

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

**TERSİNİR KATILMALI /AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER
POLİMERİZASYONU VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE AYNI
ANDA VE TEK BASAMAKTA GERÇEKLEŞTİRİLEN ÜÇ KOLLU BLOK
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ**

MELAHAT GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK**

HAZİRAN – 2010

KARS

Bu tez çalışması 2009FEF02 ve 108T981 numaralı projeler ile Kafkas Üniversitesi-
Bilimsel Araştırmalar Kurulu ve TUBİTAK tarafından desteklenmiştir.

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

TERSİNİR KATILMALI /AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER
POLİMERİZASYONU VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU İLE AYNI
ANDA VE TEK BASAMAKTA GERÇEKLEŞTİRİLEN ÜÇ KOLLU BLOK
KOPOLİMERLERİN SENTEZİ

MELAHAT GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Yrd. Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK

HAZİRAN – 2010

KARS

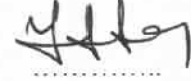
T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Melahat GÖKTAŞ'ın Yrd.Doç.Dr. Temel ÖZTÜRK'ün danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı **“Tersinir Katımlı /Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleştirilen Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi”** adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy ..*birliği*..... ile kabul edilmiştir.

21 / 06 / 2010

Adı ve soyadı

İmza

Başkan: Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK



Üye : Yrd. Doç.Dr. Temel ÖZTÜRK
(Tez Danışmanı)



Üye : Yrd. Doç.Dr. Ahmet Turan TEKEŞ



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun / / 2010 gün ve
/ sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof.Dr.Abdullah DOĞAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılma Polimerizasyonu ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Gerçekleşen Üç kollu Blok Kopolimerin Sentezi” adlı yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Yeni bir tersinir katılma/ayrışmalı zincir transfer (reversible addition fragmentation chain transfer-RAFT) başlatıcı kullanılarak aynı anda stirenin (St) ya da akrilamidin (AAm) RAFT ve β -butirolaktonun (BL) halka açılması polimerizasyonu (ROP) tek basamakta gerçekleştirilerek üç kollu blok kopolimerin sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-klor-1,2-prapandiol ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (AAm-b-BL) ve poli (Sb-b-BL) üç kollu blok kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı v.b.) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Blok kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, GPC, GC-MS ve fraksiyonlu çöktürme (γ değerleri) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın 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.

Deneyisel çalışmam sırasında FT-IR analizlerini yapan Elif KELEŞ’e GC-MS analizlerini yapan Yrd. Doç. Dr. Hasan ÇABUK’a, TGA analizlerini yapan Yrd. Doç. Dr. Zekeriya BIYIKLIOĞLU’na teşekkür ederim.

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

Melahat GÖKTAŞ

Kars 2010

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. Polimerizasyon Yöntemleri	2
1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	2
1.2.2. Katılma Polimerizasyonu	3
1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	4
1.2.2.1.1. Başlama Basamağı	7
1.2.2.1.2. Çoğalma Basamağı	8
1.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı	8
1.2.2.1.4. Zincir Transferi	10
1.2.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu	10
1.2.2.3. İyonik Polimerizasyon	11
1.2.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon	12
1.2.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon	14
1.3. Yaşayan/Kontröllü Radikal Polimerizasyon	15
1.3.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	17
1.3.2. Nitroksit-Merkezli Radikal polimerizasyonu(NMP)	17
1.3.3. Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer	
Polimerizasyonu(RAFT)	20
1.3.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu(ATRP)	23
1.3.4.1. ATRP Mekanizması	25
1.3.4.2. Ters ATRP	27

1.3.4.3. ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	28
1.3.4.3.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi	29
1.3.4.3.2. Çöktürme Yöntemi	29
1.3.5. NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması	29
1.4. Halka-Açılma Polimerizasyonu	32
1.4.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması	33
1.4.2. Alkilenoksitlerin polimerizasyonu	34
1.4.3. ϵ -Kaprilolaktamın polimerizasyonu	34
1.4.4. Su ile katalizlenen reaksiyonlar	35
1.4.5. Amin Tuzları ile Katalizlenen Reaksiyonlar	35
1.4.6. Kuvvetli Baz Katalizörler Varlığında Reaksiyonlar	35
1.4.7. Leuchs Anhidridlerinin polimerizasyonu	35
1.5. Blok Kopolimer	36
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	40
2.1. Kullanılan Maddeler	40
2.2. Kullanılan Aletler	41
2.2.1. Rotary Evaporator	41
2.2.2. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	41
2.2.3. Vakumlu Etüv	41
2.2.4. Yağ Banyosu	41
2.2.5. FT-IR Spektrofotometre	41
2.2.6. NMR Spektrofotometre	41
2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	42
2.2.8. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)	42
2.2.9. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)	42
2.3. DeneYlerin Yapılışı	42
2.3.1. Üç Kollu RAFT-ROP Ajanının Sentezi	42
2.3.2. Aynı Anda Tek Basamakta Yapılan Üç Kollu Blok Kopolimer Sentezi	43
2.3.3. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme DeneYleri	44
3.BULGULAR	45
3.1. RAFT-ROP Ajanının Sentezi	45

3.2. Poli (AAM-b-BL) ve poli (St-b-BL) Blok Kopolimerlerin Sentezi	46
3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Gerçekleştirilen Polimerizasyonun Kinetik Çalışmaları	49
3.4. Poli (AAM-b-BL) ve Poli (St-b-BL) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	49
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
5. KAYNAKLAR	52
6. EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ	105

ÖZET

Bu çalışmada yeni bir tersinir katılnalı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) başlatıcısı kullanılarak aynı anda β -butirolaktonun (BL) halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve stirenin (St) ya da akrilamidin (AAm) RAFT polimerizasyonu tek basamakta gerçekleştirilerek biyobozunur blok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-klor-1,2-prapandiol ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ROP ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP ajanı kullanılarak poli (AAm-b-BL) ve poli (St-b-BL) blok kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı v.b.) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları ¹H-NMR yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Blok kopolimerler GPC, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, GC-MS, TGA ve γ [çözücü (THF-mL)/ çöktürücü (petrol eteri-mL)] teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2010, 119 sayfa

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

ABSTRACT

In this study, one-step synthesis of biodegradable block copolymer was carried out via reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of styrene (St) or acrylamide (AAm) and ring-opening polymerization (ROP) of β -butyrolacton (BL) using a novel RAFT initiator. A novel RAFT-ROP agent was synthesized by the reaction of potassium ethyl xanthogenate and 3-cholor-1,2-propiondiol. By using synthesized RAFT- ROP agent, poly (AAm-b-BL) and poly (S-b-BL) block copolymers was synthesized by changing some polymerization conditions such as monomer/initiator concentration, polymerization time, etc. 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 copolymers were calculated by using $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The block length could be adjusted by varying the monomer and initiator concentrations. Block copolymers was characterized GPC, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, GCMS, TGA and γ [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)].

2010, 119 pages

Key Words: reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, ring-opening polymerization (ROP), triarm block copolymers, one-step copolymerizasyon, block length.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: Hekzametilendiamin ile adipikasinin kondenzasyon polimerizasyonu	3
Şekil 2: Trifenilmetil radikalinin oluşumu	5
Şekil 3: Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları	5
Şekil 4: Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı	7
Şekil 5: Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı	8
Şekil 6: Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma	9
Şekil 7: Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma	9
Şekil 8: Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi	10
Şekil 9: Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	12
Şekil 10: Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu	13
Şekil 11: Katyonik polimerizasyon monomerleri	14
Şekil 12: Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma	16
Şekil 13: NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri	18
Şekil 14: NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması	19
Şekil 15: NMP Mekanizması	19
Şekil 16: RAFT Polimerizasyon Mekanizması	21
Şekil 17: Zincir transfer maddesinin genel yapısı	22
Şekil 18: Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması	26
Şekil 19: Cu ^I X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma	26
Şekil 20: ATRP'deki temel reaksiyonlar	27
Şekil 21: Ters ATRP reaksiyon şeması	28
Şekil 22: Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	32
Şekil 23: Mekanizma A	33
Şekil 24: Mekanizma B	33
Şekil 25: Etilen oksitin polimerleşmesi	34
Şekil 26: ε-kaprilolaktamın halka açılması polimerizasyonu	34
Şekil 27: NCA (γ-benzil-L-glutamat)'nın polimerizasyonu	36

Şekil 28: Blok kopolimer	36
Şekil 29: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	37
Şekil 30: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi	38
Şekil 31: Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri	38
Şekil 32: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi	39
Şekil 33: RAFT-ROP ajanının sentez aşaması	43
Şekil 34: Poli (AAm-b-BL) ya da poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerin sentez yolu	44
Ek Şekil 1: 3-klor-1,2-prapandiol'in ¹ H-NMR spektrumu	67
Ek Şekil 2: RAFT-ROP ajanını ¹ H-NMR spektrumu	68
Ek Şekil 3: RAFT-ROP ajanının ¹³ C-NMR spektrumları görülmektedir	69
Ek şekil 4: RAFT-ROP ajanının FTIR spektrumu	70
Ek Şekil 5: RAFT-ROP ajanının GC-MS spekturumu	71
Ek Şekil 6: Poli (St-b-BL) blok kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu (MG-7 için CDCl ₃ kullanılarak)	72
Ek Şekil 7: Poli (AAm-b-BL) kopolimerin ¹ H-NMR spektrumu (MB-3 için D ₂ O kullanılarak)	73
Ek Şekil 8: TGA eğrileri (a) poli (St-b-BL) (MG-7) ve (b) poli (AAm-b-BL) blok kopolimerler (MB-3)	74
Ek Şekil 9: Poli (St-b-BL) blok kopolimerlerin zaman ile GPC izleri (MH serileri)	75
Ek Şekil 10: Tablo 3'deki MH serilerinin GPC diyagramları	76
Ek Şekil 11: blok kopolimerler için polimerizasyon zamanı ile molekül ağırlıklarının karşılaştırılması	77
Ek Şekil 12: Aynı anda gerçekleşen ve tek basamakta yapılan polimerizasyon için ln (M ₀ /M) değerinin zamana bağımlılığını gösteren grafik	78
Ek Şekil 13: MG-1 ¹ H-NMR spektrumu	79
Ek Şekil 14: MG-3 ¹ H-NMR spektrumu	80
Ek Şekil 15: MG-5 ¹ H-NMR spektrumu	81
Ek Şekil 16: MG-7 ¹ H-NMR spektrumu	82
Ek Şekil 17: MG-6 ¹ H-NMR spektrumu	83
Ek Şekil 18: ME-2 ¹ H-NMR spektrumu	84

Ek Şekil 19: ME-7 ¹ H-NMR spektrumu	85
Ek Şekil 20: ME-8 ¹ H-NMR spektrumu	86
Ek Şekil 21: MI-1 ¹ H-NMR spektrumu	87
Ek Şekil 22: MI-2 ¹ H-NMR spektrumu	88
Ek Şekil 23: MI-3 ¹ H-NMR spektrumu	89
Ek Şekil 24: MI-4 ¹ H-NMR spektrumu	90
Ek Şekil 25: MI-5 ¹ H-NMR spektrumu	91
Ek Şekil 26: MB-1 ¹ H-NMR spektrumu	92
Ek Şekil 27: MB-3 ¹ H-NMR spektrumu	93
Ek Şekil 28: MB-4 ¹ H-NMR spektrumu	94
Ek Şekil 29: MB-5 ¹ H-NMR spektrumu	95
Ek Şekil 30: MH-2 ¹ H-NMR spektrumu	96
Ek Şekil 31: MH-4 ¹ H-NMR spektrumu	97
Ek Şekil 32: MH-5 ¹ H-NMR spektrumu	98
Ek Şekil 33: MH-6 ¹ H-NMR spektrumu	99
Ek Şekil 34: MA-1 ¹ H-NMR spektrumu	100
Ek Şekil 35: MA-2 ¹ H-NMR spektrumu	101
Ek Şekil 36: MA-3 ¹ H-NMR spektrumu	102
Ek Şekil 37: MA-4 ¹ H-NMR spektrumu	103
Ek Şekil 38: MA-5 ¹ H-NMR spektrumu	104

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Ek Tablo 1: Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi	64
Ek Tablo 2: RAFT-ROP ajanı miktarının aynı anda gerçekleştirilen tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi	65
Ek Tablo 3: Monomer miktarının tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AIBN	2,2'-azobisizobutironitril
CaH ₂	Kalsiyum hidrür
AAm	Akrilamid
PAAm	Poli(akrilamid)
NaOH	Sodyum hidroksit
BL	β -butirolakton
PBL	Poli(β -butirolakton)
PS	Poli(stiren)
St	Stiren
THF	Tetrahidrofuran
DBTDL	Dibutylkalay dilaurat
DMF	N,N-dimetilformamid
I	Başlatıcı
M	Monomer
B	Blok
\bar{M}_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
\bar{M}_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
\bar{M}_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
H.I	Heterojenlik indisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

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

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

Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal makromoleküllerdir.

Bunun yanında naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri adlarla kullanılan polimerler yapay makromoleküllerdir. Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi polimerik maddelerin kullanımı oldu. Güney ve Orta Amerika yerlilerinin, çok eski tarihlerde, bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir.

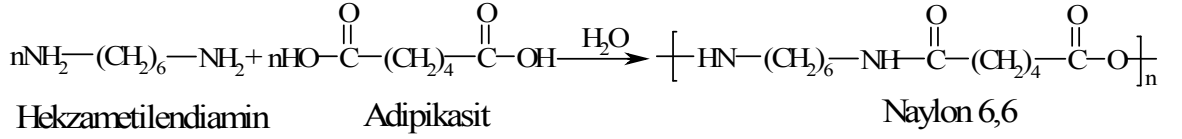
1770 yılında priestly'in kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk, ancak 1939 yılında İngiltere'de Macintosh, Amerika'da Goodyear firmaları

tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirebildi. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri v.b. üretimi başladı. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907’de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini gerçekleştirdi. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde kullanıldı. Herman 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 ikinci 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 [1, 2, 3, 4, 5].

1.2. Polimerizasyon Yöntemleri

1.2.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

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



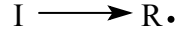
Şekil 1: Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [6]. 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 [7]. 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]. Reaksiyonda bulunabilecek az miktardaki safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açar ve zincir büyümesini engeller.

1.2.2. 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 [8].

Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur [9]. 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 [10].

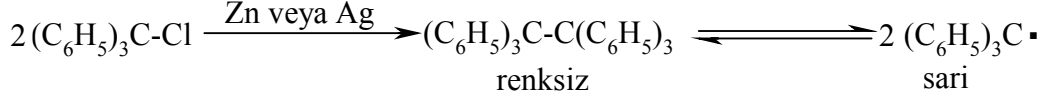
Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu değerlerin üstünde ya da altında dissosyasyon enerjisine sahip olan başlatıcılar ya çok ağır ya da çok hızlı ayrışırlar. O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşikler bu aralığa düşen dissosyasyon enerjilerine 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 [11, 12].

1.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

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

1890 yılında M. Gomberg, hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını keşfetti. Bu reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır. Bu reaksiyon normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiğinde trifenilmetil radikalleri havanın oksijeni ile birleşerek peroksit oluşturur. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşur [8].

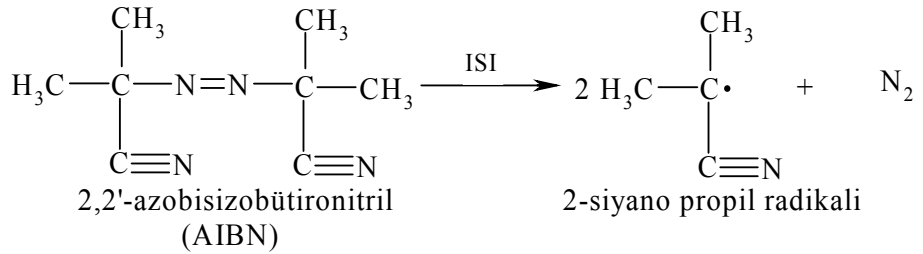
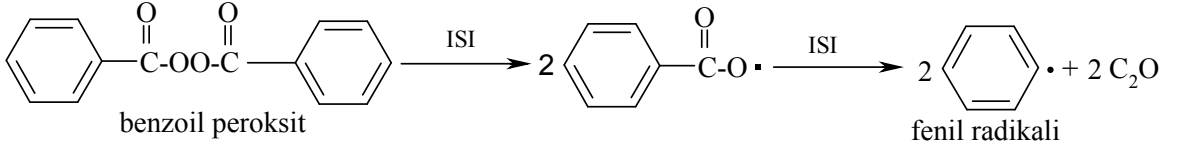


Şekil 2: Trifenilmetil radikalinin oluşumu

Bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren bileşenler olan serbest radikaller, aktif merkezlerdir. Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki π elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve π elektronu zincir ucuna aktarılır. Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışıklandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır.

Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikler, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri dibenzoilperoksit ve 2,2'-azobisisobutironitrildir (Şekil 3).

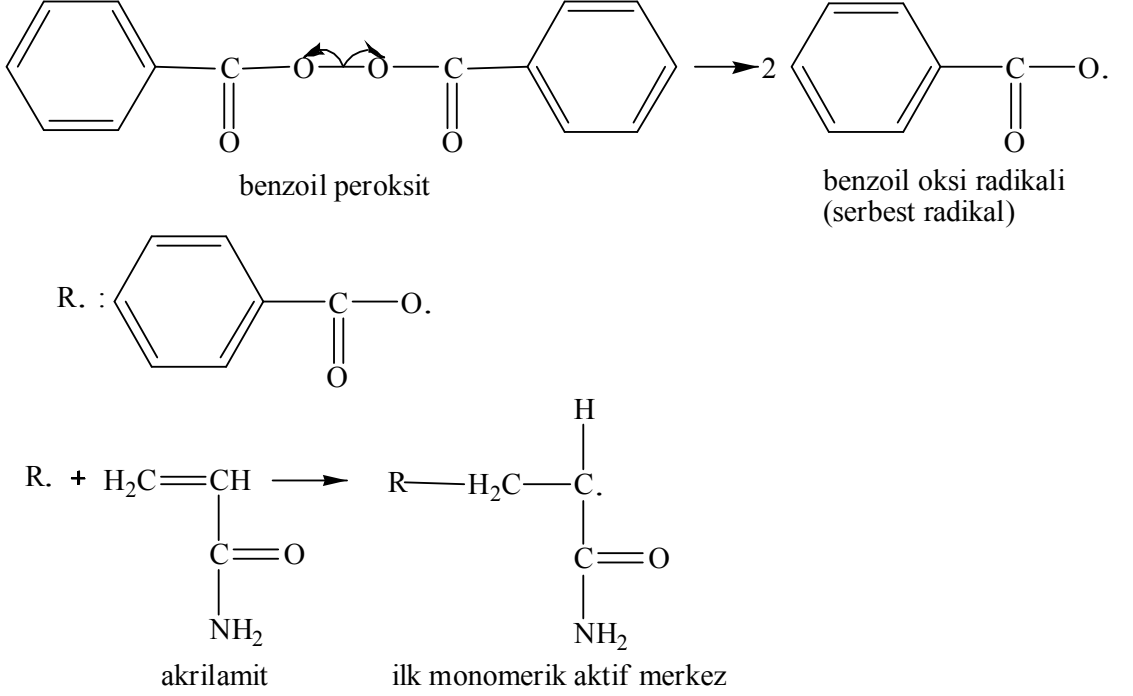


Şekil 3: Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

Isı etkisiyle parçalanarak ve serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür. UV (ultraviyole), γ (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışındırmada dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışındırma o dalga boyunda yapılır. Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır [11]. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir. Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokinon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir. Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [13, 4].

1.2.2.1.1. Başlama Basamağı

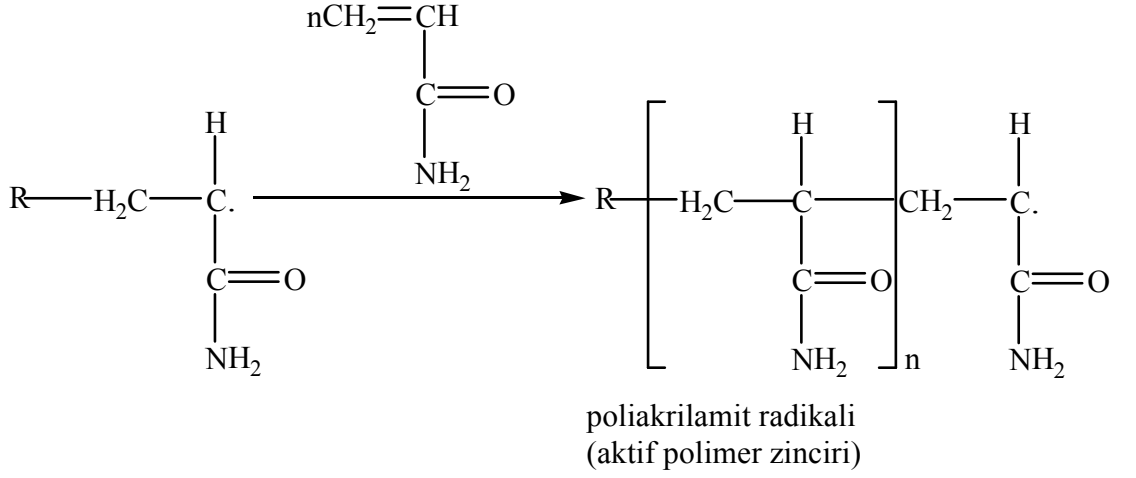
Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Şekil 4).



Şekil 4: Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

1.2.2.1.2. Çoğalma Basamağı

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Şekil 5).

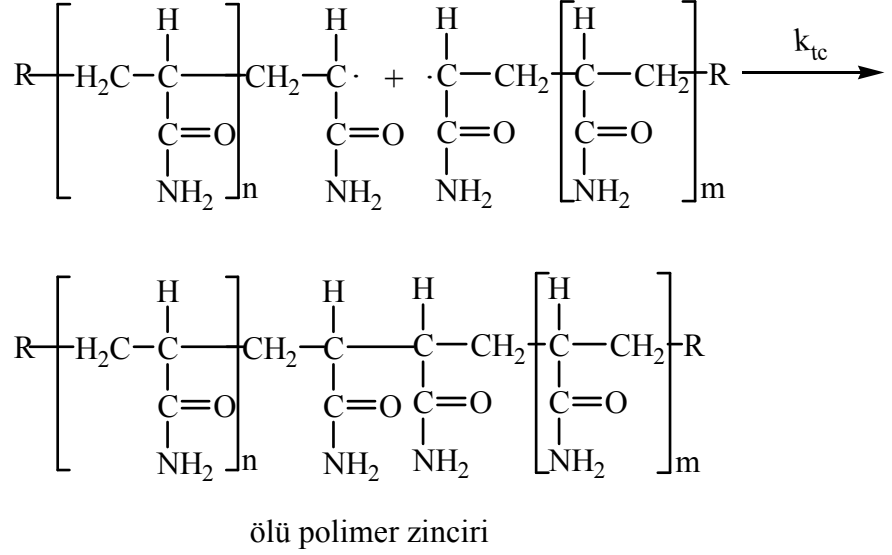


Şekil 5: Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

1.2.2.1.3. Sonlanma Basamağı

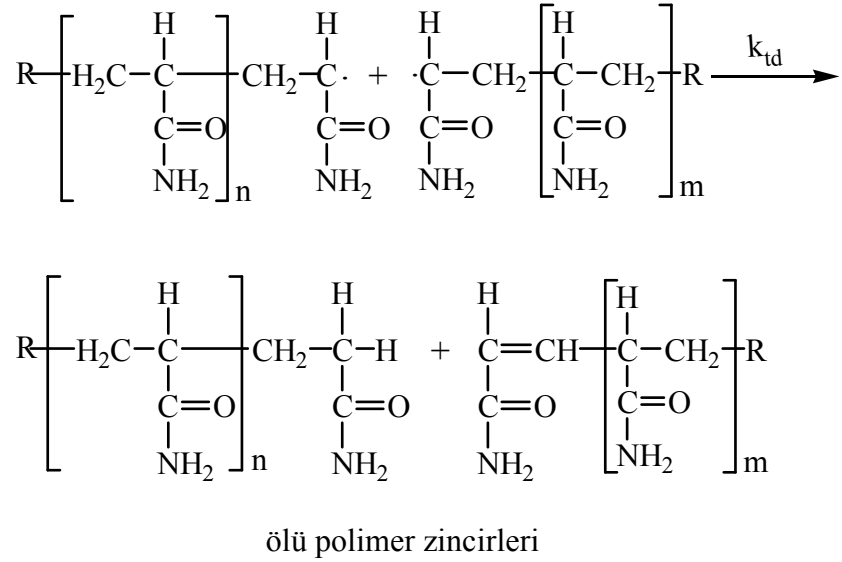
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Şekil 6) ve orantısız sonlanma (Şekil 7) olarak ikiye ayrılır.

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



Şekil 6: Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

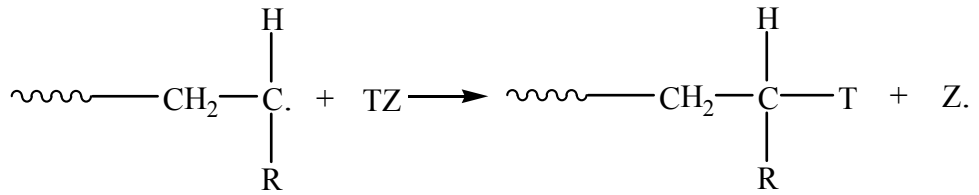
ii. Orantısız Sonlanma: Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 7: Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

1.2.2.1.4. Zincir Transferi

Polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelerle karşılaşılır. Flory, 1933'de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan başka bir moleküle aktarılabilirliğini (zincir transfer tepkimesini) öne sürdü. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi genel olarak Şekil 8'da verildi.



Şekil 8: Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi

TZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir [13]. Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z. radikallerin monomer katma istekleri aktif polimer zincirinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar [14].

1.2.2.2. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_4 , VCl_4 , VCl_3 , MnCl_2 , CrCl_3 , CuCl_2 gibi geçiş metali klorürlerinin ve $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, LiC_4H_9 , $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, 1-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur.

Polimer zincirindeki yan grupların zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda, yan

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

1.2.2.3. İyonik Polimerizasyon

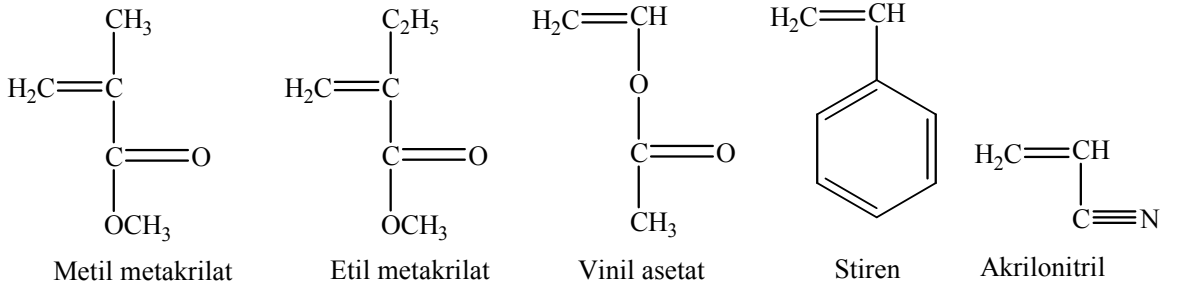
Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik 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 [10, 15, 7].

1.2.2.3.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [16]. 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.

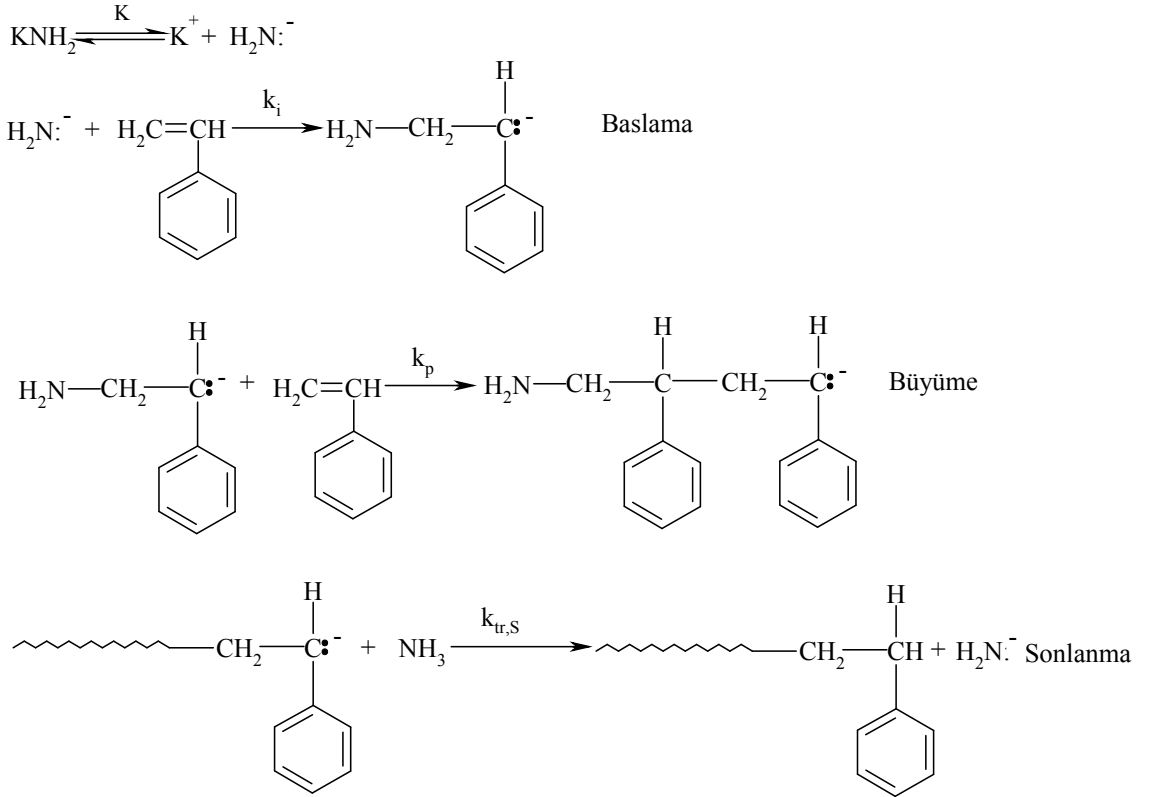
Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 9'da bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 9: 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, $\overline{M}_n = \overline{M}_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır. Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır [15,7]. 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 10'da verildi.



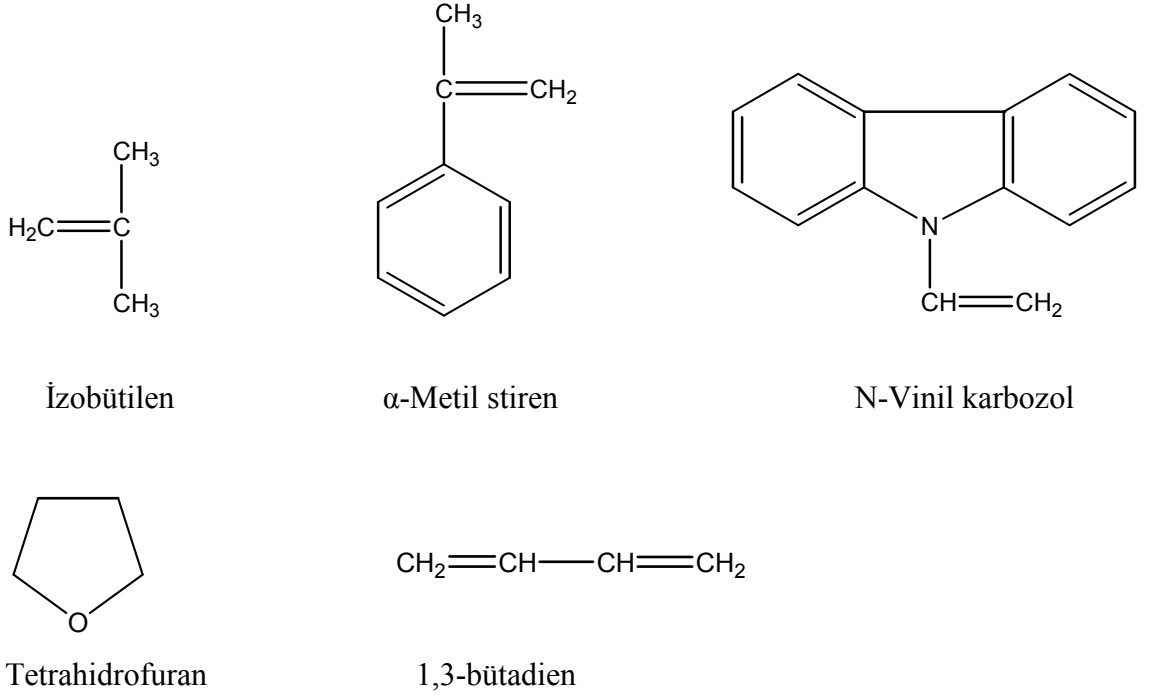
Şekil 10: Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

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

molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür. Radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri anyonik polimerizasyonda da görülür.

1.2.2.3.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 11’de katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 11: Katyonik polimerizasyon monomerleri

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır (Baysal, 1994).

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H₂SO₄, HClO₄, Cl₃CCOOH, H₃PO₄ v.b.
2. Lewis asitleri: BF₃, TiCl₄, AlCl₃, SnCl₄, ZnCl₂ v.b.

3. Diğer katalizör: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte “kokatalizör” denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [15].

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 içinde geçerlidir [14,4,7]. Katyonik polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır [17,18,19].

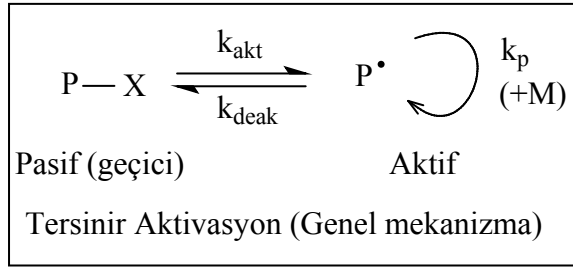
1.3. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

Yaygın olarak kullanılmakta olan klasik radikal polimerizasyonun en önemli avantajı birçok monomerin bu yöntemle polimerleştirilebilmesi ve bu polimerizasyonun ılımlı koşullarda yapılabilmesidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli dezavantajı polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının kontrol edilmemesi ayrıca geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilmesidir [20-23].

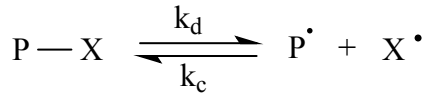
Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur [20-28, 29,30,31,32,33,34,35,36,37]. Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı Yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri (Living/controlled Radikal polymerization Techniques): Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical polymerization, ATRP) ve Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition fragmentation Chain Transfer Polimerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir. 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 [28-44].

1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir [24]. Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu [45] ile Matyjaszewski ve grubu [25] 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.

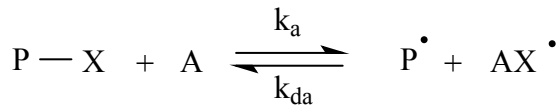
Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir [26]. En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 12'de verilmektedir [46].



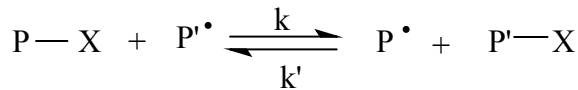
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 12: 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 [47].

1.3.1 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.

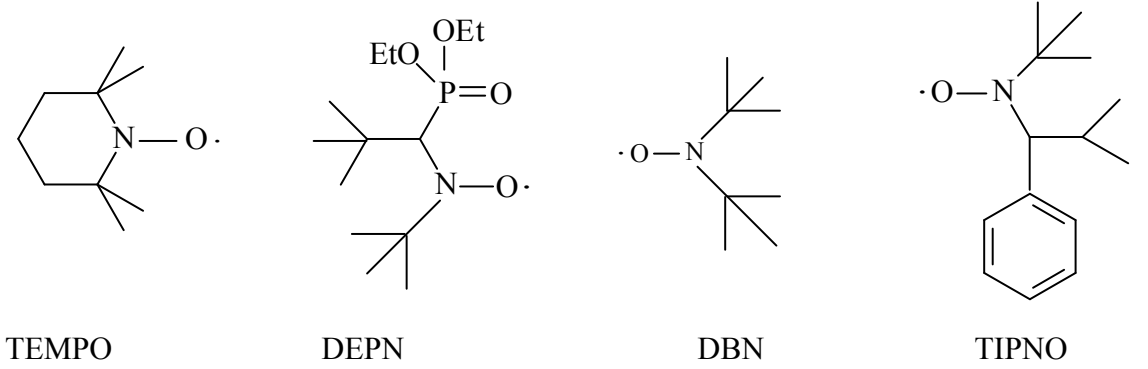
Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik 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 imkan verecek şekilde büyümesi mümkündür [48].

1.3.2. Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile

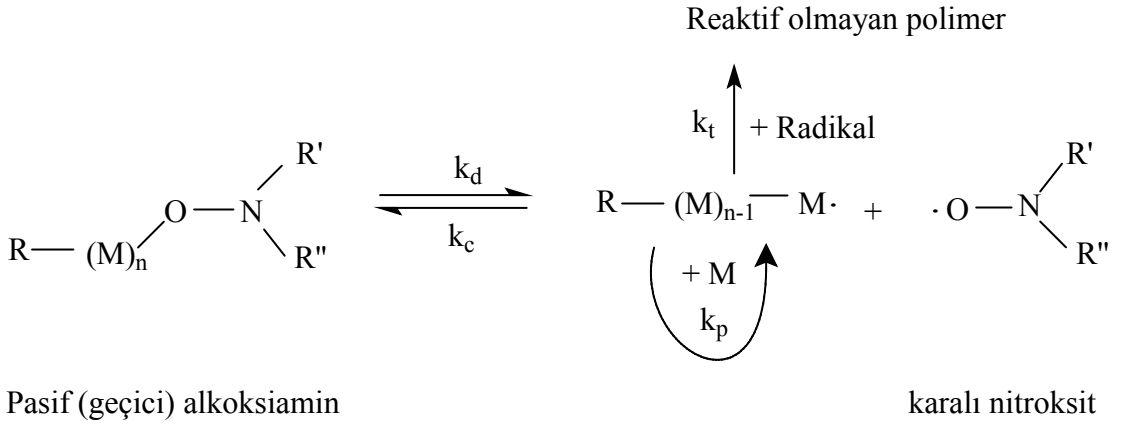
karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı (k_t) meydana gelir.

Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çokdallı polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), *N-t*-butil-*N*-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-*t*-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azohegzan-3-oksi (TIPNO) (Şekil 13) gibi nitroksitlerdir [49].



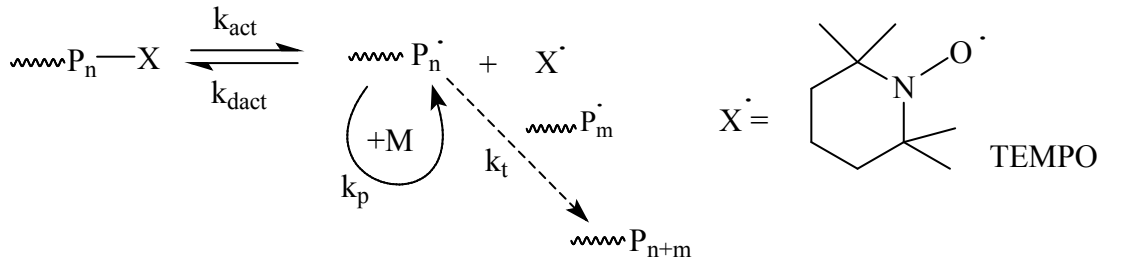
Şekil 13: NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri

Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması Şekil 14'te gösterildiği gibidir [47].



Şekil 14: NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması

NMP'nin en yaygın örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda Şekil 15'te gösterildiği gibidir.



Şekil 15: NMP Mekanizması

Bu mekanizmada $\text{P}_n\text{-X}$ bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçici $\text{X} \cdot$ alkil radikali ile P_n polimer radikali oluşur. $\text{X} \cdot$ alkil radikali, P_n ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar karardır. Yani ideal bir kararlı serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P_n ile olan reaksiyonunu orantsız şekilde gerçekleştirmez [49]. Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal

polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu proseste büyüyen tür (P_n), serbest (dirençli) radikal (X) ile reaksiyona girer.

Reaksiyon sonucunda oluşan (P_n-X) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan P_n formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir.

1.3.3 Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu

(RAFT)

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

1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini rapor etmişlerdir [26]. RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spektrumuna sahiptir [20,22,49-52]. 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 [26,51,53]. ATRP sonucunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir [53]. 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 [20,22,23,26,50-53].

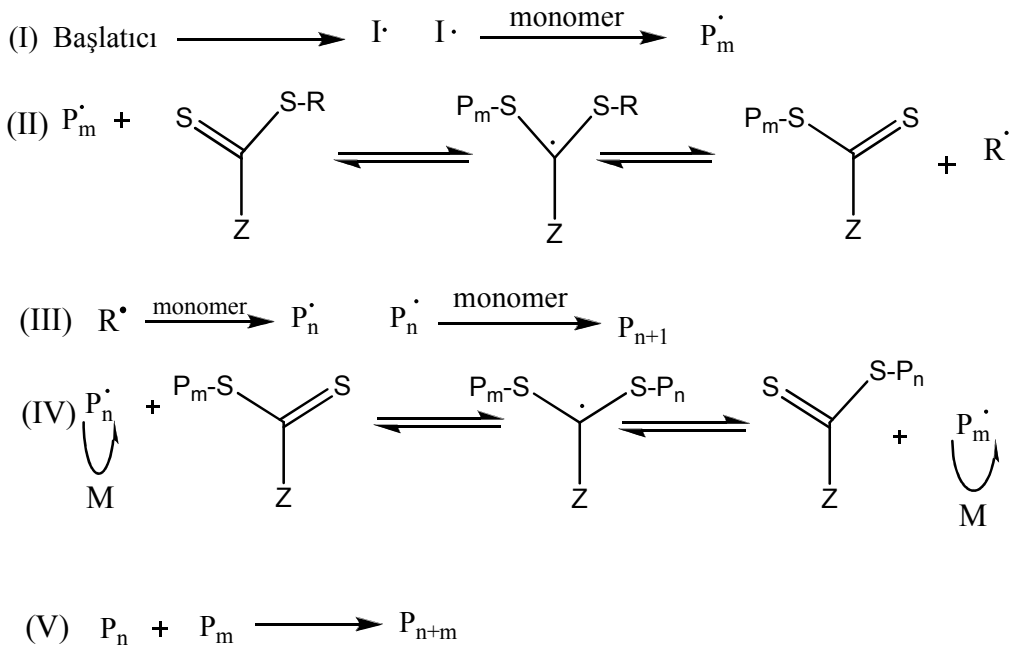
RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTA'lar "S=C(Z)-SR" yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA'lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler.

Bu proseste kontrollü polimerizasyon, CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır [54].

Sentezlenen makromolekülün son uç grubu CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir [52,54].

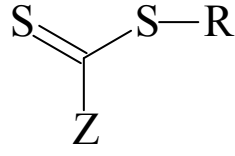
Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 24'te verilmektedir [26].

Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.Basamak). Ortamda büyüyen radikal (P_m) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katımlı ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile macro-CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katımlı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır [21,22,44].



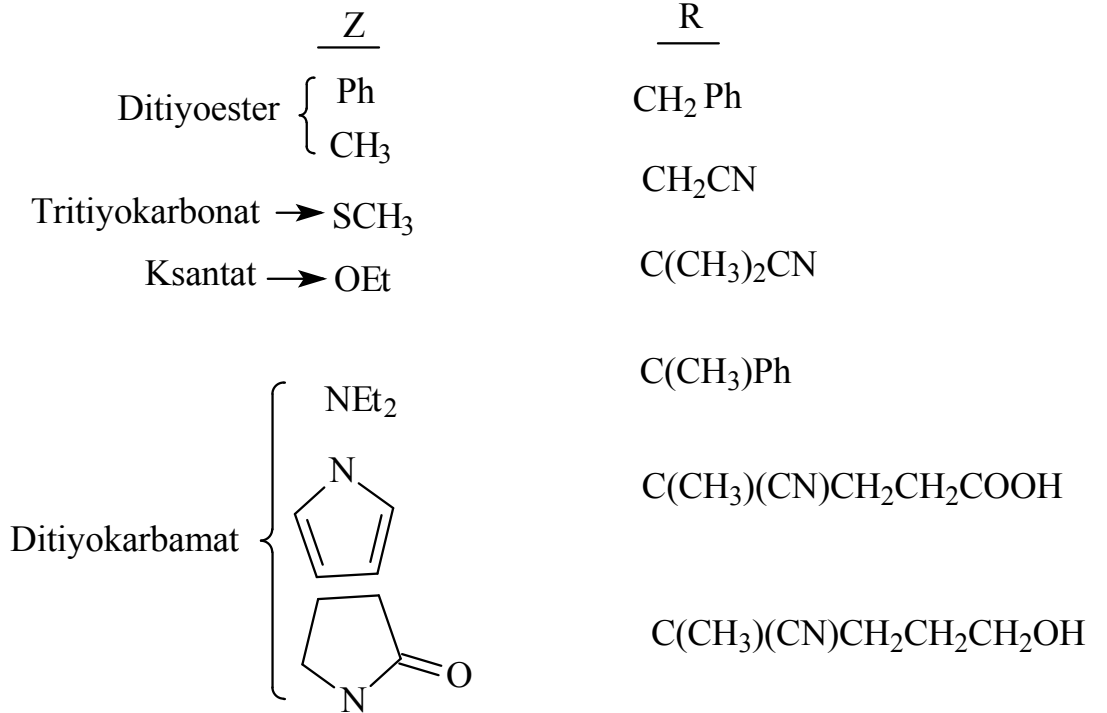
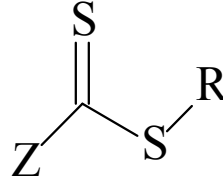
Şekil 16: RAFT Polimerizasyon Mekanizması

RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. Daha önce de bahsedildiği gibi bu yöntem bir transfer reaksiyonuna dayanır. Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 17’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 ayrılan grup



Şekil 17: Zincir transfer maddesinin genel yapısı

RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$ – $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$, $-\text{CH}_2(\text{Ph})\text{COOH}$, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R radikallerinin artışıyla artar. Örneğin, CH_3 çok zayıf ve $-\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$ de çok iyi derecede homolitik ayrışan bir gruptur.

Bir diğer etkin zincir transfer maddesi ksantatlardır. Özellikle stren, 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 heterojenliği 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. $150\text{ }^\circ\text{C}$ '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 [47].

1.3.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

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

Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünülmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon

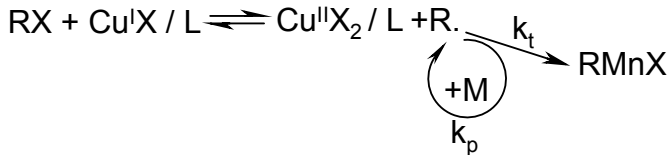
yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının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

Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarılıdır. ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır. ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır. Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarından biridir. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomerlere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştirildiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir [1].

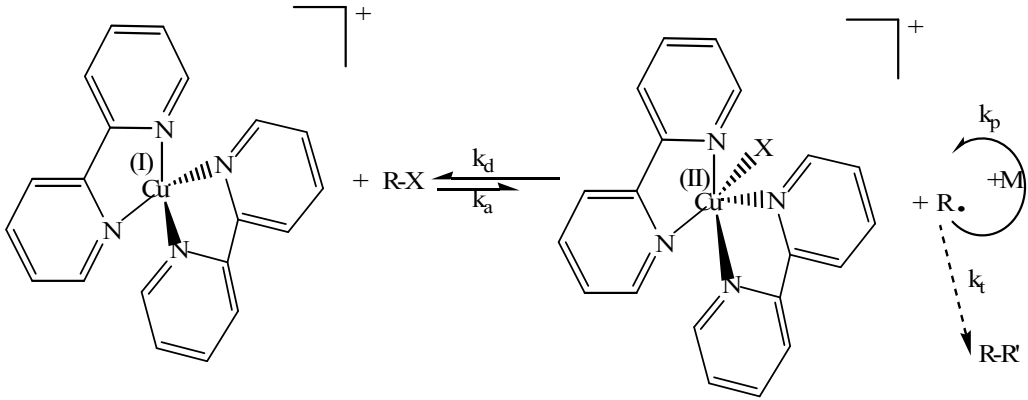
1.3.4.1 ATRP Mekanizması

ATRP'de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak verir. Bakır (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır ve bu sırada aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi tarafından halojen soyutlanma yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır. Şekil 18 ve Şekil 19'da ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir.

Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönüşümlü ve düşük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler ağırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımı ile ve CuX / 2,2'-bipridin (bpy) gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP'leri kontrollü bir 'yaşayan' durum gösterir.



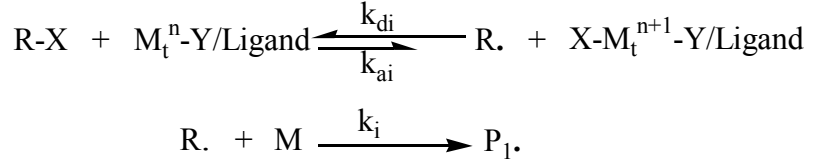
Şekil 18: Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması



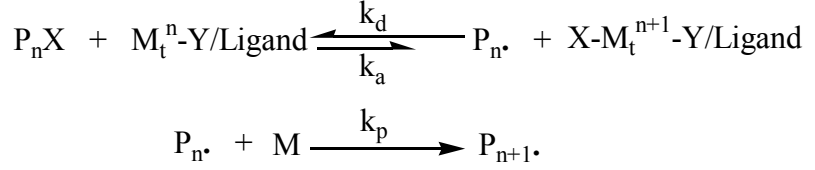
Şekil 19: $Cu^I X / 2,2'$ -bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

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

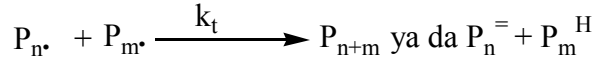
Başlama



Çoğalma



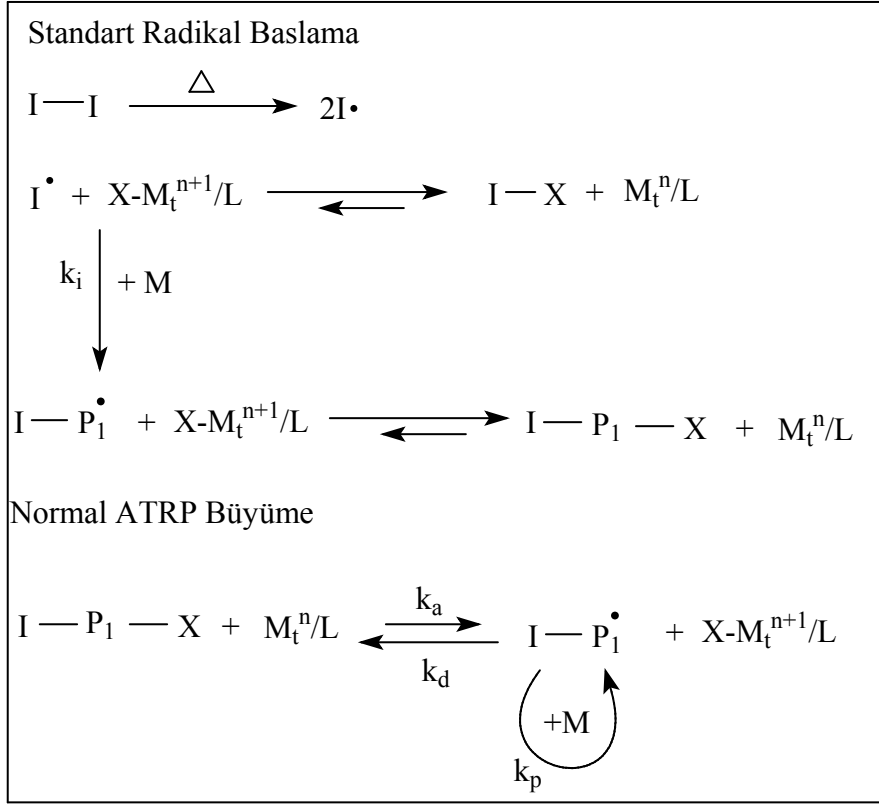
Sonlanma



Şekil 20: ATRP'deki temel reaksiyonlar

1.3.4.2 Ters ATRP

Ters ATRP'de farklı olarak; yüksek oksidasyon basamağındaki geleneksel radikal başlatıcılar (örneğin; AIBN) ve geçiş metal kompleksleri reaksiyona eklenir ve ATRP başlatıcı (RX) ile aktivatör meydana getirilir. Başlangıç sistemi havaya daha az hassasiyetlidir. Bundan dolayı prosedürü ele almak kolay ve geleneksel prosedürlerle beraber uyumludur. Başlama basamağı bir alkil tuzu ile bir ligand (M_t^n/L) katalizörünün aktivasyonu ile yürümez, fakat AIBN gibi bilinen bir radikal başlatıcının termal ayrışmasını tercih eder. Radikaller meydana geldiği zaman indirgenmiş geçiş metal türleri ve uyuyan türler ($I + X - M_t^{n+1}/T \rightarrow I - X$) oluşturmak için hem yüksek oksidasyon basamağındaki geçiş metal kompleksi ile reaksiyona girer hem de büyüyen radikal ($I-P_1.$) meydana getirmek için monomer (M) ile reaksiyona girer. Son adımda indirgenmiş geçiş metal türleri M_t^n/L normal ATRP başlatma/büyüme prosesinde olduğu gibi, yeni halojenlenmiş zincirler ile reaksiyona girer (Şekil 21) [30].



Şekil 21: Ters ATRP reaksiyon şeması.

Daha önce belirtildiği üzere ters ters ATRP'nin avantajı olarak, daha kararlı geçiş metal kompleksi ile başlanması (özellikle aktif katalizör sistemleri ve miniemülsiyon sistemlerinde faydalı), uç kısmı fonksiyonlanmış zincir ile doğrusal kopolimerler aralığının hazırlanmasıdır. Dezavantajları ise; fonksiyonlanmış uç birimlerde başlatıcı kalıntılarının ters ATRP'yi kısıtlaması, sadece doğrusal kopolimerlerin hazırlanabilmesi ve sonuç kopolimerin molekül ağırlığının, geçiş metal kompleksi hesaba katılmaksızın bağımsız olarak ayarlanmamasıdır [55,56].

1.3.4.3 ATRP'de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri

ATRP'nin en büyük dezavantajları kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. ATRP'de, çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır [1].

1.3.4.3.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi

Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF’de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir [1].

1.3.4.3.2. Çöktürme Yöntemi

Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir [1].

1.3.5. 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 [57]. Kullanılan katalizör reaksiyon için uygun olmalıdır ve reaksiyon ortamında yeterince aktif olmalıdır. Katalizör polimerizasyon hızını ve heterojenliği düzenleyen bir geçiş metali üzerine kuruludur. Zor elde edilen blok kopolimerlerin (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) sentezinde çapraz-çoğalmaya imkan tanıyabilir ve az miktardaki oksijene karşı tolerans gösterebilir, fakat katalizör son polimerizasyon ürünüde uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşümü yapılmalıdır. ATRP'nin belki de en büyük avantajı basit halojenlerden ibaret olan ucuz uç gruplarıdır. Kısa zincirler için uç grup miktarının daha fazla olduğu düşünüldüğünde bu gerçekten önemlidir. Zincirlerin ucundaki halojen daha sonra diğer radikalik yöntemlerle ya da başka kimyasal reaksiyonlarla diğer yararlı fonksiyonel gruplarla kolayca yer değiştirebilir.

ATRP ile ilgili gelecekte yapılabilecek çalışmalar; katalizörün polimer ürününden en iyi şekilde uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması, daha az aktif olan (oligomerler gibi) monomere kadar geniş aralıkta monomerleri polimerleştirebilen yeni katalizör sistemlerinin bulunması ve alkil halojenürlerle geçiş metal komplekslerinin yapı-reaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır [58].

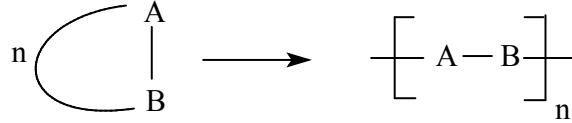
RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipinde bütün klasik radikal sistemleri RAFT'a

veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen metakrilat oligomerleri sadece metakrilatların polimerizasyonunda etkilidir. Bozulmuş zincir transferi için hiçbir katalizöre ihtiyaç yoktur ama gerçekte katalizörün rolü radikalik başlatıcı tarafından üstlenilir. Aynı zamanda bu, başlatıcının bazı istenmeyen uç gruplar içerebileceği ve polimerizasyonun sonlanma oranının ayrışmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalın sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılacak en iyi yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilmesine rağmen hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir [59,48].

1.4. Halka-Açılma Polimerizasyonu

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



Şekil 22: Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütillen 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 [60,61,62,63,64,65].

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.

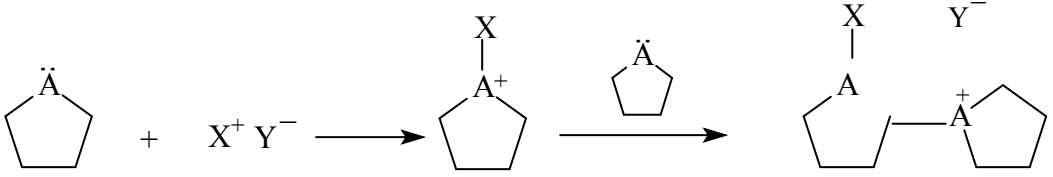
1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

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.

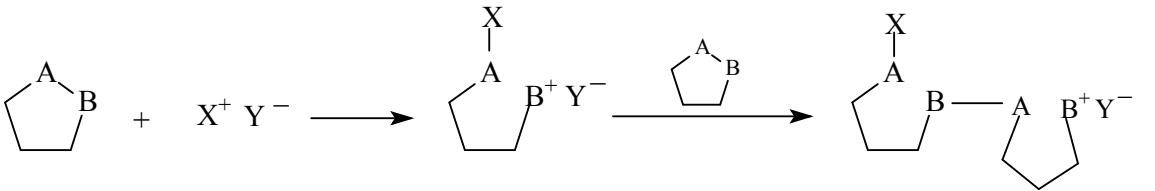
1.4.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

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 oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 23: 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 [59].



Şekil 24: Mekanizma B

Katalizörün türüne bağlı olarak ϵ -kaprilolaktamın polimerizasyonu su ile katalizlenen reaksiyonlar, amin tuzları ile katalizlenen reaksiyonlar ve kuvvetli baz katalizörler varlığında reaksiyonlar olmak üzere üç gruba ayrılır.

1.4.4. Su İle Katalizlenen Reaksiyonlar

Su halka açılması ile polimerizasyonu başlatabilir. Organik veya anorganik asitlerin ya da organik bazların eklenmesi ile polimerizasyonun hızı arttırılmış olur. Proses indüksiyon süresi ile nitelenir. Reaksiyonun ilerlemesi ile ortalama polimerizasyon derecesi düzenli olarak artar.

1.4.5. Amin Tuzları İle Katalizlenen Reaksiyonlar

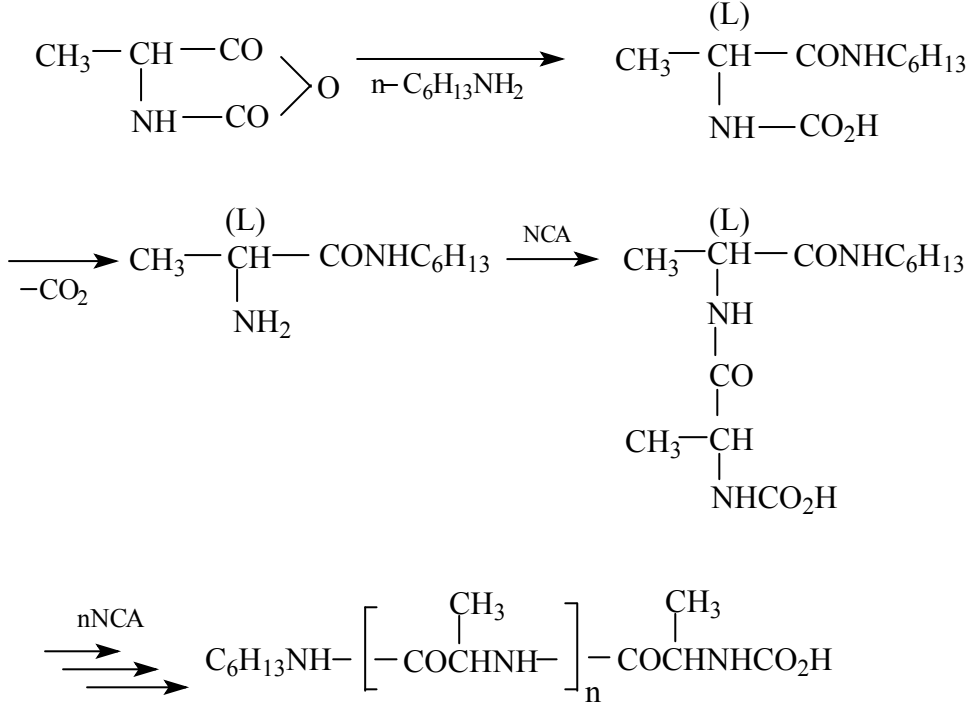
Amin tuzlarının katalitik yeteneği, daha sonraları bulunmuştur. Amin tuzlarının varlığında polimerizasyon susuz bir ortamda bile gerçekleşebilmesine rağmen ve indüksiyon süresi tamamen gözlenememektedir. Polimerizasyon derecesi ve polimerin verimi doğrusal olarak artmaktadır.

1.4.6. Kuvvetli Baz Katalizörler Varlığında Reaksiyonlar

Susuz kaprolaktama çok az miktarda metalik sodyum, ayrıca alkali metalin hidridi, hidroksiti veya karbonatı eklendiğinde birkaç dakikada yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumuyla sonuçlanan hızlı bir reaksiyon gerçekleşebilir.

1.4.7. Leuchs Anhidridlerinin Polimerizasyonu

Leuchs anhidridlerinin veya N-karboksi- α -aminoasit anhidridlerinin polimerizasyonu genelde aminlerle başlatılır. Bu durumda N-karboksianhidrid (NCA) monomerleri, asimetric merkez içerdiğinden, en az biyopolimerler kadar önemli olan, farklı türde polipeptidler oluşturabilir.



Şekil 27: NCA (γ -benzil-L-glutamat)'nın polimerizasyonu

NCA (γ -benzil-L-glutamat)'nın polimerizasyonu n-heksilaminle dioksanda başlatılırsa, polimerizasyon hızı NCA konsantrasyonuna göre birinci mertebeden kinetiğe uygun olur. Polimerleşme derecesi 7'den 12'ye vardığında reaksiyonun birinci mertebeden kinetik katsayısı çarpıcı şekilde artar [8].

1.5. Blok Kopolimer

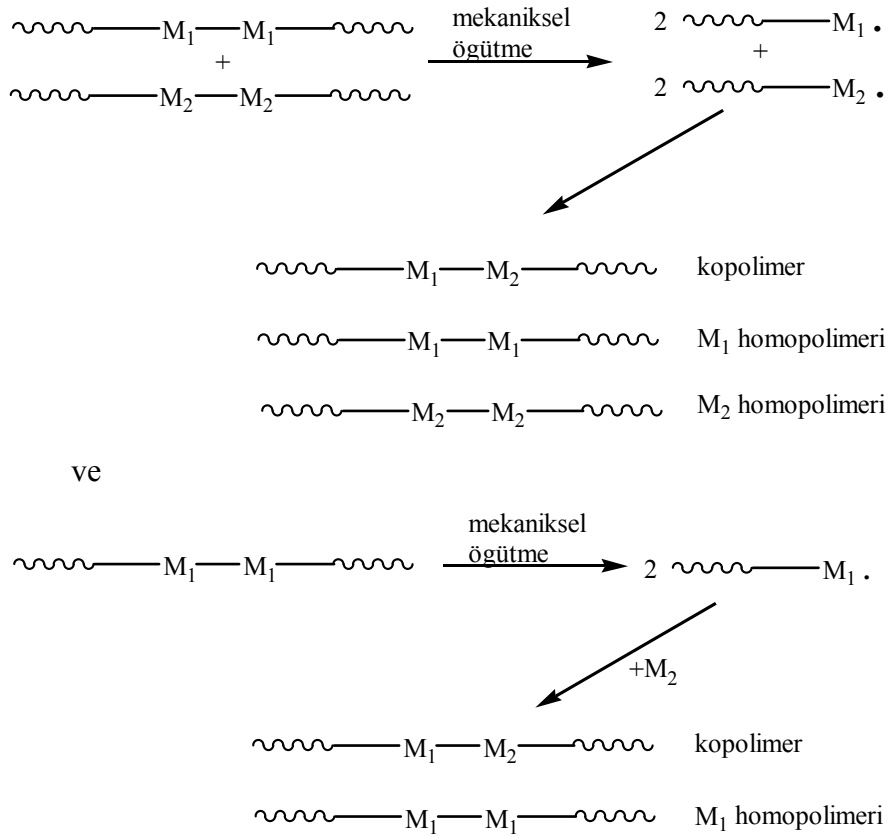
Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir [12]. Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 28). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılanır [66].



Şekil 28: Blok kopolimer

Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rasgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır [67,14,68,69,70,71,72,73,74].

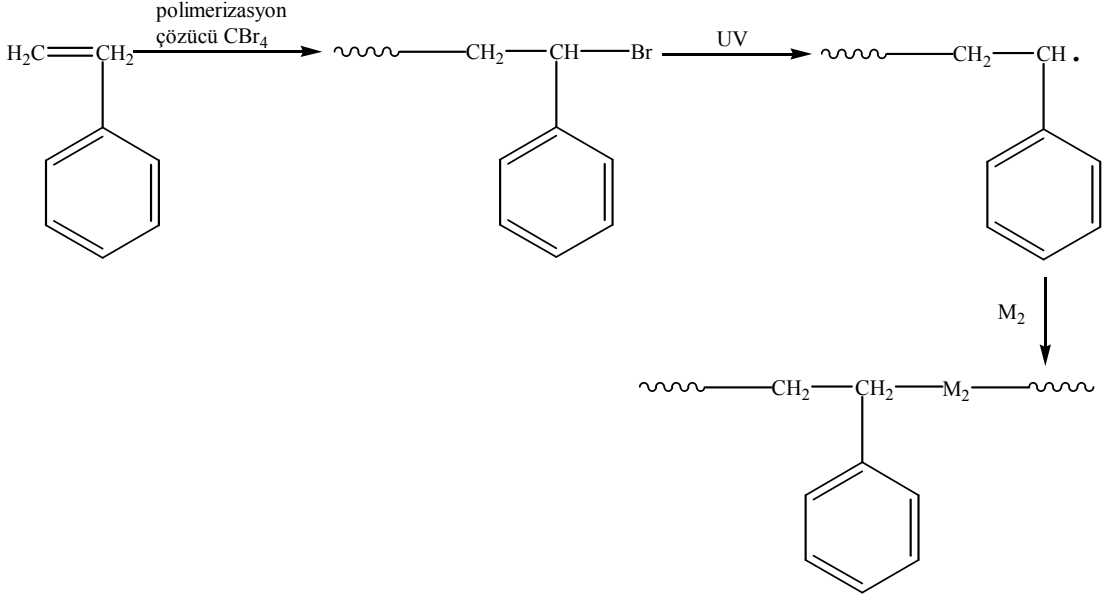
İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.



Şekil 29: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

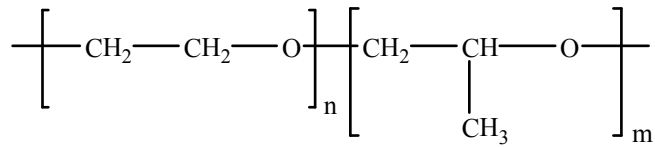
Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 30'daki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



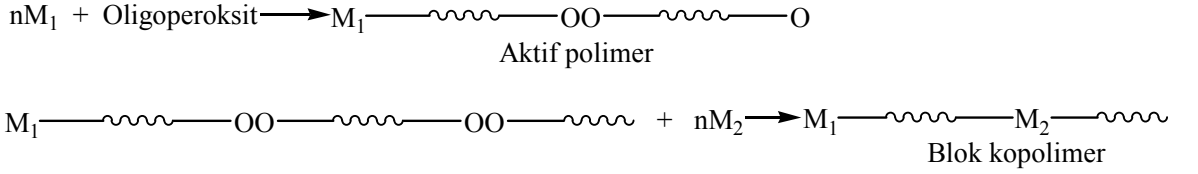
Şekil 30: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

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 31’de gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit polikarbonyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



Şekil 31: 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 32'deki gibi blok kopolimer elde edilir [75].



Şekil 32: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanımı uygundur [76]. 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, azobissiyano pentanol 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.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. Stiren (St), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl₂ üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH₂ üzerinden vakumda destillendi.
2. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl₂ ile destillenerek kullanıldı.
3. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl₂ 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'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
7. Sodyum hidroksit, Merck A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
8. Magnezyum Sülfat, Merck A.G. ürünü olup kullanılmadan önce 120°C sıcaklıktaki etüvde bir gün süre ile kurutulduktan sonra şilifli cam kaptaki muhafaza edildi.
9. Tetrahidrofur, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
10. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
11. Dibutylkalay dilaurat (DBTDL), Merck ürünü idi.
12. N,N-dimetilformamid (DMF), Fluka ürünü idi.
13. 3-klor-1,2-propandiol, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
14. Potasyum etil ksantogenat Merck ürünü idi.
15. β-butirolakton, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
16. Akrilamidin (AAM) Merck ürünü idi.
17. Kloroform, Birpa Ltd. Şti. ürünü olup, CaH₂ ile destillenerek kullanıldı.
18. Toluen Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary Evaporator

IKA RV 10 basic model olup, çözücüü 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 DPX-400, 400 MHz high performance digital model olup, sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.7. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1100 HPLC System marka idi. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları tayininde kullanıldı. Cihazda mobil faz olarak kloroform (CH_3Cl) kullanıldı. Kloroformun akış hızı 1 ml / dakika olup, Polyscience'den alınıp standart olarak kullanılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları; 2 500, 2 950, 5 050, 20 000, 52 000 ve 96 400 g / mol idi.

2.2.8. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal analizleri Seiko II Exstar 6000 TG cihazı kullanılarak yapıldı.

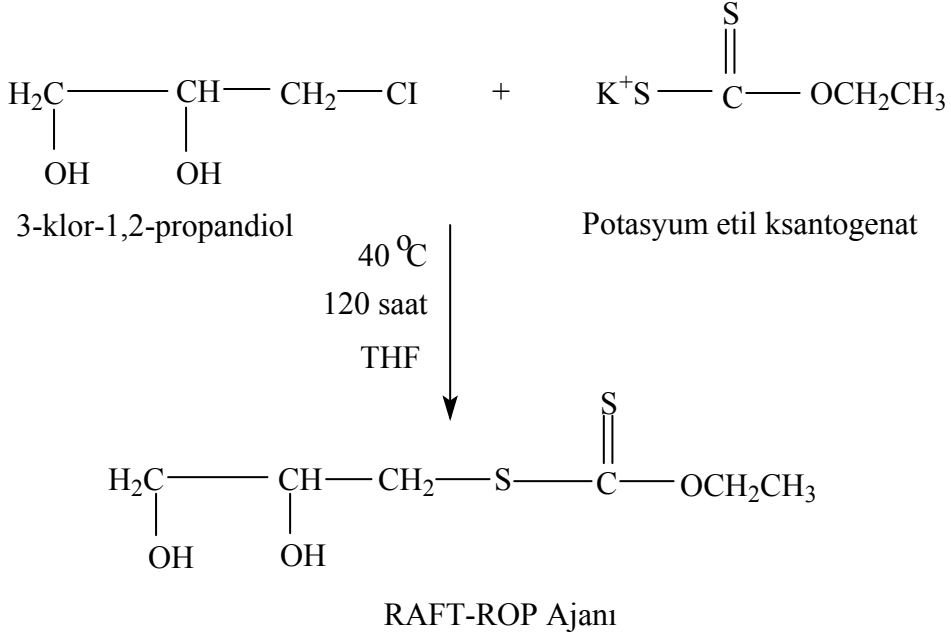
2.2.9. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Sentezlenen polimerlerin kütle spektrumları Thermo-Finnigan MAT4500 GC-MS cihazı kullanılarak alındı.

2.3. Deneyleerin Yapılışı

2.3.1. Üç Kollu RAFT-ROP Ajanının Sentezi

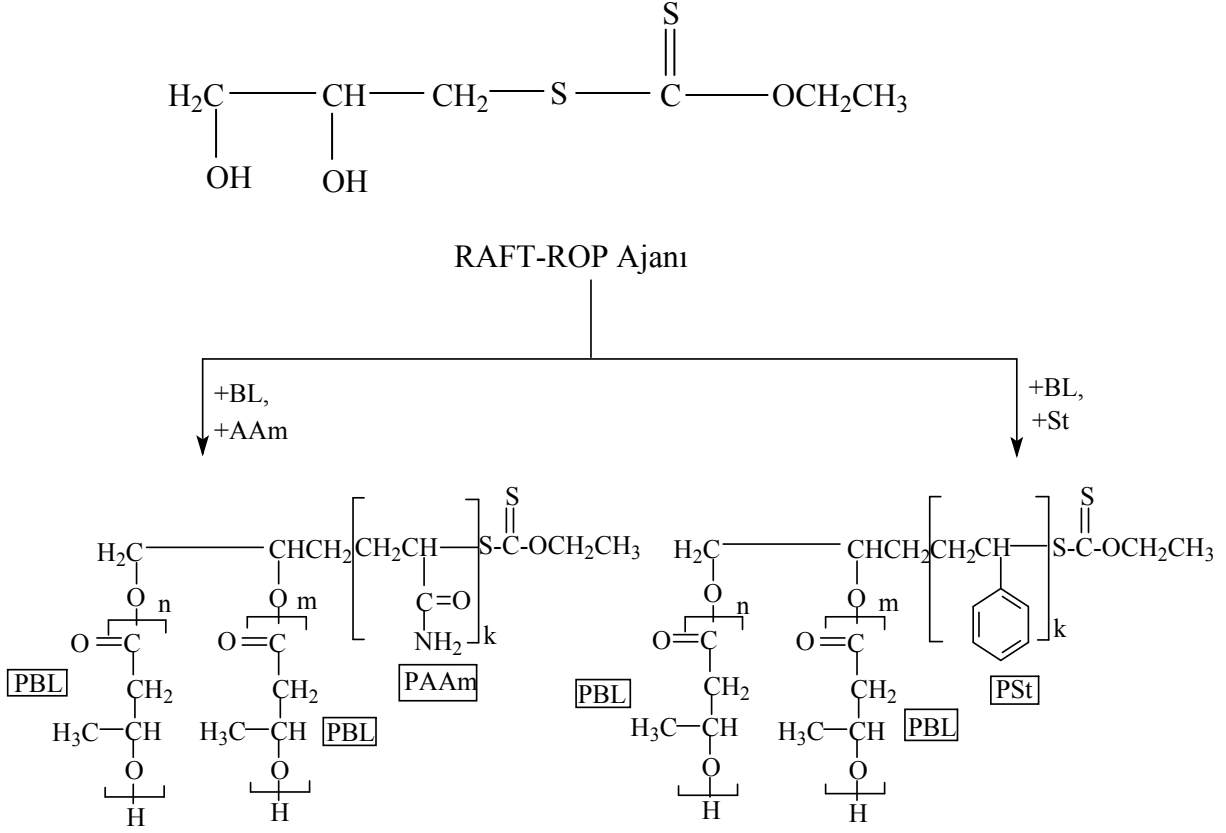
Bir cam balondaki THF içerisinde 3.0 g 3-klor-1,2-prapandiol ile 8.0 g potasyum etil ksantogenat 40°C ' de 120 saat magnetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi. Bu süre sonunda balon muhteviyatı süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Süzüntüdeki çözücü düşük sıcaklıkta ($<30^\circ\text{C}$) rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve balon muhteviyatı dietil eterde çöktürüldü. Bu karışım, bir gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü. Böylece elde edilen RAFT-ROP ajanı saflaştırmak için toluende çözüldü ve tekrar dietil eterde çöktürüldü. Bu işlemler oda sıcaklığında yapıldı. Oda sıcaklığında vakum etüvünde 3 gün kurutuldu. Sentezlenen ürün tartılarak verim hesaplandı. Bu safhadaki verim ağırlıkça % 60'ın üzerindeydi. Reaksiyon aşamaları Şekil 33'te gösterildi.



Şekil 33: RAFT-ROP ajanının sentez aşaması

2.3.2. Aynı Anda ve Tek Basamakta Yapılan Üç Kollu Blok Kopolimer Sentezi

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki St ya da AAm, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, BL, dibutyltin dilaurate (DBDTL) [BL'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 [77]. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp belirli sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülerek poli (AAm-b-BL) ya da poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında vakum etüvünde 40°C sıcaklıkta üç gün süreyle kuruması sağlandı. Oluşan blok kopolimerler tartılarak pakelendi. Reaksiyon aşamaları Şekil 34'te gösterildi.



Şekil 34: Poli (AAm-b-BL) ya da poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerin sentez yolu

2.3.3. Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Elde edilen poli (S-b-BL) çok bloklü kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde tetrahidrofur (THF) çözücü ve petrol eteri çöktürücü olarak kullanıldı [78]. 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. RAFT-ROP Ajanının Sentezi

RAFT-ROP başlatıcısının sentezi, Bölüm 2.3.1’de anlatıldığı gibi, 3-klor-1,2-prapandiol ile potasyum etil ksantogenat kullanılarak 40°C ve 120 saatte Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu ile sentezlendi.

Makrobaşlatıcı, FT-IR (infrared spektroskopisi), ¹H-NMR ve ¹³C-NMR (proton ve karbon nükleer magnetik rezonans spektroskopileri) ve GC-MS (Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) ile karakterize edildi. Ek Şekil 1’de başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-prapandiol’in ¹H-NMR, Ek Şekil 2’de RAFT-ROP ajanının ¹H-NMR ve Ek Şekil 3’te ¹³C-NMR spektrumları görülmektedir. Ek Şekil 4 ve 5’ te ise RAFT-ROP ajanının FTIR ve GC-MS spekturumu sırasıyla verilmektedir.

Başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-prapandiol’in ¹H-NMR spektrumuna göre;

- δ: 2.9 ppm -OH grubunun,
- δ: 3.6 ppm -Cl grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,
- δ: 3.8 ppm ve 4.0 ppm -OH grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,
- δ: 3.8 ppm -OH grubuna bağlı -CH protonlarının piklerini göstermektedir.

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

- δ: 5.5 ppm -OH grubunun,
- δ: 5.2 ppm -OH grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,
- δ: 3.5 ppm -OH grubuna bağlı -CH protonlarının,
- δ: 3.4 ppm ve 3.7 ppm -S-C grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,
- δ: 4.7 ppm C-O grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,
- δ: 1.1 ppm -OCH₂ grubuna bağlı -CH₃ protonlarının piklerini göstermektedir.

RAFT-ROP makro başlatıcısının ^{13}C -NMR, spektrumlarına göre;

δ : 20 ppm $-\text{OCH}_2$ grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ grubunun karbon atomunun,

δ : 48 ppm $-\text{S}-\text{C}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ grubunun karbon atomunun,

δ : 58 ppm $-\text{OH}$ grubuna bağlı $-\text{CH}$ grubunun karbon atomunu,

δ : 62 ppm $-\text{OH}$ grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ grubunun karbon atomunun,

δ : 72 ppm $-\text{OCH}_2$ grubunun karbon atomunun,

δ : 230 ppm $\text{C}=\text{O}$ grubunun karbon atomunun piklerini göstermektedir.

RAFT-ROP makro başlatıcısının FTIR spektrumlarına göre;

3369 cm^{-1} : $-\text{OH}$ grubunun,

1780 cm^{-1} : $-\text{C}=\text{S}$ grubunun,

1050 cm^{-1} : $-\text{OCH}_2$ grubunun piklerini göstermektedir.

GC-MS/MS spektrumuna göre m/z 198(1) de $[\text{M}+1]^+$, m/z 168(14) de $[\text{M}-29]^+$, m/z 166(100) de $[\text{M}-31]^+$, m/z 108(5) de $[\text{M}-89]^+$, at m/z 90(17) de $[\text{M}-107]^+$ ve m/z 76(5) de $[\text{M}-121]^+$ pikleri görülmektedir.

3.2. Poli (AAM-b-BL) ve Poli (St-b-BL) Blok Kopolimerlerin Sentezi

RAFT-ROP makro başlatıcısı ile belirli miktarlardaki St ya da AAM'in farklı zamanlardaki polimerizasyonu ile elde edilen poli (AAM-b-BL) ya da poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.2'de açıklandı.

Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek Tablo 1-3' te verildi. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Blok kopolimerler, ^1H -NMR (poli (St-b-BL) blok kopolimer için Ek Şekil 6 ve poli (AAM-b-BL) blok kopolimer için Ek Şekil 7, GPC, TGA (Ek Şekil 8) ve fraksiyonlu çöktürme (γ) yöntemleri ile karakterize edildi. Poli (St-b-BL) blok kopolimerleri THF' de çözündüğü halde amfifilik poli (AAM-b-BL) blok kopolimeri suda çözünmektedir. Bu yüzden poli (AAM-b-BL) blok kopolimeri GPC ve fraksiyonlu

çöktürme teknikleri kullanılarak karakterilize edilemedi. Ek Şekil 9'da ve Ek Şekil 10'da sırasıyla poli (St-b-BL) blok kopolimerlerin (MH serileri) zaman ile GPC izleri ve GPC diyagramları görülmektedir. Burada poli (St-b-BL) blok kopolimerler için tek dağılımlı eğriler görüldü. Bu durum homopolimer oluşumunun olmadığını göstermektedir. Blok kopolimerlerin M_w/M_n değerleri 1.99-3.37 arasındadır (Tablo 1-3). Başlatıcıdaki birden fazla aktif merkez sayesinde blok kopolimerlerin dallanmış yapıları nedeniyle M_w/M_n değerleri umulandan yüksek çıkmıştır. Ek Şekil 11'de poli (St-b-BL) blok kopolimerleri için polimerizasyon zamanı ile molekül ağırlıkları dağılımı görülmektedir. Polimerizasyon zamanı arttıkça molekül ağırlığı da artmaktadır. Ancak 6. saatten sonra eğri yatay olmakta ve molekül ağırlığı bu noktadan sonra hızlı bir şekilde artmamaktadır. Ayrıca ek Tablo 1-3'te sırasıyla polimerizasyon zamanının, RAFT-ROP ajanı miktarının ve monomer miktarının tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi görülmektedir. Ek Tablo 1'de görüldüğü gibi polimerizasyon zamanı arttıkça blok kopolimer verimi artmaktadır. Başlatıcı miktarındaki artış blok kopolimerlerin molekül ağırlıklarında azalışa neden olmaktadır (Tablo 2). Başlatıcı miktarının artışı ile polimerizasyonu yapacak aktif merkezlerin sayısı artmaktadır. Aynı miktar monomerler daha fazla aktif merkezler sayesinde polimerleştirildiklerinden blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları azalmaktadır. Monomer miktarındaki artış umulduğu gibi blok kopolimerlerin % veriminde ve molekül ağırlıklarındaki artışa neden olmaktadır (Tablo 3). Ek Şekil 6 ve 7'de yıldız kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları görülmektedir.

Poli (St-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına göre;

δ : 1.3 ppm başlatıcının $-\text{OCH}_2$ grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarının,

δ : 1.5 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,

δ : 2.0 ppm stiren grubuna ve başlatıcıya ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 2.6 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 2.9 ppm stiren grubuna ait $-\text{CH}$ protonlarının,

δ : 3.0 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{OCH}$ protonlarının,

δ : 3.9-4.6 ppm başlatıcıya ait $-\text{OCH}_2$ ve $-\text{OCH}$, başlatıcının $\text{C}=\text{S}$ grubuna bağlı $-\text{OCH}_2$ protonlarının,

δ : 5.3 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{OH}$ grubunun protonlarının,

δ : 6.6 ve 7.2 ppm stiren grubuna ait fenil protonlarının piklerini göstermektedir.

Poli (AAM-b-BL) üç kollu blok kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarına göre;

δ : 1.2 ppm başlatıcının $-\text{OCH}_2$ grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarının,

δ : 1.4 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{CH}_3$ protonlarının,

δ : 1.6 ppm AA grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 1.7 ppm başlatıcıya ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 2.2 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 2.8 ppm AA grubuna ait $-\text{CH}$ protonlarının,

δ : 3.0 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{OCH}$ protonlarının,

δ : 3.2-3.7 ppm başlatıcıya ait $-\text{OCH}_2$ ve $-\text{OCH}$, başlatıcının $\text{C}=\text{S}$ grubuna bağlı $-\text{OCH}_2$ protonlarının,

δ : 4.7 ppm β -butirolakton grubuna ait $-\text{OH}$ grubunun protonlarının,

δ : 6.2 ppm AA grubuna ait NH_2 protonlarının piklerini göstermektedir.

TGA eğrileri PBL ve PSt blokları için sırasıyla 245 ve 420 $^\circ\text{C}$ ' da bozunma sıcaklıkları gösterdi (Ek Şekil 8). Bu eğrilerden poli (St-b-BL) yıldız kopolimerlerin PBL bloğunun ağırlık oranı bileşimi 30 wt % ve poli (AAM-b-BL) blok kopolimerindeki PBL bloğunun ağırlık oranı bileşimi ise 20 wt % olarak tahmin edildi. Poli (AAM-b-BL) blok kopolimer için iki ayrı bozunma sıcaklıkları gözlemlendi. Bunlar PBL bloğu için $T_{d1} = -250^\circ\text{C}$ ve PAAM bloğu için $T_{d2} = 343^\circ\text{C}$ ' dir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak blok kopolimerlerdeki blok uzunlukları hesaplandı (Ek Şekil 13-38). Blok uzunlukları PBL'nin $-\text{CH}_2$ ($\delta = 2.5-2.7$ ppm), PSt'nin fenil (6.4-7.2) ve PAAM'nin $-\text{NH}_2$ gruplarına ait protonlarının ($\delta = 6.2$ ppm) integral oranları kullanılarak hesaplandı. Çeşitli başlatıcı miktarlarıyla sentezlenen yıldız kopolimerlerde hemen hemen aynı PBL içeriği mevcuttur (% 7-18, Ek Tablo 2). Çeşitli monomer miktarlarıyla sentezlenen yıldız kopolimerlerde PBL içeriği % 8-31' dir (Ek Tablo 3). Ek Tablo 1'e göre poli (St-b-BL) yıldız kopolimerler için polimerizasyon zamanı arttıkça PBL içeriği de artmaktadır (>8.5 saat, yaklaşık % 40) fakat ilginç olarak poli (AAM-b-BL) kopolimerler için polimerizasyon zamanı arttıkça PBL içeriği azalmaktadır. (>5.17 saat, yaklaşık % 4 mol). Bu sonuçlar sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunluklarının polimerizasyon şartlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceğini göstermektedir.

3.3. Aynı Anda Tek Basamakta Gerçekleştirilen Polimerizasyonun Kinetik Çalışmaları

Aynı anda gerçekleştiren ve tek basamakta yapılan kopolimerizasyon için $\ln (M_0/M)$ değerinin zamana bağımlılığını gösteren grafik ise Ek Şekil 12’de gösterilmiştir. Yaşayan sistemlerde olduğu gibi $\ln (M_0/M)$ ile polimerizasyon zamanı grafiği lineerdir. Yaşayan polimerizasyonlarda k hız sabitinin tayini için aşağıdaki eşitlik bilinmektedir.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = kt$$

Bu eşitlikteki $[M_0]$ ve $[M]$ değerleri sırasıyla başlangıçtaki ve t zaman sonraki monomer konsantrasyonlarıdır. Ek Şekil 12’deki grafiğin lineer kısmı kullanılarak k değeri St için $1.21 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ve AAm için $2.95 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı. Buradan AAm’in RAFT-ROP ajanı ile polimerizasyon hızının St’nin kinden daha büyük olduğu çıkarılabilmektedir.

3.4. Poli (AAm-b-BL) ve Poli (St-b-BL) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Blok kopolimerlerin γ değerleri Ek Tablo 1-3’ de görüldüğü gibi 1.46 ile 2.13 değerleri arasındadır. Homo-PS için γ değeri 2.5–3.2, homo-PBL için ise 1.33 olarak bulunmuştur [78]. Poli (S-b-BL) blok kopolimerlerin γ değerleri homo-PS ve homo-PBL’nin γ değerleri arasında bulunmuştur. İlgili homo polimerlerin γ değerlerinde herhangi bir polimer çöküşü görülmediğinden homopolimer oluşumunun gözlenmediği çıkarılabilmektedir. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri blok kopolimer oluşumu için bir kanıttır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni bir RAFT başlatıcı kullanılarak aynı anda St ya da AAm RAFT ve BL'nin halka açılması polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek blok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla 3-klor-1,2-prapandiol ile potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak yeni bir RAFT-ajanı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ajanı kullanılarak poli (AAm-b-BL) ve poli (S-b-BL) blok kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı v.b.) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Elde edilen başlatıcılar (RAFT-ROP ajanı), üç kollu blok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır.

RAFT ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolü mümkündür. ROP, elde edilmek istenen son graplara 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 kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. Polisitiren (PS) sert ve kırılğan iken nispeten düşük molekül ağırlığına sahip BL homopolimeri viskoz bir hale sahiptir. Bu yüzden blok kopolimer oluşumunda yapıya poli-BL birimleri girdiğinden PS'nin kırılğanlığı gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır.

Poli-BL insan vücudunda biyobozunur özelliğinden dolayı hidrolize uğrar. PBL'nın amfifilik kopolimerleri ilaç salınımı ve yapay organ mühendisliği gibi tıbbi uygulamalarda caziptir. PBL enerji-depolama materyali olarak bakteriler tarafından doğal olarak sentezlenmektedir [79-81].

Sentezlenen poli (St-b-BL) ve poli (AAm-b-BL) blok kopolimerlerin esnek, biyobozunur ve toksik olmayan bir yapıya sahip olacağı düşünüldüğünden insan vücudunda biyomedikal uygulamalarda kullanılabilineceği önerilmektedir. Bu uygulamalara yapay deri, diş ve kemik implantasyonları, stentler örnek olarak verilebilir.

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]. Young, R. J.,ve Lovell, P. A., “Introduction to Polymers,” Second Edition, Chapman & Hall Inc., London (1997)
- [4]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996).
- [5]. Savaşkan, S., “Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi,” Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon (1994).
- [6]. Öztürk, T., “Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [7]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [8]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (2001).
- [9]. 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⁺, Hg²⁺, Pb²⁺,” *World Polymer Congress Macro 2004*, International of Symposium on Macromolecules, Paris, France, P5.4-27, (2004).

- [10]. Billmeyer, F. W., "Textbook of Polymer Science," 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).
- [11]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., "Redox Polymerization" Prog. Polym. Sci., 8, 61-131. (1982)
- [12]. Hazer, B., "Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi," Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [13]. Mishra, M. K., ve Yagci, Y., "Handbook of Radical Vinyl Polymerization," Marcel Dekker Inc. New Yorkm (1998).
- [14]. Saçak, M., "Polimer Kimyası" Gazi Kitabevi, Ankara (2000).
- [15]. Kumar, A., ve Gupta, R. K., "Fundamentals of Polymers," The McGraw-Hill Companies Inc., New York (1998).
- [16]. Odian, G., "Principles of Polymerization," Mc. Graw-Hill Book Co., New York (1974).
- [17]. 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).
- [18]. 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*, (2010), (Yayın için kabul edildi).

[19]. 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).

[20]. Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., “Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Dithionaphthalate As a Chain Transfer Agent,” *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565 (2004).

[21]. Lansalot M., Davis T., Heuts J., “RAFT miniemulsion polymerization: influence of the structure of the RAFT agent” *Macromolecules* 35, 7582-7591. (2002).

[22]. 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).

[23]. 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).

[24]. Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 24, 2995 (1986).

[25]. Wang j., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 28, 7572 (1995).

[26]. 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).

[27]. 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).

[28]. 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).

[29]. 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).

[30]. 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).

[31]. 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).

[32]. 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).

[33]. 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).

[34]. 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).

[35]. 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).

[36]. 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).

[37]. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer, “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, 2010 (Kabul Edildi).

[38]. 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).

- [39]. Zhao B., Brittain W., Synthesis, "Characterization and Properties of Tethered Polystyrene-b-Polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates," *Macromolecules*, 35, 8813-8820 (2000).
- [40]. Tugulu S., Arnold A., Sielaff I., Johnsson K., Klok H.A., "Proteinfunctionalized polymer brushes," *Biomacromolecules*, 6, 1602-1607 (2005).
- [41]. 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).
- [42]. 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).
- [43]. 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).
- [44]. 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).
- [45]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792 (1994).
- [46]. Goto, A. ve Fukuda, T., "Kinetics of Living Radikal Polymerization, " *Prog. Polym. Sci.*, 29 329-385 (2004).

- [47]. Matyjaszewski, K., "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)," Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., (2003).
- [48]. 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).
- [49]. 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) .
- [50]. 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).
- [51]. Garnier S., Laschewsky A., "Synthesis Of New Amphiphilic Diblock Copolymers And Their Self Assembly In Aqueous Solution," *Macromolecules* 38, 7580-7592 (2005).
- [52]. Quinn F., Rizzardo E., Davis T., "Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Chemical Communication*, 1044-1045 (2001).
- [53]. 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).
- [54]. 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).

[55]. Coussens, V., Pintauer, T. and Matyjaszewski, K., “functional polymers by atom transfer radical polymerization,” Department of Chemistry, CornegeMellon University, 4400 fifth Avenue, Pittsburg, PA 15213, USA 2001, *Porag.Polym. Sci.* Vol: 26, pp.337-377 (2001) Review.

[56]. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., “Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen,” *Macromolecules*, 31 5967-5969 (1998).

[57]. 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) .

[58]. Matyjaszewski, K., “Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series),” Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., (2000).

[59]. Saçak, M., “Polimer Kimyası,” Gazi Kitabevi, Ankara (2002).

[60]. 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).

[61]. 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).

[62]. 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).

[63]. 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).

[64]. 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*, Zonguldak, 2010 (Kabul Edildi).

[65]. Öztürk, T., M. Göktaş., M.N. Atalar ve B. Hazer., "Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu," *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak, 2010 (Kabul Edildi).

[66]. Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., "Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi," *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P95, 914, Konya, (2002).

[67]. Hazer, B., "Synthesis and Characterization of Block Copolymers," *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York (1989).

- [68]. Allport, D. C. ve Janes, W. H., "Block Copolymers," Applied Science Publishers Ltd., London (1973).
- [69]. Jerome, R., Tayt, T., ve Quhadi, T., Developments in Block Copolymerization Prog. Polym. Sci., 10, 87-170 (1984).
- [70]. 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).
- [71]. Yılmaz, S.S., D. Kul, A. Usta, T. Öztürk ve M. Mısıır, "Viscosity Behaviour of Poly(Caprolacton Dimethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Blends in Various Solvents," *Indian J. Chem., Section A*, 45A, 2031-2034 (2006).
- [72]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review," *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581 (2007).
- [73]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., "Poliepiklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklu Kopolimerlerin Sentezi," *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-P44, İstanbul, (2001).
- [74]. 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).
- [75]. 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).
- [76]. Hazer, B., 1991a. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Macromol. Reports*, A28, 47-51.
- [77]. 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).

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

[79]. Doi, Y. Microbial Polyesters; VCH Publishers: New York, 1990. (b) Lenz, R. W.; Marchessault, R. H. Biomacromolecules, 6, 1 (2005).

[80]. Steinbüchel, A.; Fuchtenbusch, B. TIBTECH, 16, 419 (1998).

[81]. Hazer, B., Steinbuchel, A., Appl Microbiol Biotechnol, 74, 1 (2007).

6. EKLER

Ek Tablo 1: Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi.

Kod	RAFTROP ajanı (g)	BL (g)	St (g)	AAM (g)	Süre (saat)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	PBL blok oranı (% mol)
MG-1	0.11	1.52	1.01	-	0.50	0.11	6.79	1.66	2927	3.10	2
MG-2	0.10	1.55	1.02	-	1.00	0.16	5.99	1.50	7615	2.19	-
MG-3	0.10	1.51	1.04	-	1.50	0.22	13.33	1.50	6311	2.25	4
MG-4	0.11	1.51	1.01	-	3.00	0.27	16.56	1.66	7269	2.27	-
MG-5	0.10	1.55	1.04	-	5.00	0.33	19.53	1.66	10,031	2.32	9
MG-7	0.10	1.54	1.03	-	6.00	0.36	21.56	1.60	8787	2.91	13
MG-6	0.10	1.58	1.01	-	8.50	0.38	22.49	1.80	8923	2.32	40
ME-4	0.20	1.01	-	1.01	0.50	0.82	36.94	-	-	-	-
ME-2	0.21	1.02	-	1.00	1.50	0.89	39.91	-	-	-	11
ME-7	0.21	1.04	-	1.01	2.50	0.93	41.15	-	-	-	6
ME-8	0.21	1.01	-	1.01	5.17	0.93	41.70	-	-	-	4

AIBN = 1.59×10^{-2} g (ME serisi), 0.80×10^{-2} g (MG serisi); DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); sıcaklık = 110 °C (ME serisi), 90 °C (MG serisi); DMF = 3 mL; * çöktürücü (petrol eteri, mL)/çözücü (THF, mL).

Ek Tablo 2: RAFT-ROP ajanı miktarının aynı anda gerçekleştirilen tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi.

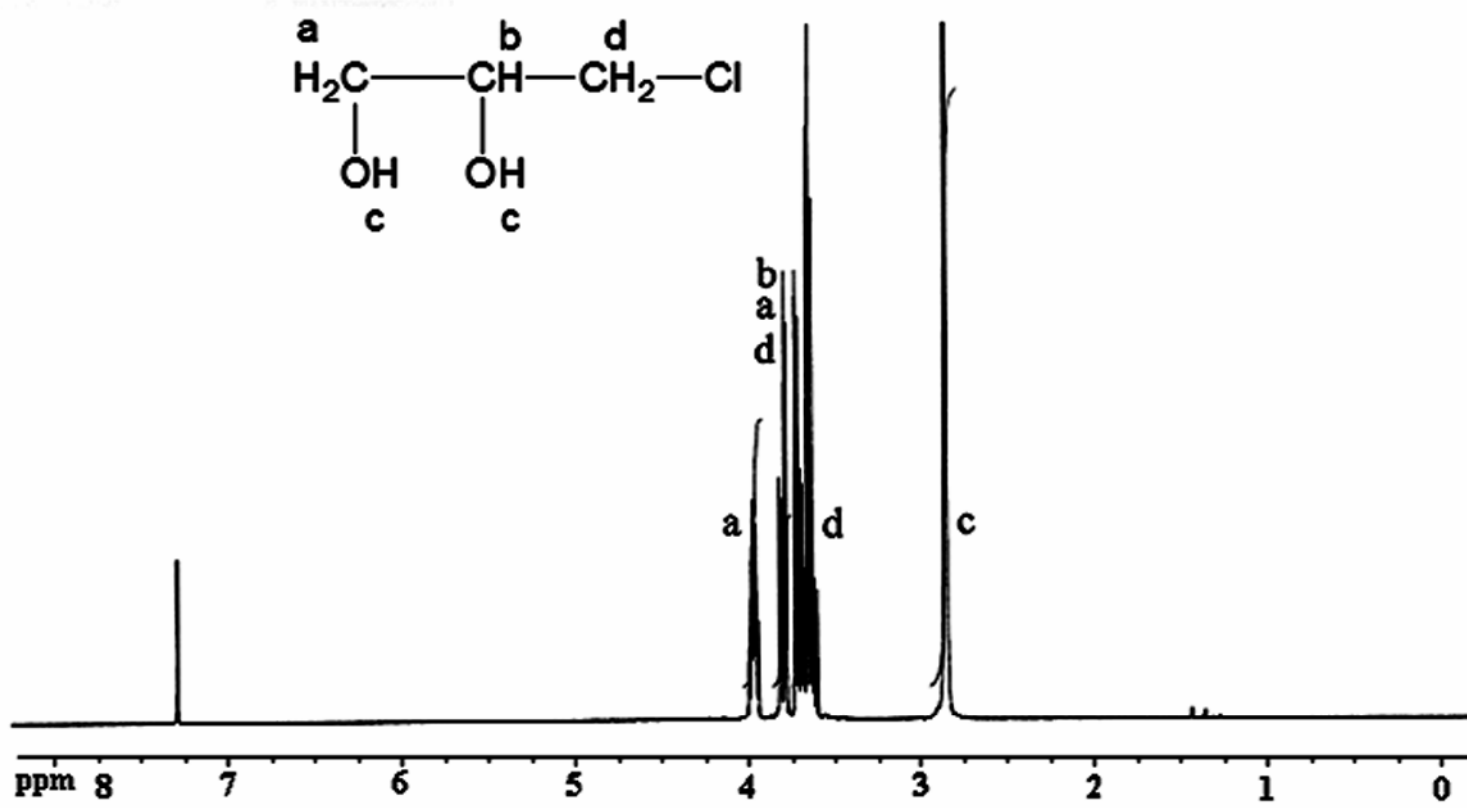
Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	BL (g)	St (g)	AAM (g)	AIBN (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	PBL blok oranı (% mol)
MI-1	0.05	1.57	1.00	-	0.004	0.09	3.44	1.50	8265	2.21	8
MI-2	0.08	1.53	1.00	-	0.006	0.11	4.42	2.13	6095	2.32	8
MI-3	0.13	1.54	1.02	-	0.010	0.18	6.69	1.80	3496	3.03	10
MI-4	0.15	1.53	1.07	-	0.012	0.20	7.27	1.83	3473	3.37	9
MI-5	0.21	1.50	1.03	-	0.016	0.21	7.66	2.00	4993	2.02	7
MB-1	0.10	1.01	-	1.00	0.008	0.77	36.49	-	-	-	13
MB-3	0.30	1.07	-	1.01	0.024	0.81	34.03	-	-	-	18
MB-4	0.40	1.02	-	1.01	0.032	0.81	33.33	-	-	-	11
MB-5	0.60	1.01	-	1.01	0.040	0.86	32.82	-	-	-	12

Zaman = 1 saat; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); sıcaklık = 80 °C (MB serisi), 90 °C (MI serisi); DMF= 3 mL.

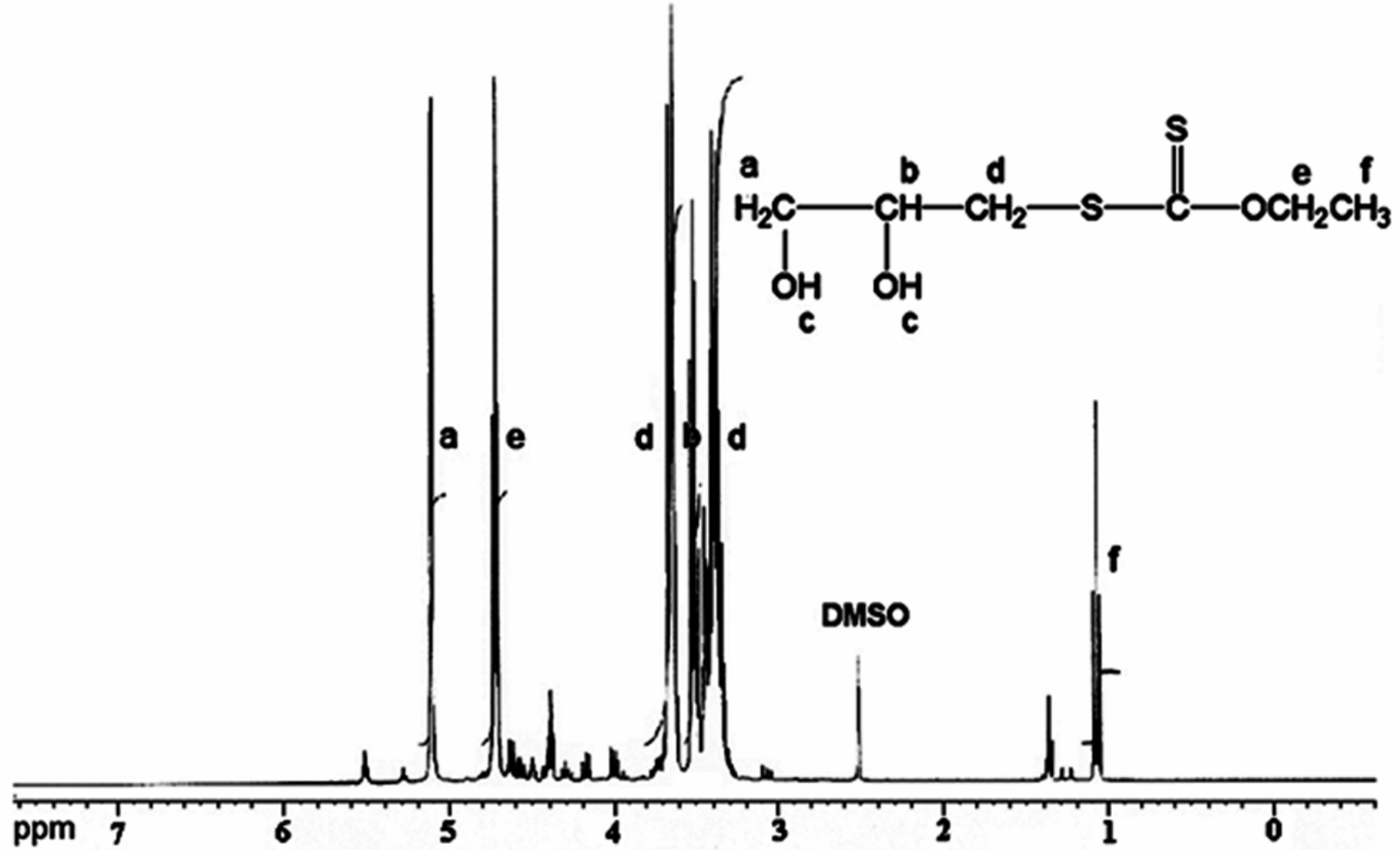
Ek Tablo 3: Monomer miktarının tek basamak kopolimerizasyonuna etkisi.

Kod	RAFT-ROP ajanı (g)	BL (g)	St (g)	AAM (g)	Ürün (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	PBL blok oranı (% mol)
MH-2	0.10	1.50	0.76	-	0.10	4.24	1.86	2882	3.17	12
MH-3	0.11	1.51	1.25	-	0.24	8.36	1.66	8415	2.24	-
MH-4	0.10	1.50	1.50	-	0.26	8.39	1.70	9889	2.20	15
MH-5	0.10	1.53	1.76	-	0.29	8.55	1.46	12,711	2.04	8
MH-6	0.10	1.51	2.02	-	0.35	9.64	1.80	14,570	1.99	8
MA-1	0.20	1.02	-	0.50	0.48	27.91	-	-	-	23
MA-2	0.21	1.13	-	0.75	0.69	33.01	-	-	-	30
MA-3	0.21	1.01	-	1.00	0.87	39.19	-	-	-	31
MA-4	0.21	1.01	-	1.25	1.26	51.01	-	-	-	19
MA-5	0.21	1.02	-	1.50	1.29	47.25	-	-	-	15

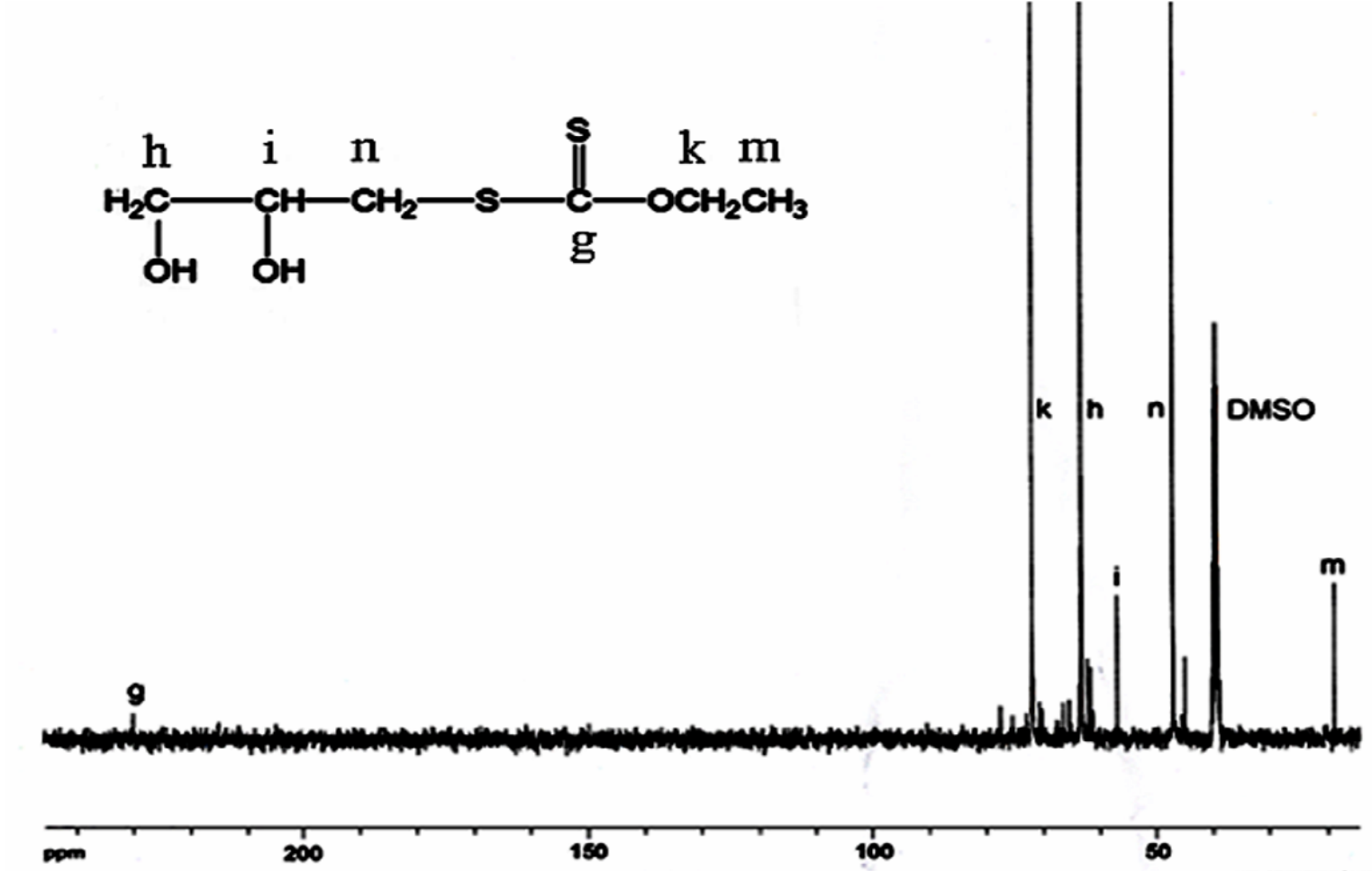
Zaman = 1 saat; AIBN = 1.59×10^{-2} g (MA serisi), 0.80×10^{-2} g (MH serisi); DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); sıcaklık = 80 °C (ME serisi), 90 °C (MG serisi); * çöktürücü (petrol eteri, mL)/çözücü (THF, mL); DMF = 3 mL.



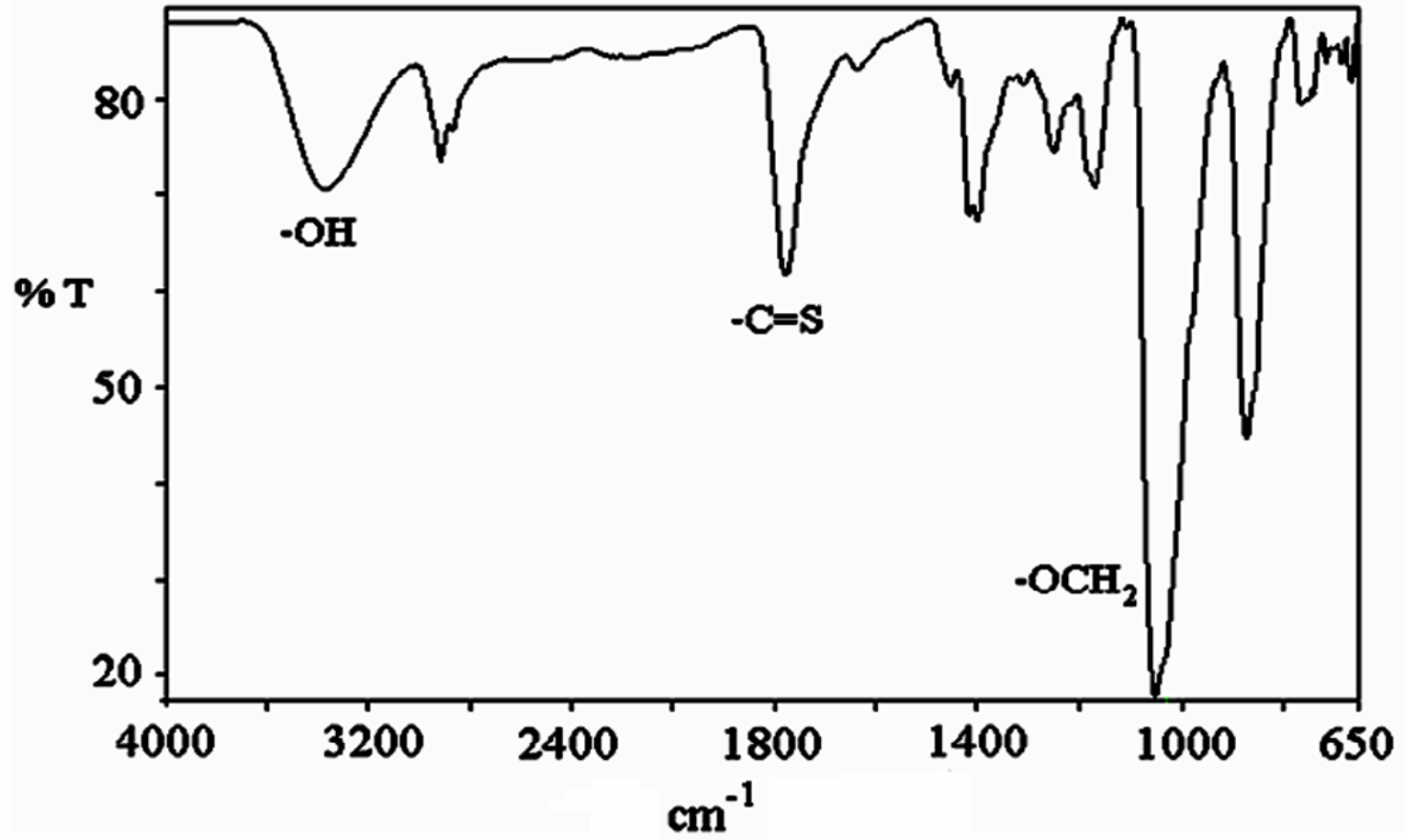
Ek Şekil 1: 3-klor-1,2-prapandiol'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



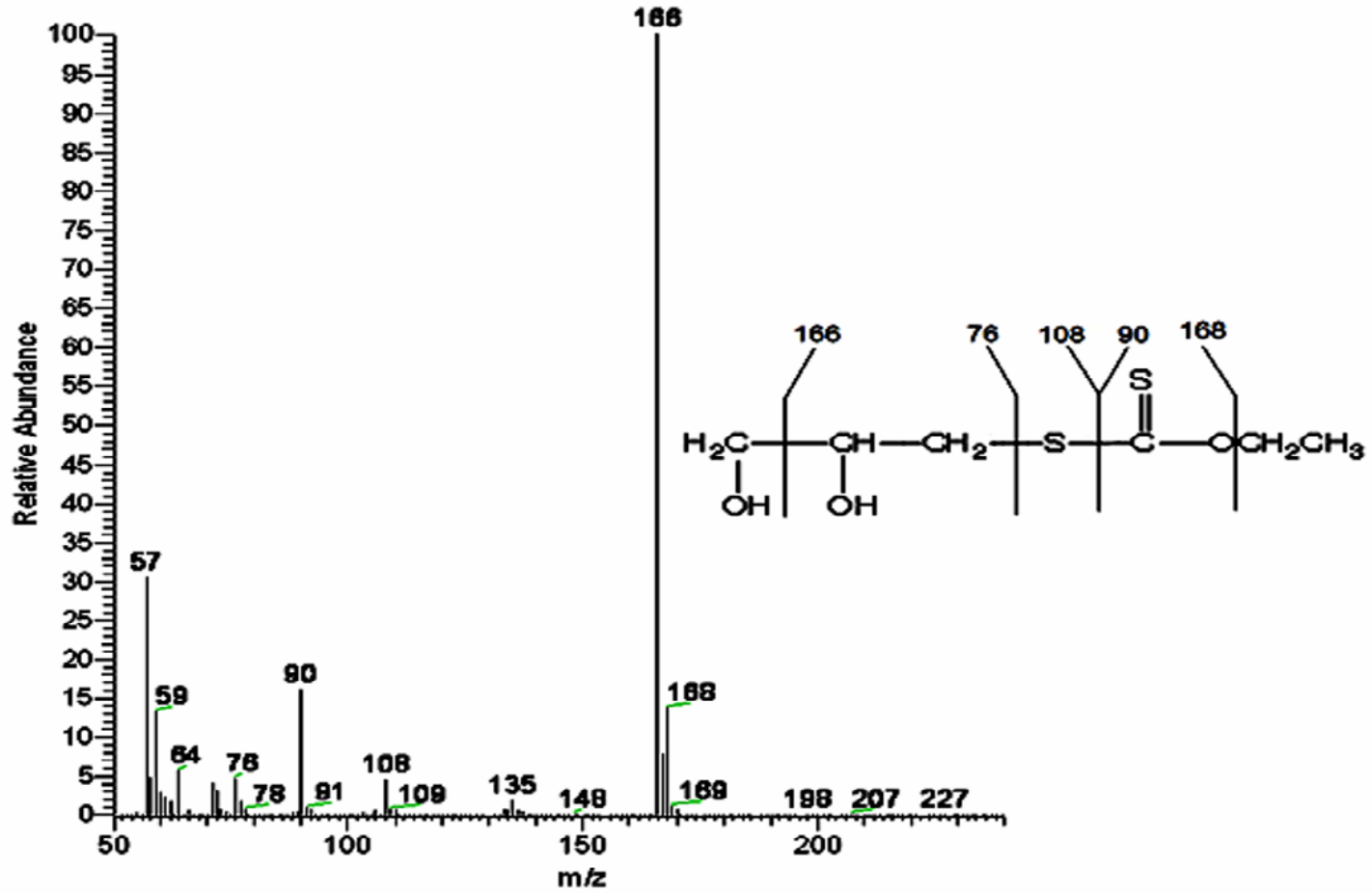
Ek Şekil 2: RAFT-ROP ajanının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



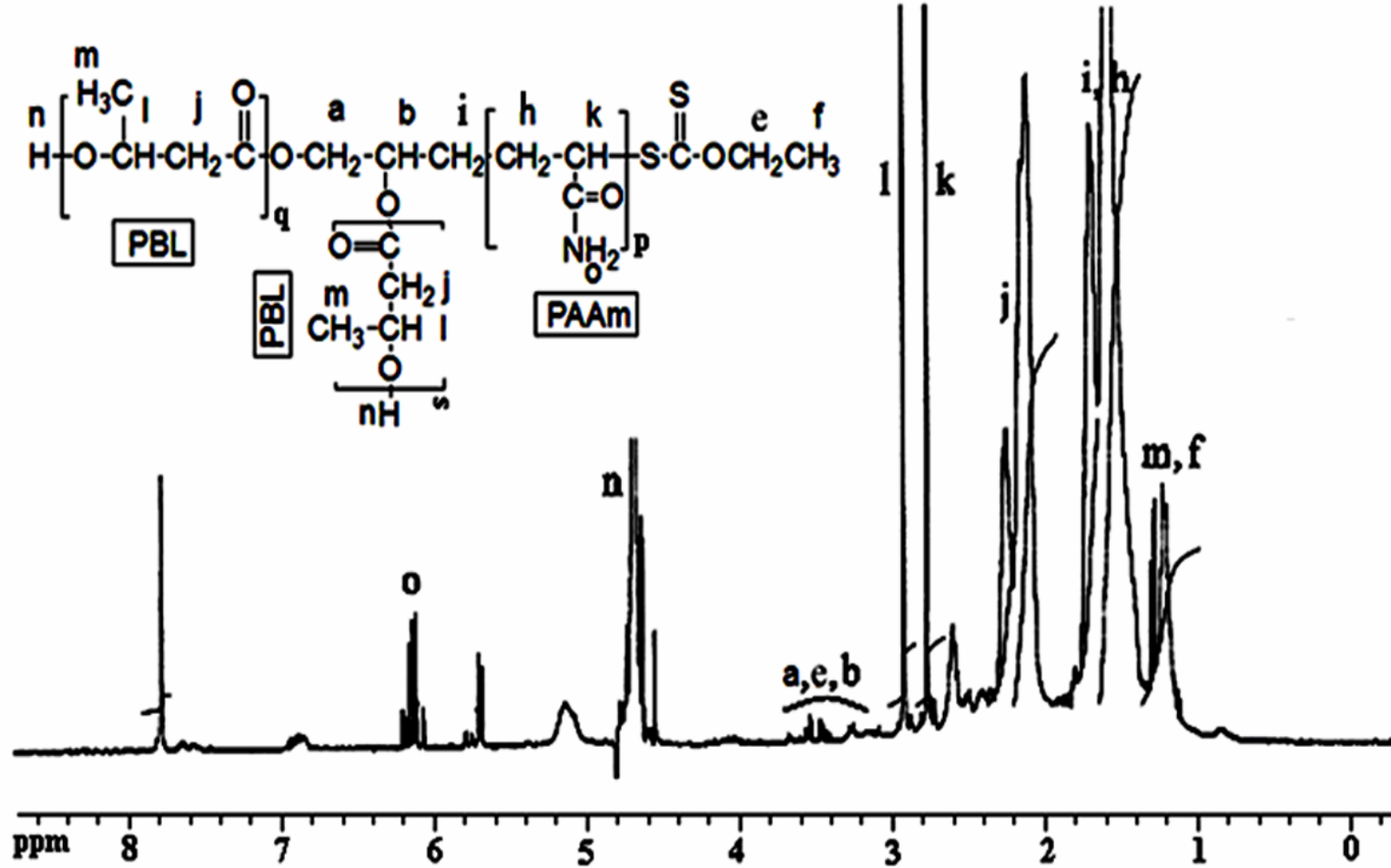
Ek Şekil 3: RAFT-ROP ajanının ^{13}C -NMR spektrumu



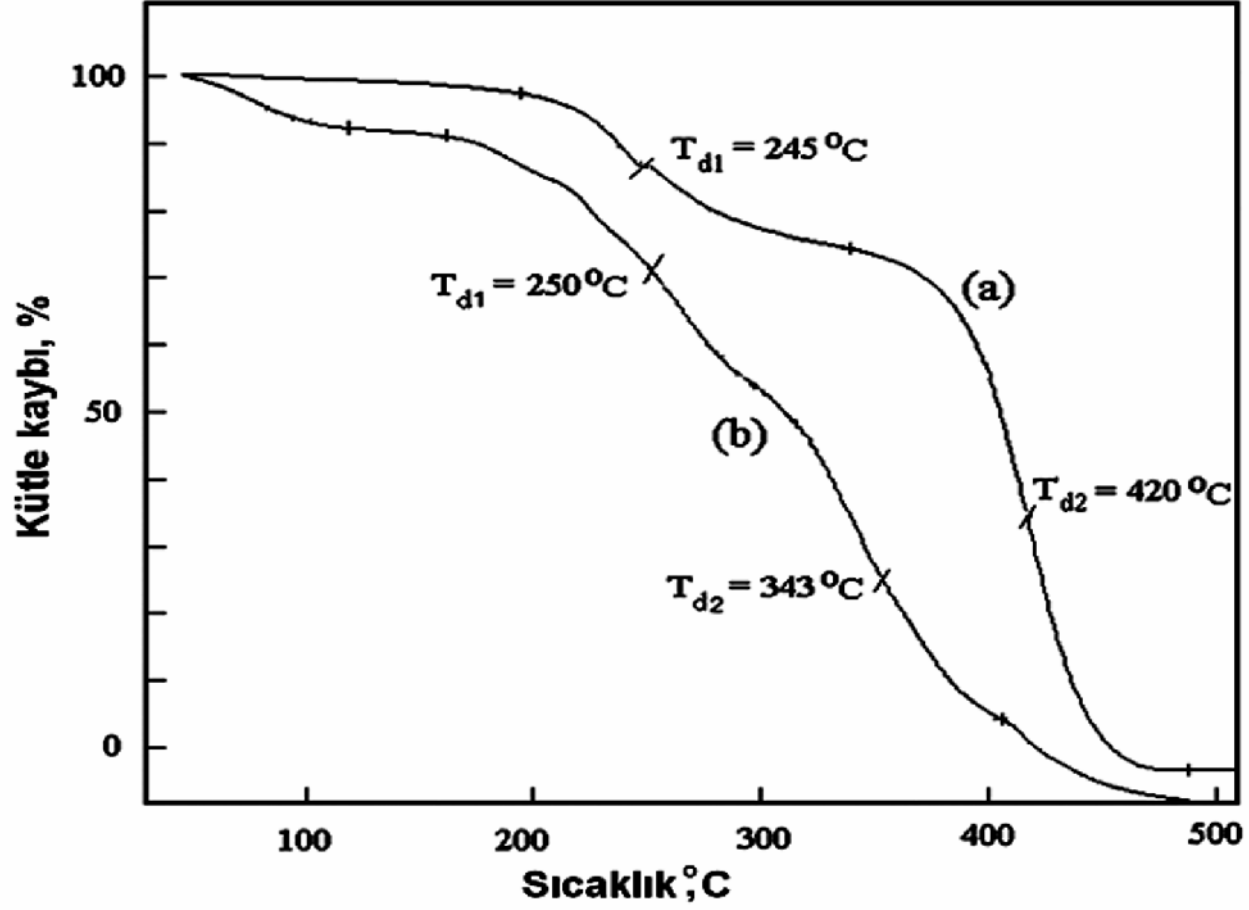
Ek Şekil 4: RAFT-ROP ajanının FTIR spektrumu.



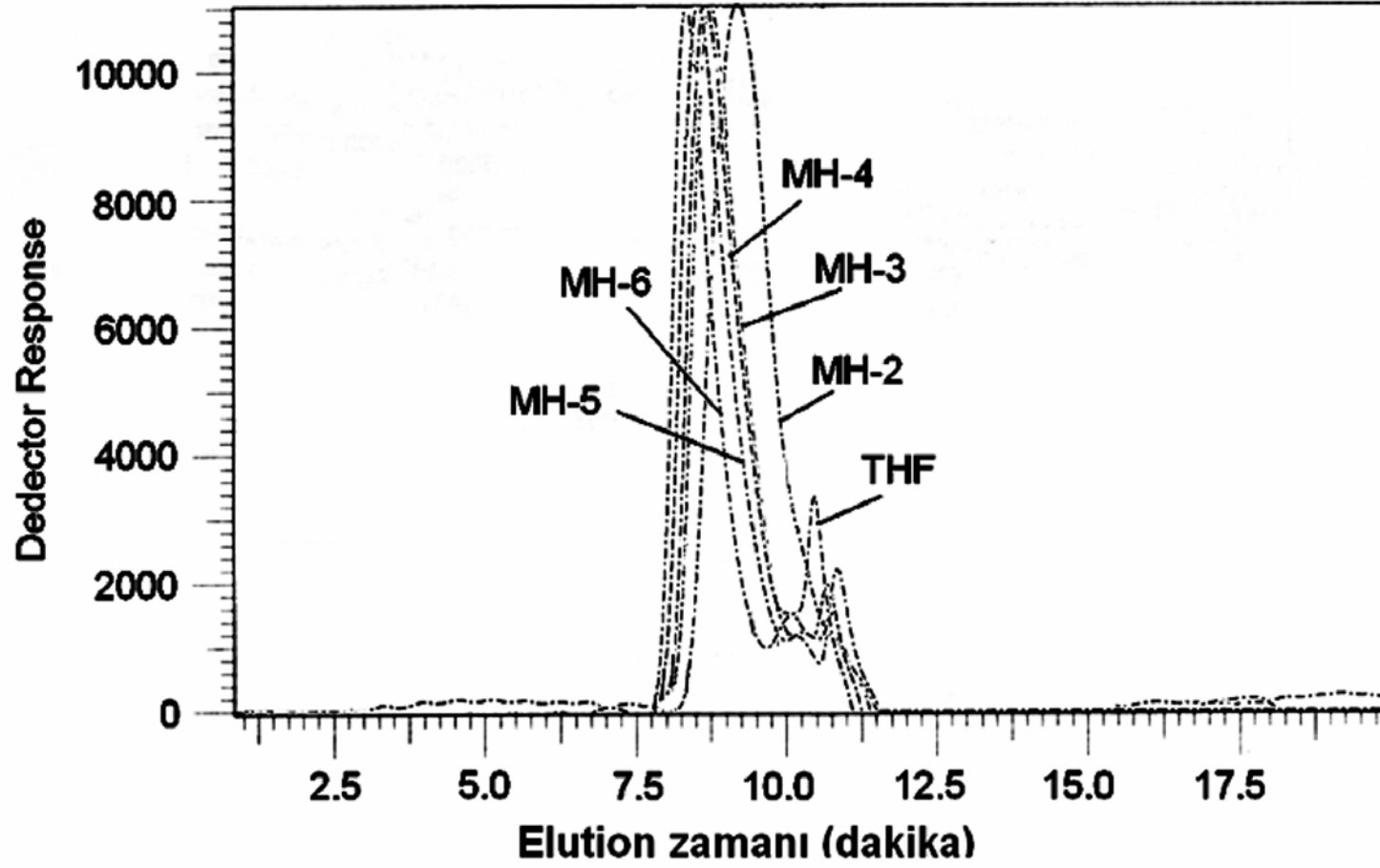
Ek Şekil 5: RAFT-ROP ajanının GC-MS spektrumu



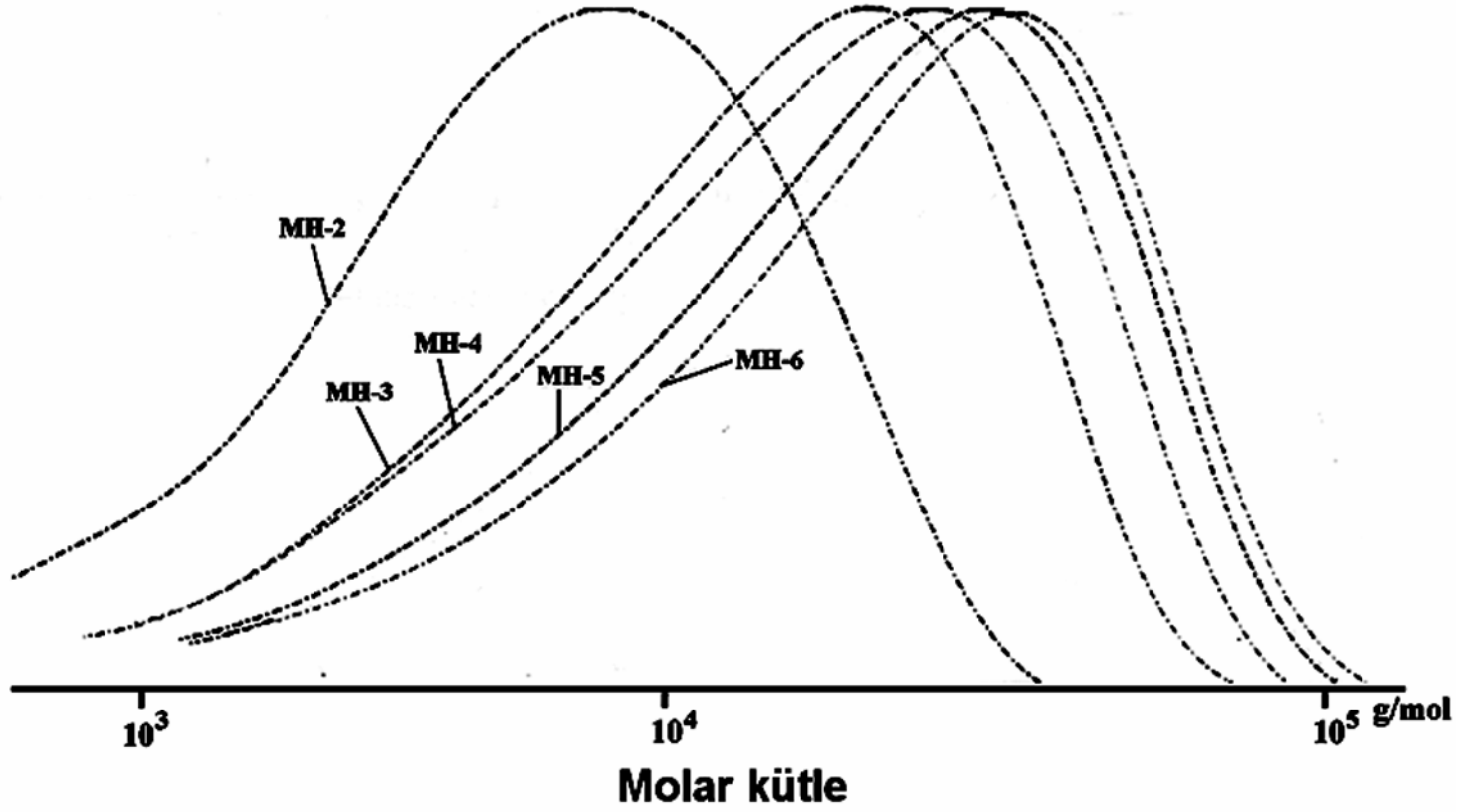
Ek Şekil 7: Poli (AAm-b-BL) kopolimerin ¹H-NMR spektrumu (MB-3 için D₂O kullanılarak)



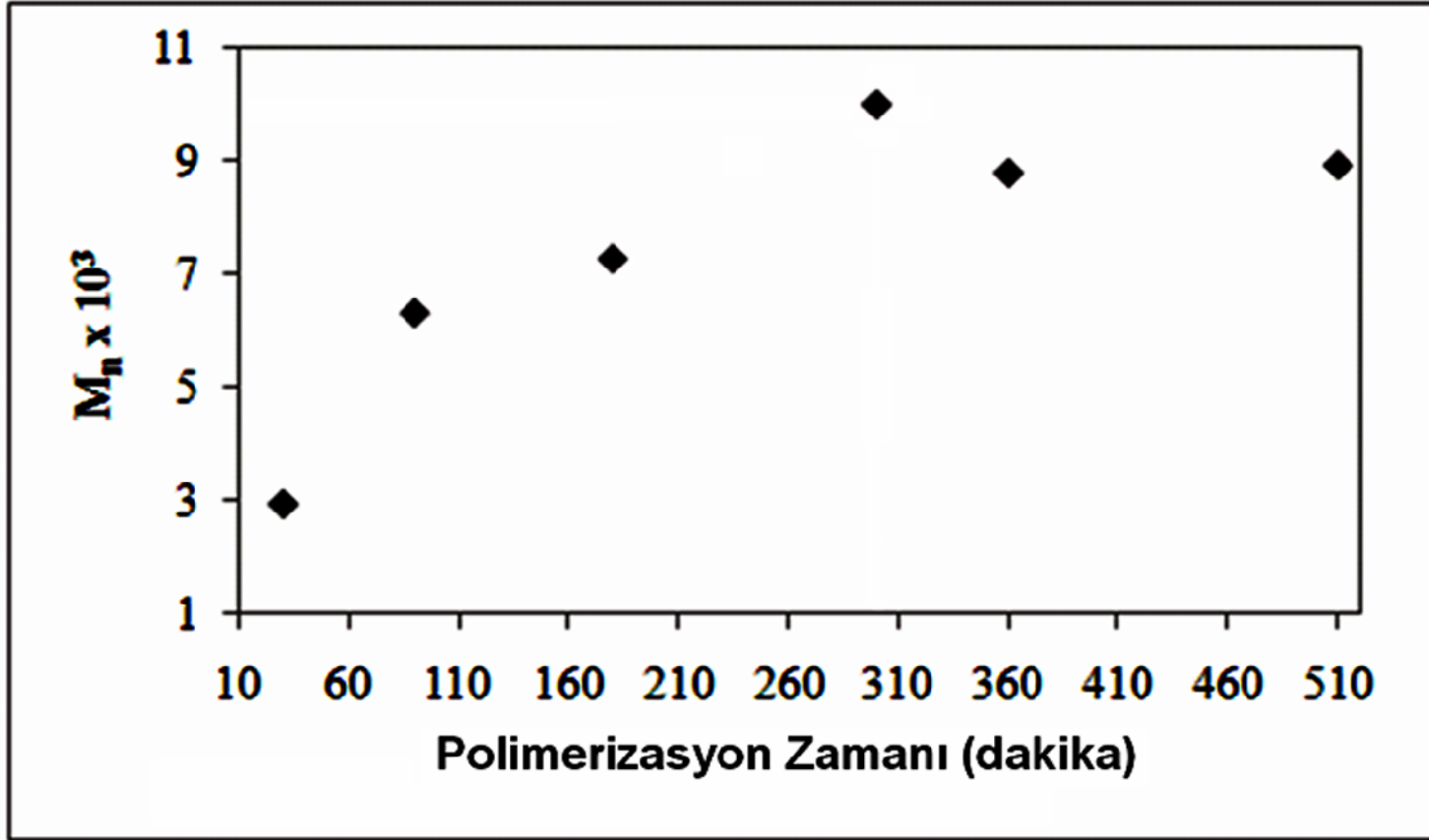
Ek Şekil 8: TGA eğrileri (a) poli (St-b-BL) (MG-7) ve (b) poli (AAM-b-BL) blok kopolimerler (MB-3).



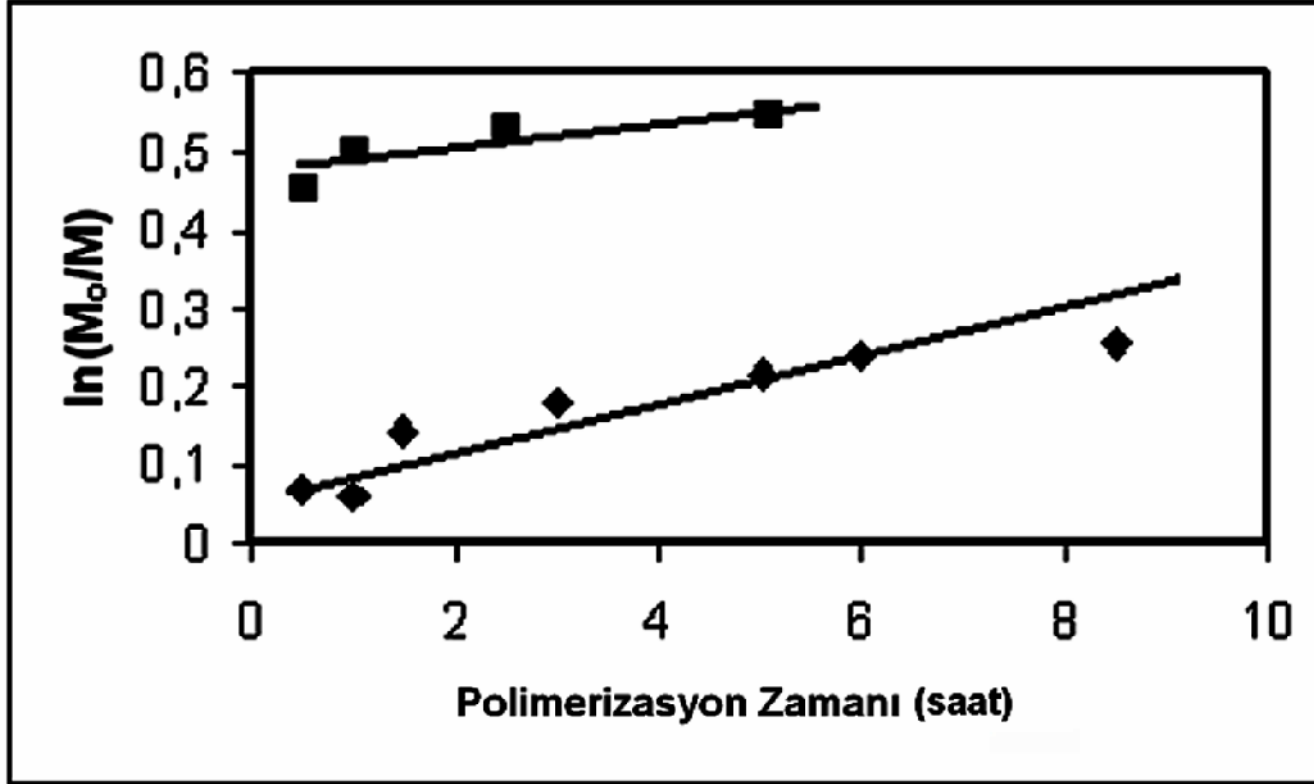
Ek Şekil 9: Poli (St-b-BL) blok kopolimerlerin zaman ile GPC izleri (MH serileri).



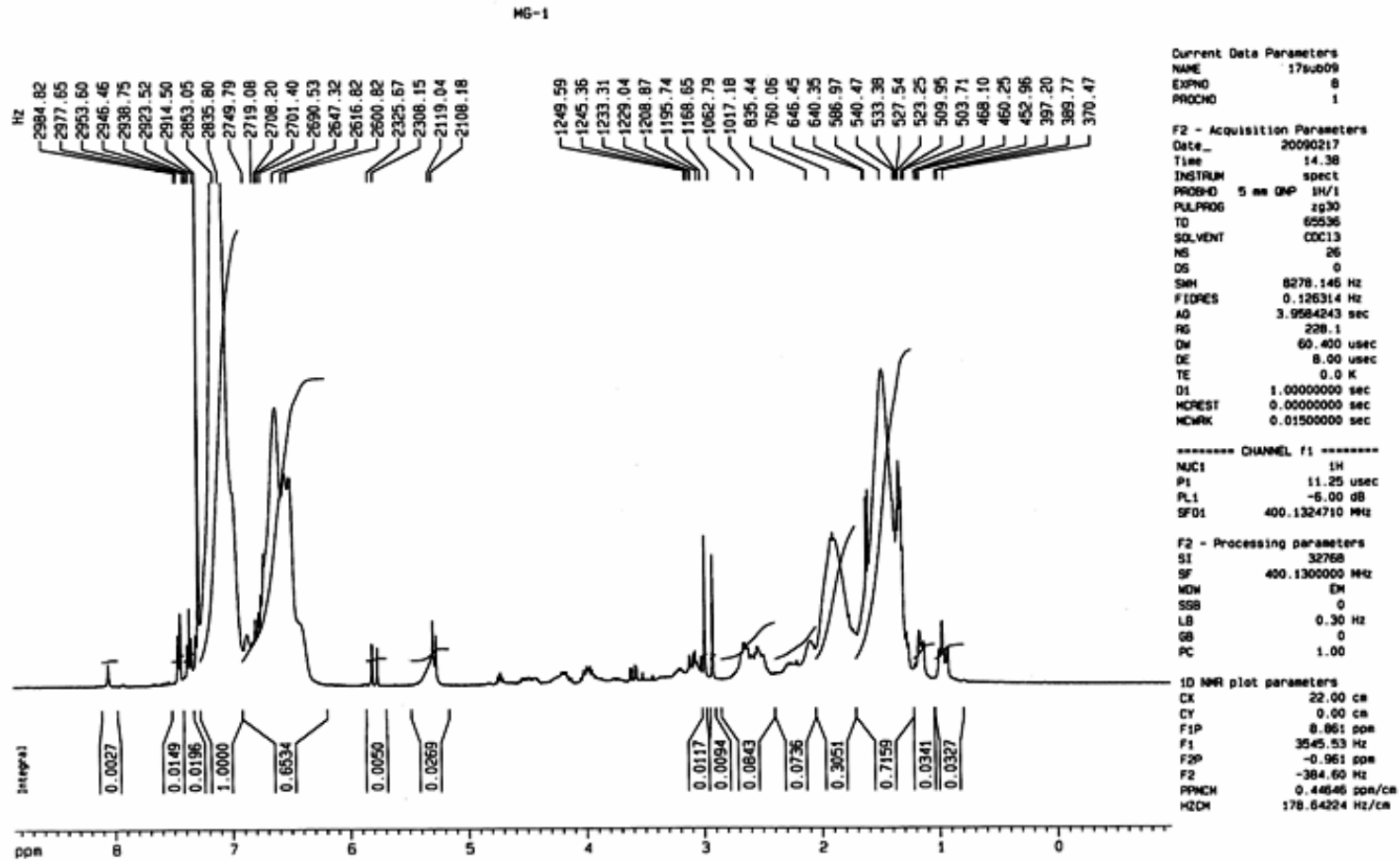
Ek Şekil 10: Tablo 3'deki MH serilerinin GPC diyagramları.

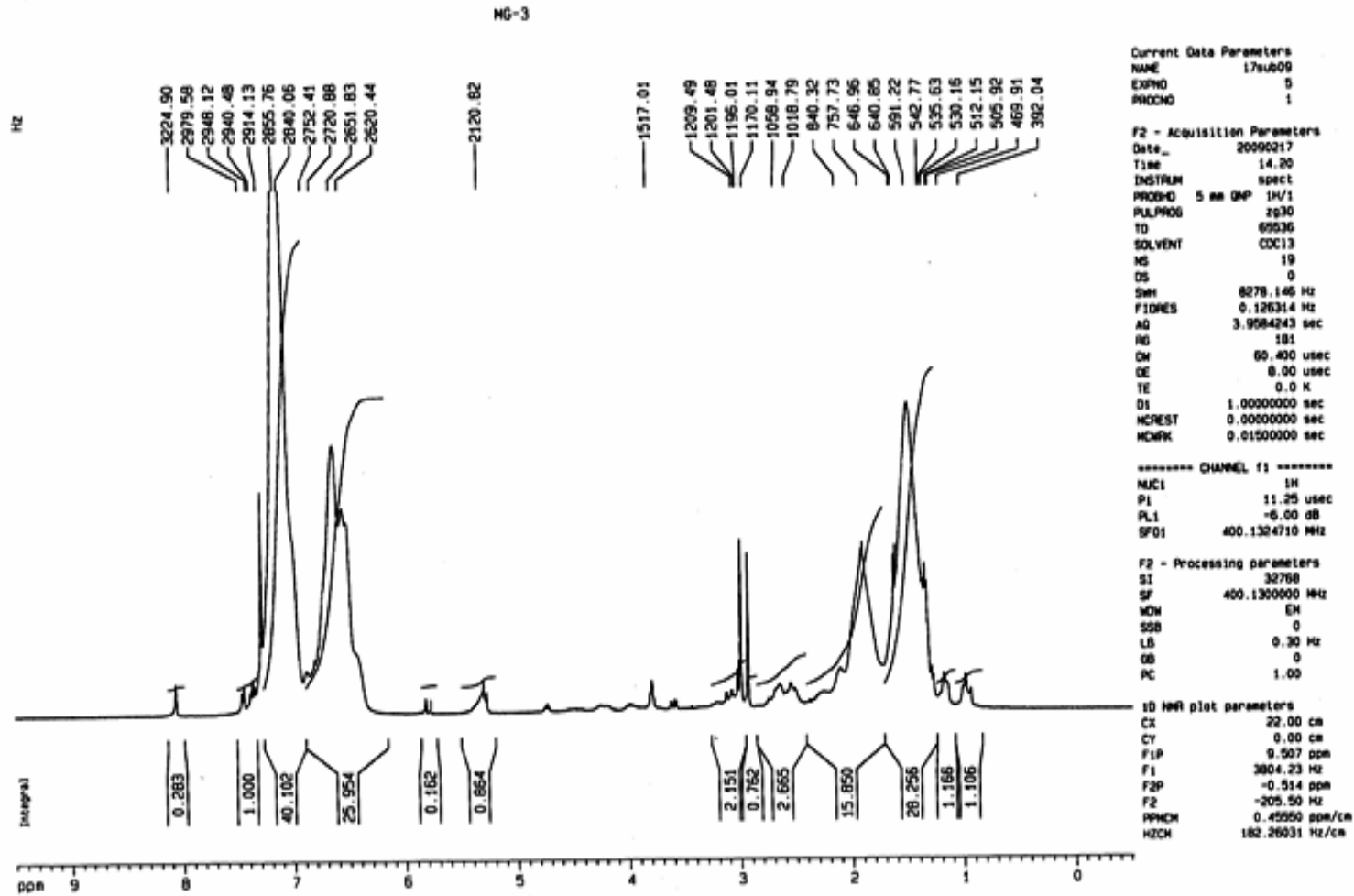


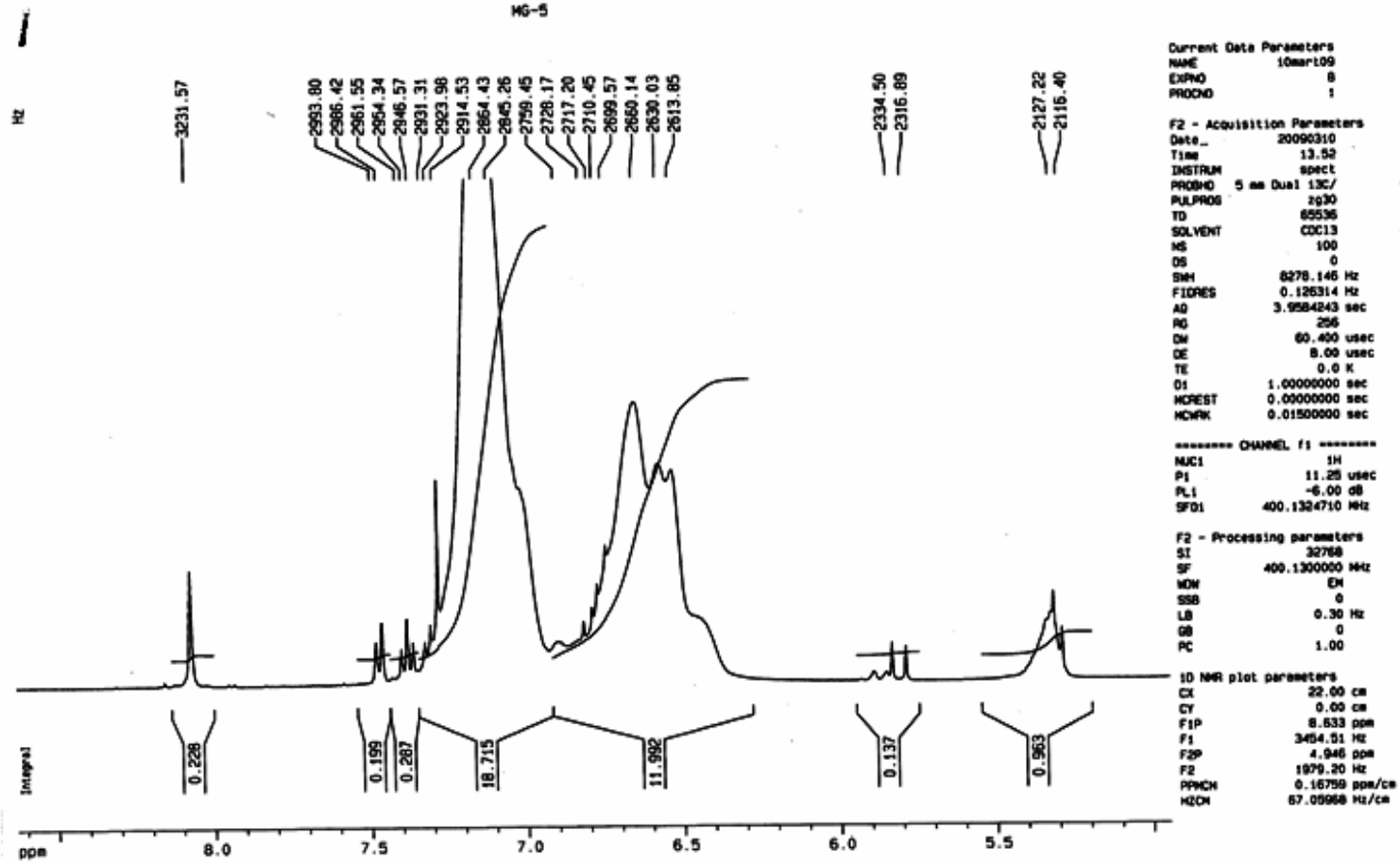
Ek Şekil 11: Poli(S-b-BL) blok kopolimerler için polimerizasyon zamanı ile molekül ağırlıklarının karşılaştırılması.

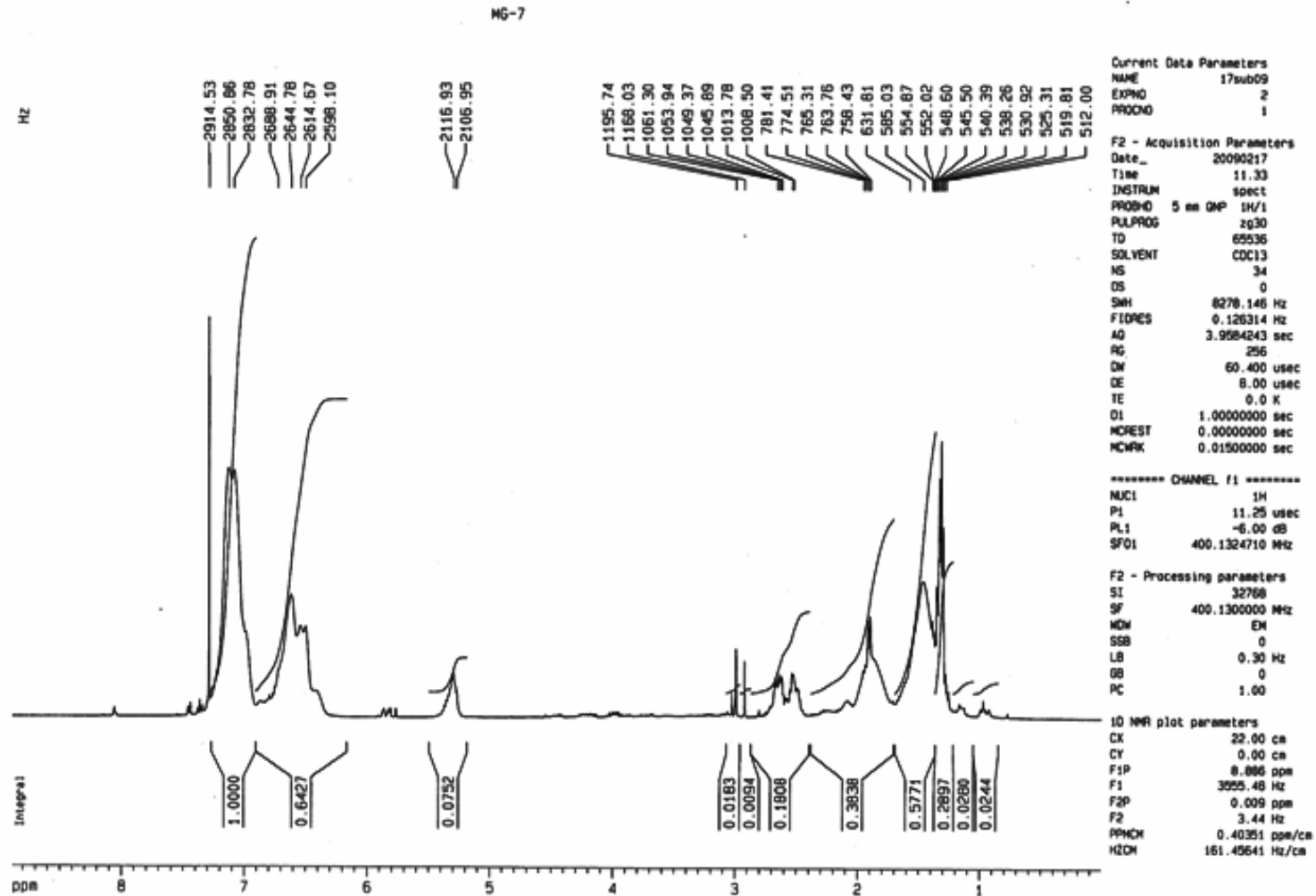


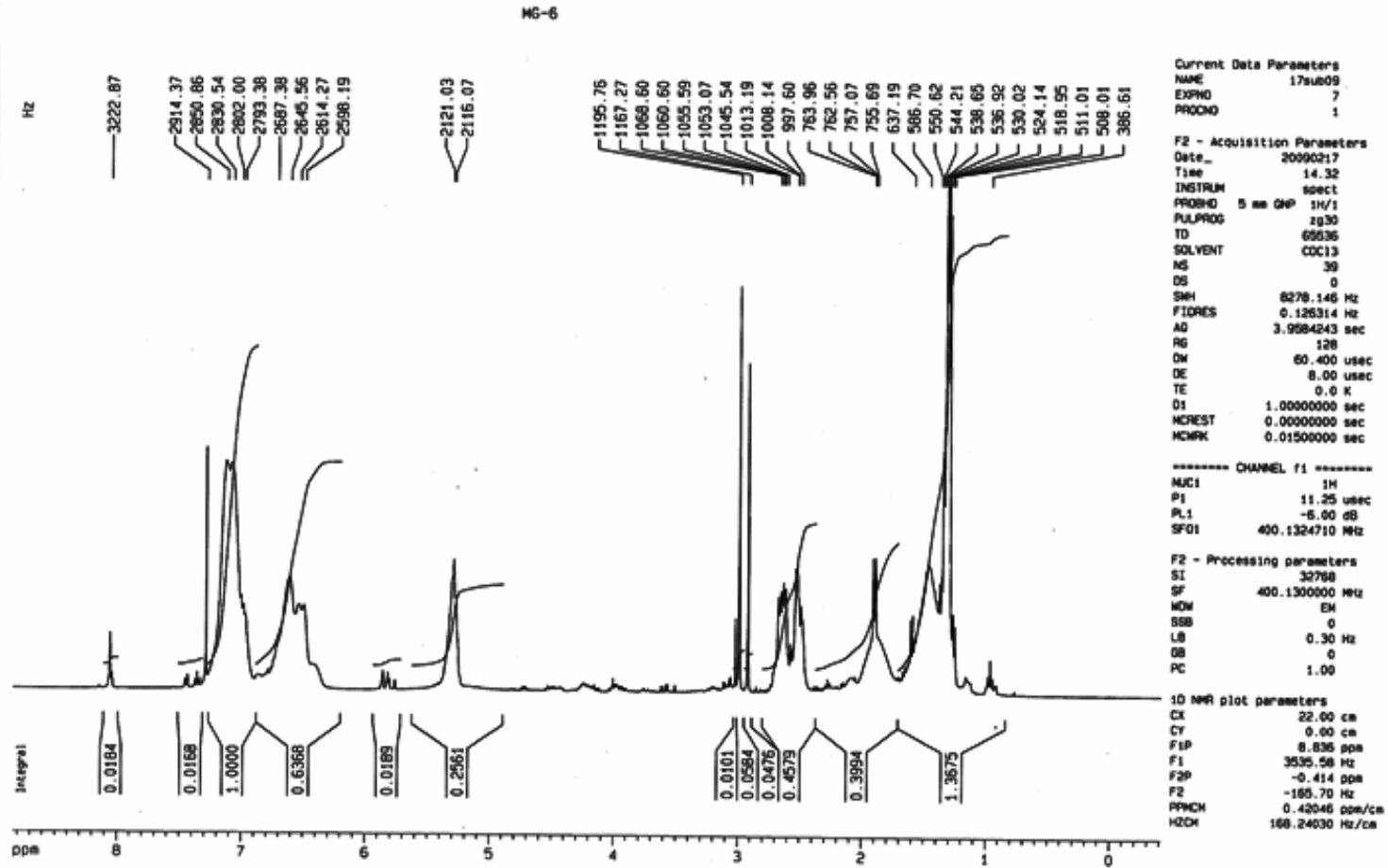
Ek Şekil 12: Aynı anda gerçekleşen ve tek basamakta yapılan polimerizasyon için $\ln(M_0/M)$ değerinin zamana bağlılığını gösteren grafik (◆: St, için ■: Aam, için)

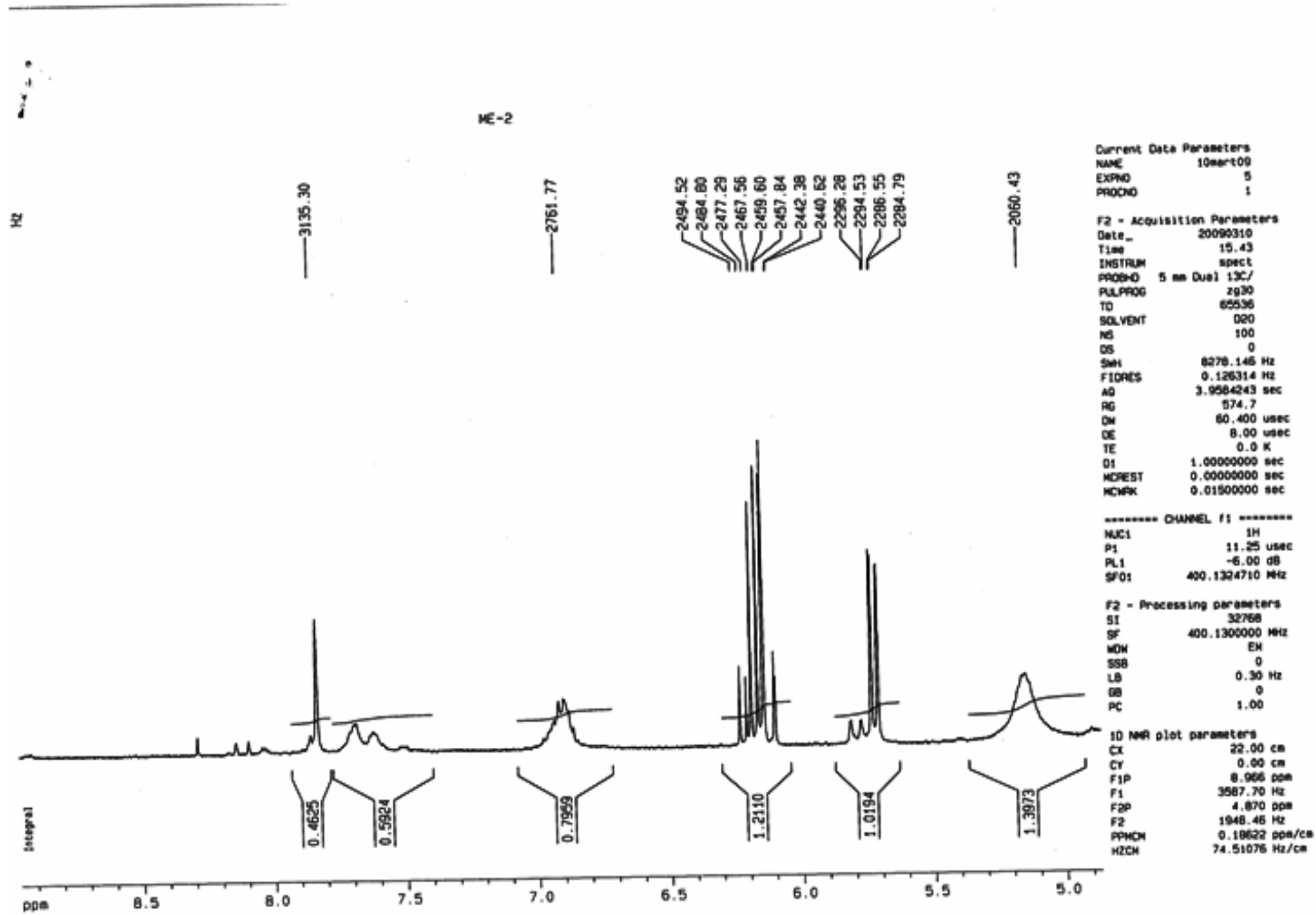
Ek Şekil 13: MG-1 ¹H-NMR spektrumu

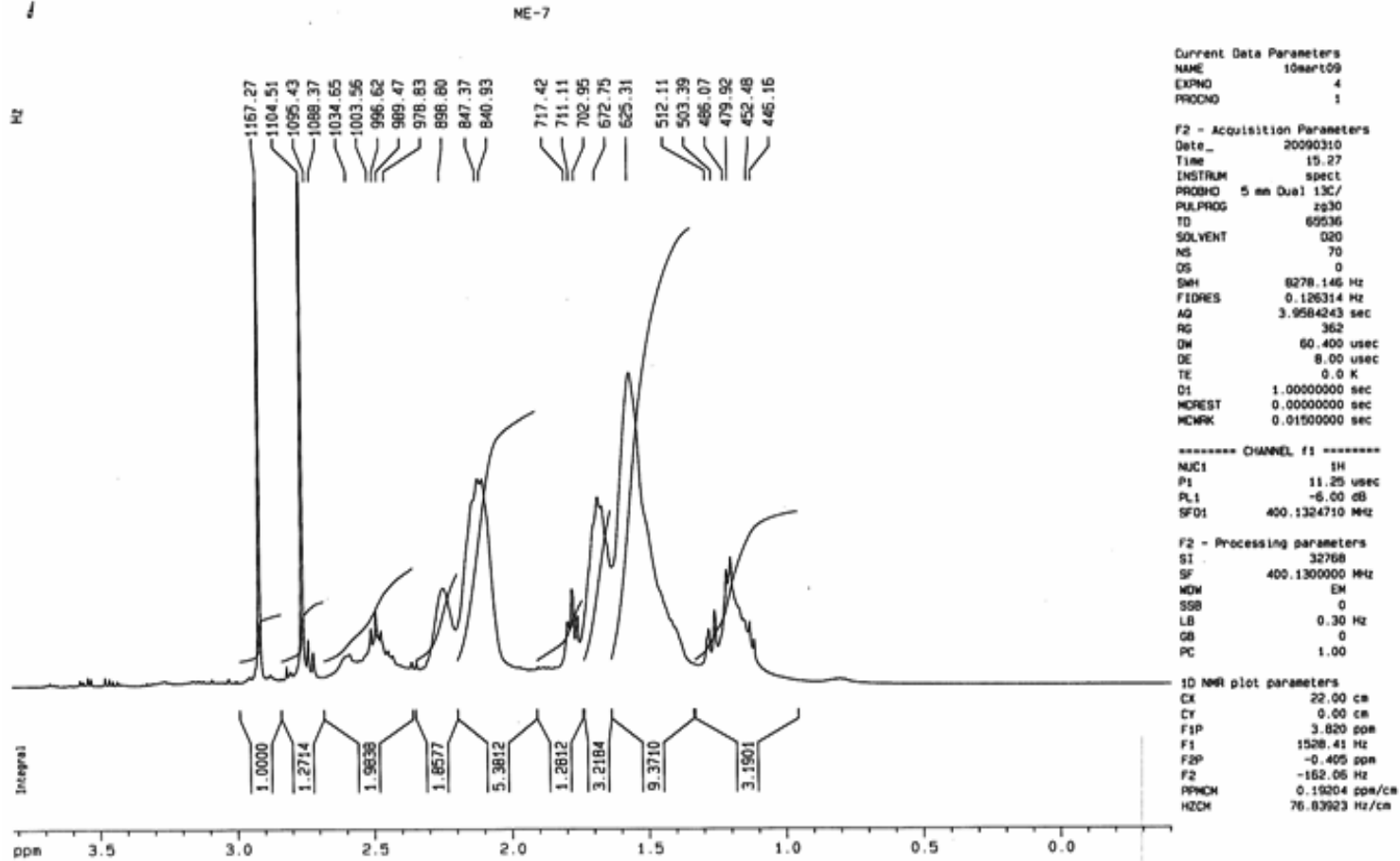
Ek Şekil 14: MG-3 ¹H-NMR spektrumu

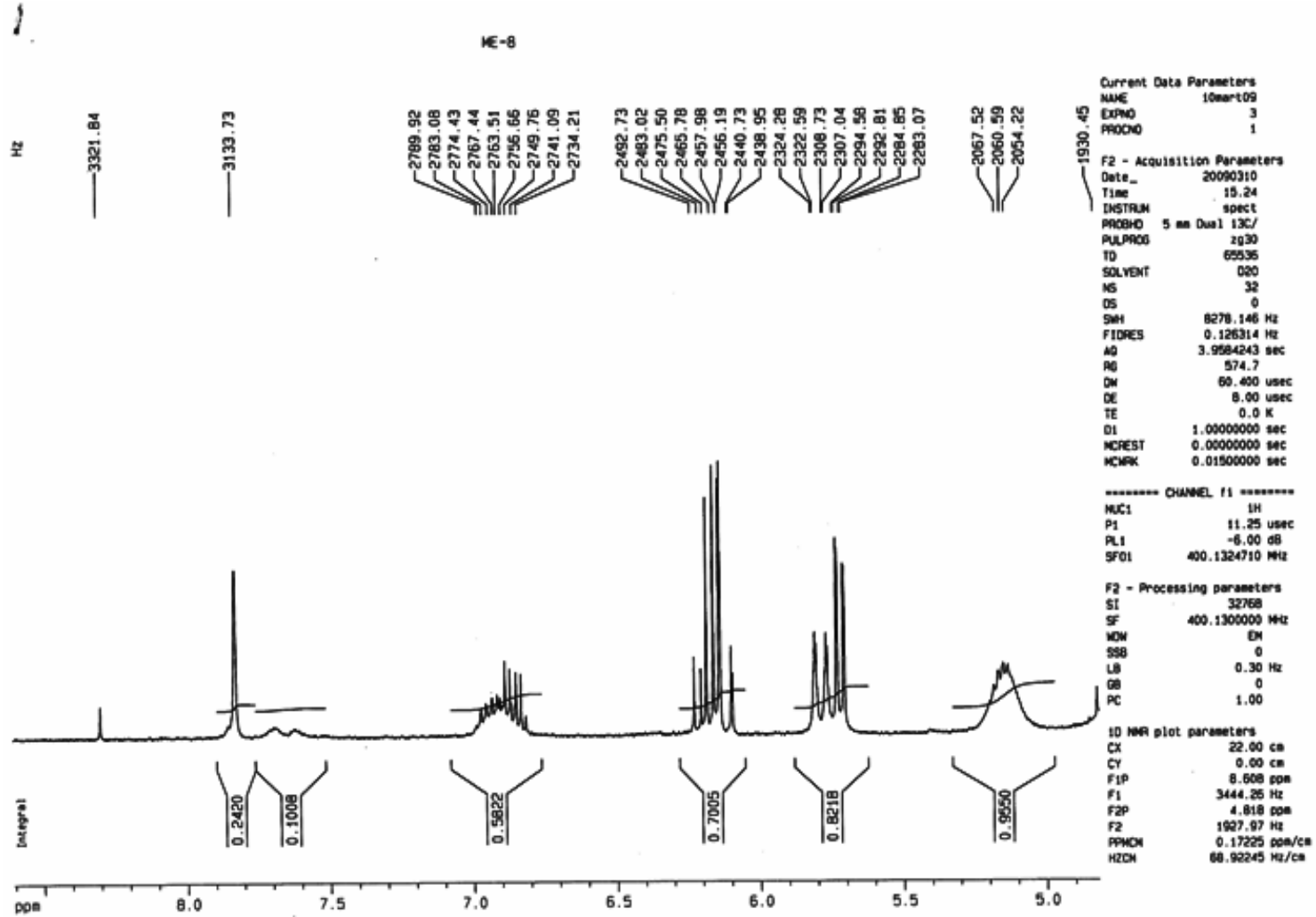
Ek Şekil 15: MG-5 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 16: MG-7 ¹H-NMR spektrumu

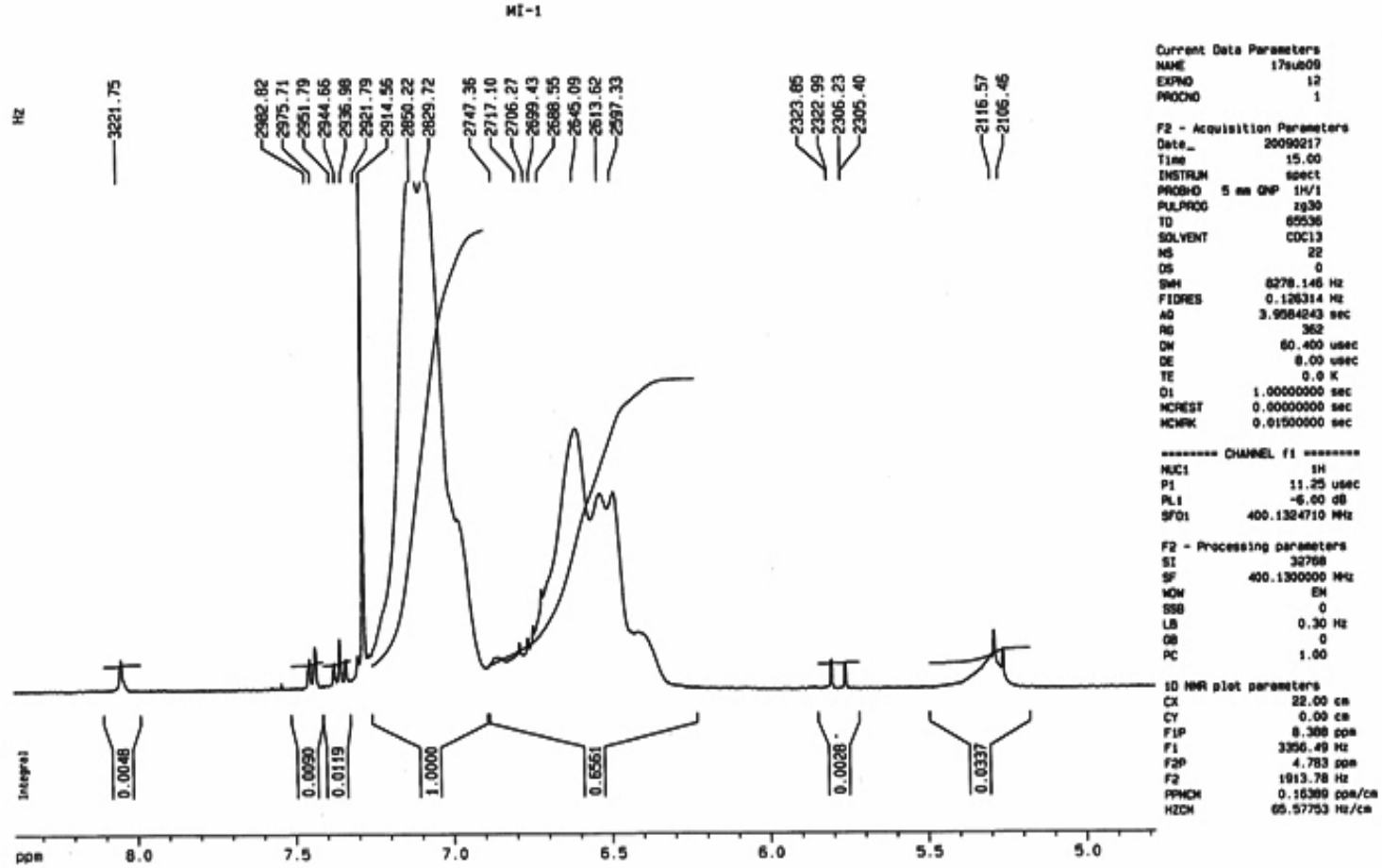
Ek Şekil 17: MG-6 ¹H-NMR spektrumu

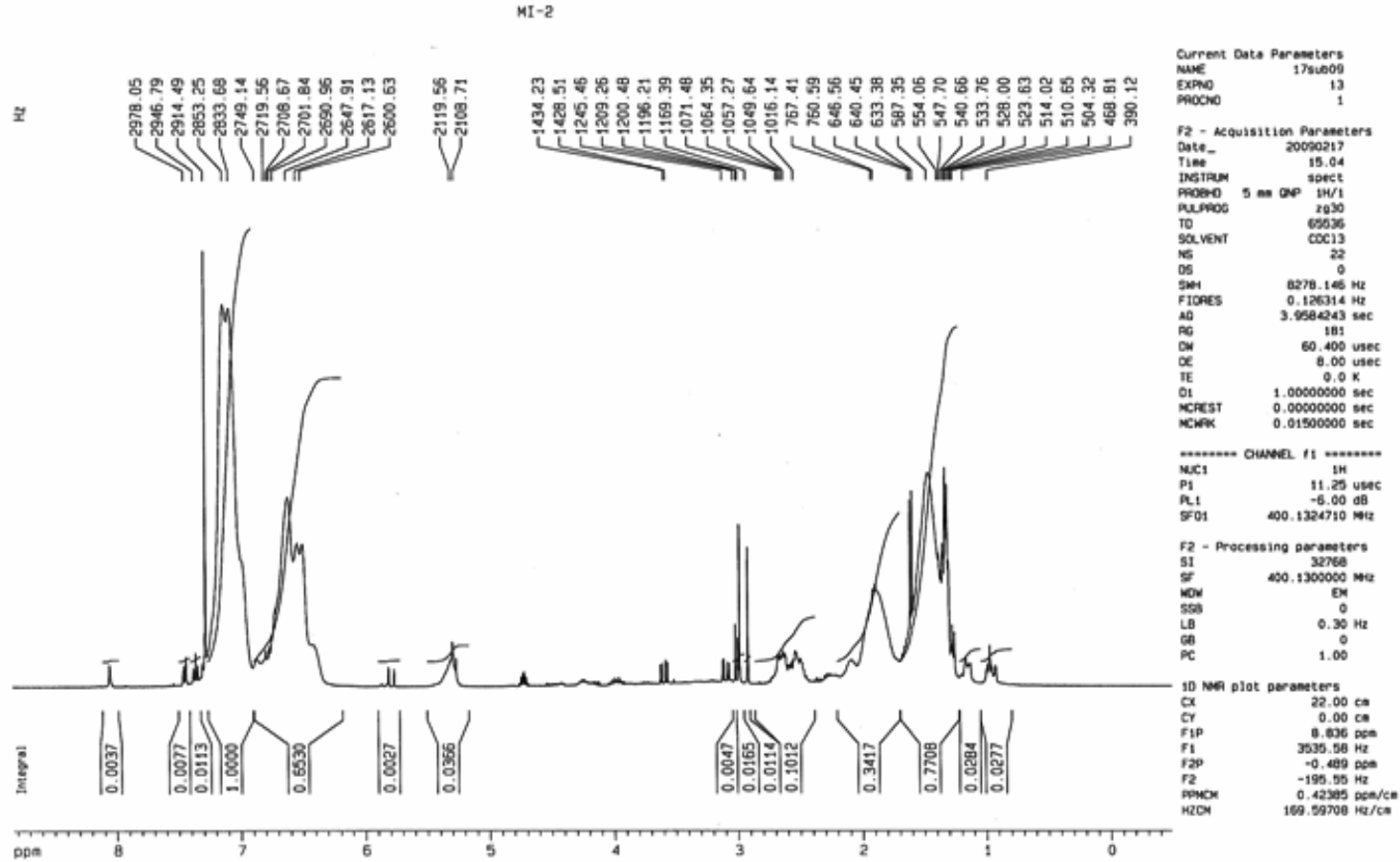
Ek Şekil 18: ME-2 ^1H -NMR spektrumu

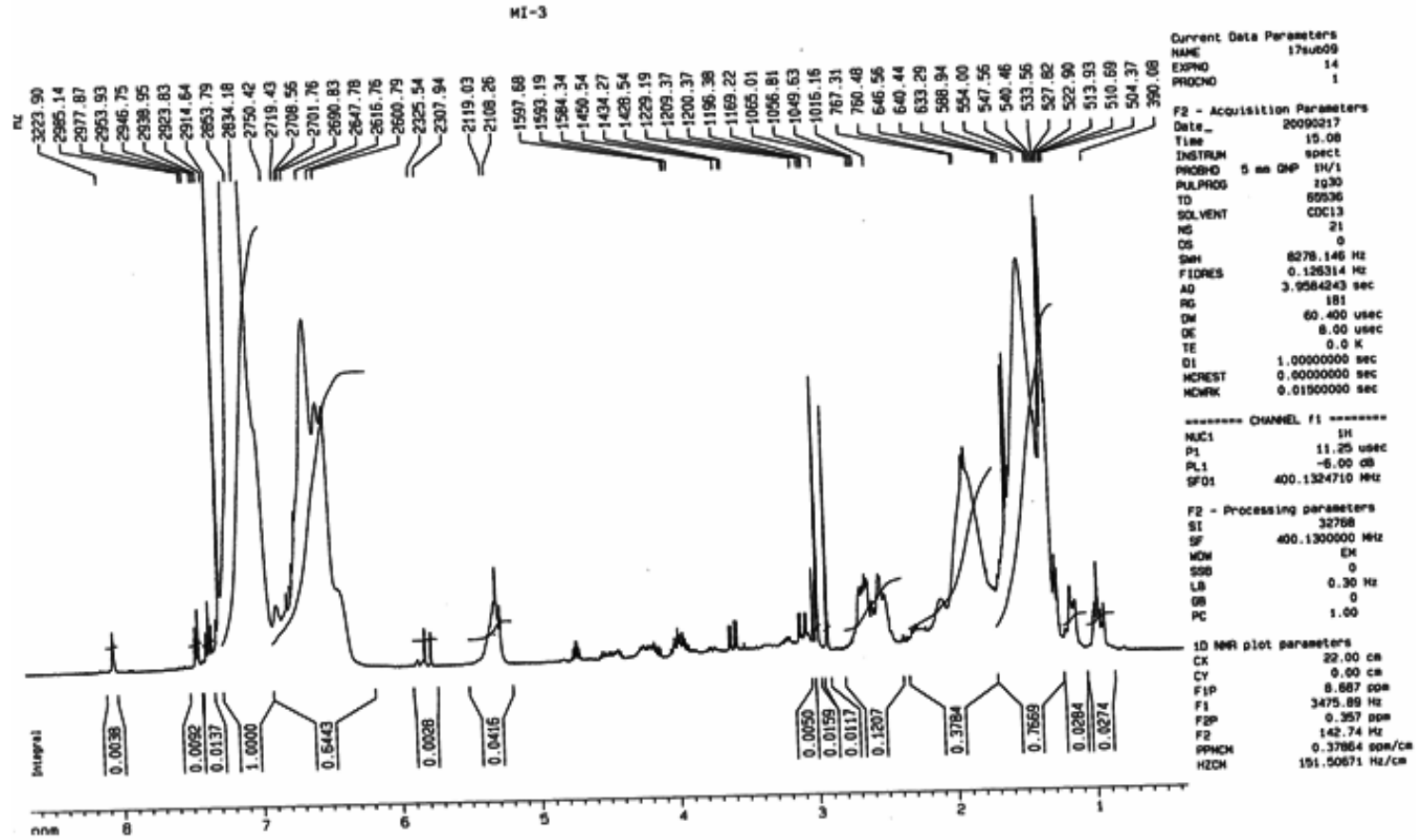
Ek Şekil 19: ME-7 ¹H-NMR spektrumu

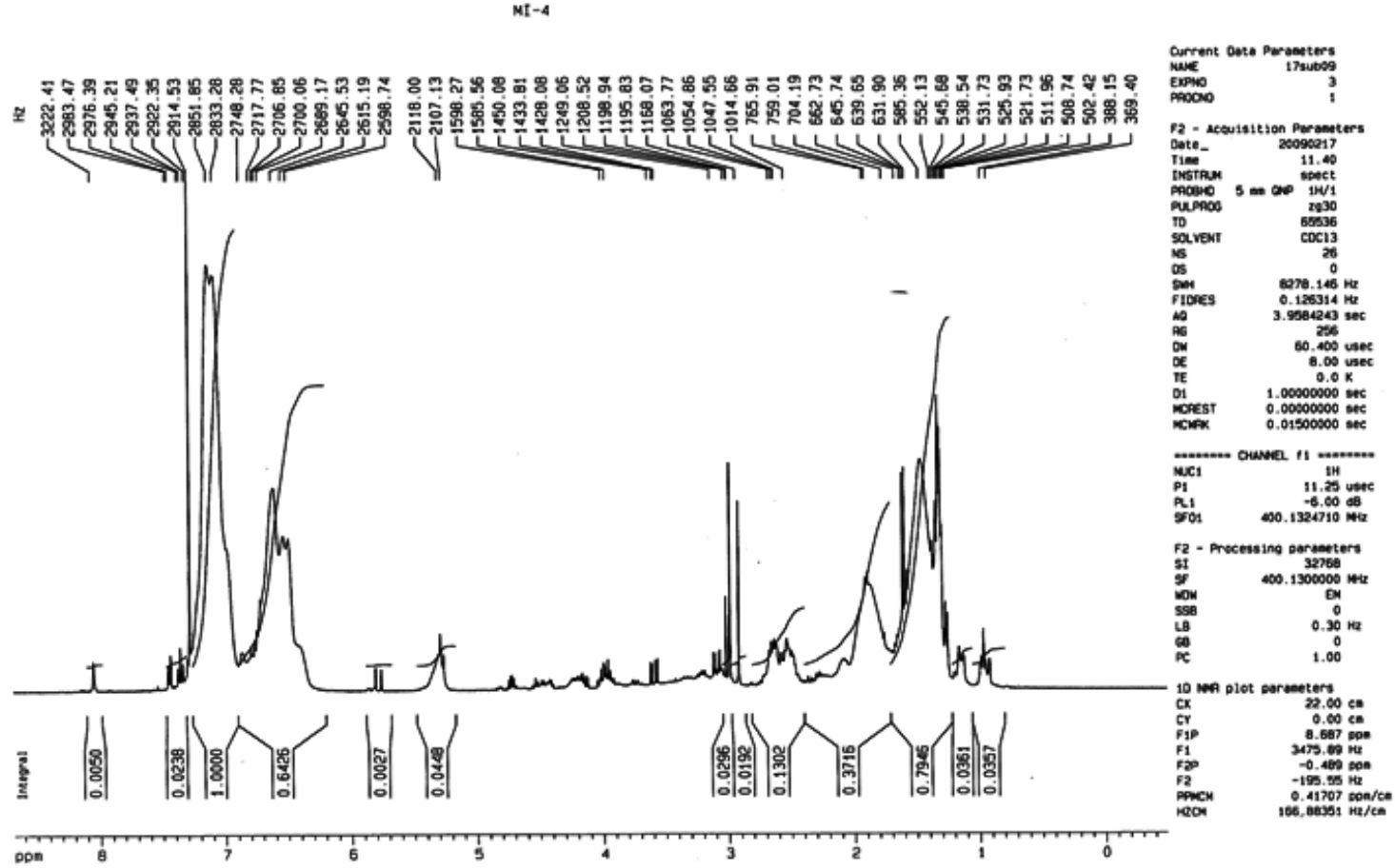


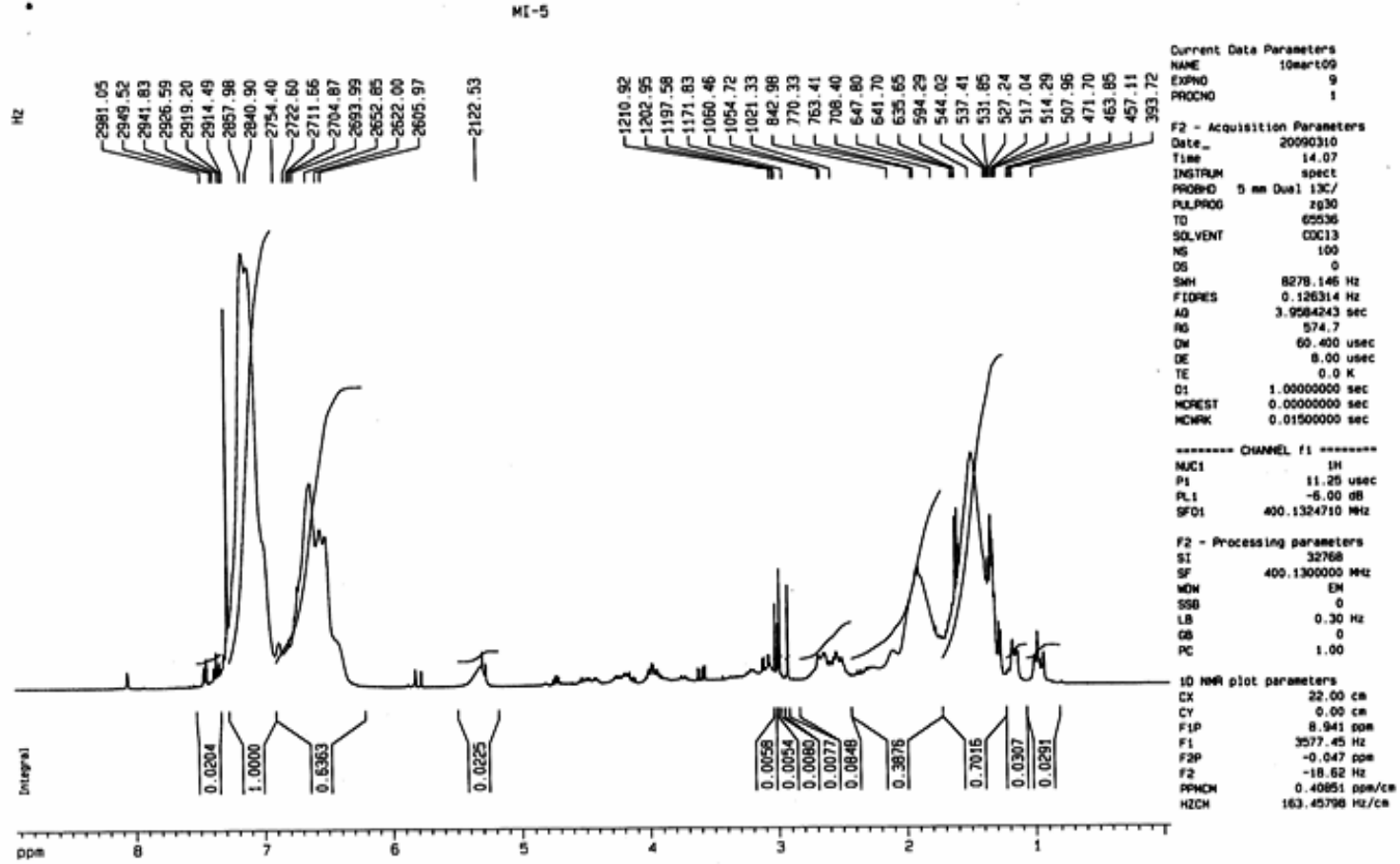
Ek Şekil 20: ME-8 ¹H-NMR spektrumu

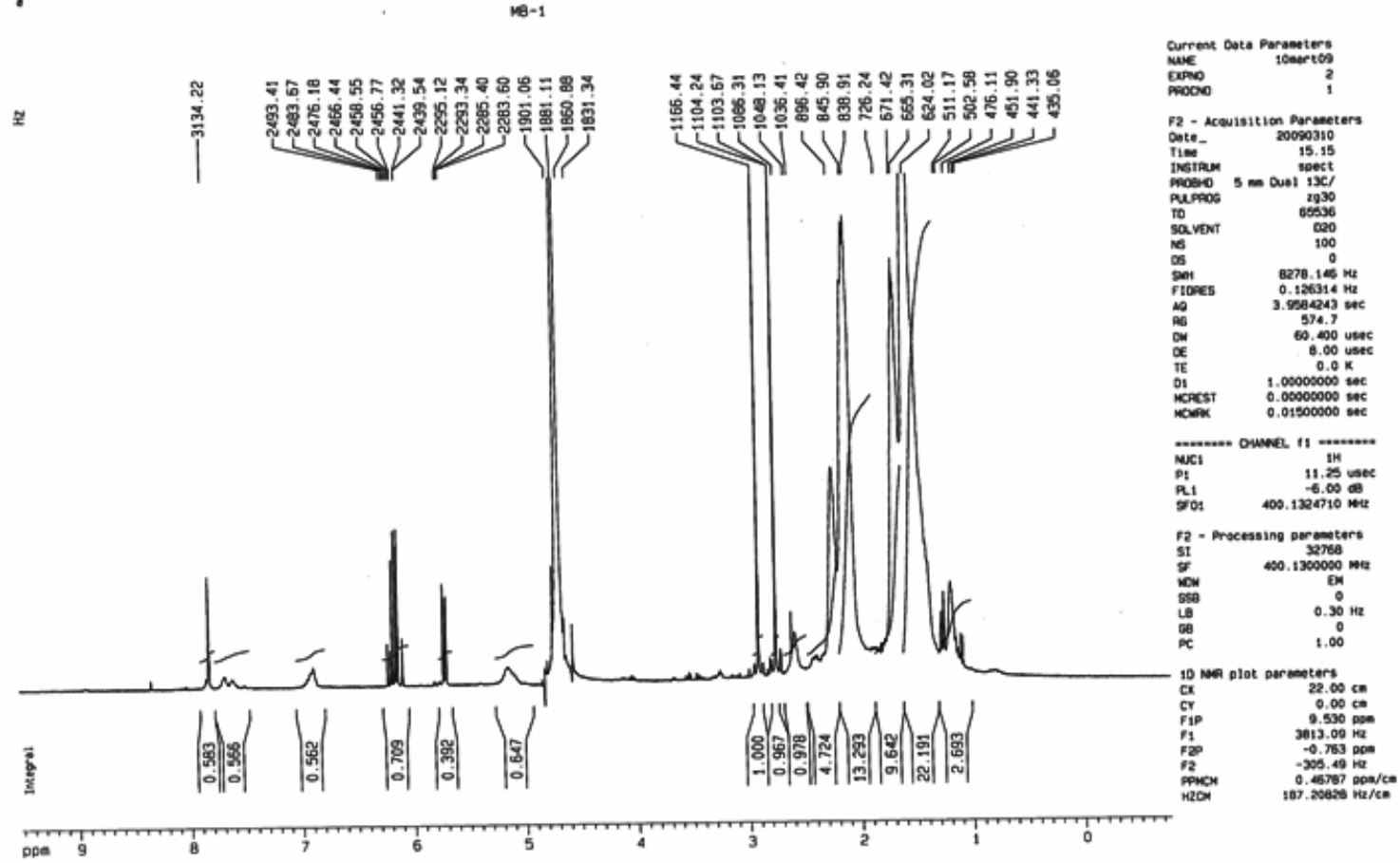
Ek Şekil 21: MI-1 ¹H-NMR spektrumu

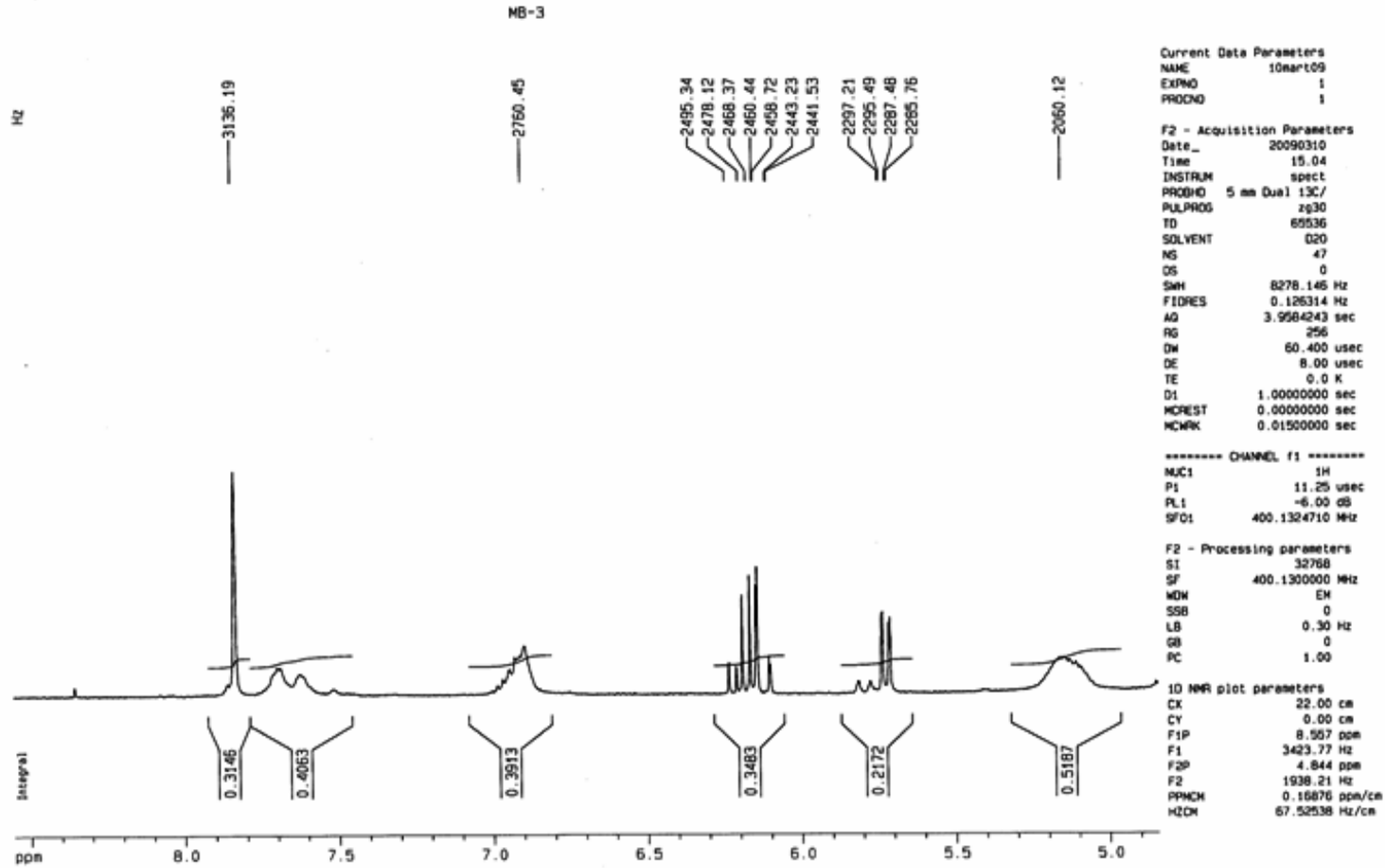
Ek Şekil 22: MI-2 ¹H-NMR spektrumu

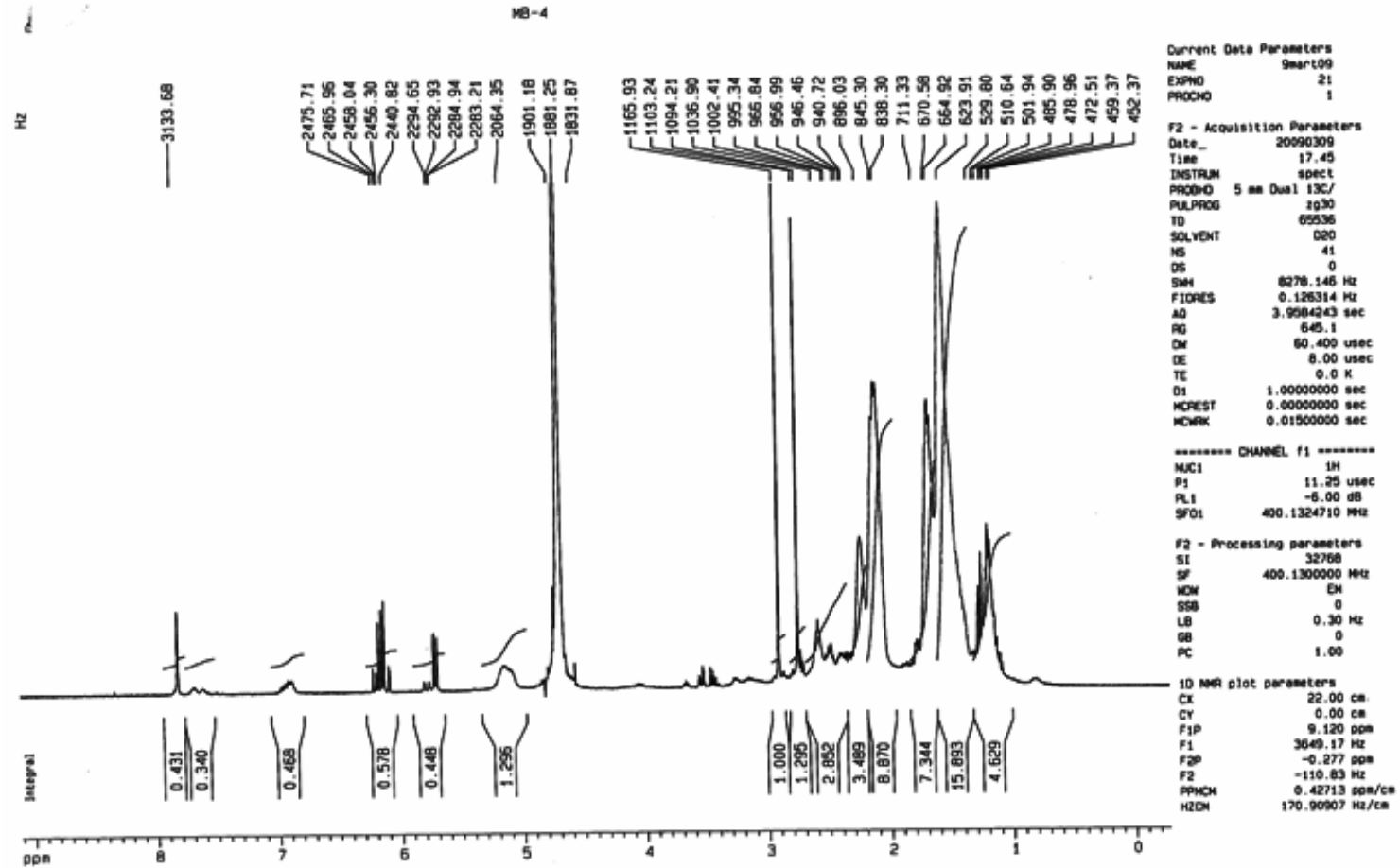
Ek Şekil 23: MI-3 ¹H-NMR spektrumu

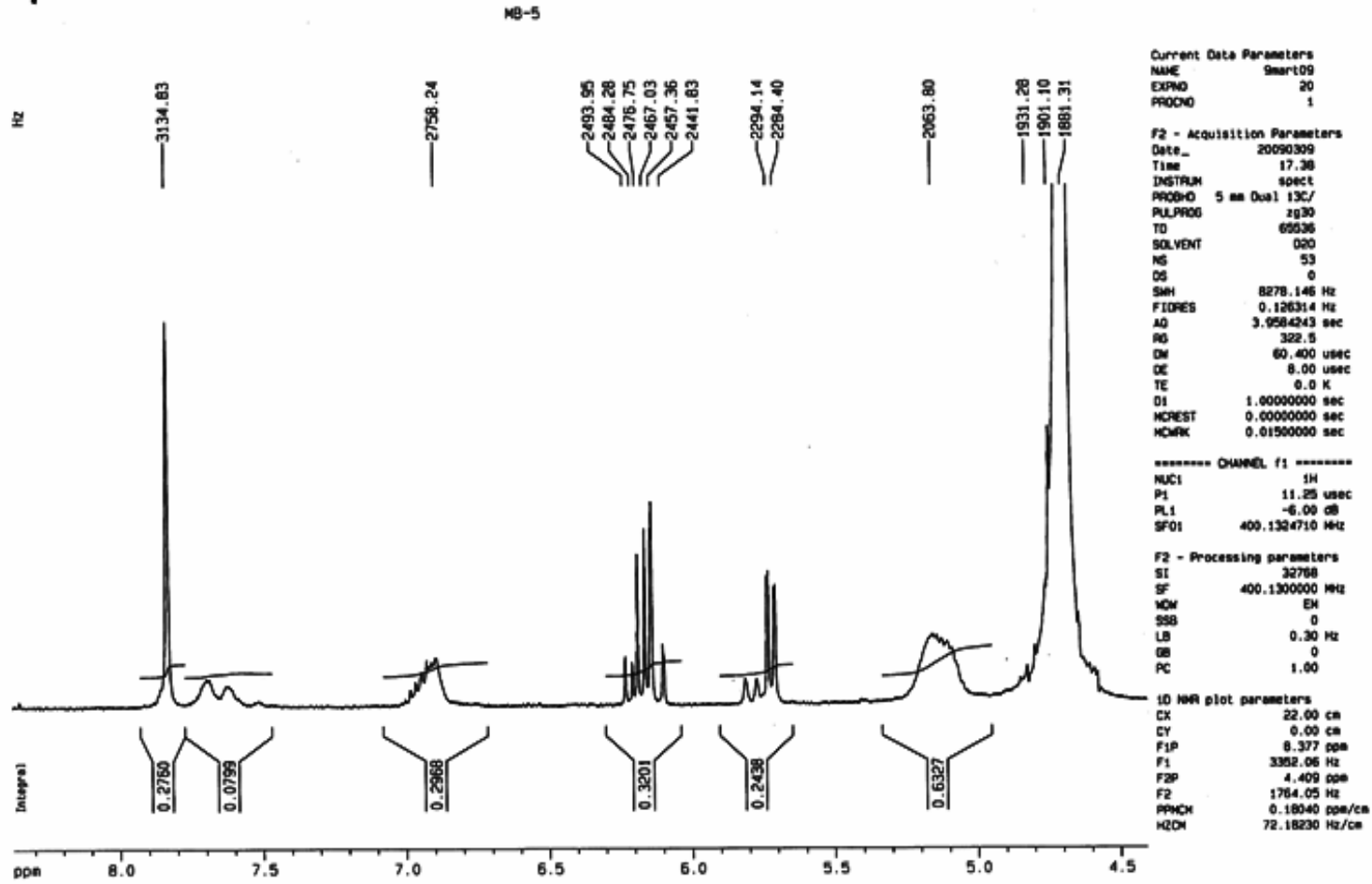
Ek Şekil 24: MI-4 ¹H-NMR spektrumu

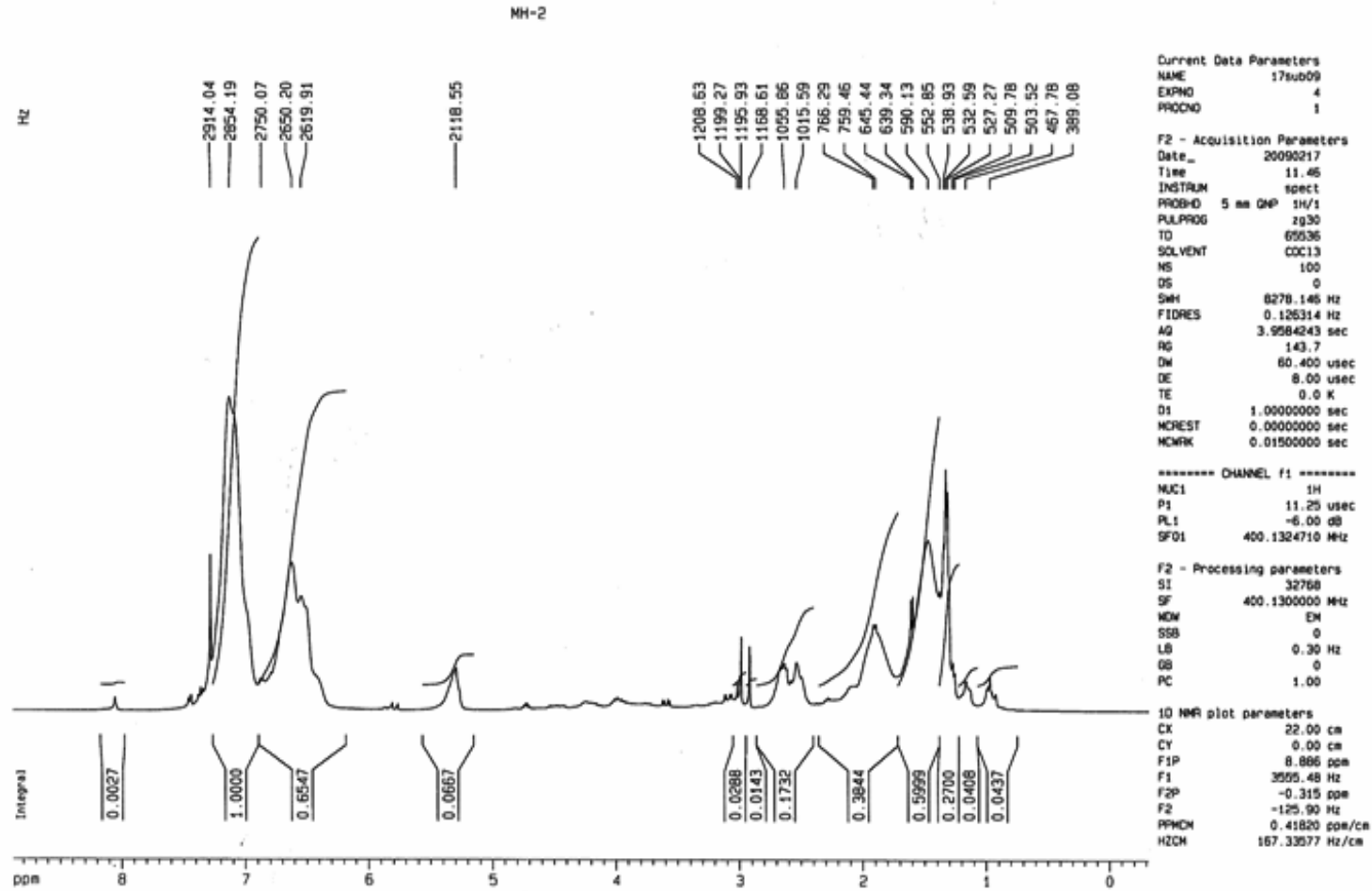
Ek Şekil 25: MI-5 ^1H -NMR spektrumu

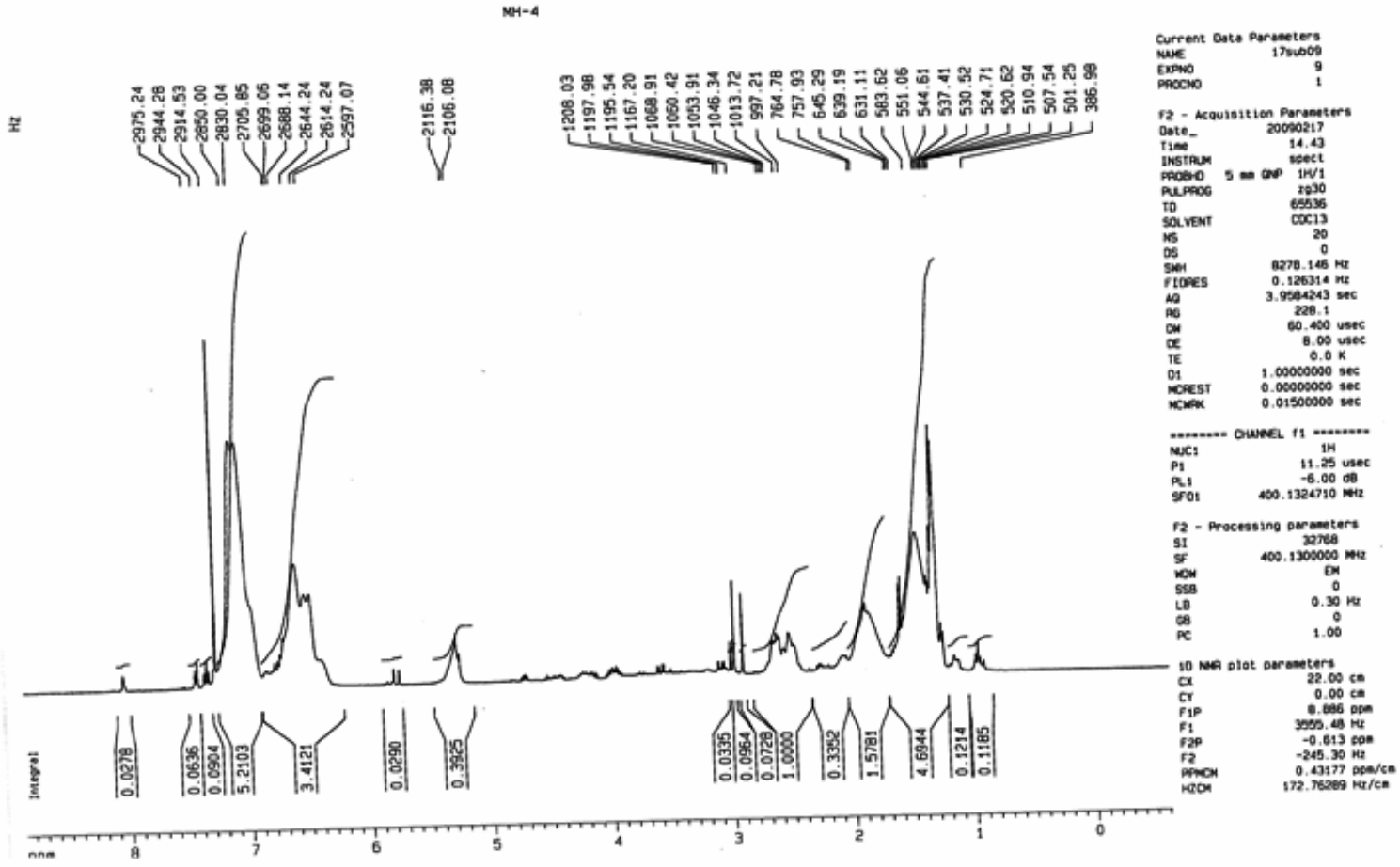
Ek Şekil 26: MB-1 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 27: MB-3 ^1H -NMR spektrumu

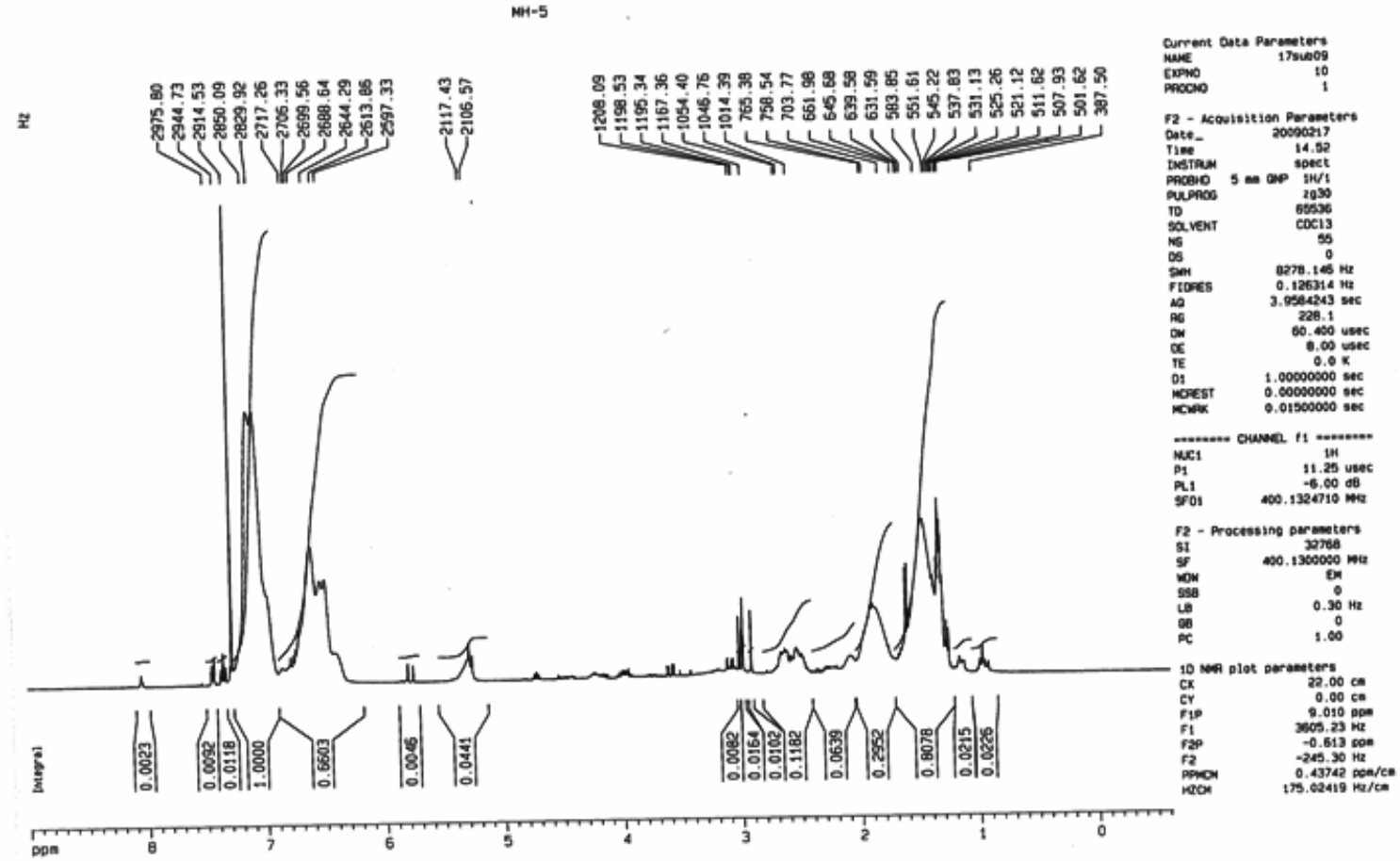
Ek Şekil 28: MB-4¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 29: MB-5 ^1H -NMR spektrumu

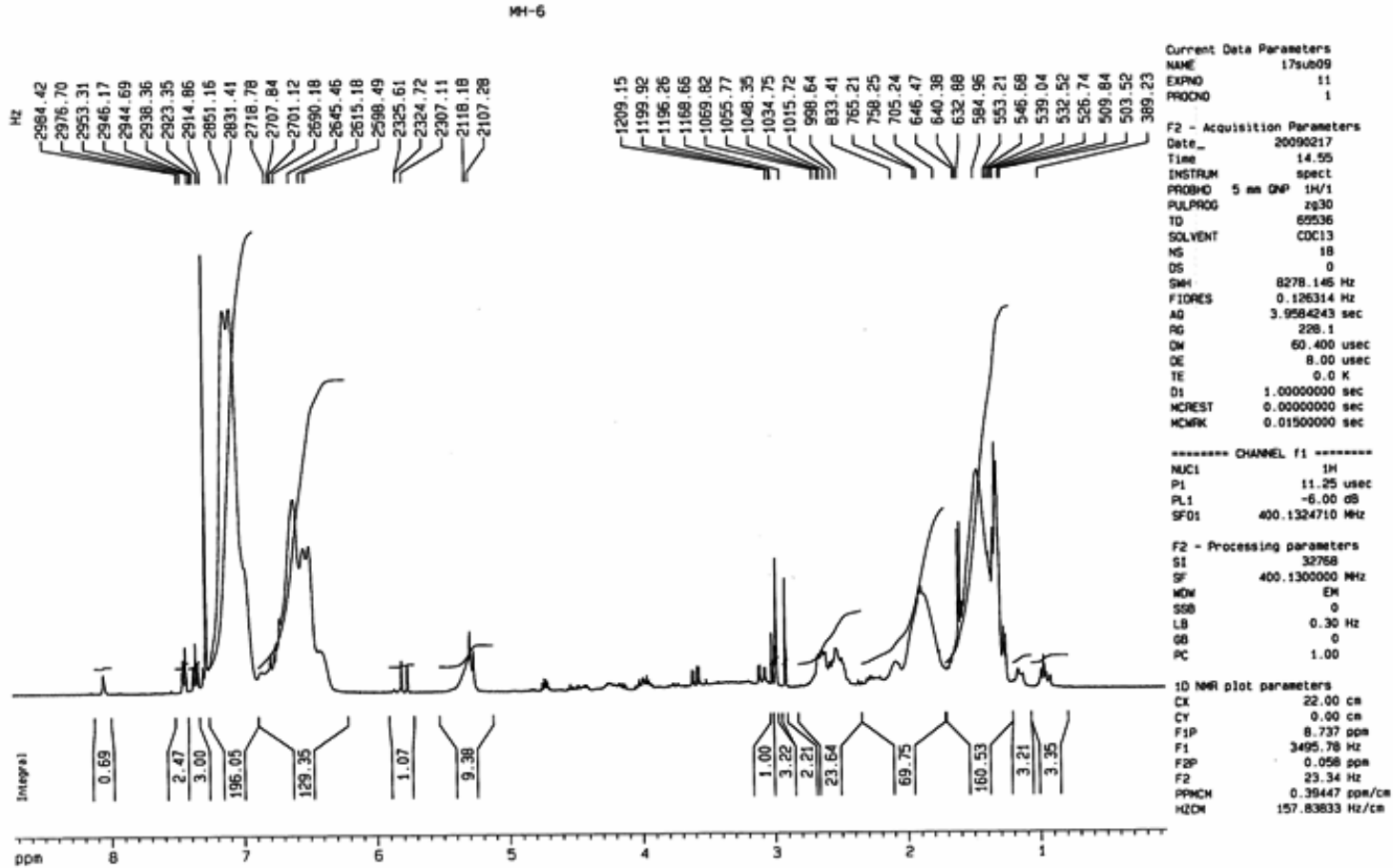
Ek Şekil 30: MH-2 ¹H-NMR spektrumu

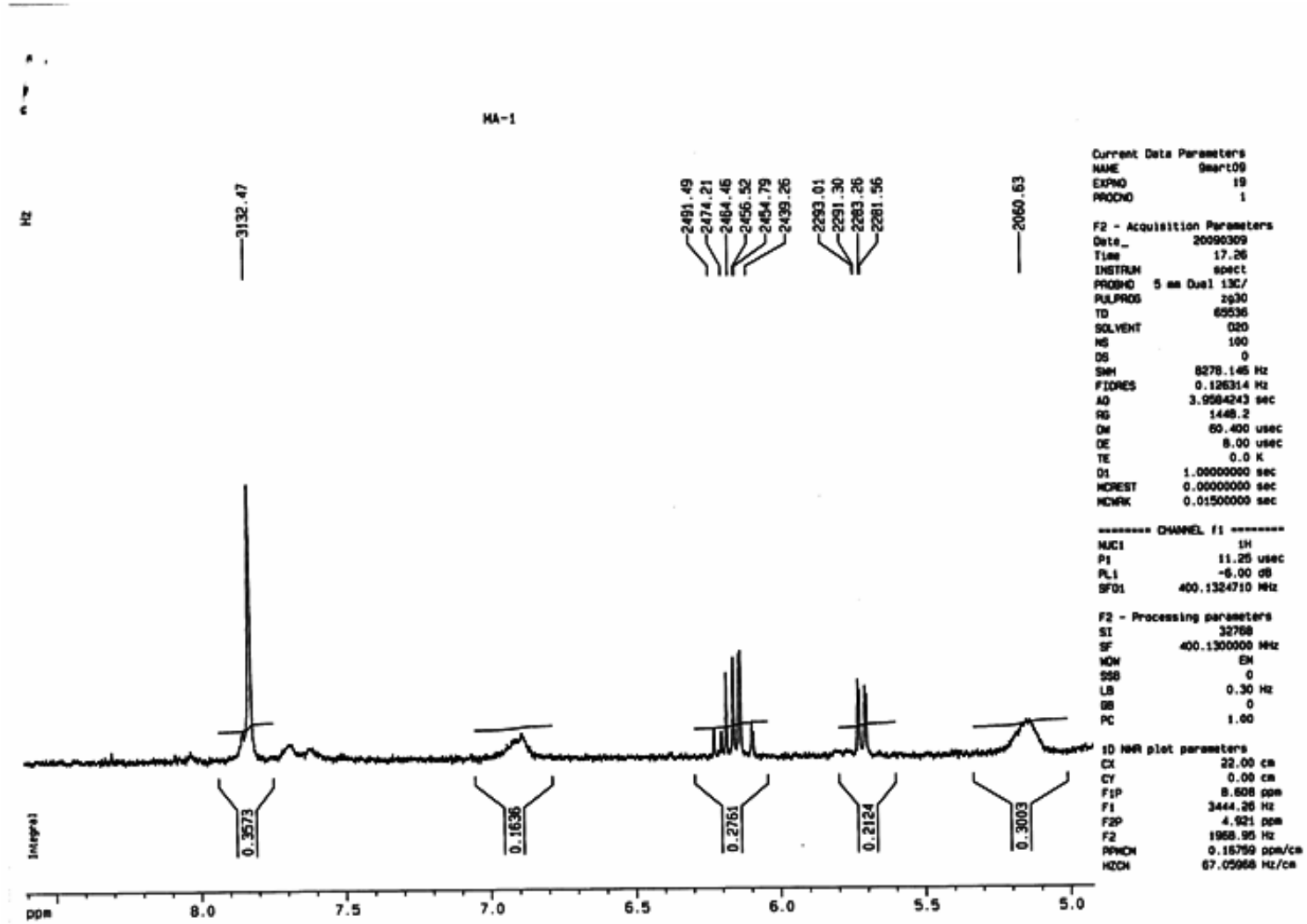


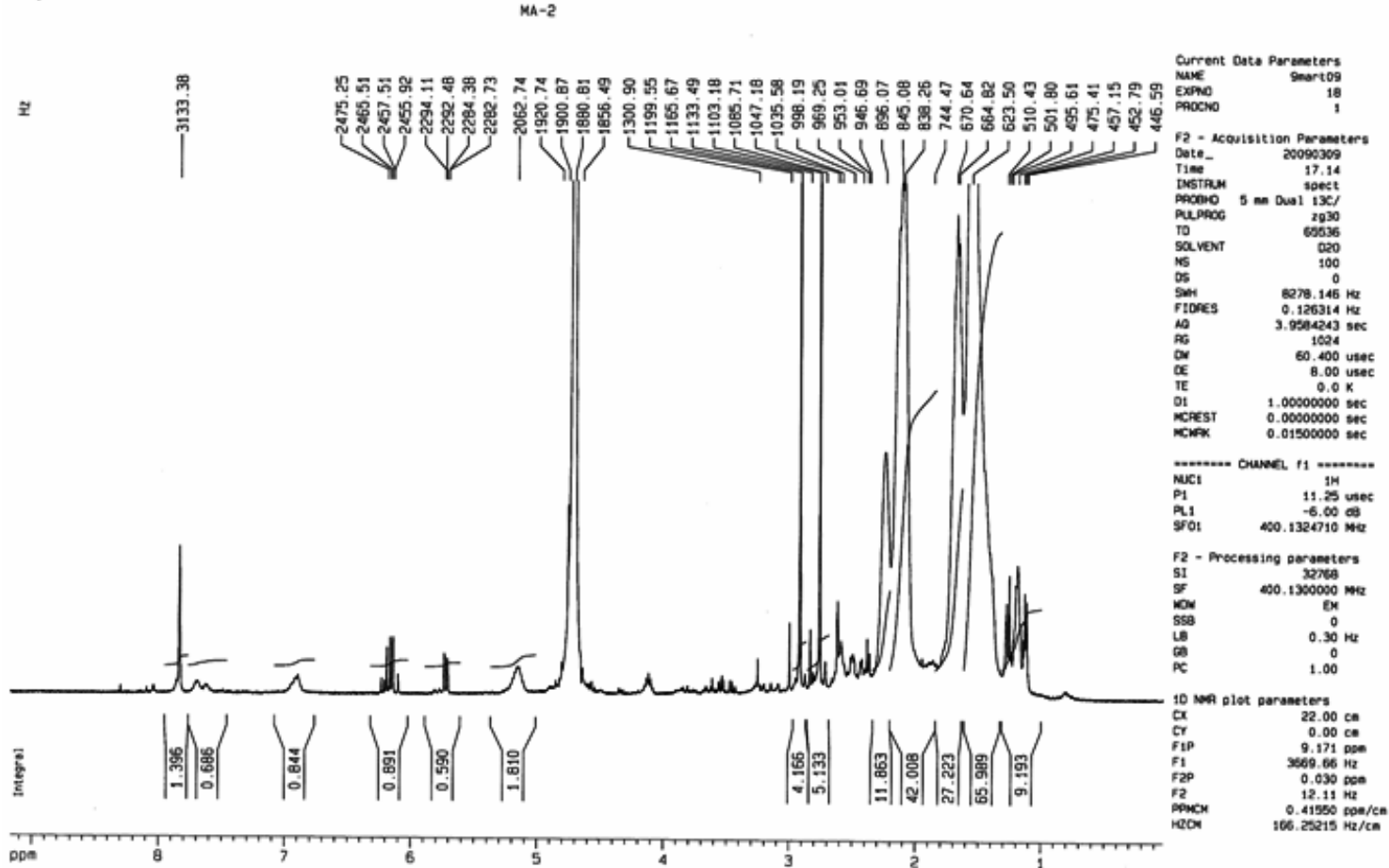
Ek Şekil 31: MH-4 ¹H-NMR spektrumu

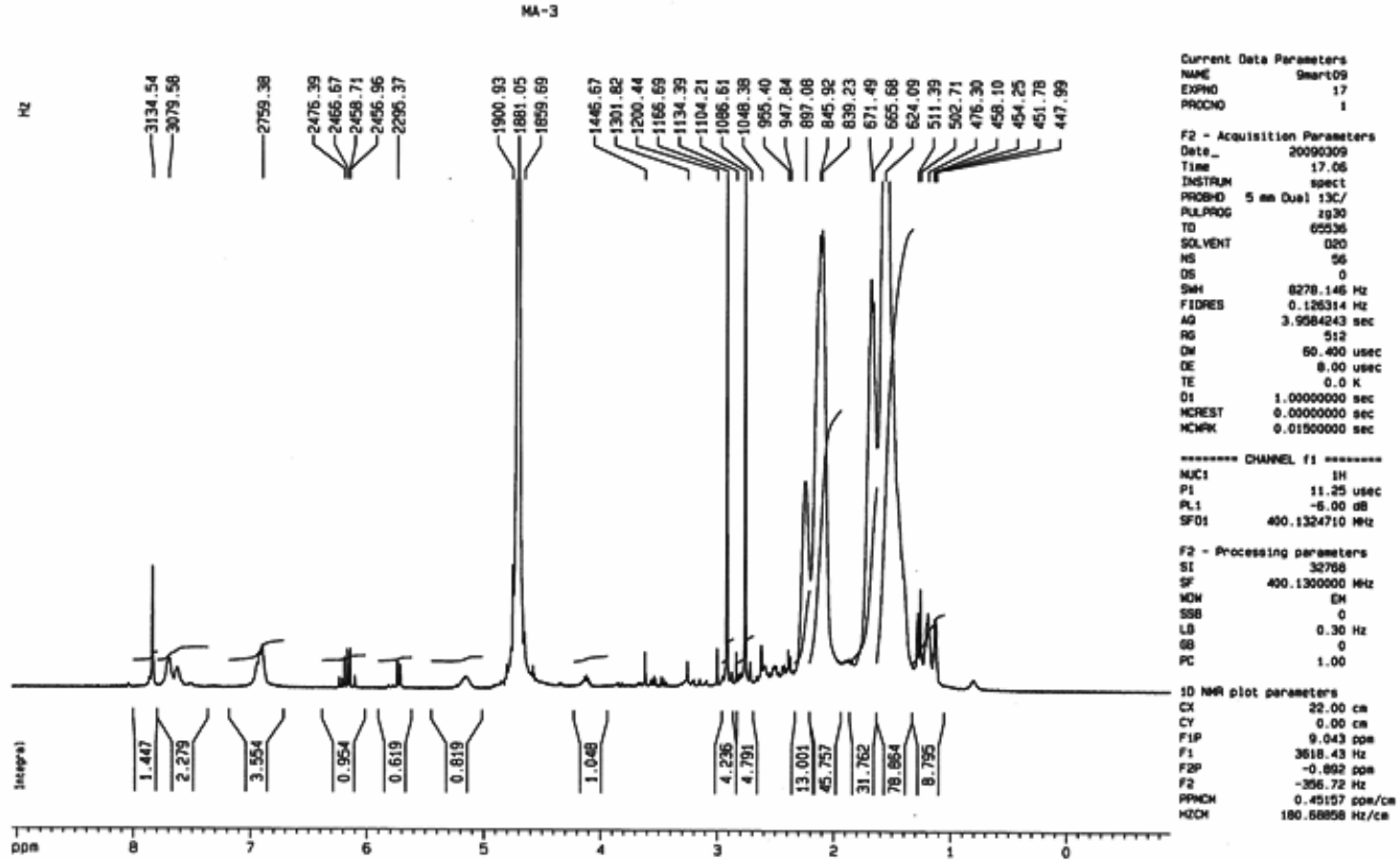


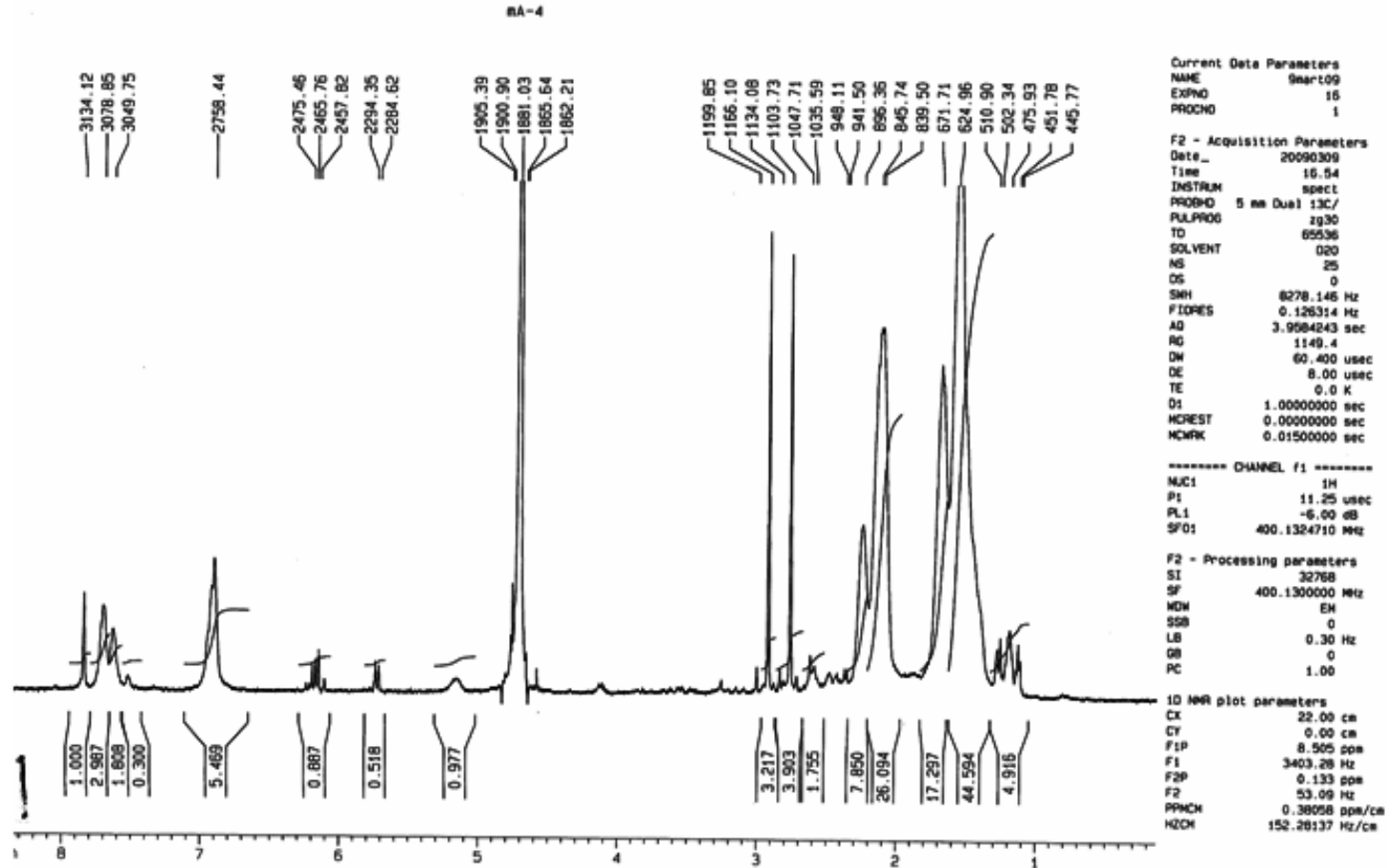
Ek Şekil 32: MH-5 ¹H-NMR spektrumu

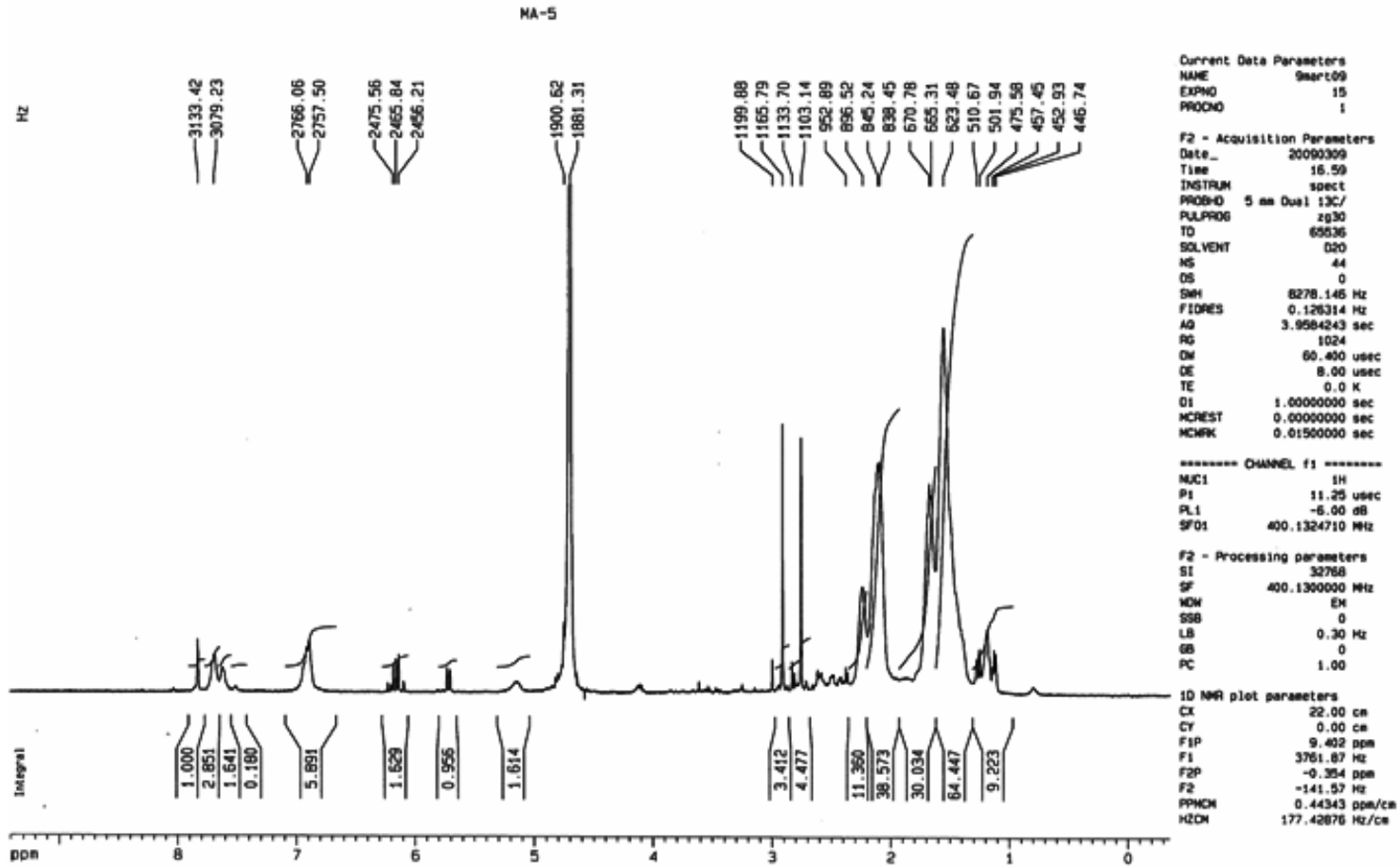
Ek Şekil 33: MH-6 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 34: MA-1 ^1H -NMR spektrumu

Ek Şekil 35: MA-2 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 36: MA-3 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 37: MA-4 ¹H-NMR spektrumu

Ek Şekil 38: MA-5 ¹H-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Melahat GÖKTAŞ

Doğum Yeri: KARS/Arpaçay

Doğum Tarihi : 15.05.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Behçet Kemal Çağlar Lisesi (Sarıyer/İSTANBUL)

Lisans : Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı