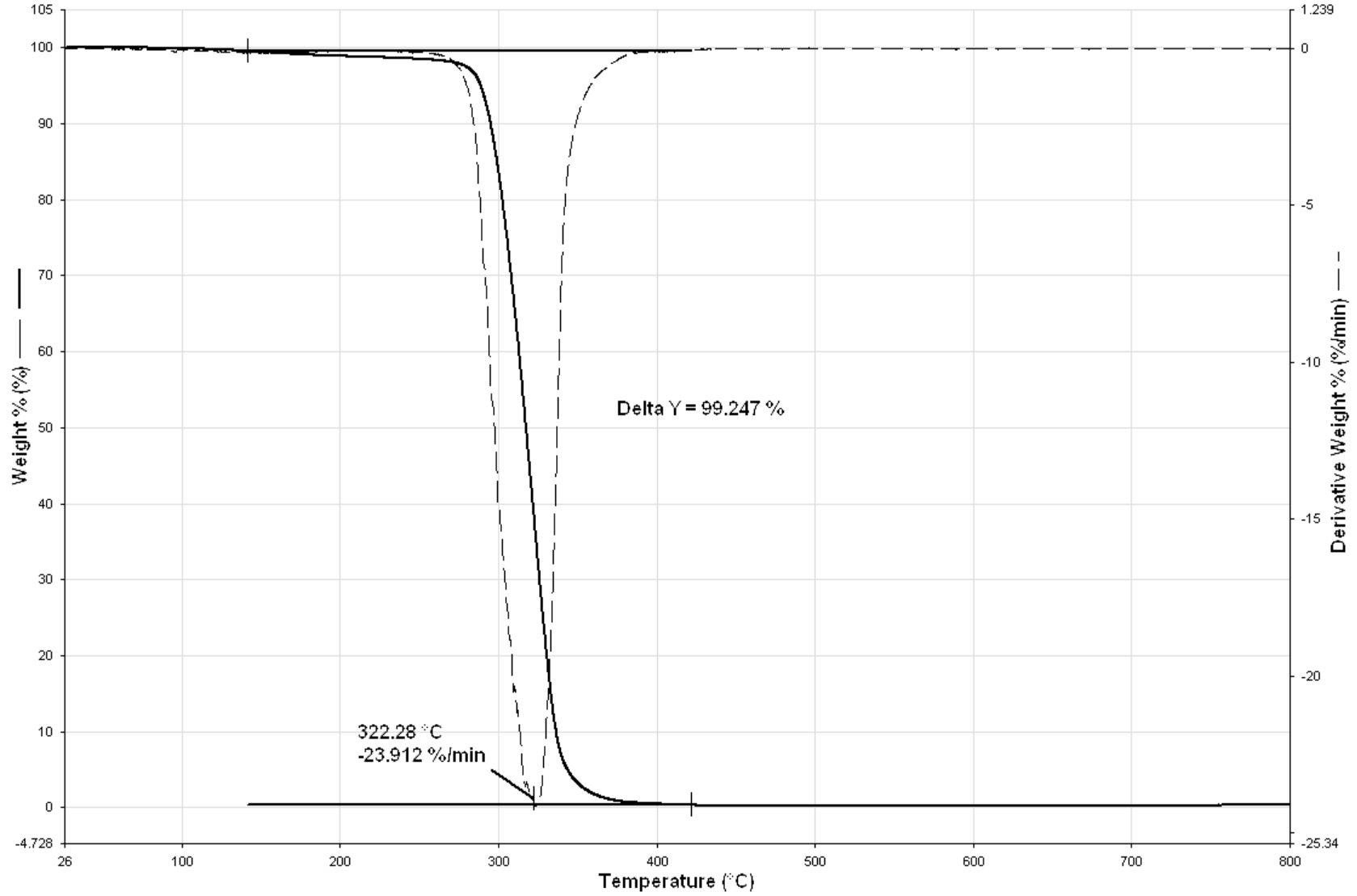
Ek Şekil 7. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimerin (PB-2) DSC eğrisi



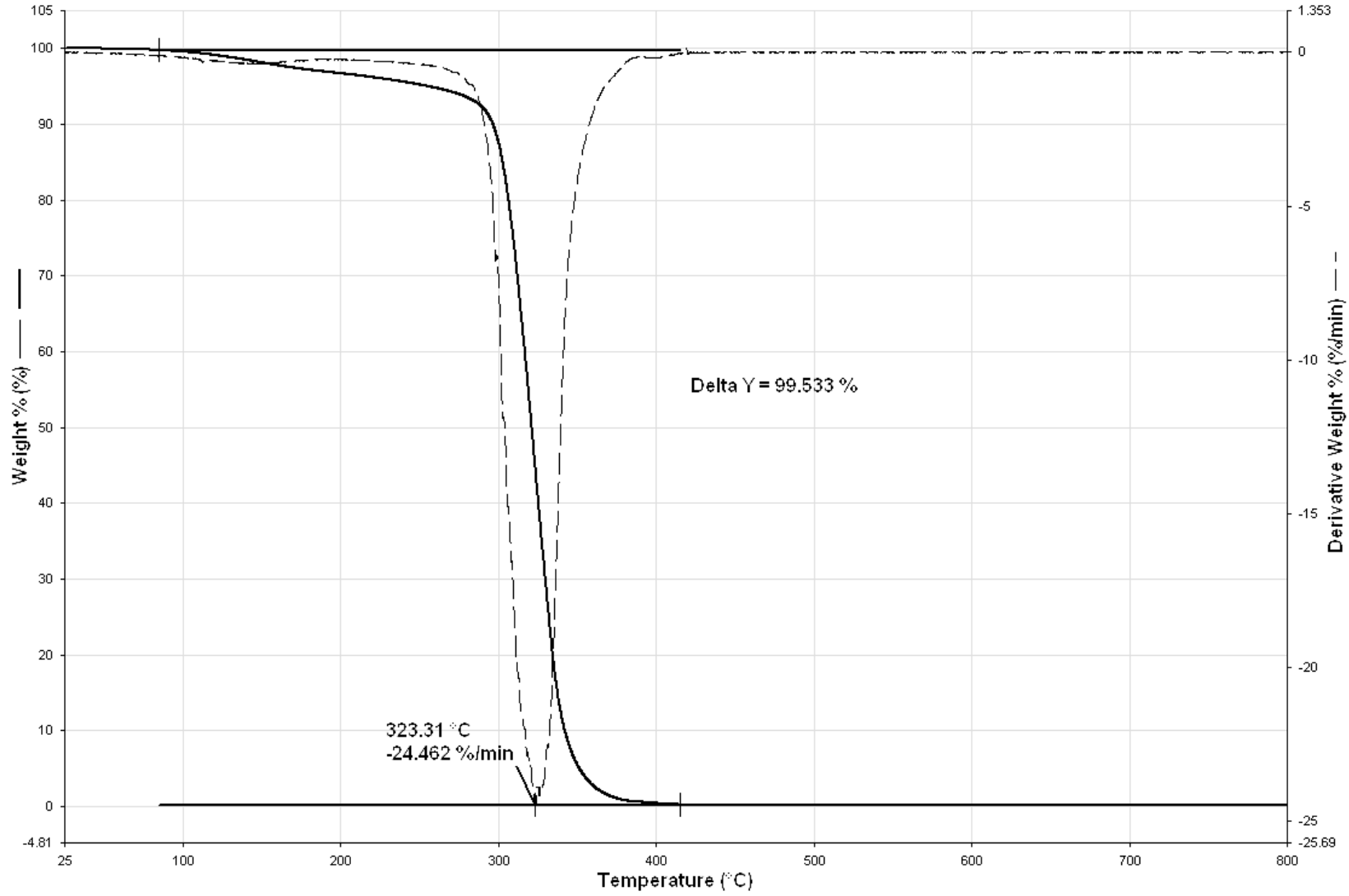
Ek Şekil 8. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-2) için TGA eğrisi



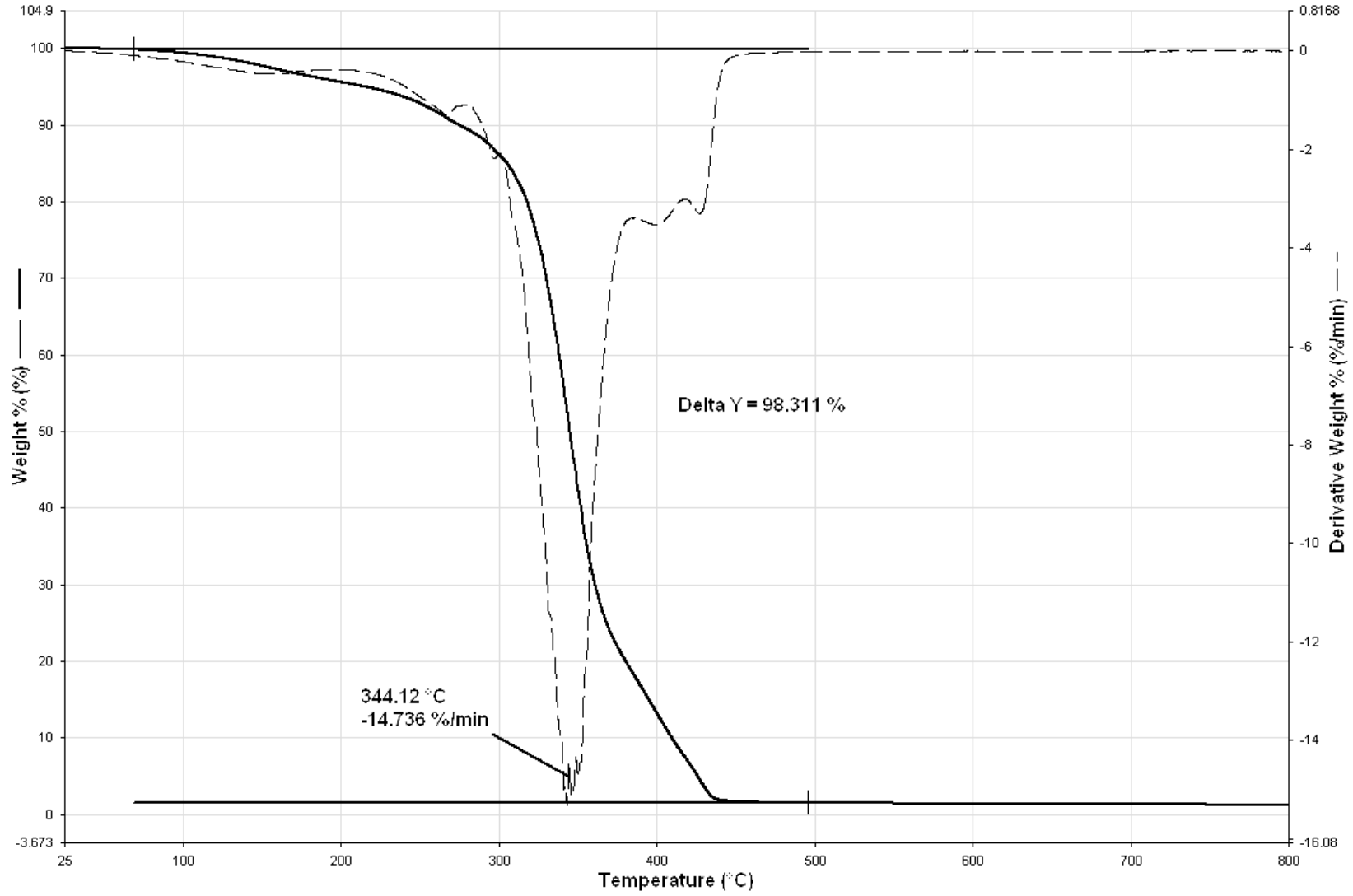
Ek Şekil 9. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-3) için TGA eğrisi



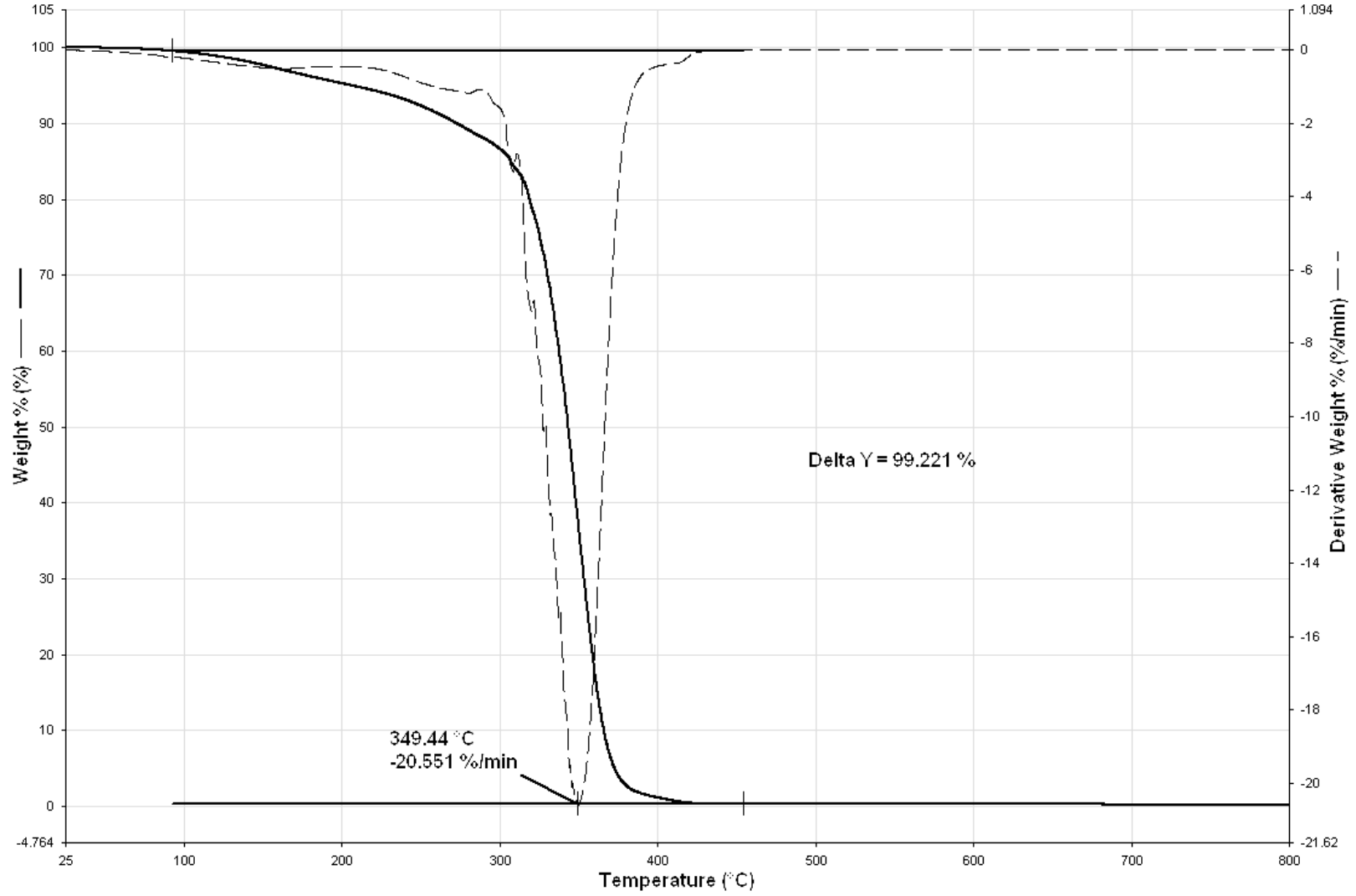
Ek Şekil 10. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-8) için TGA eğrisi



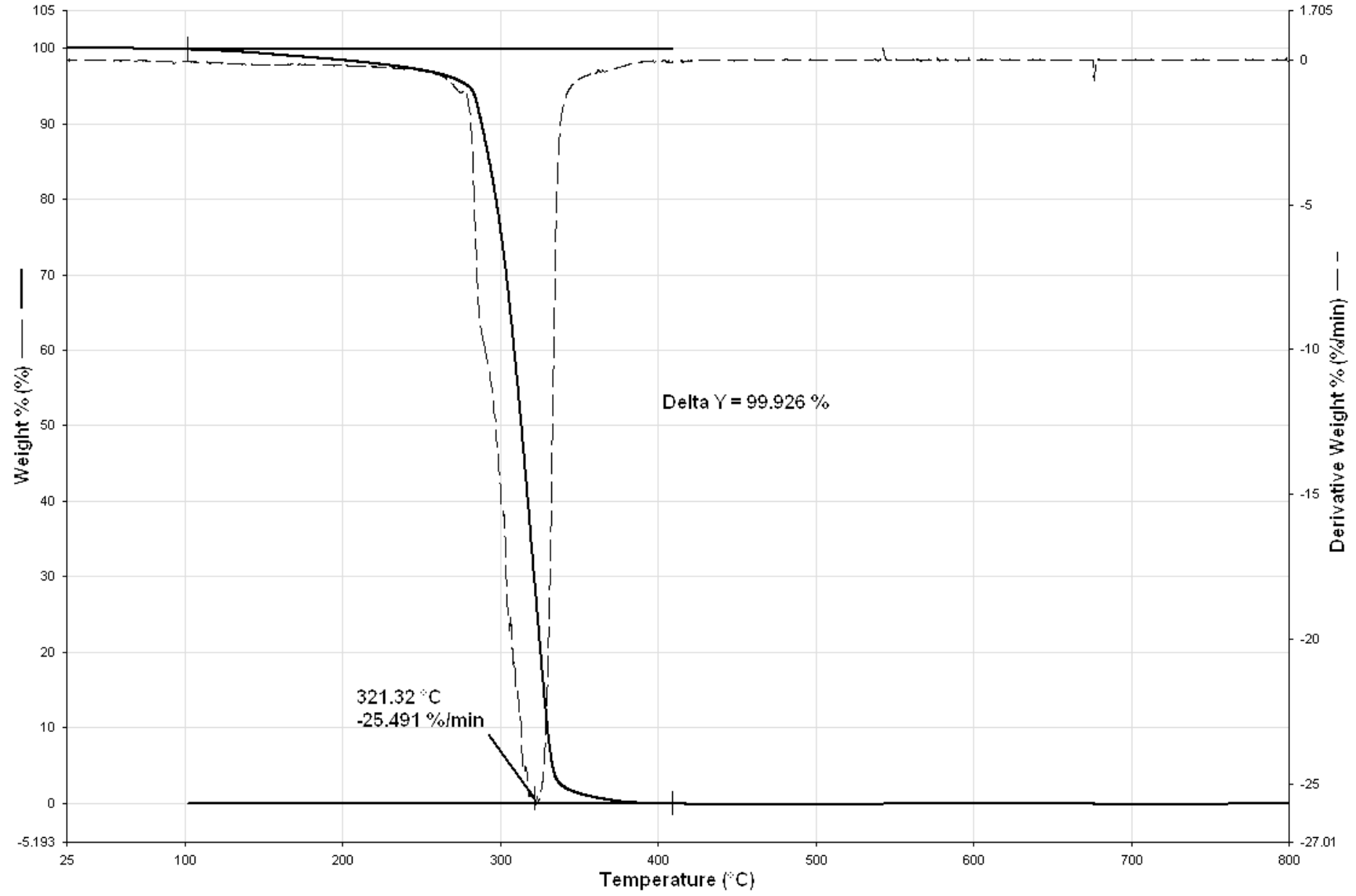
Ek Şekil 11. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PA-10) için TGA eğrisi



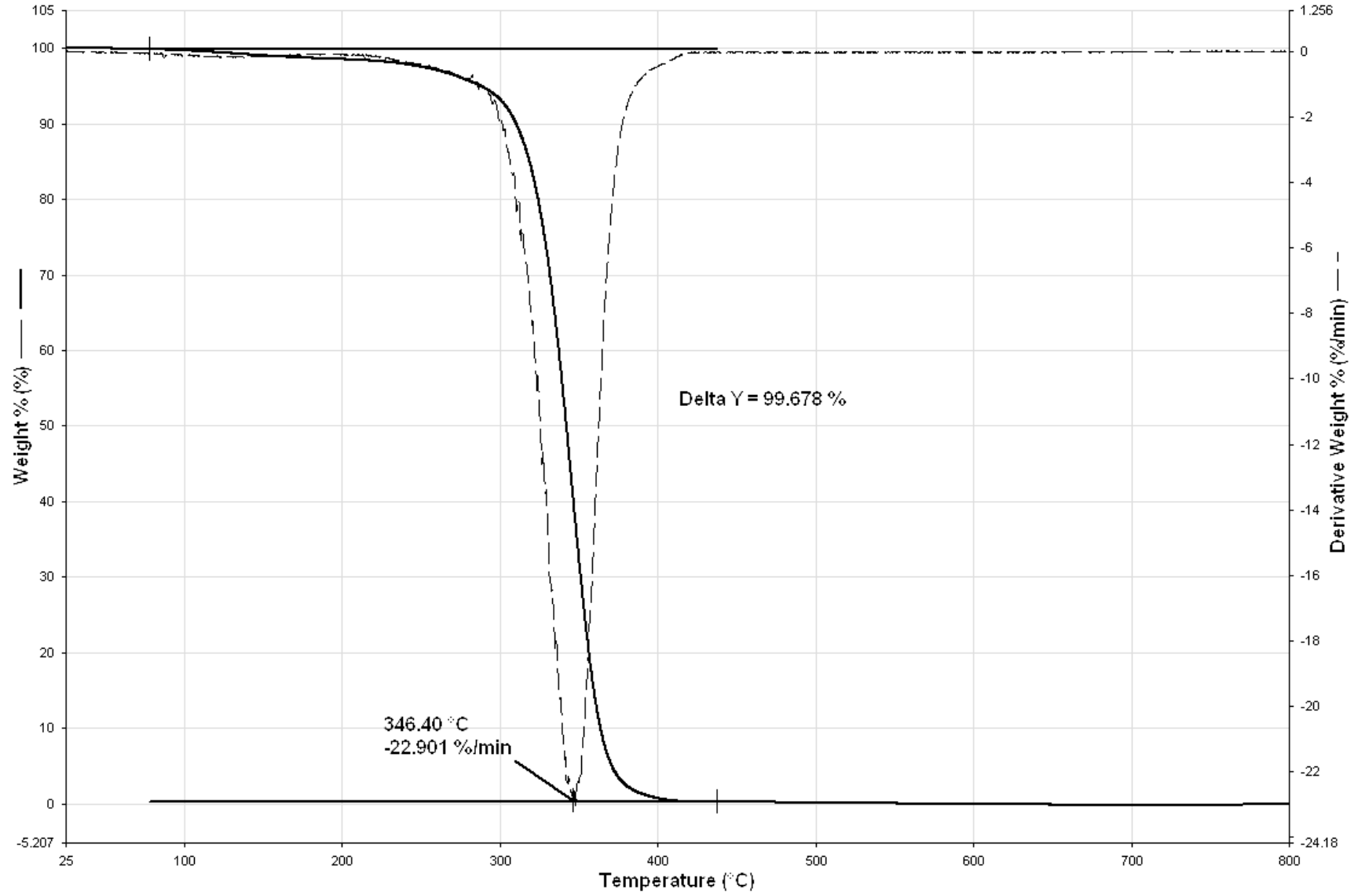
Ek Şekil 12. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PB-4) için TGA eğrisi



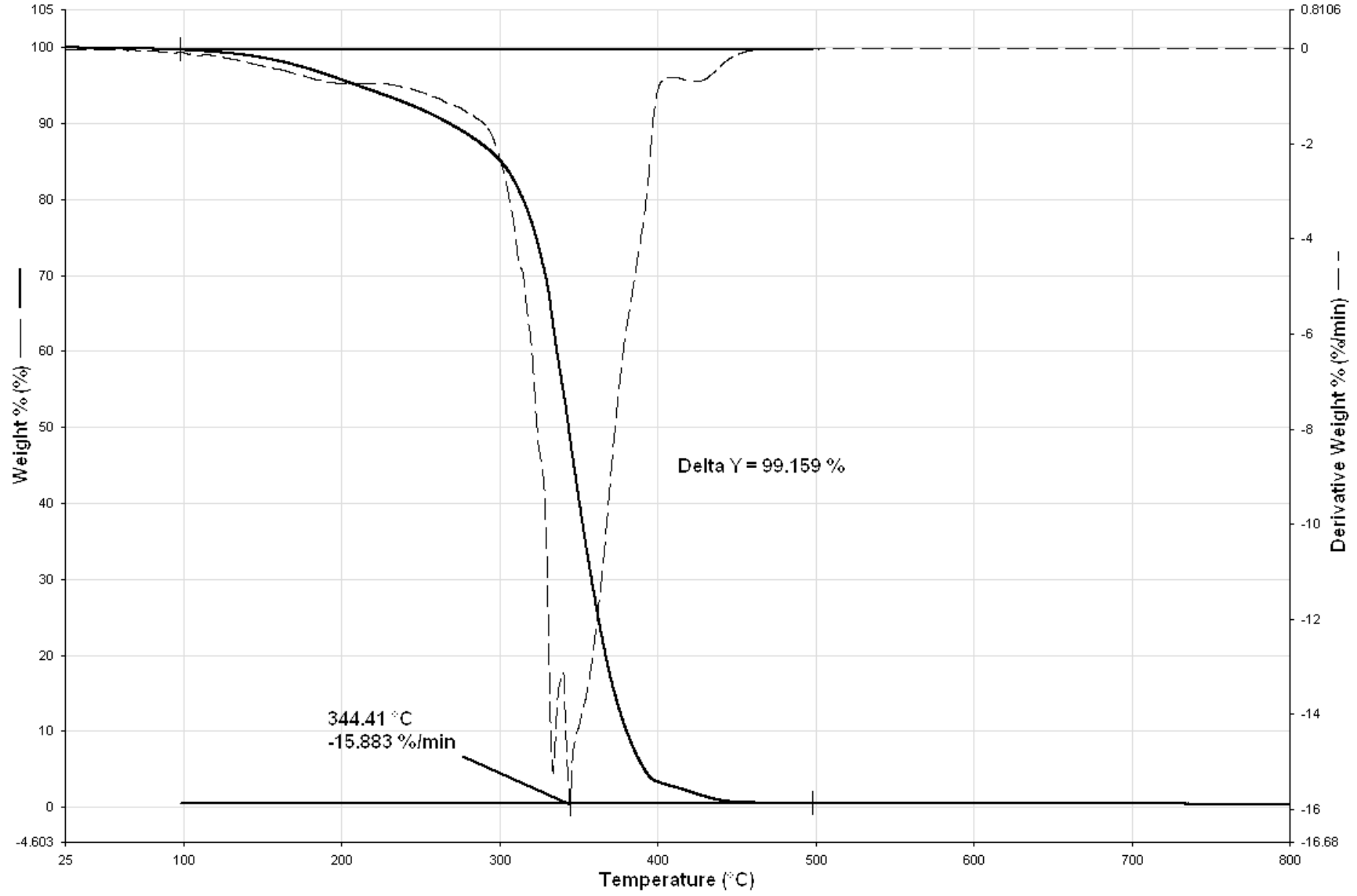
Ek Şekil 13. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PB-5) için TGA eğrisi



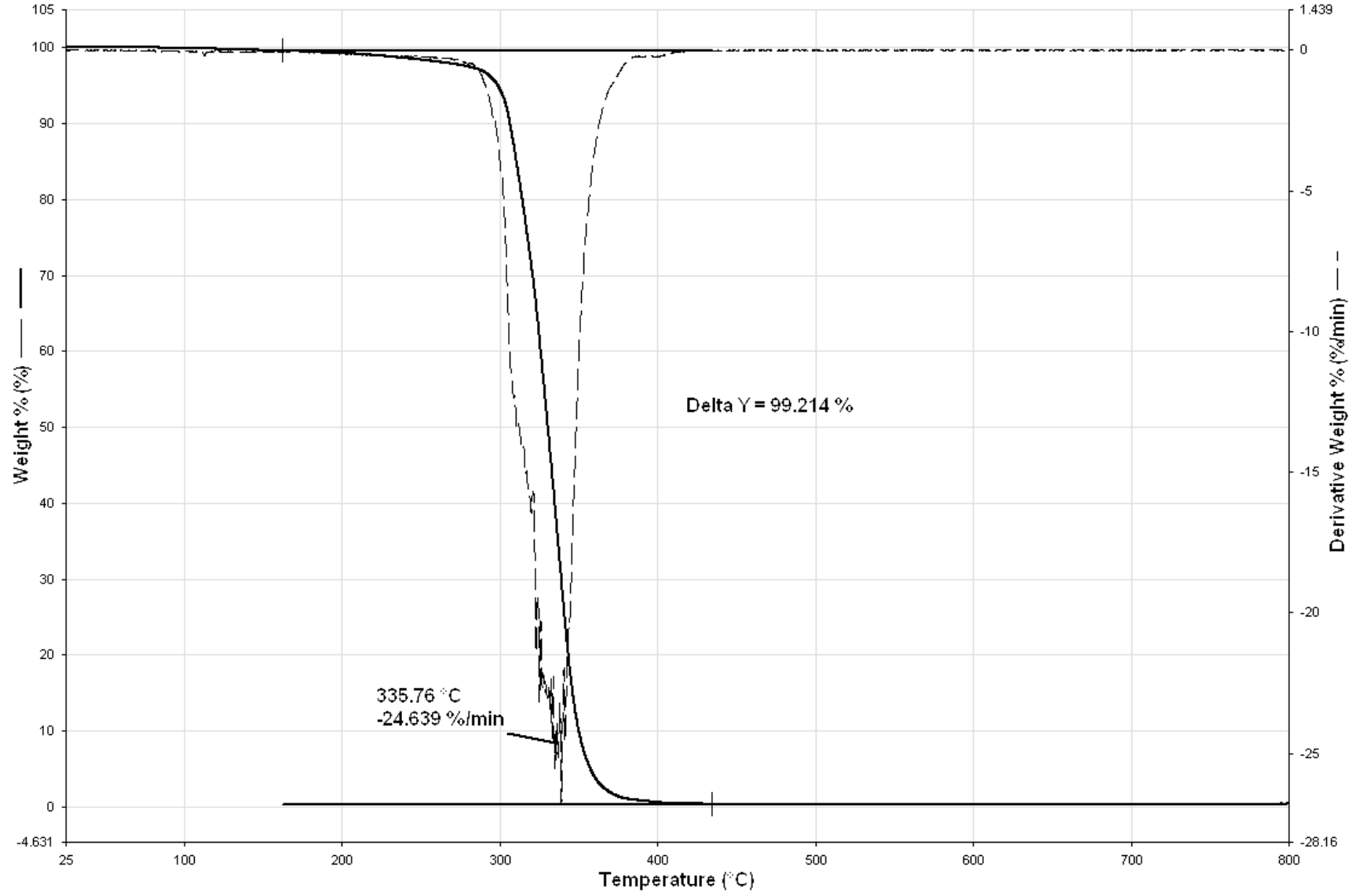
Ek Şekil 14. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-1) için TGA eğrisi



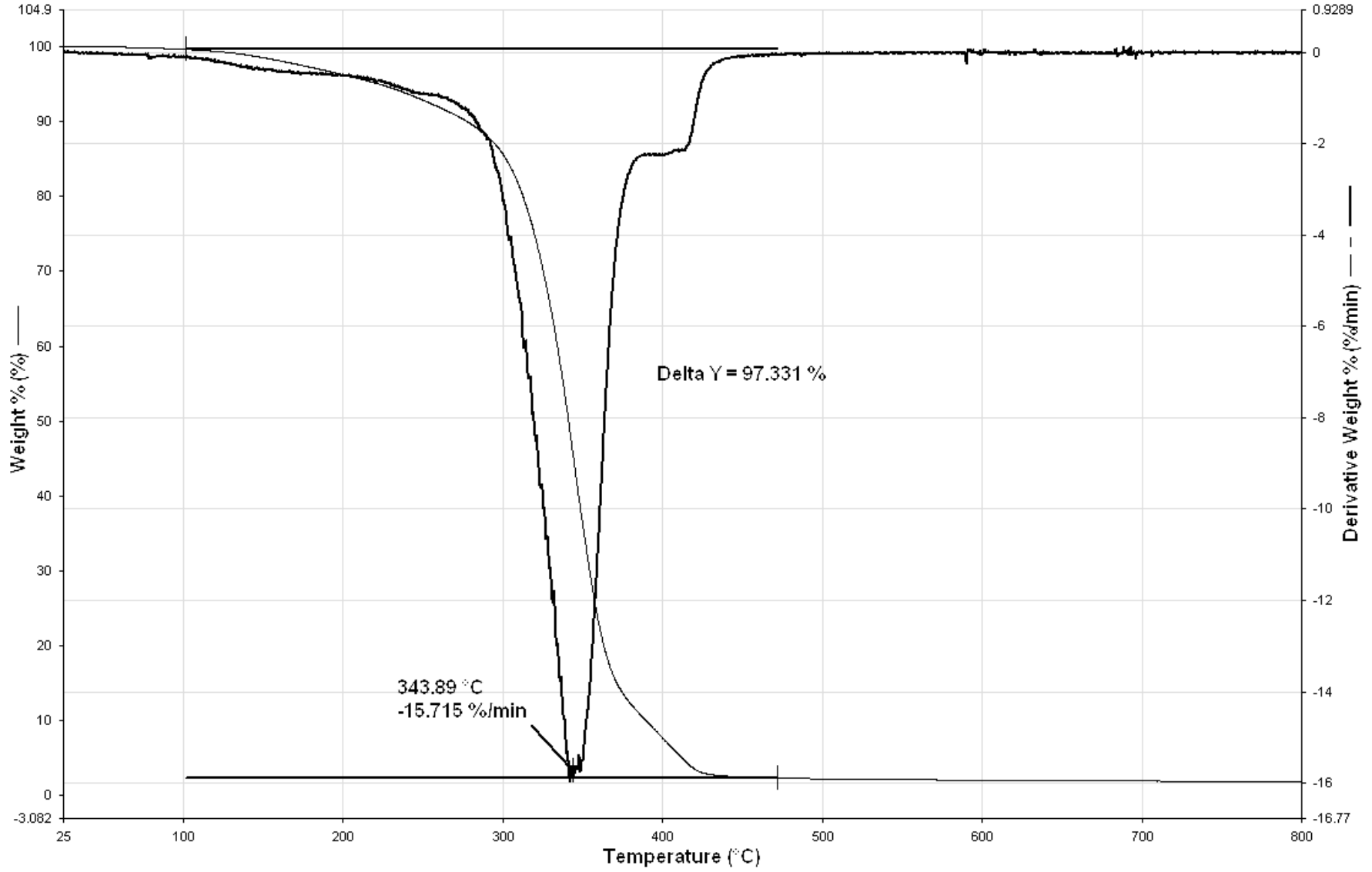
Ek Şekil 15. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PC-2) için TGA eğrisi



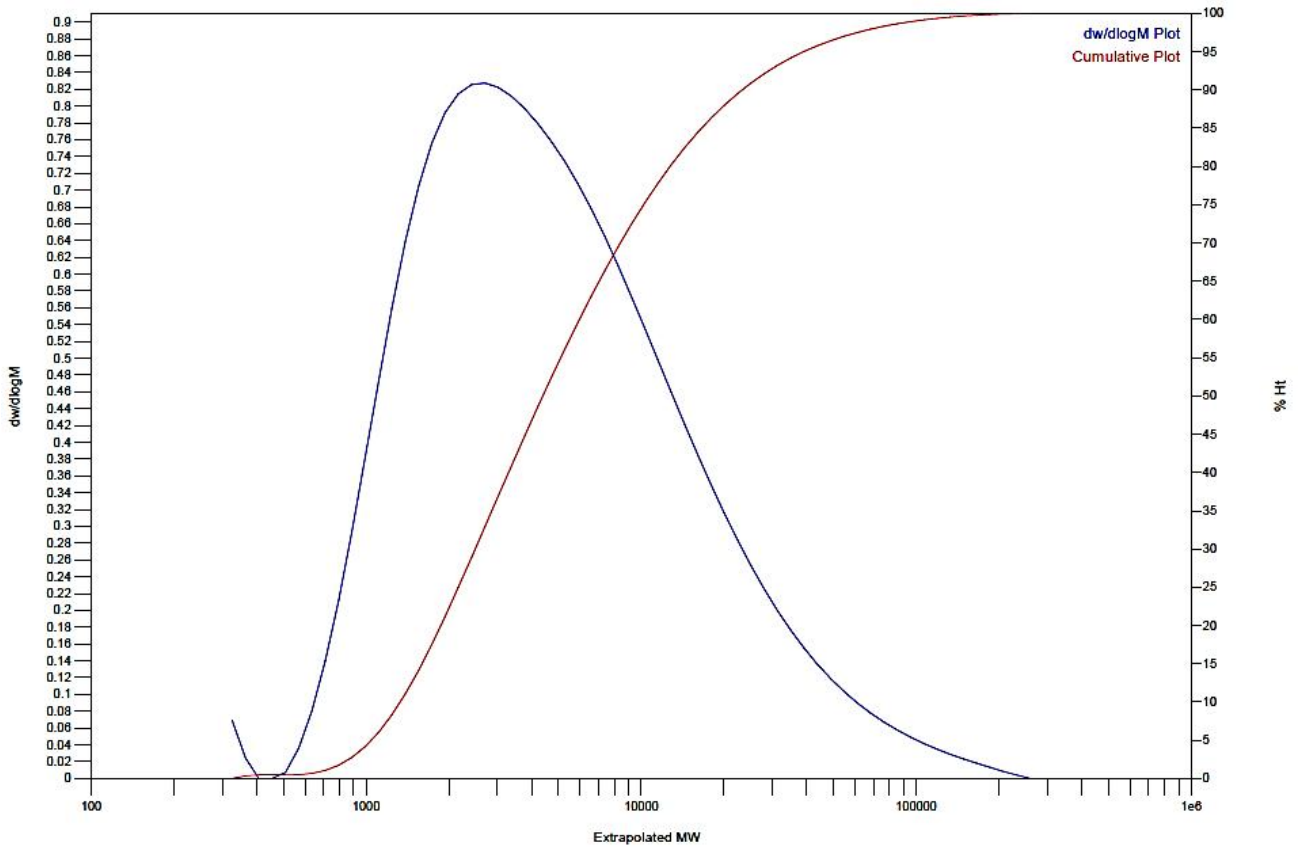
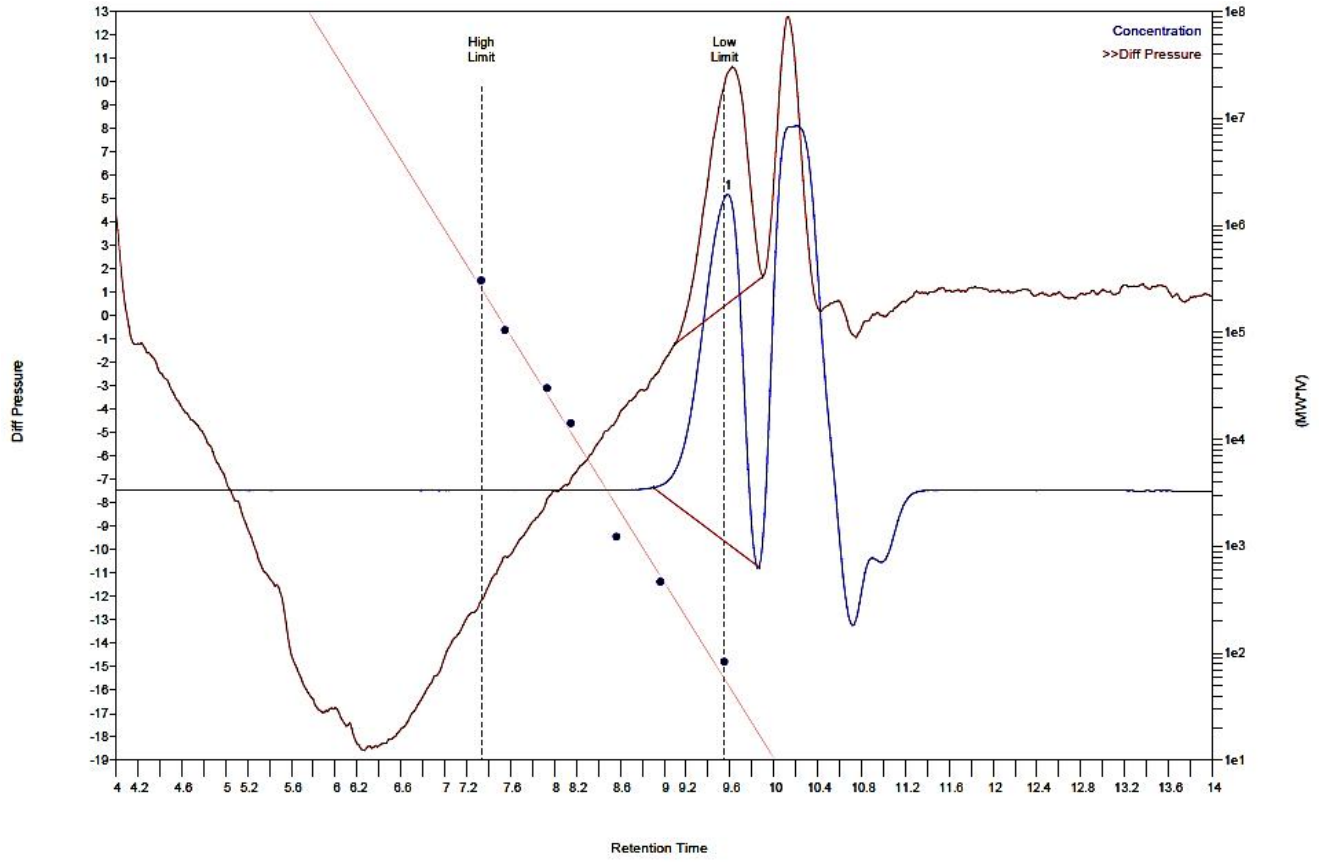
Ek Şekil 16. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-3) için TGA eğrisi



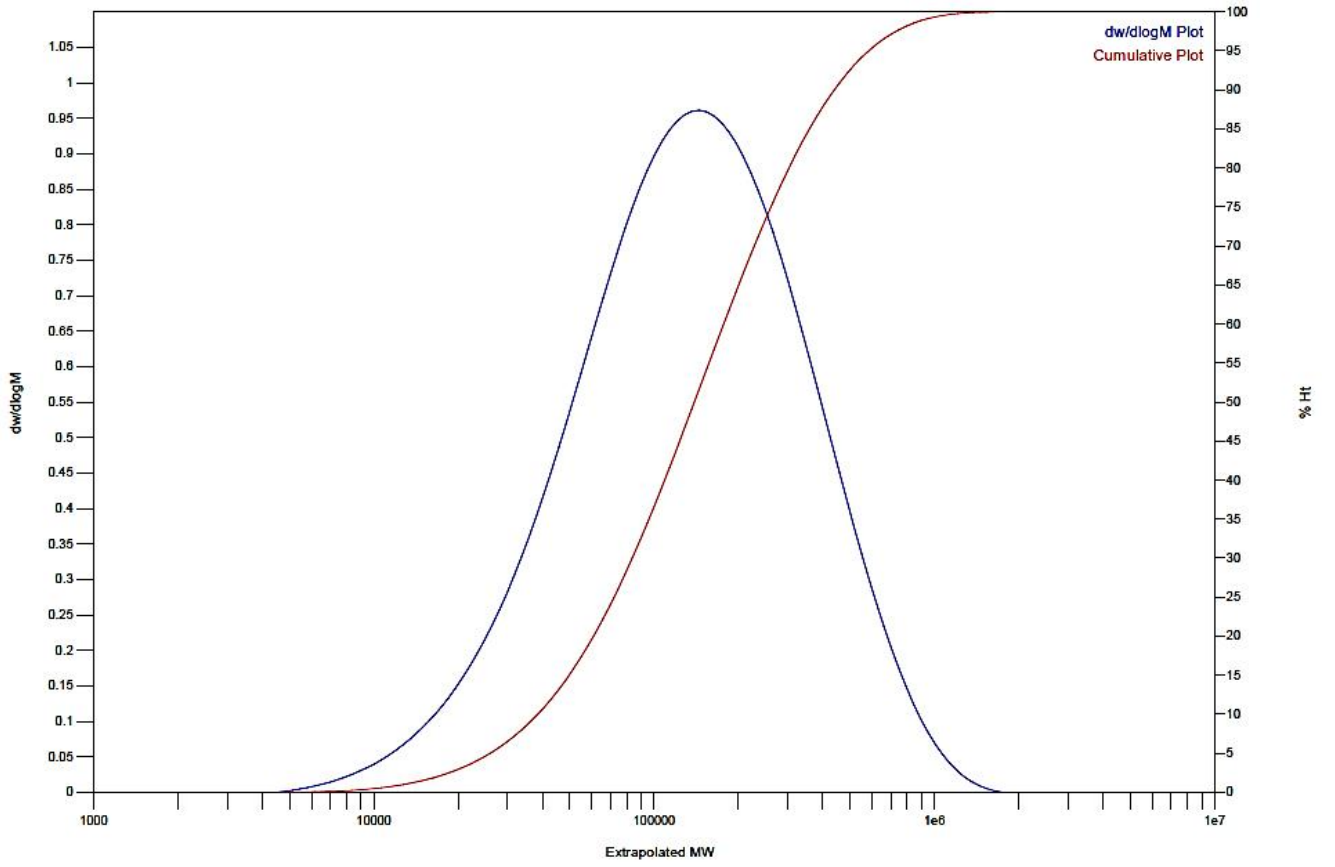
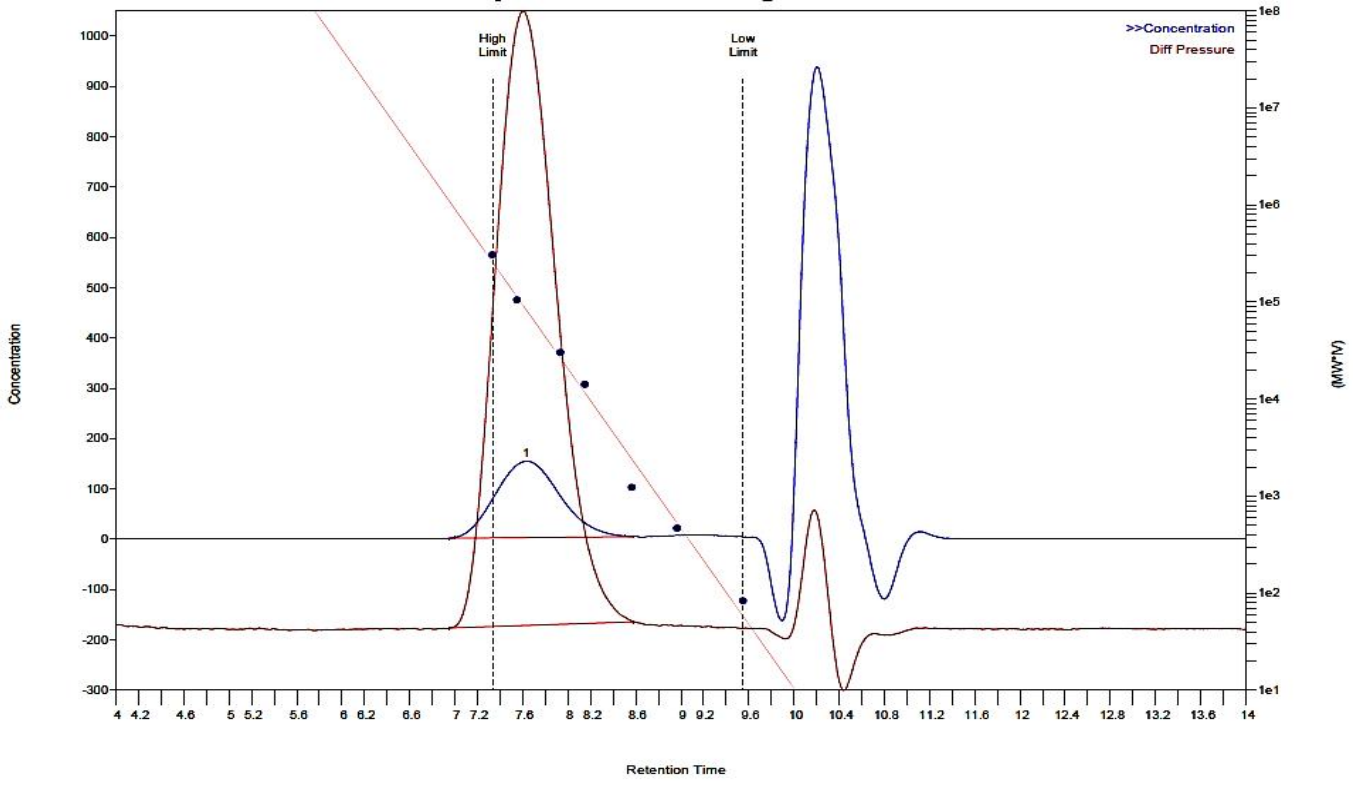
Ek Şekil 17. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PC-4) için TGA eğrisi



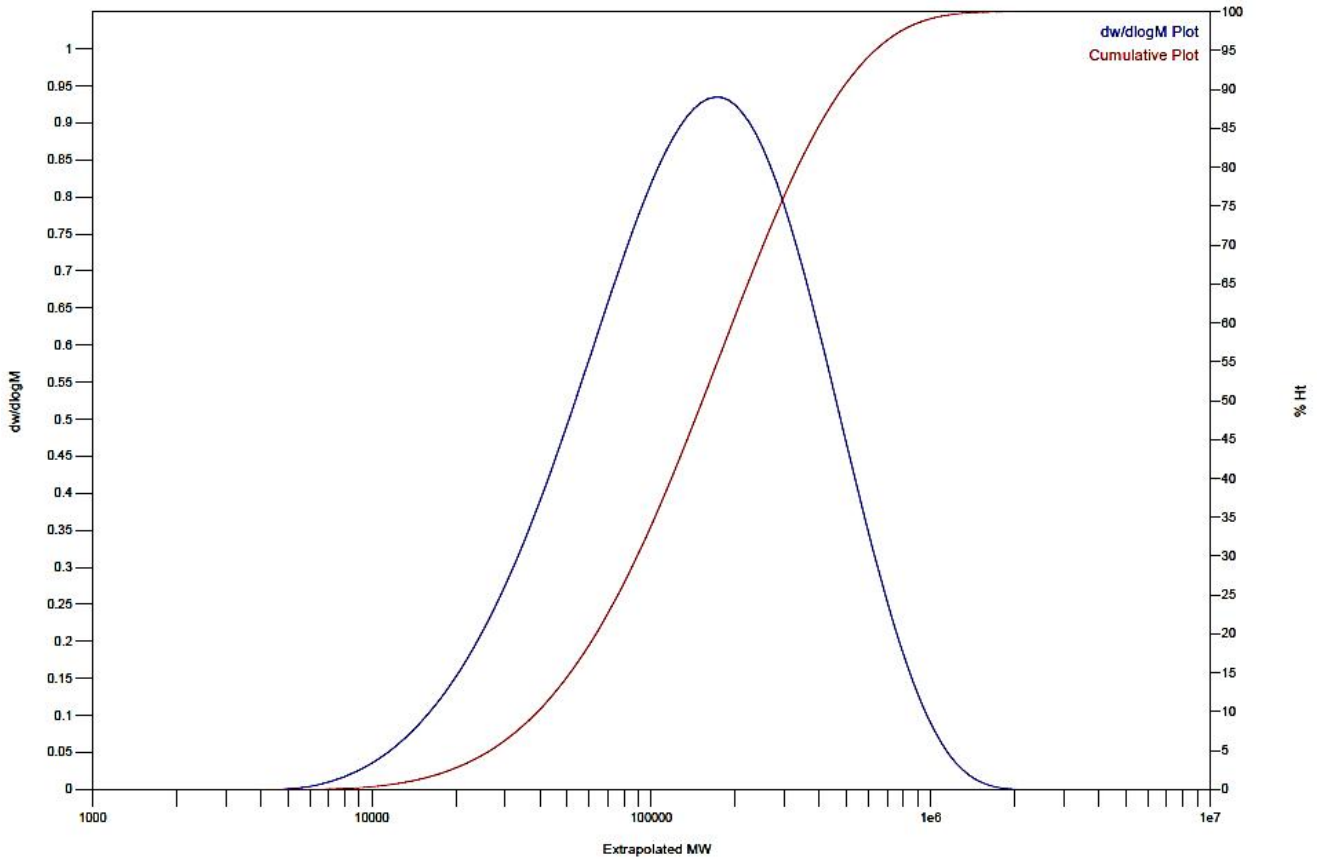
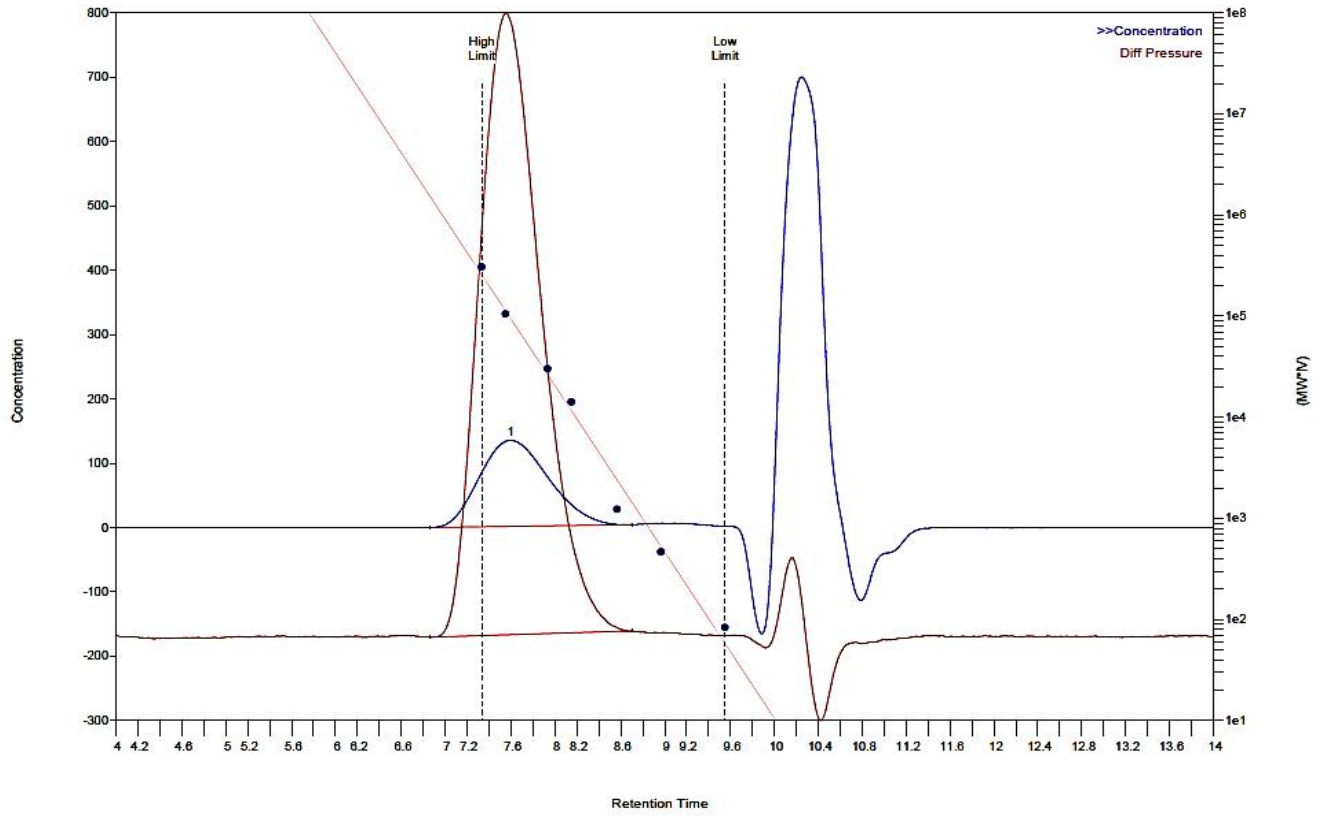
Ek Şekil 18. Poli (CL-b-EPCH-g-nBMA-b-CL) blok-graft kopolimer (PD-5) için TGA eğrisi



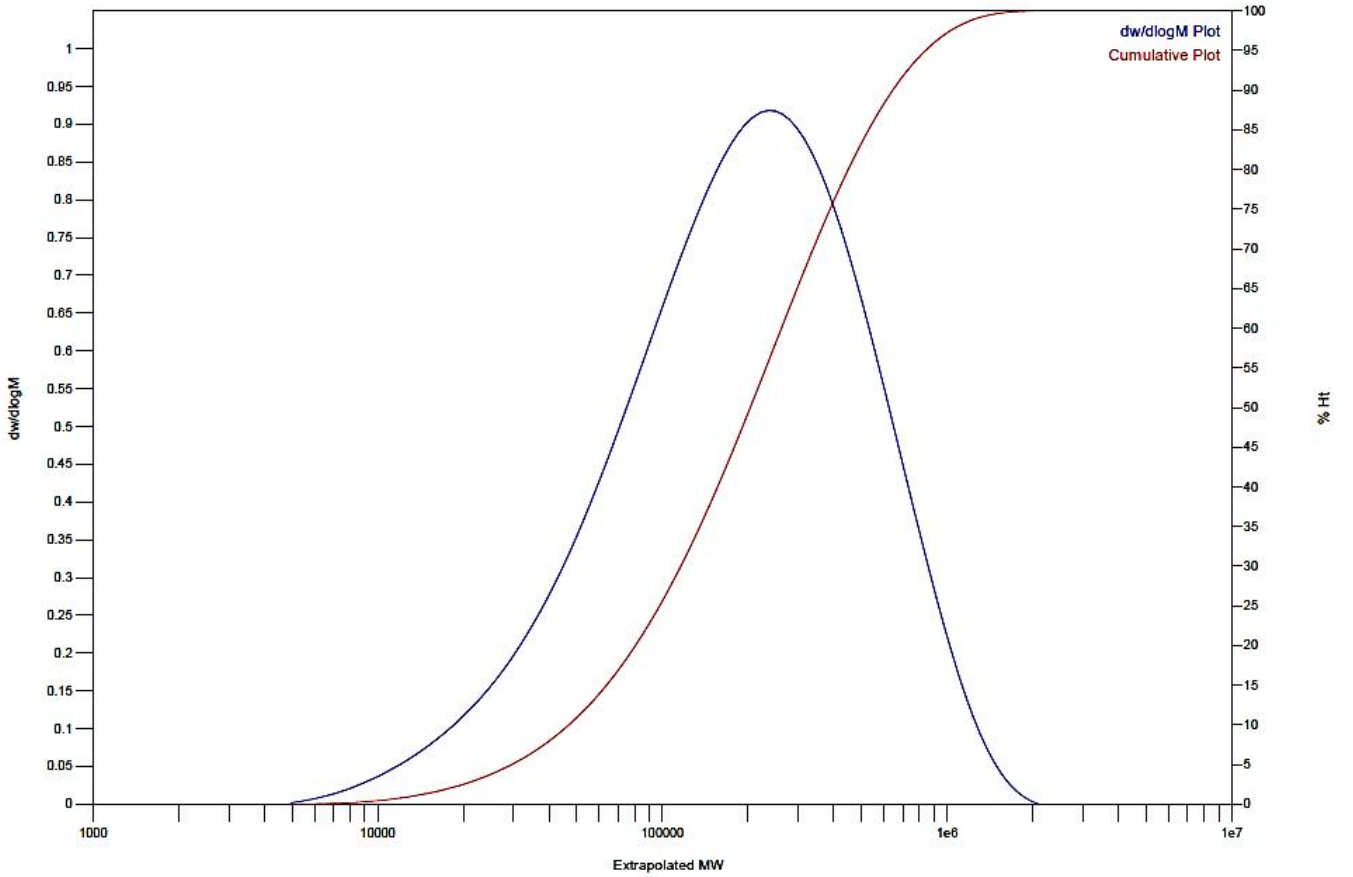
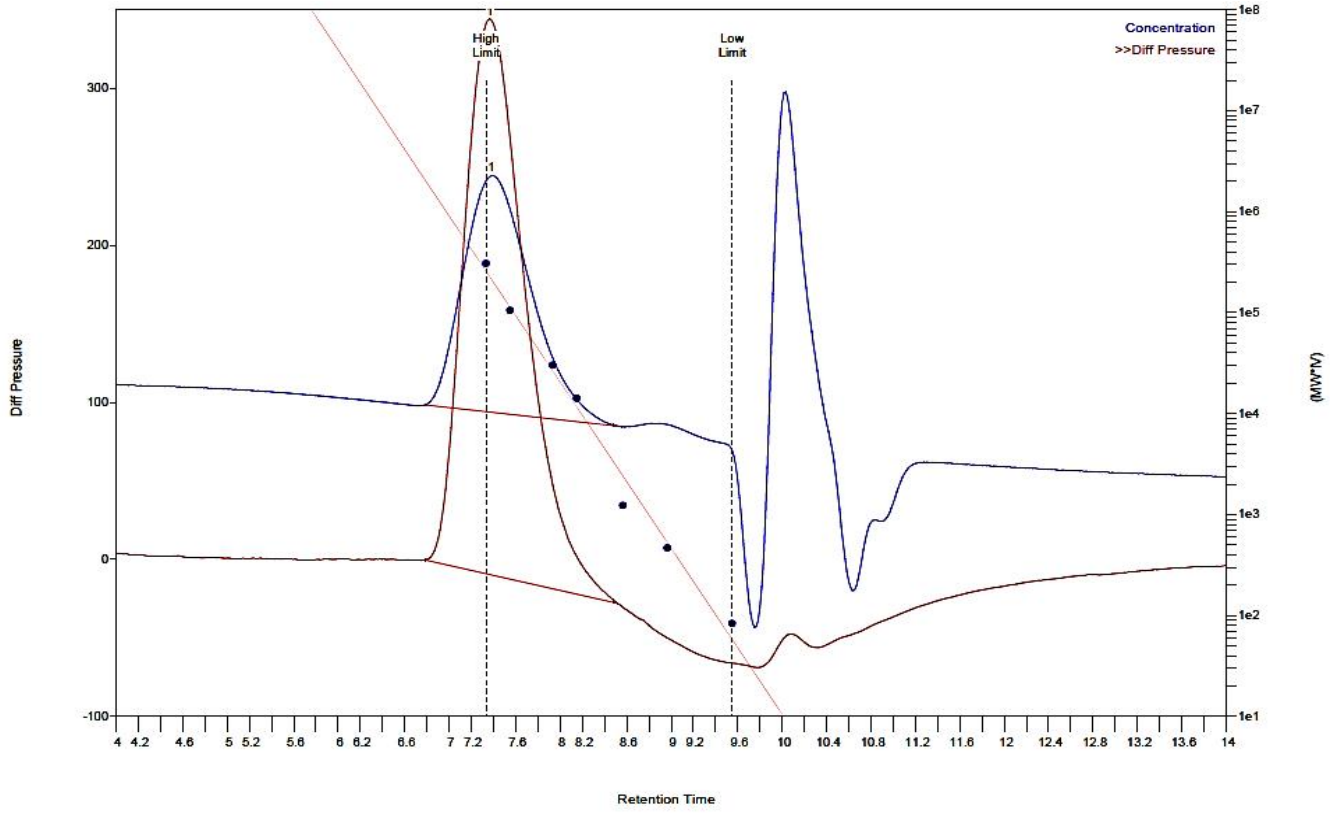
Ek şekil 19. Poliepioklorhidrin (poli-EPCH) 'in GPC analiz diyagramları



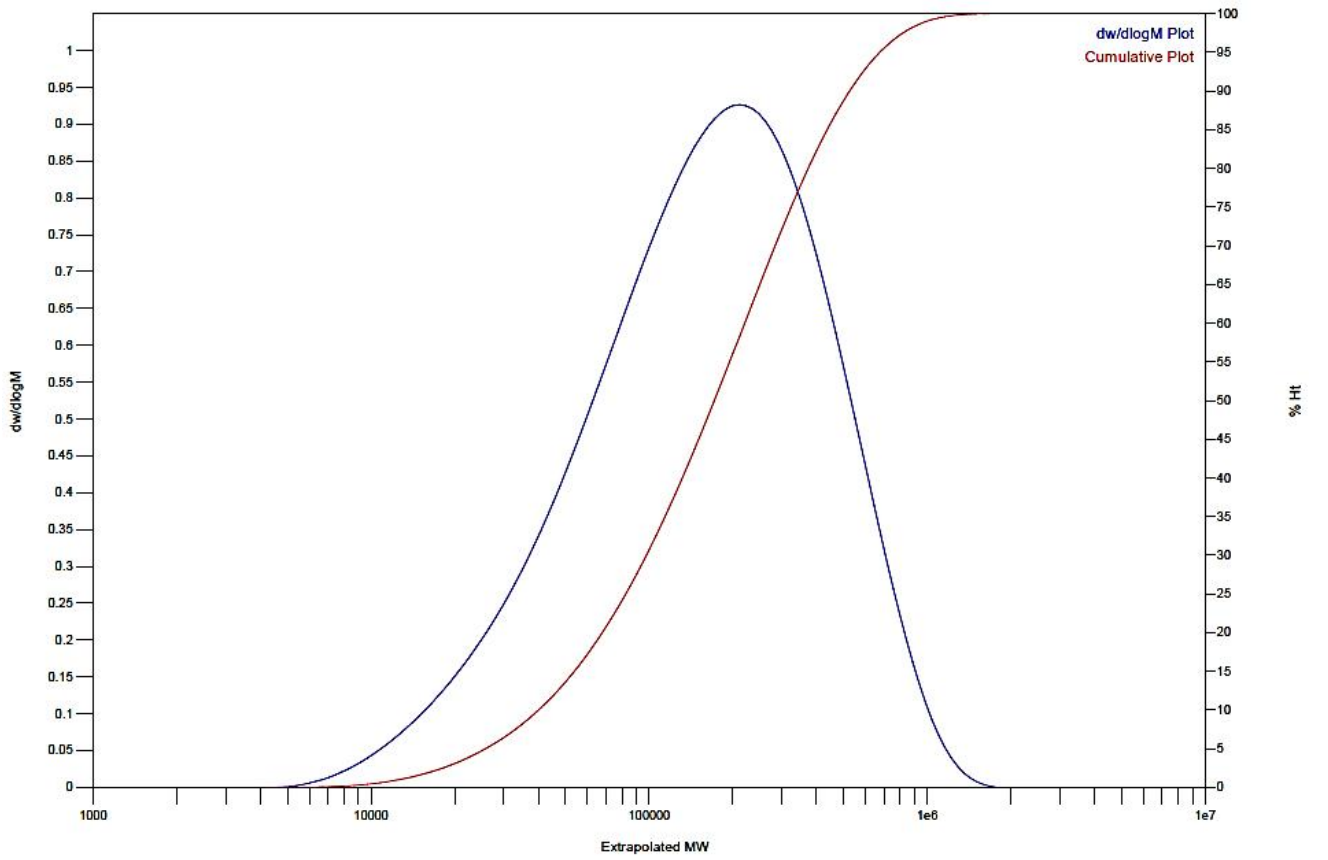
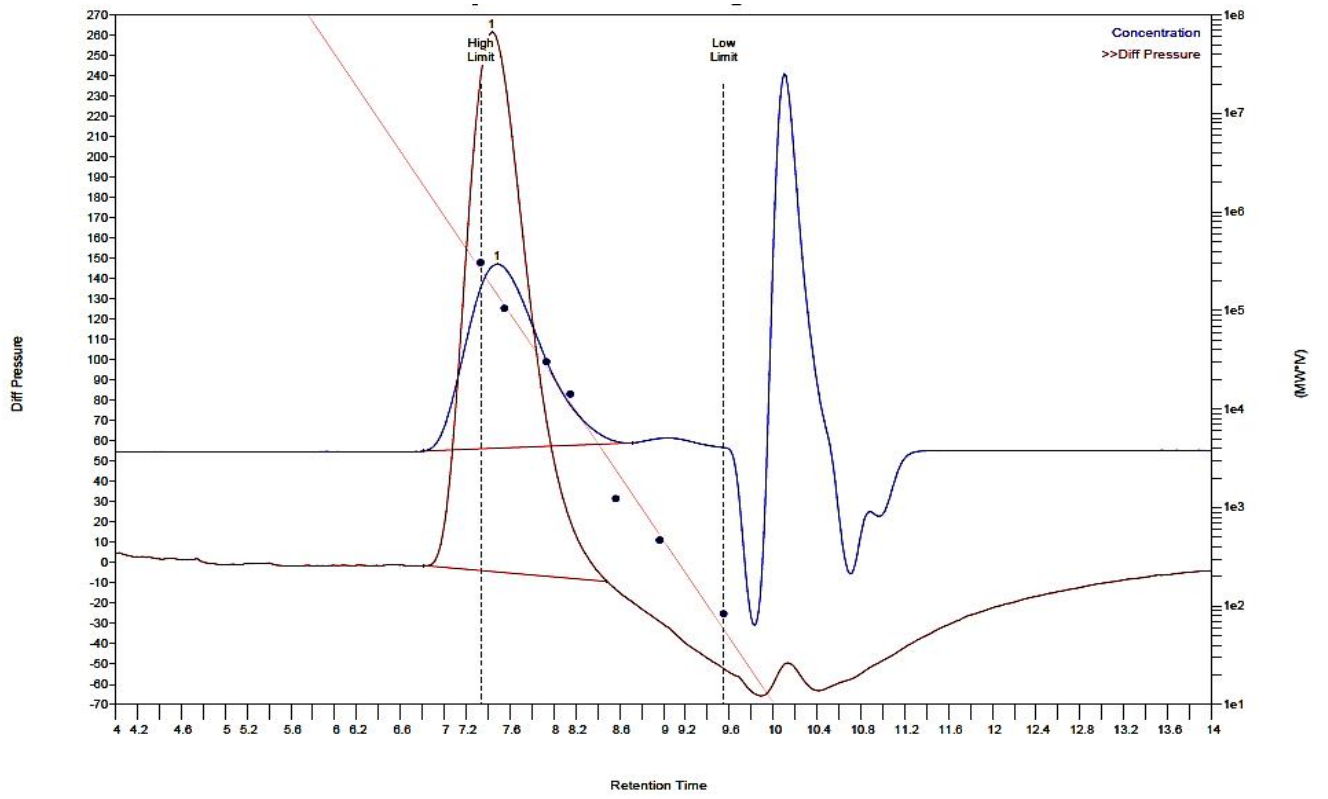
Ek Şekil 20. Blok-graft kopolimerin (PA-2) GPC analiz diyagramları



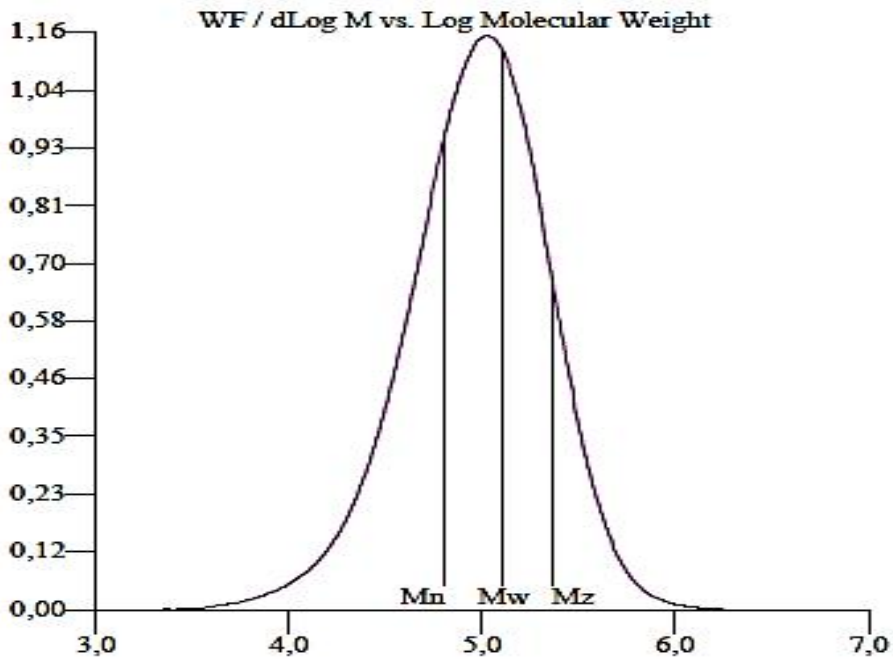
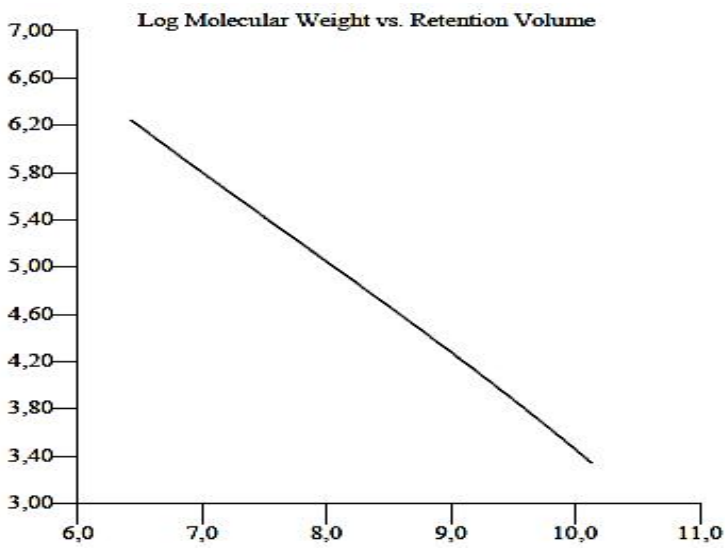
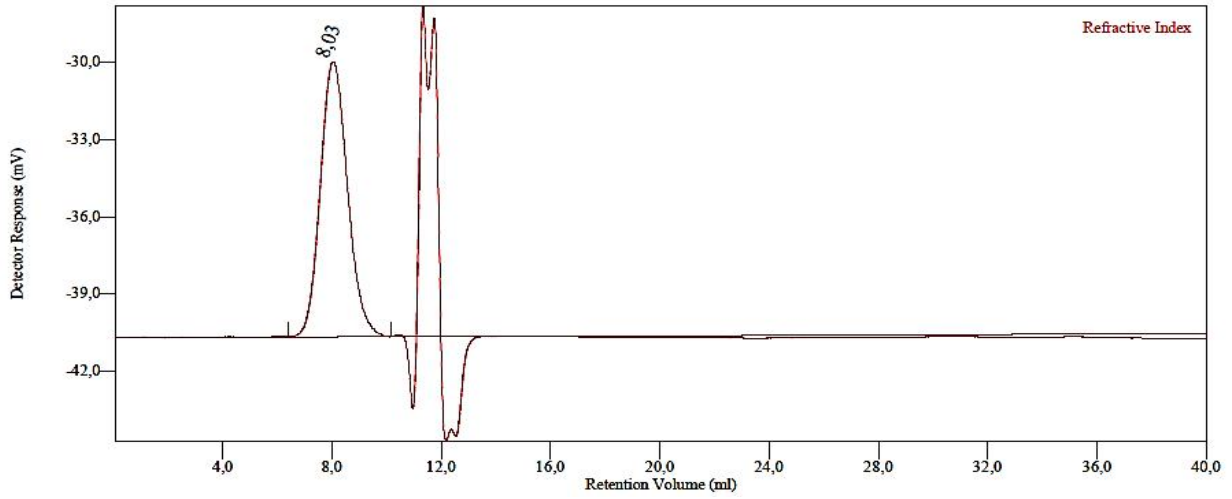
Ek Şekil 21. Blok-graft kopolimerin (PA-3) GPC analiz diyagramları



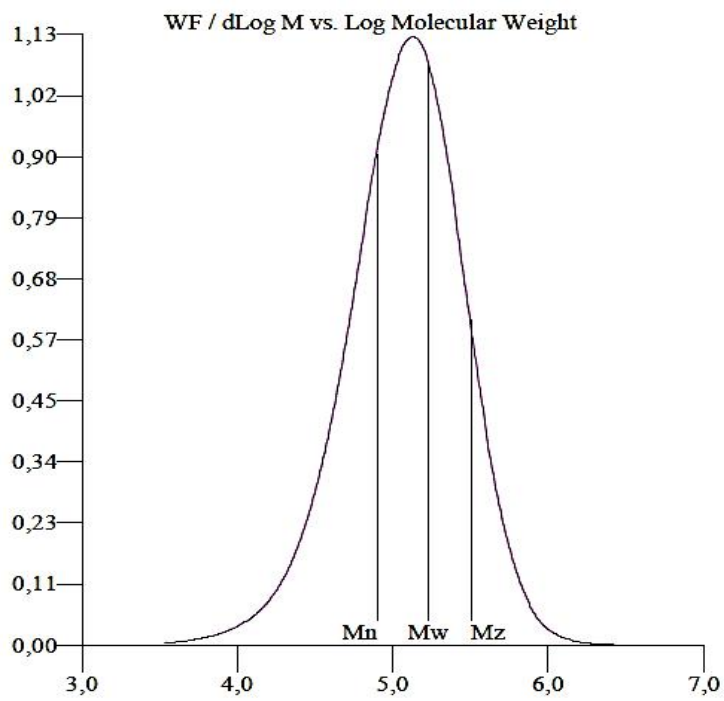
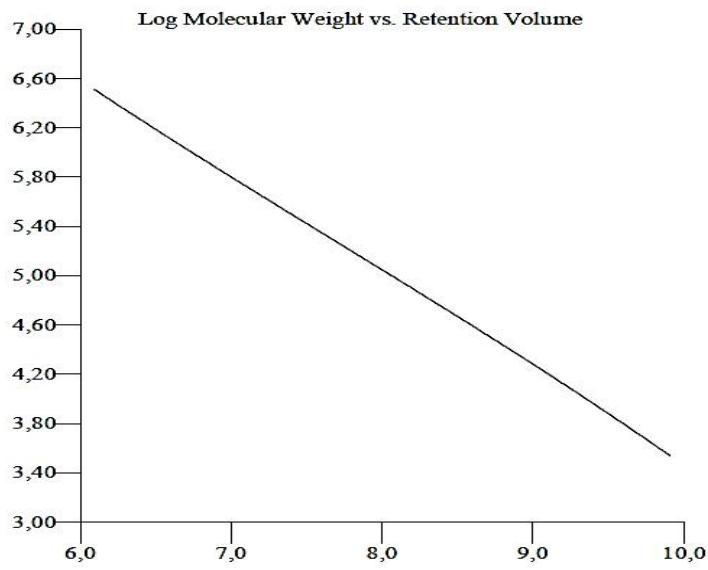
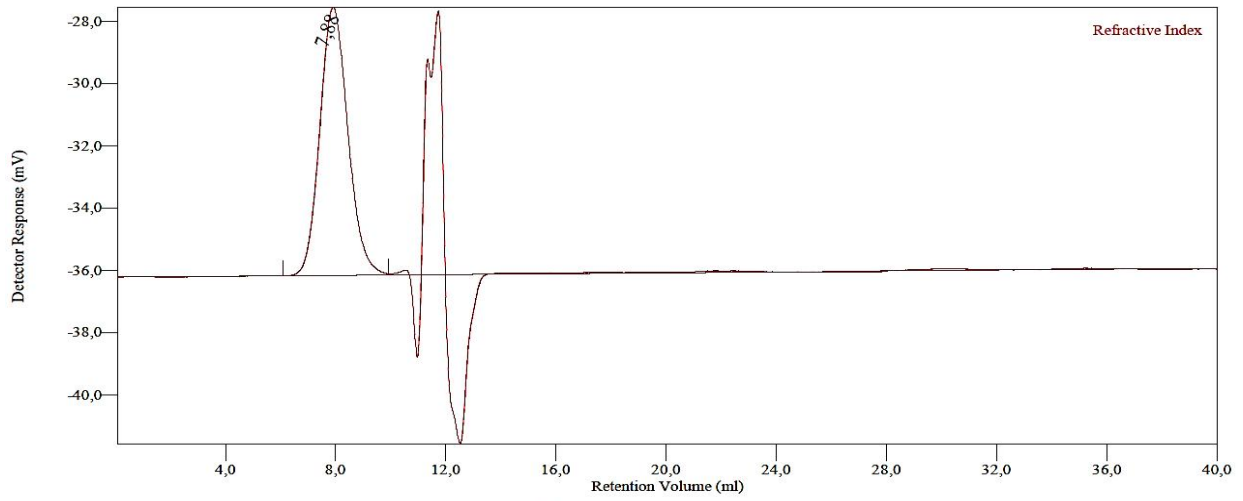
Ek Şekil 22. Blok-graft kopolimerin (PA-8) GPC analiz diyagramları



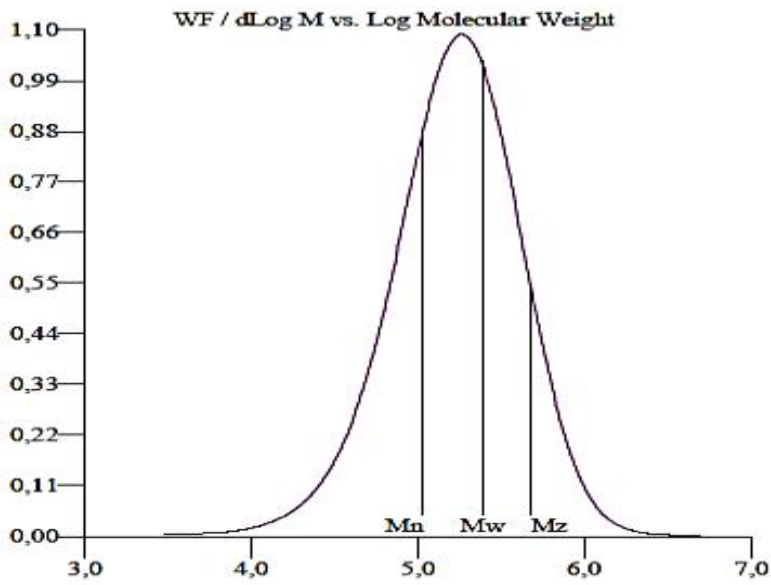
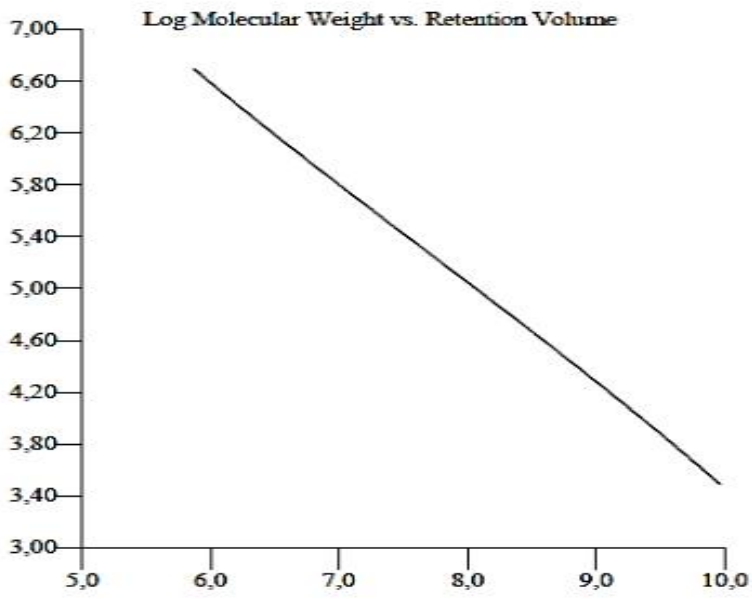
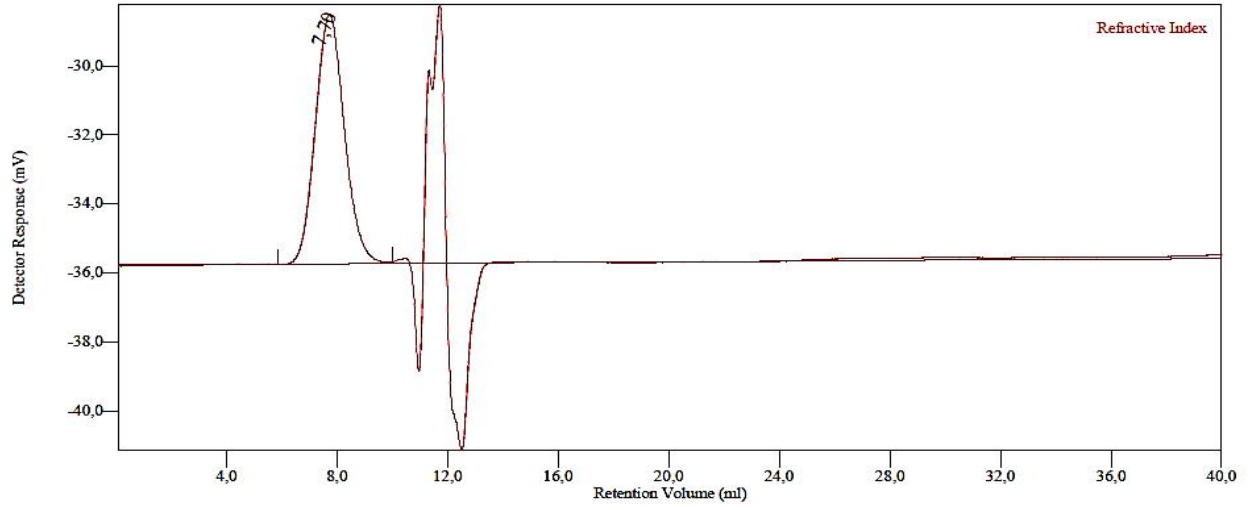
Ek Şekil 23. Blok-graft kopolimerin (PA-10) GPC analiz diyagramları



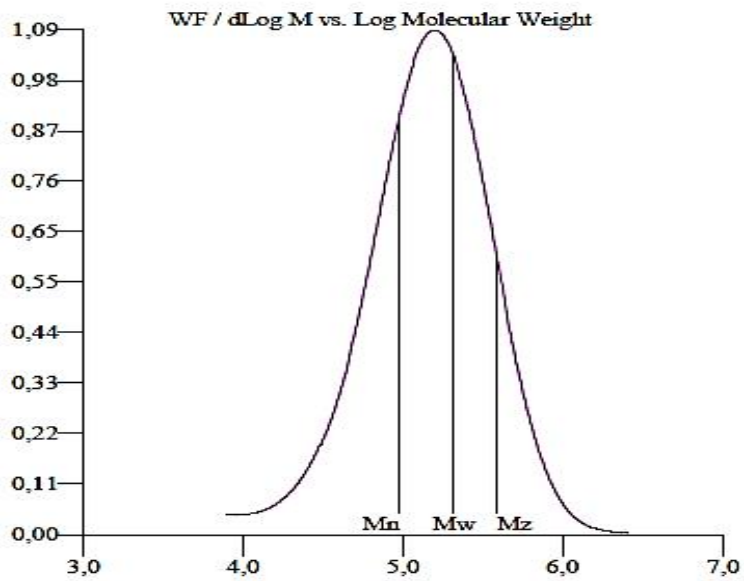
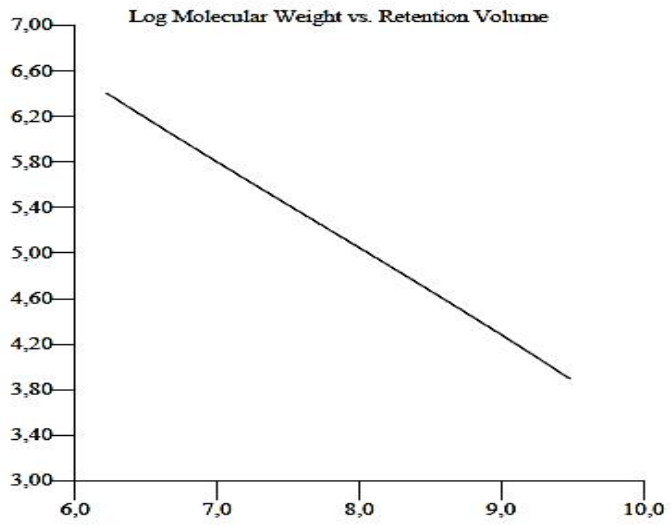
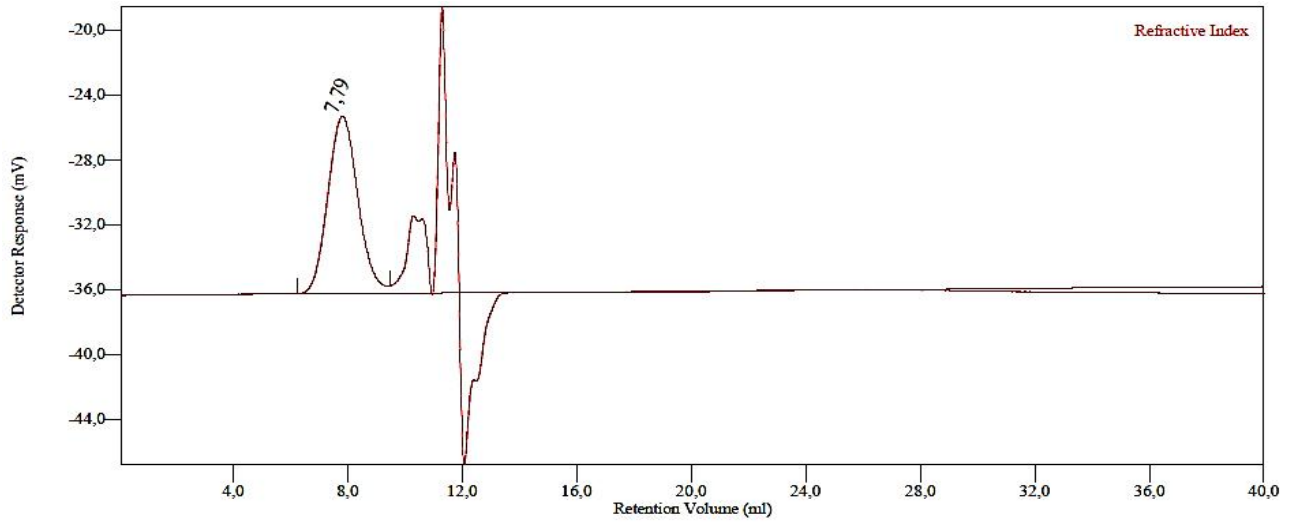
Ek Şekil 24. Blok-graft kopolimerin (PB-4) GPC analiz diyagramları



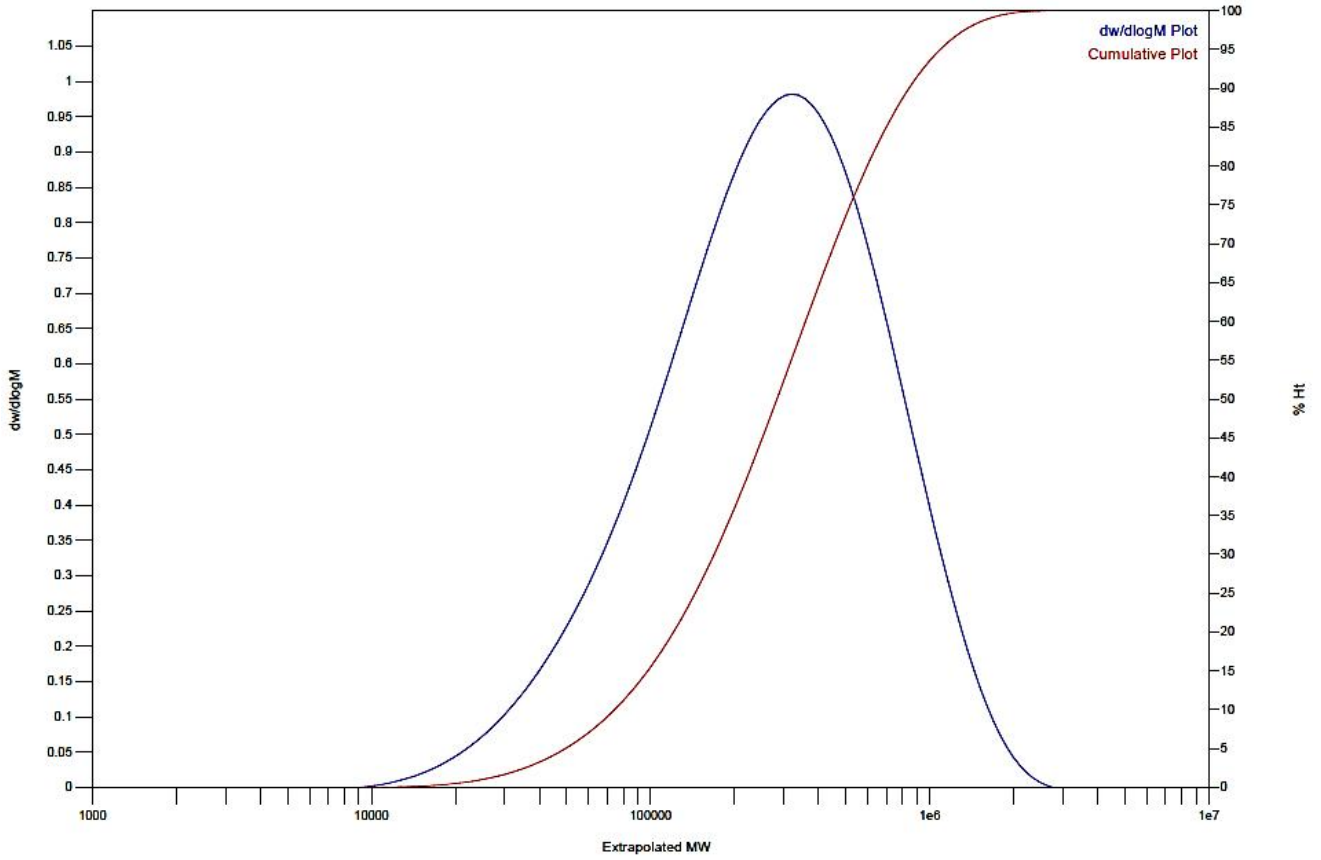
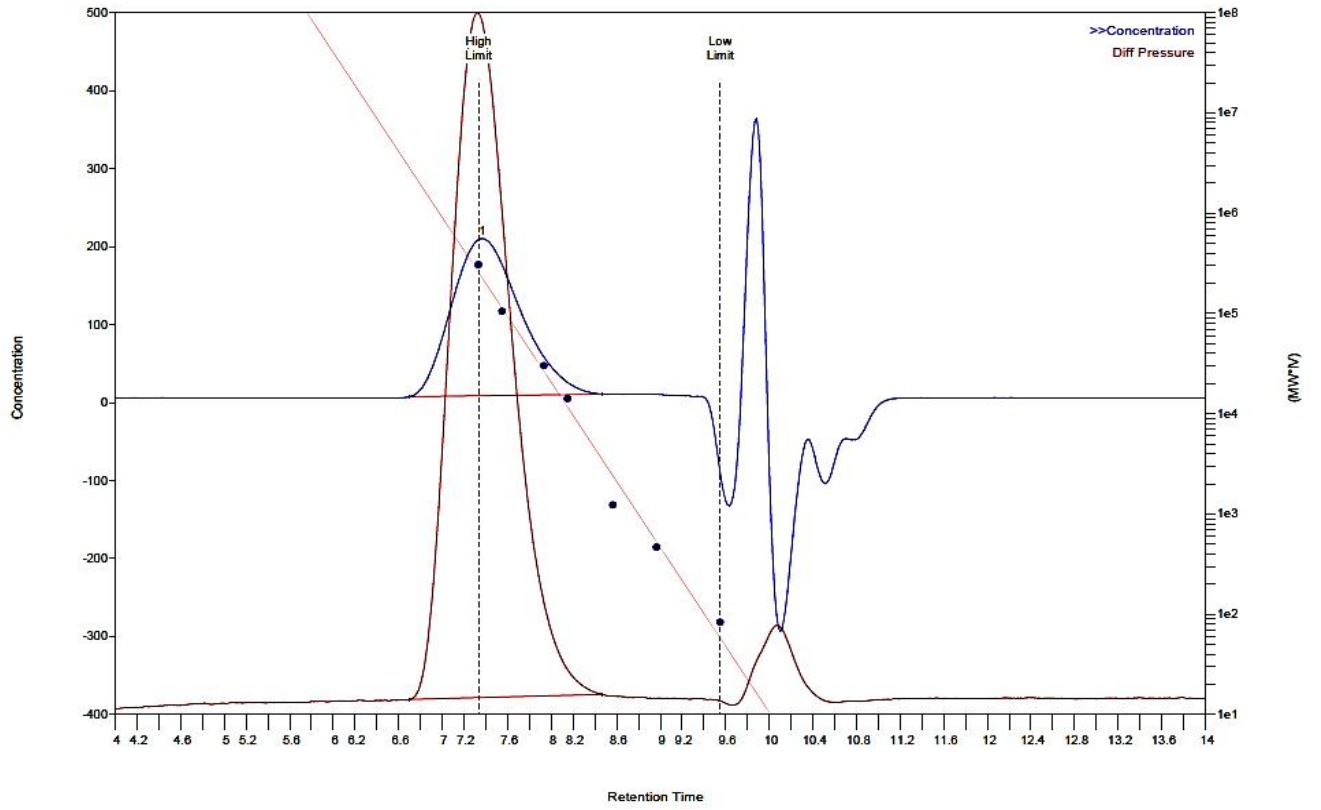
Ek Şekil 25. Blok-graft kopolimerin (PB-5) GPC analiz diyagramları



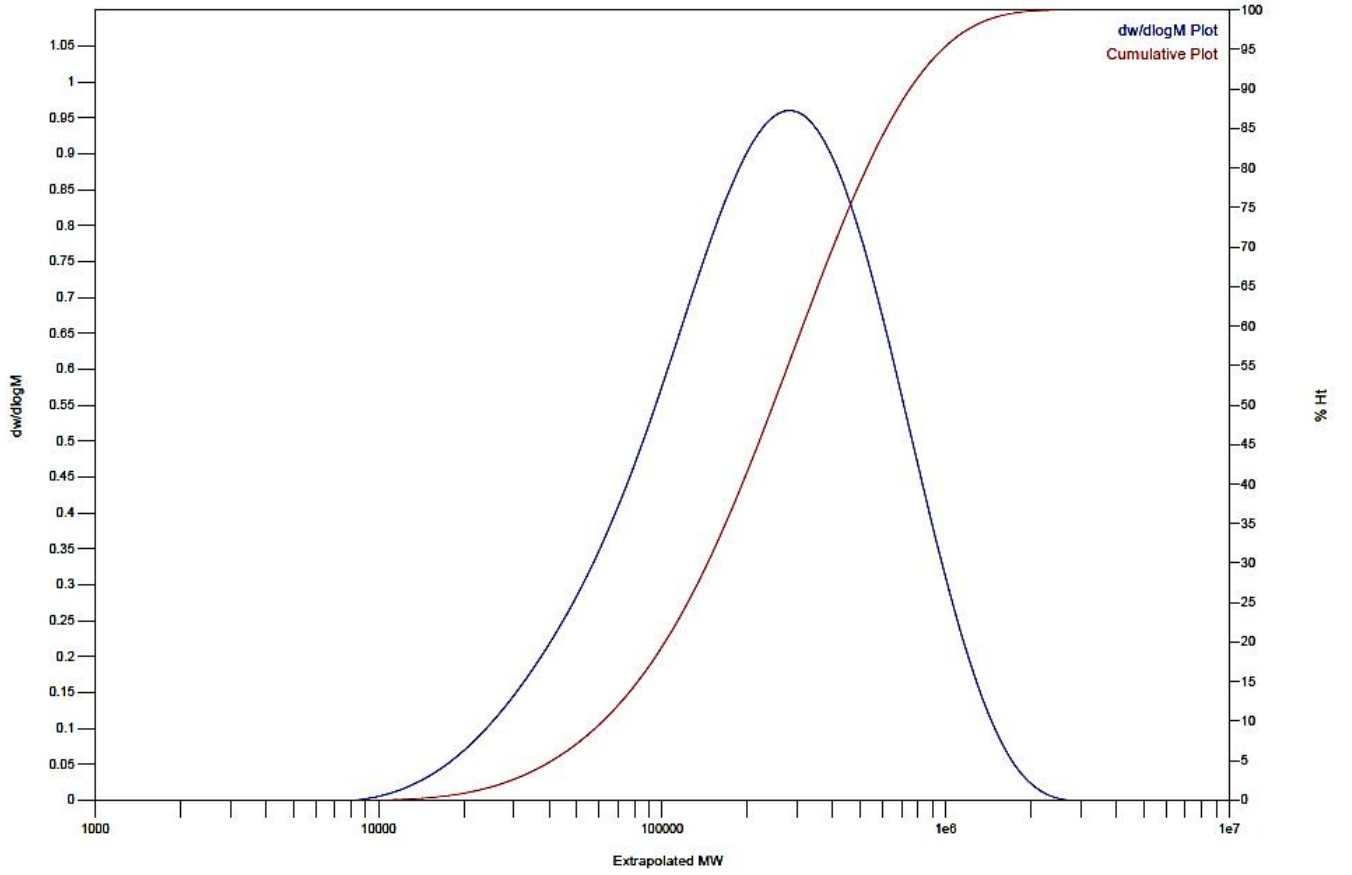
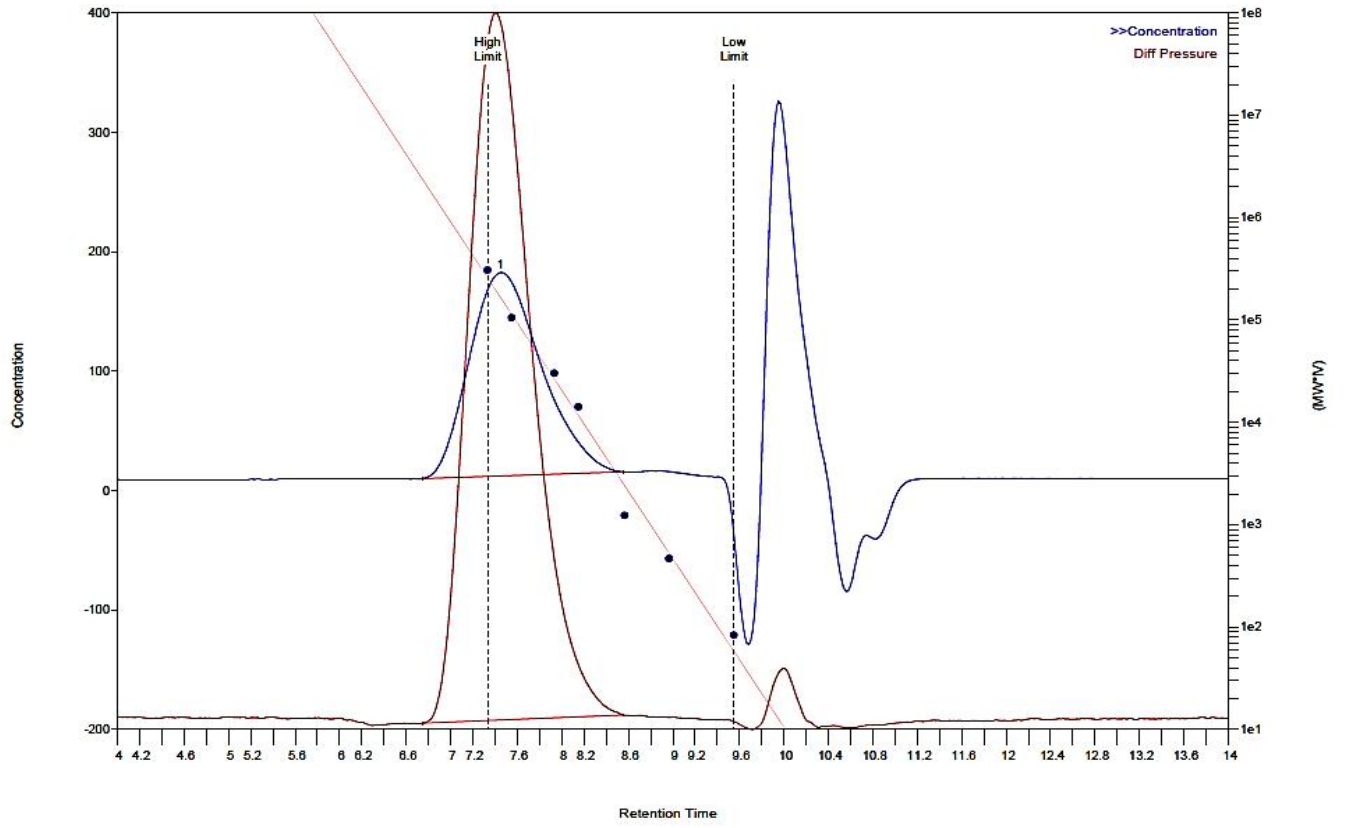
Ek Şekil 26. Blok-graft kopolimerin (PB-6) GPC analiz diyagramları



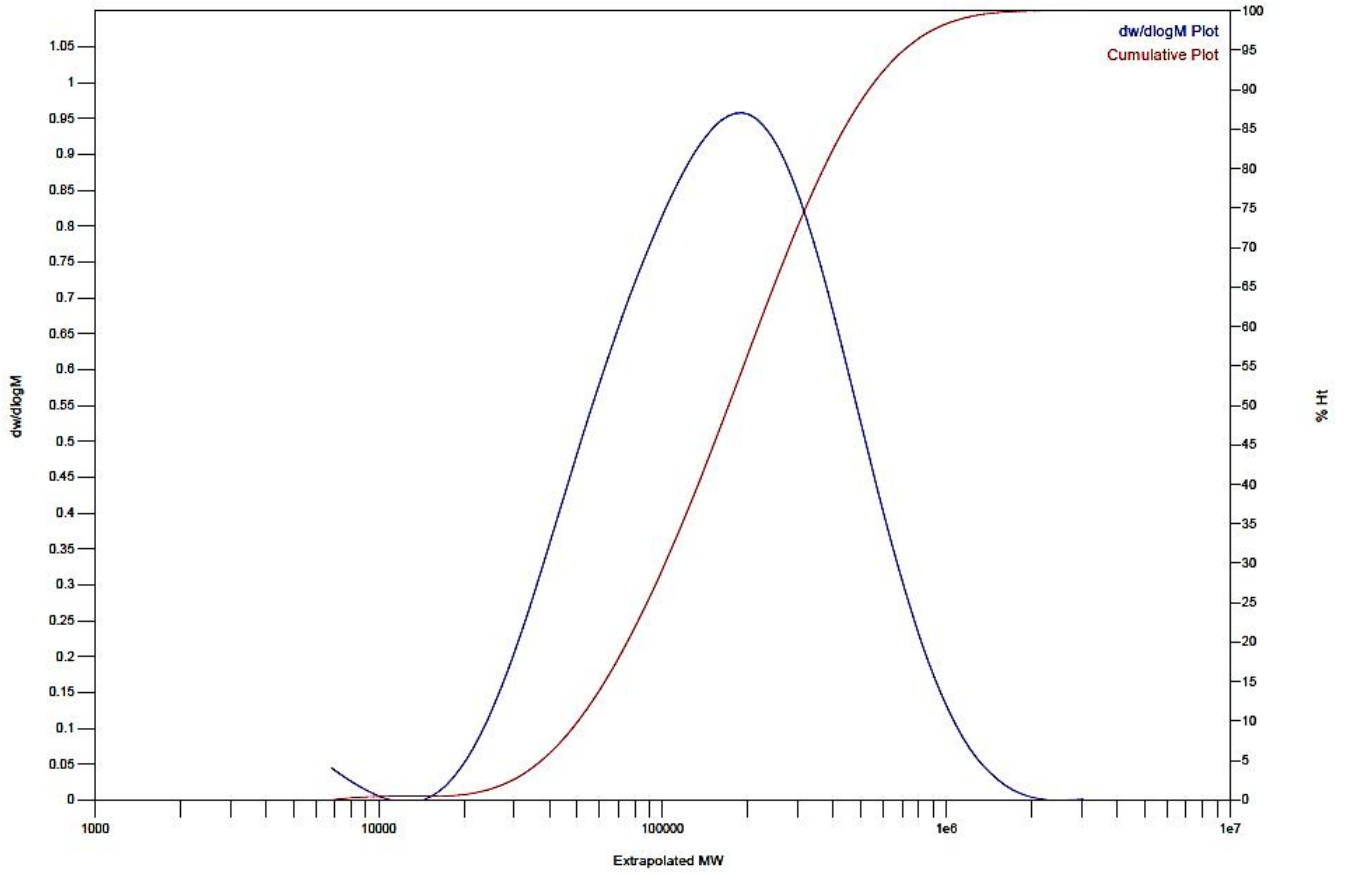
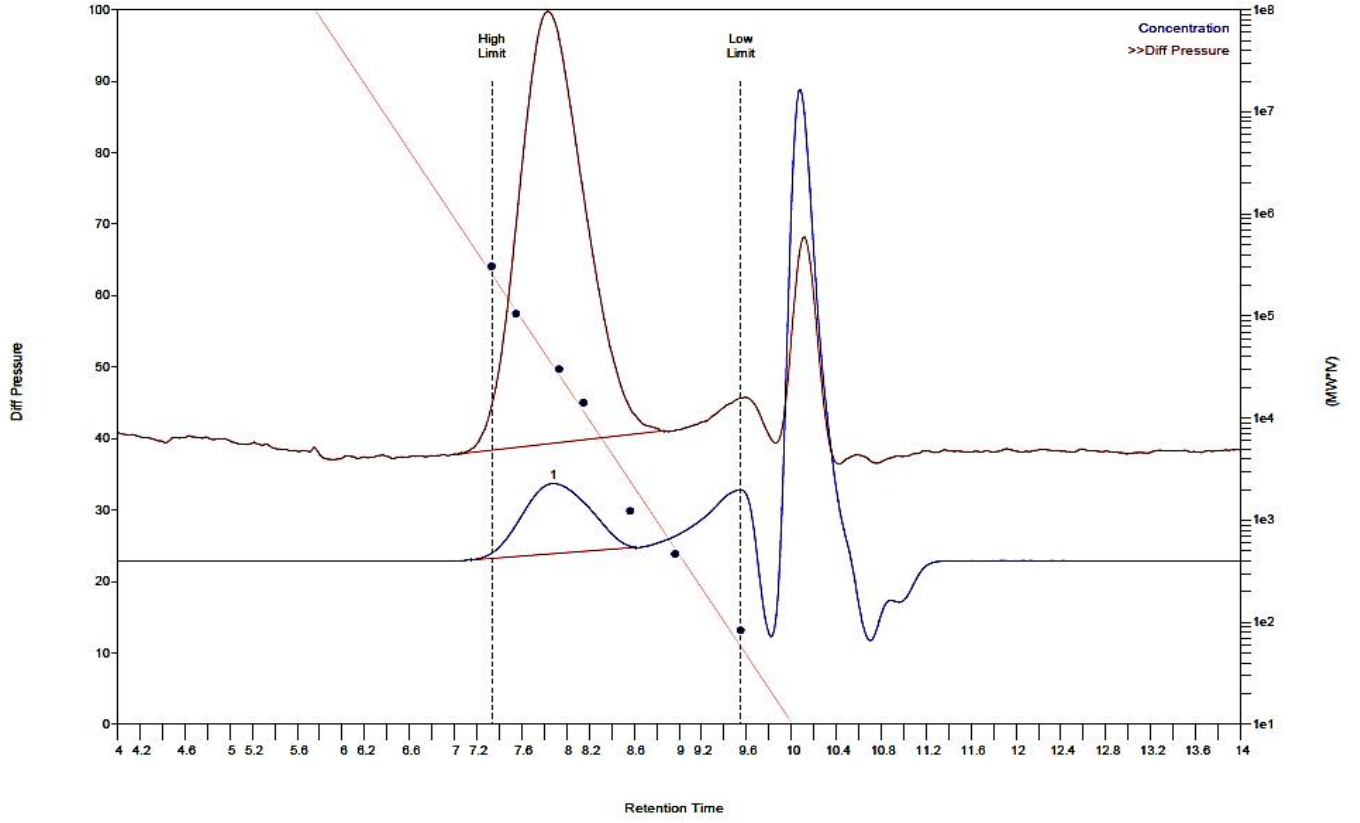
Ek Şekil 27. Blok-graft kopolimerin (PB-7) GPC analiz diyagramları



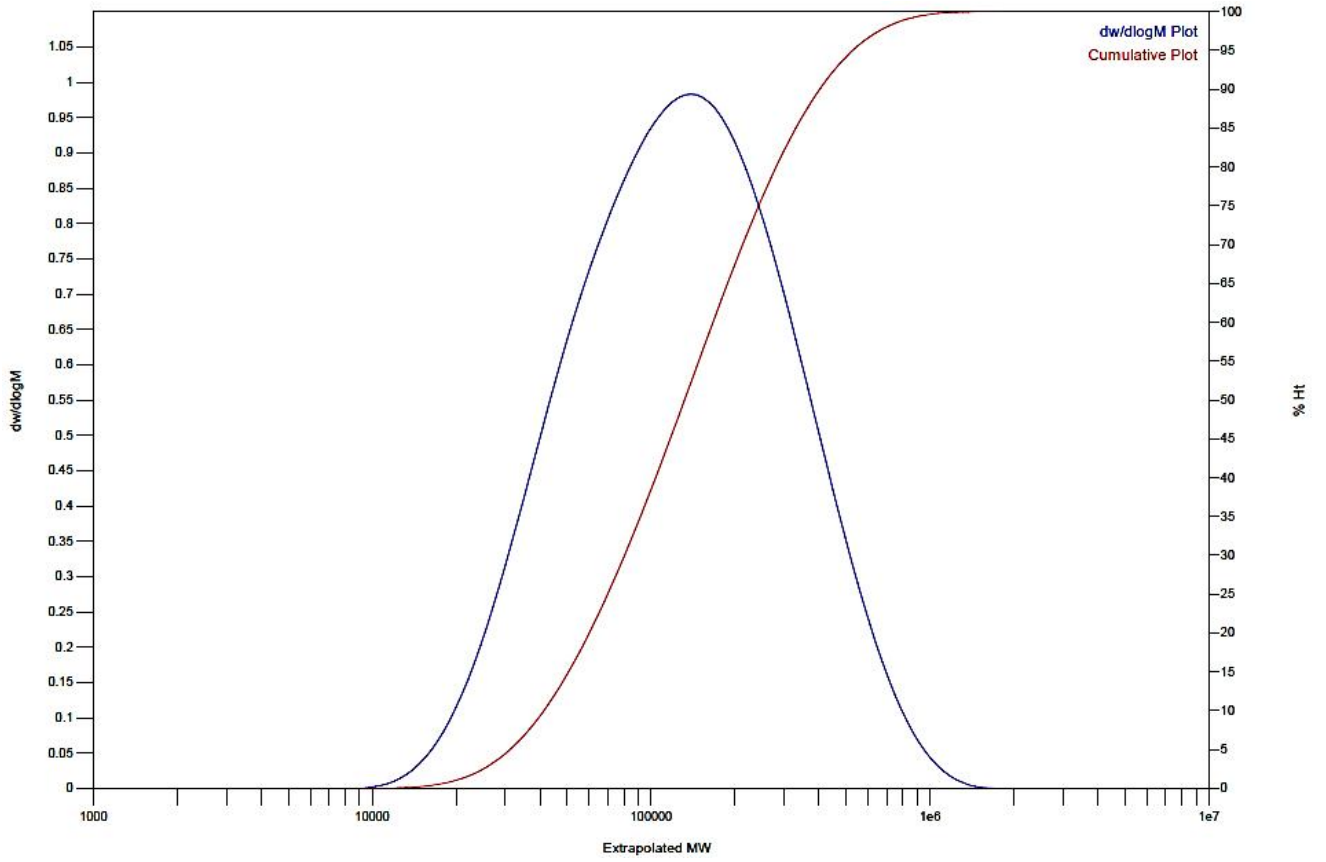
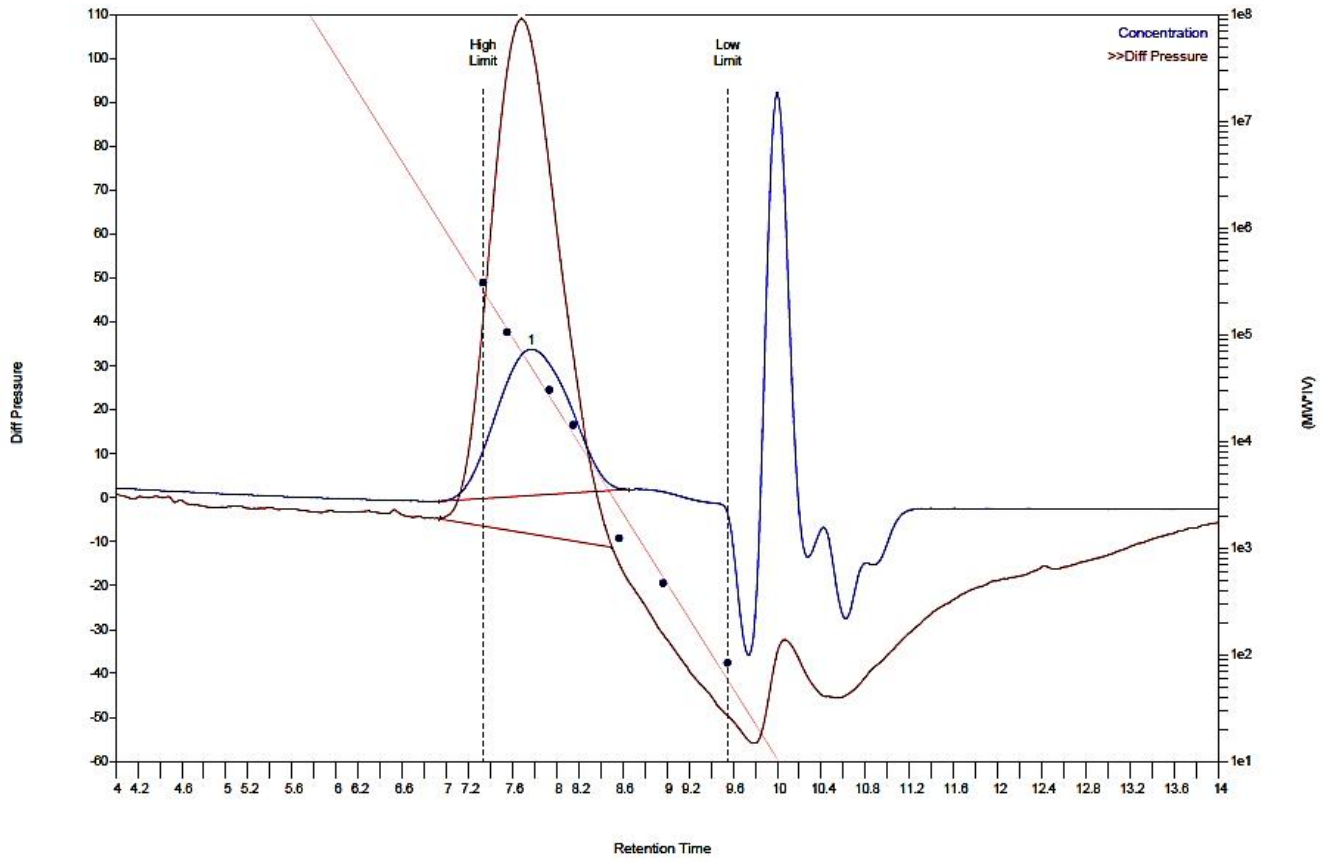
Ek Şekil 26. Blok-graft kopolimerin (PD-1) GPC analiz diyagramları



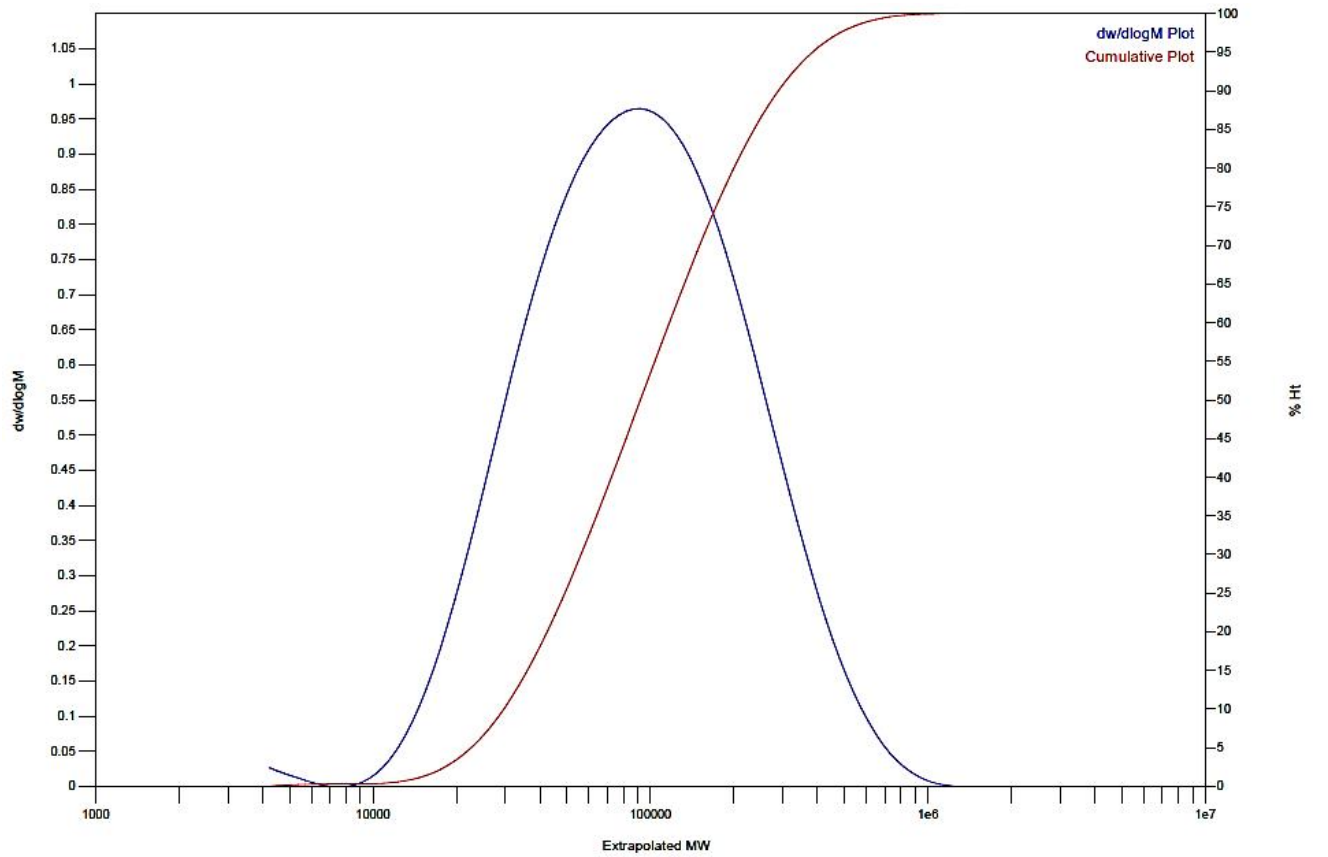
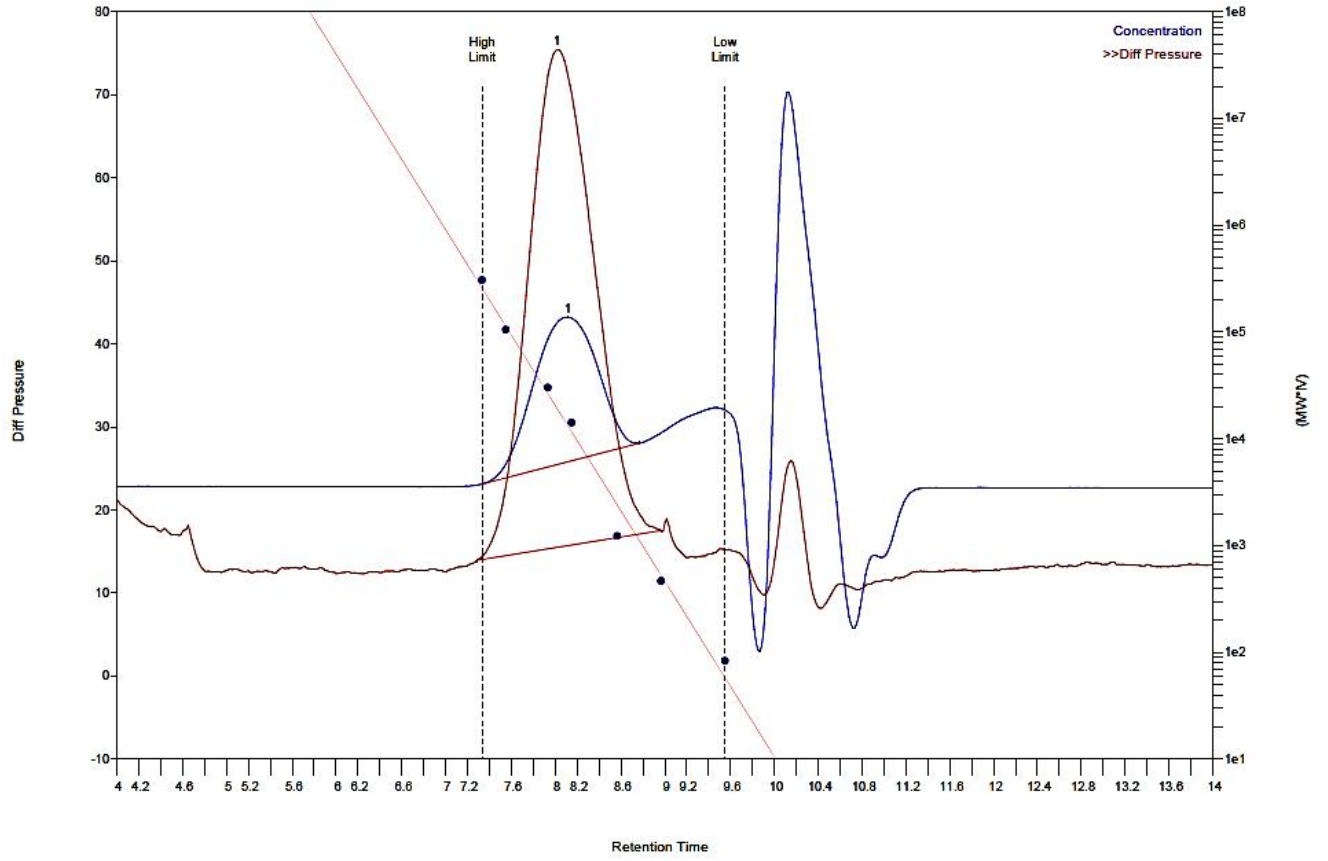
Ek Şekil 27. Blok-graft kopolimerin (PC-2) GPC analiz diyagramları



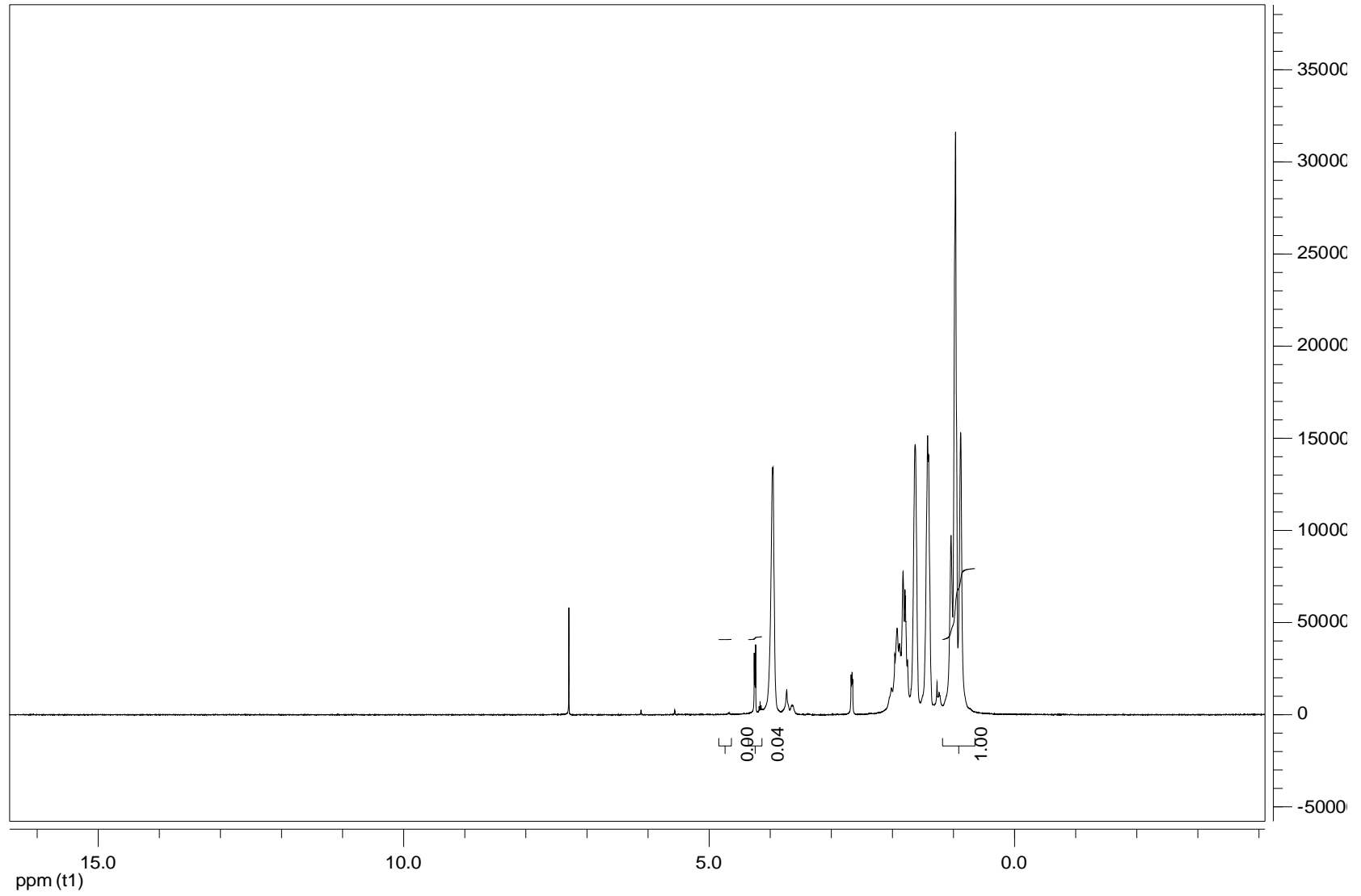
Ek Şekil 28. Blok-graft kopolimerin (PD-3) GPC analiz diyagramları



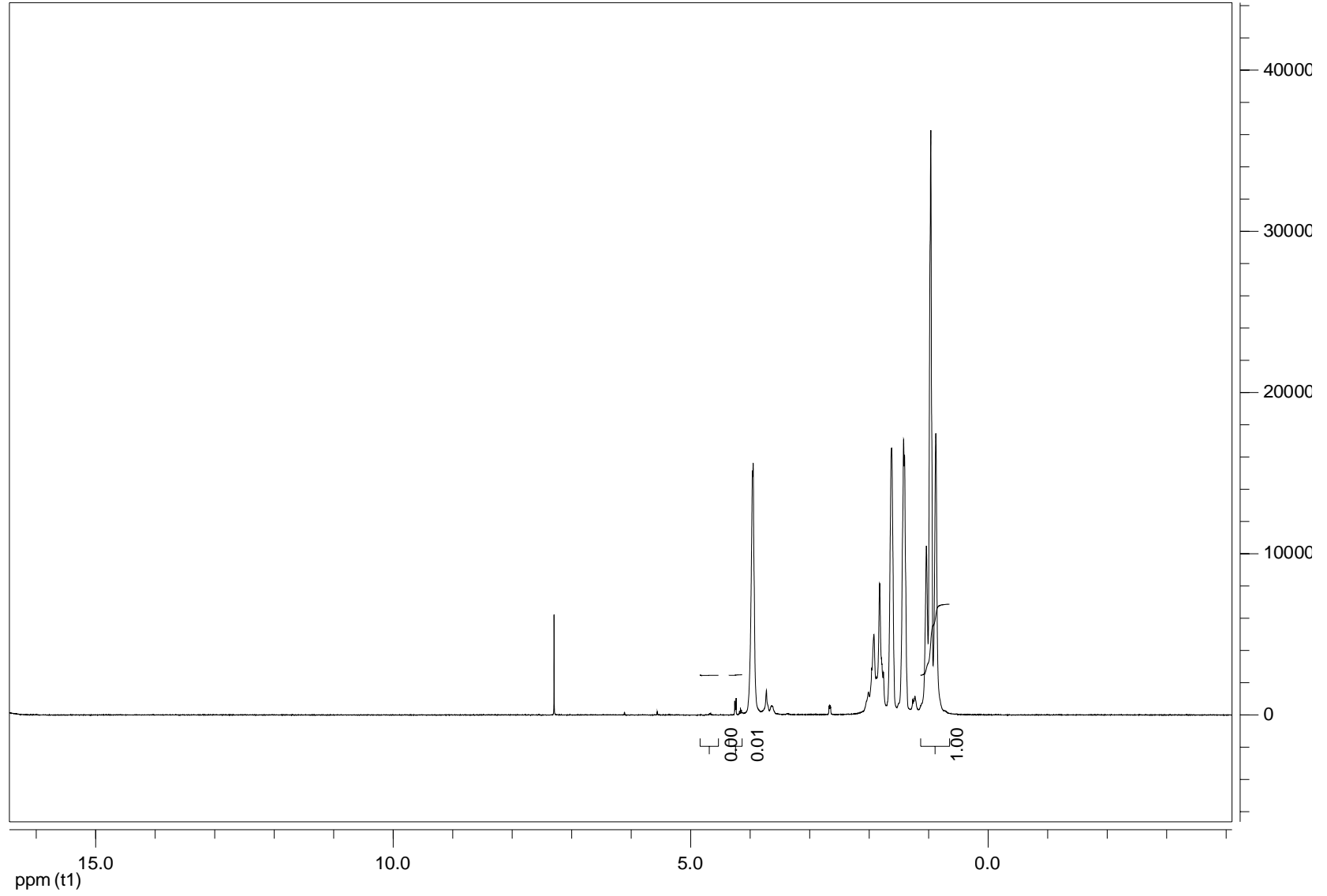
Ek Şekil 29. Blok-graft kopolimerin (PC-4) GPC analiz diyagramları



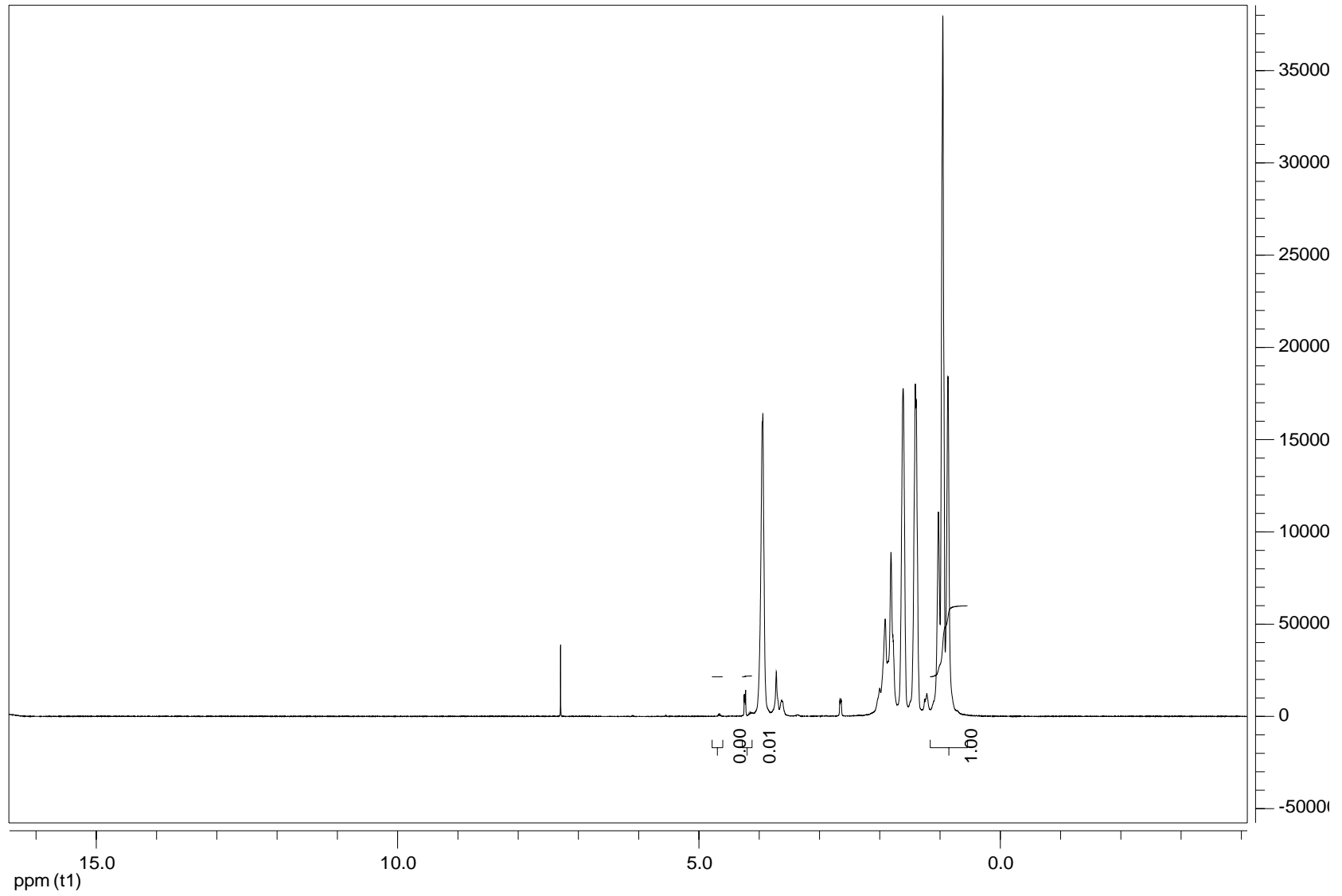
Ek Şekil 30. Blok-graft kopolimerin (PD-5) GPC analiz diyagramları



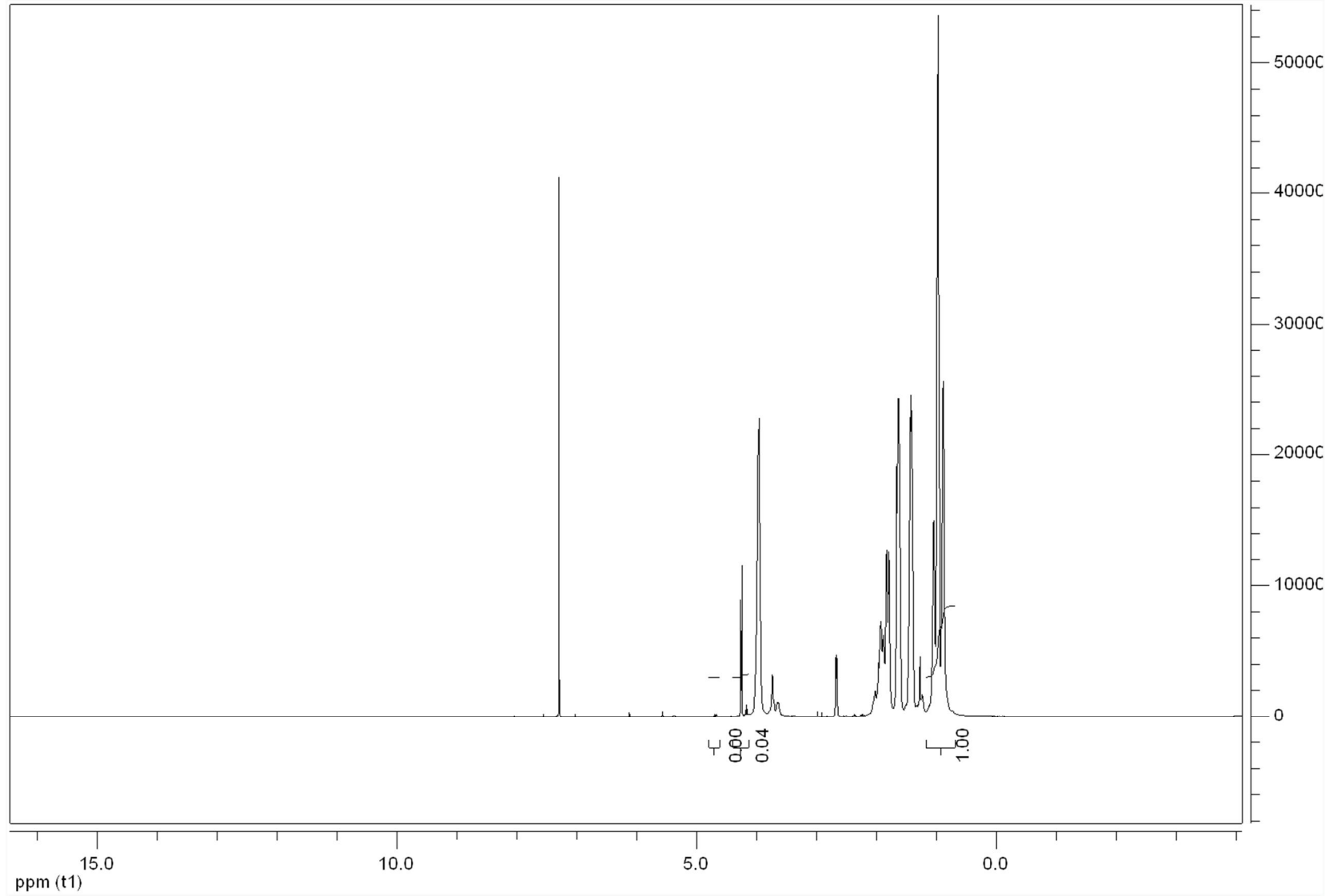
Ek Şekil 33. PA-2 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



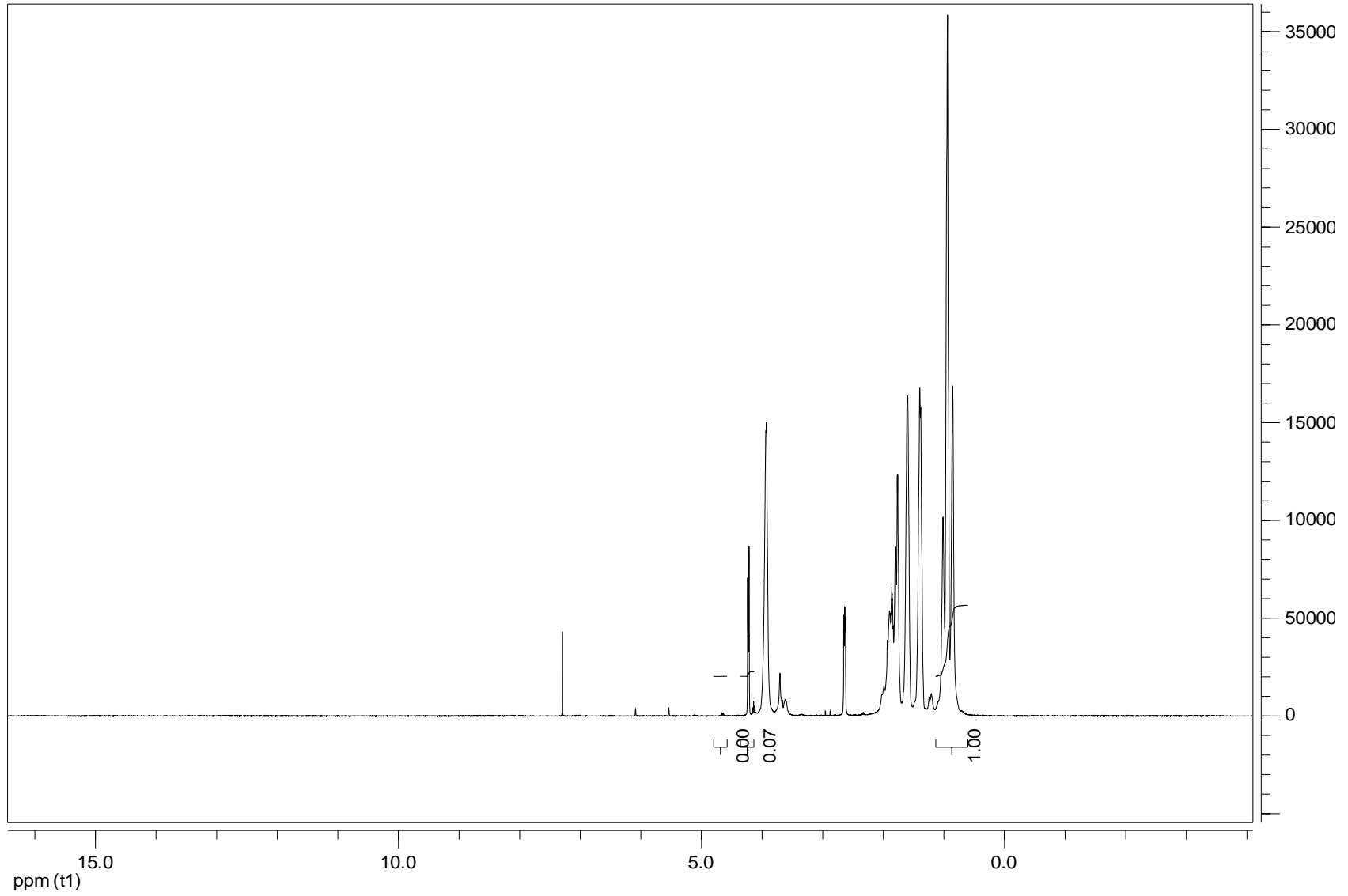
Ek Şekil 34. PA-3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



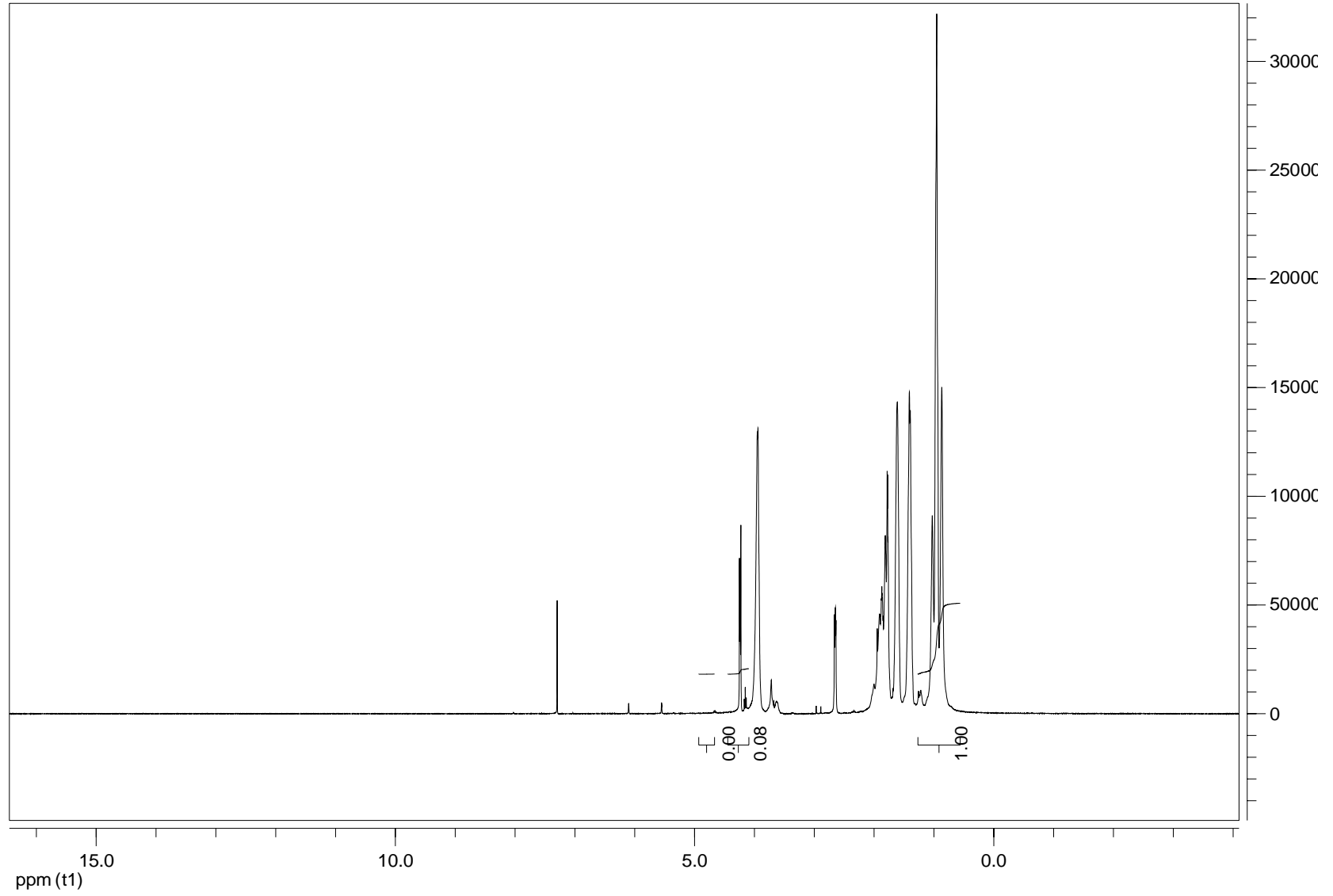
Ek Şekil 35. PA-8 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



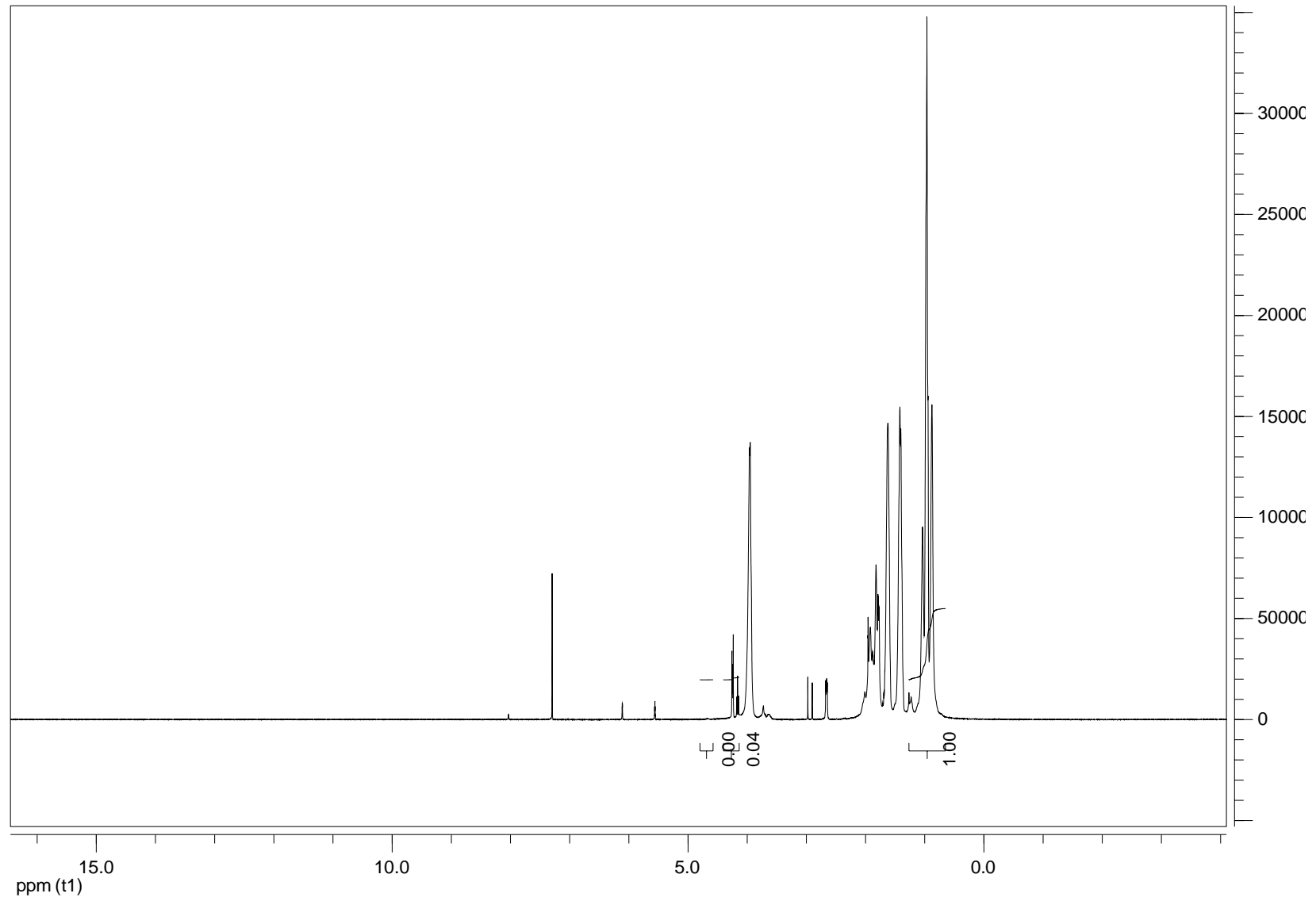
Ek Şekil 36. PA-10 'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



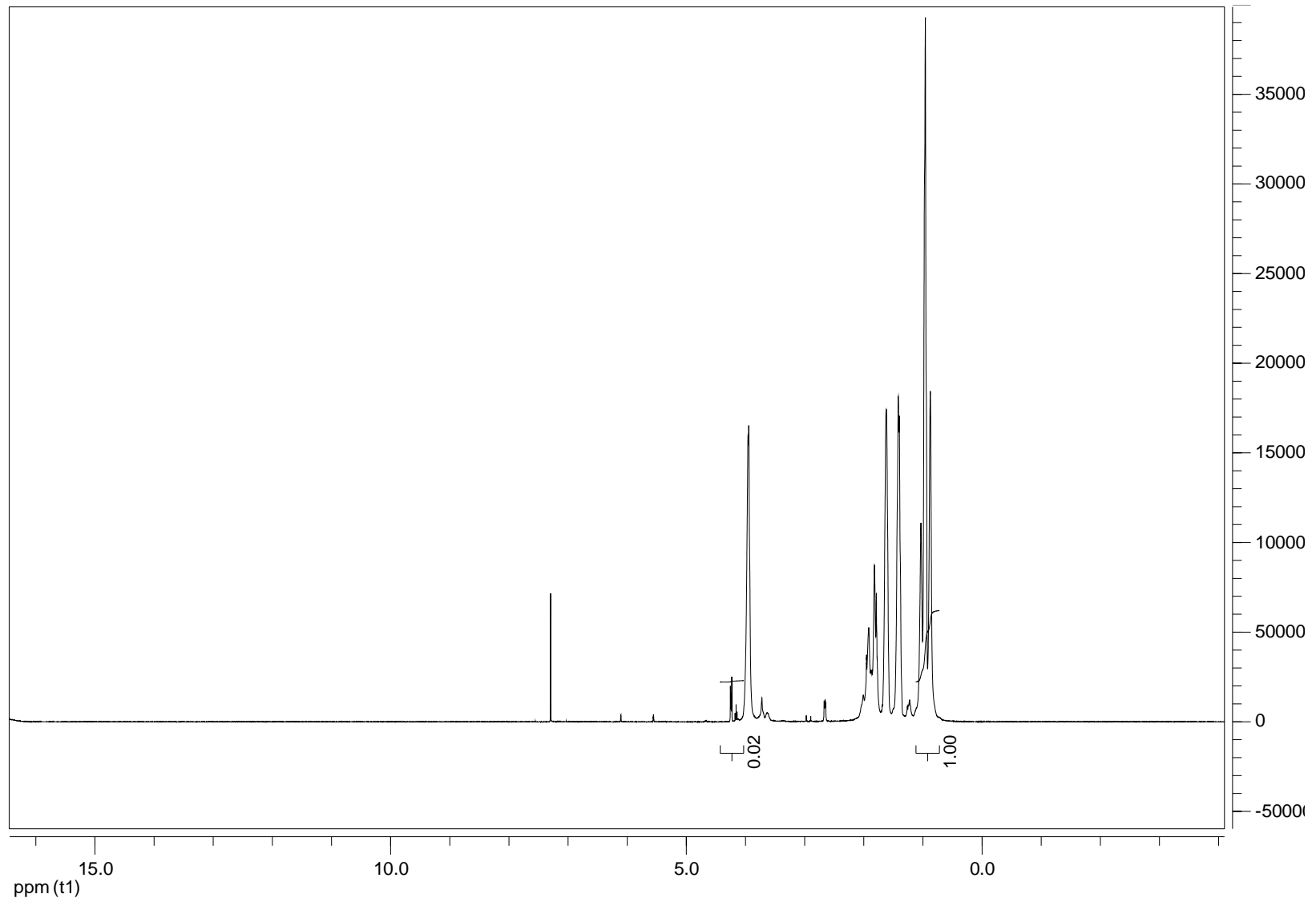
Ek Şekil 37. PB-4 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



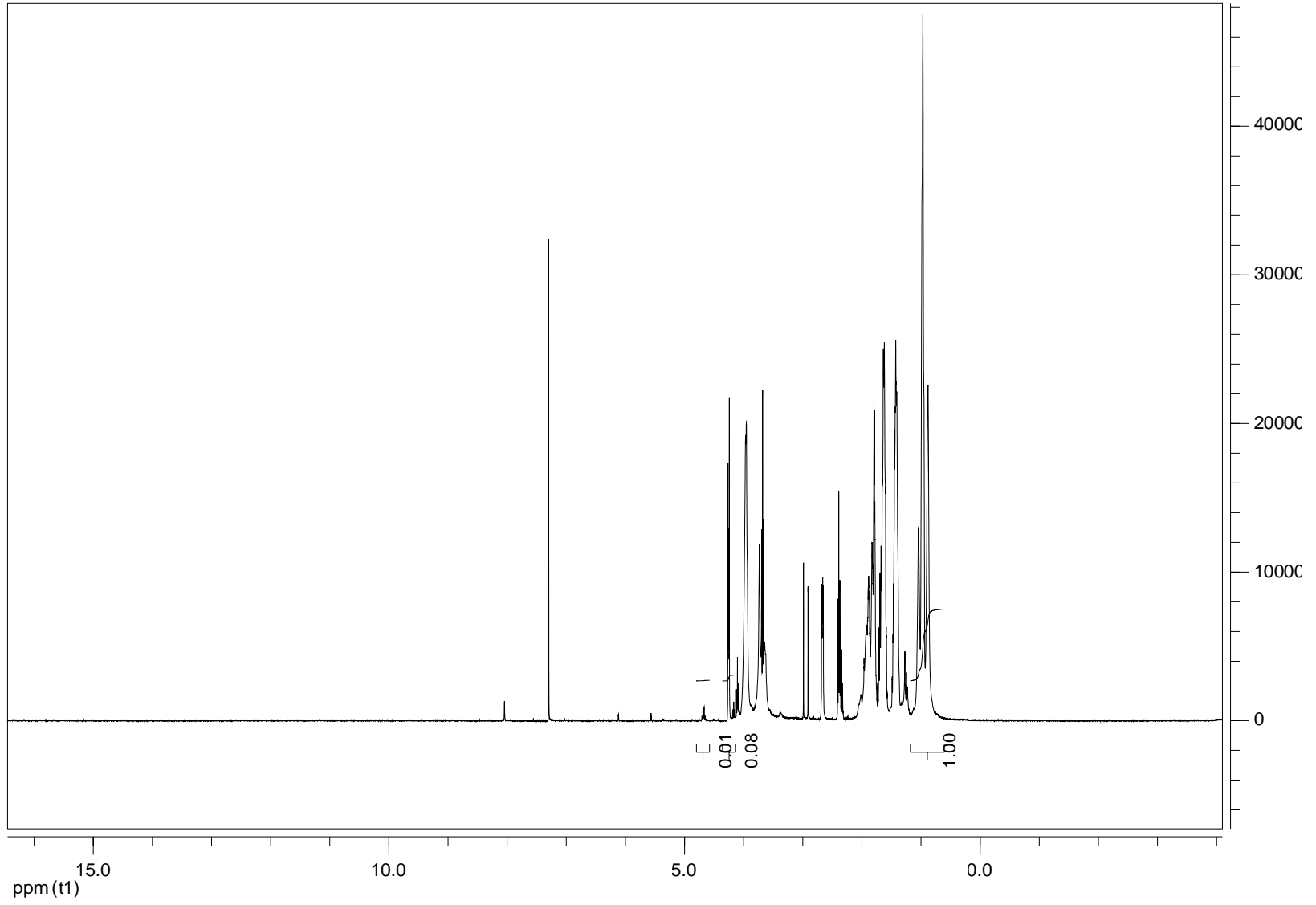
Ek Şekil 38. PB-5 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



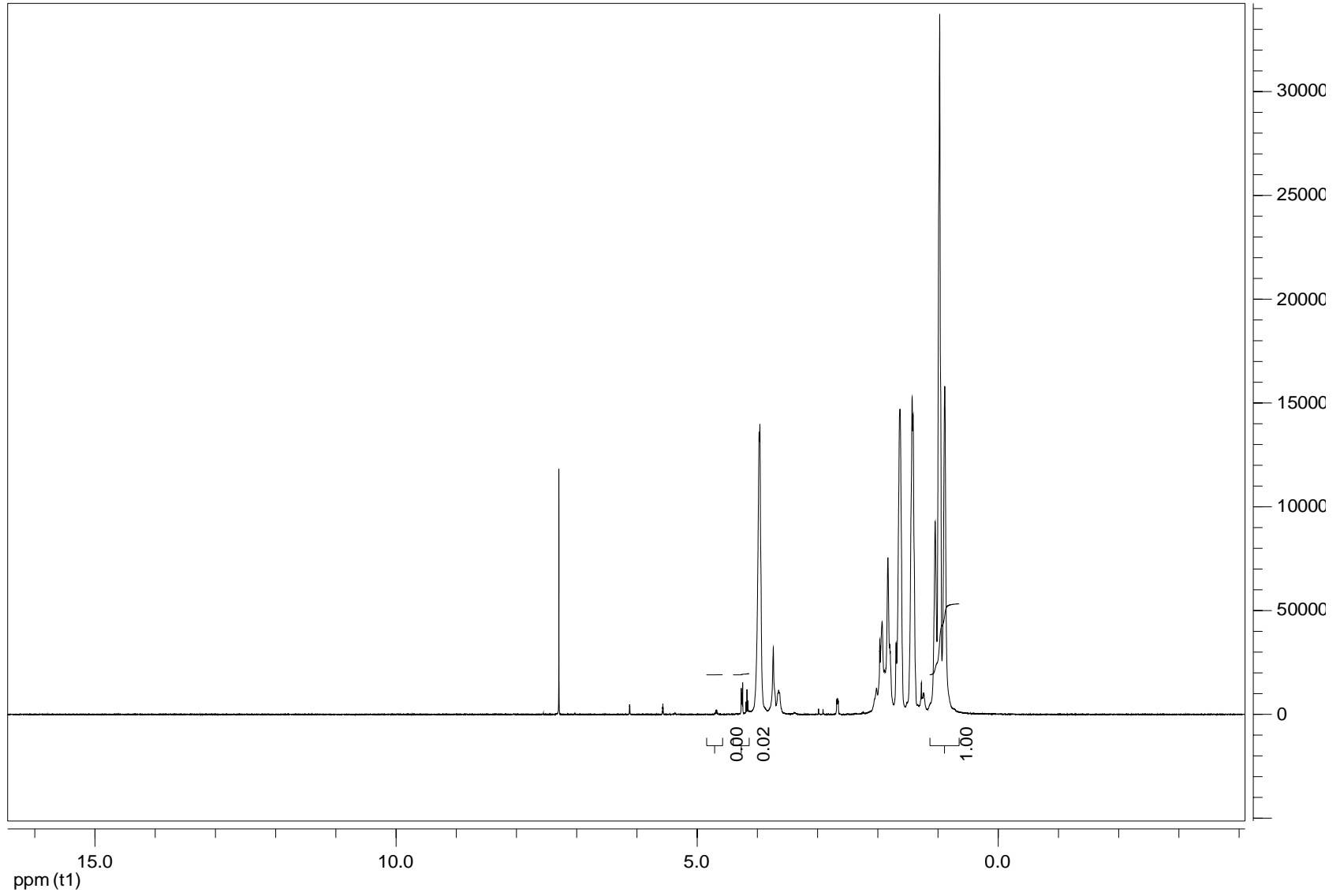
Ek Şekil 39. PD-1 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



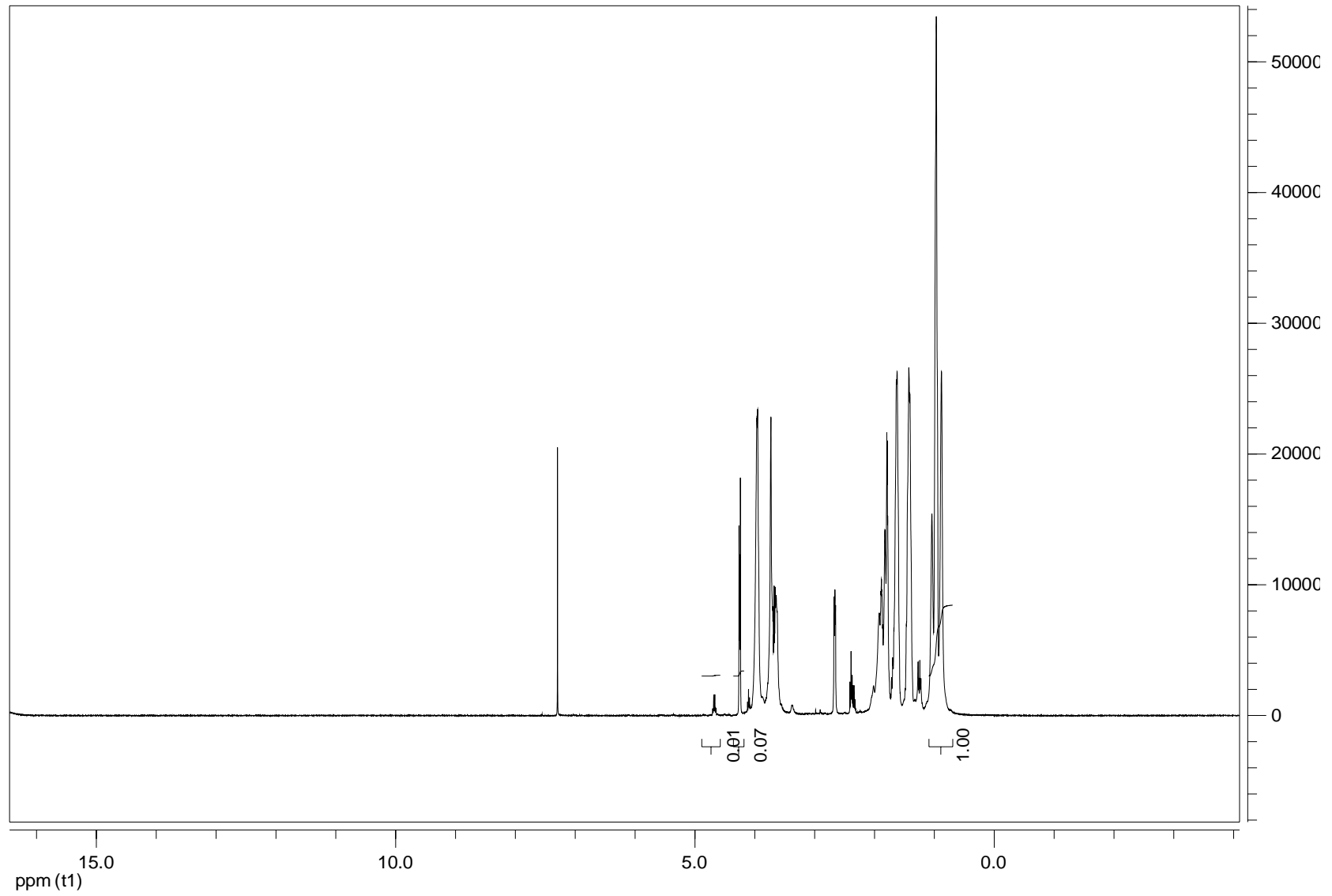
Ek Şekil 40. PC-2 'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 41. PD-3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 42. PC-4 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 43. PD-5 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrum

#567 numune 91 Type WT=1.133 mg Mst.=0.00 Chan # 4 13:28 Jun-04-11
C = 36.08% H = 4.973% N = 0.022% S = 5.700%
Time = 100 Peak= 5804 Time = 180 Peak= 4072 Time = 100 Peak= 30 Time = 150 Peak= 1345
Calib=1.3601 Bk =-0.003 Calib=1.3568 Bk =0.019 Calib=1.1012 Bk =0.003 Calib=1.4760 Bk =0.001

Ek Şekil 44. Raft-Rop ajanının elementel analizi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Nuri ATALAR

Doğum Yeri : İĞDIR

Doğum Tarihi : 15.03.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Karakoyunlu Lisesi (Karakoyunlu /İĞDIR)

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü

Fizikokimya-Polimer Anabilim Dalı