

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

**FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIĞINA SAHİP POLİETİLEN GLİKOLLERLE  
(PEG) E-KAPROLAKTONUN ET<sub>2</sub>O.HCL KATALIZLI HALKA AÇILMASI  
POLİMERİZASYONU**

**YL-611**  
**ÜMİT ÇAKALOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**YRD. DOÇ. DR. AHMET TURAN TEKEŞ**

**EYLÜL-2010**  
**KARS**

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

**FARKLI MOLEKÜL AĞIRLIĞINA SAHİP POLİETİLEN GLİKOLLERLE  
(PEG) E-KAPROLAKTONUN ET<sub>2</sub>O.HCL KATALIZLI HALKA AÇILMASI  
POLİMERİZASYONU**

**YL-611**  
**ÜMİT ÇAKALOĞLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**  
**YRD. DOÇ. DR. AHMET TURAN TEKEŞ**

**EYLÜL-2010**

**KARS**

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ümit Çakaloğlu' nun Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan Tekeş' in danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Farklı Molekül Ağırlığına Sahip Polietilen Glikollerle (PEG) ε-Kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl Katalizli Halka Açılması Polimerizasyonu" adlı bu çalışma, yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

20/09/2010

**Adı ve Soyadı imza**

**Başkan :** Prof Dr. İsmail ÇAKMAK

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun ..../..../20.. gün ve ..../  
..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof Dr. Abdullah DOĞAN

Enstitü Müdürü

## ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim, Fizikokimya Bilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmada farklı molekül ağırlıklarındaki poli etilen glikollerin  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile PCL-PEG-PCL triblok kopolimerlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Literatür taraması sırasında benzer maddelerin tıp ve mikro makine sanayisinde kullanılması bu çalışma için umut vericidir.

Tez çalışmamda en büyük emeği geçen, yoğun çalışmalarından bana zaman ayırarak derin bilgilerinden faydalanma fırsatı veren, örgencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum, değerli bilim adamı, Sayın Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK' a, değerli danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Turan TEKEŞ' e lisans eğitim dahil olmak üzere bu çalışmamda da benim kadar emeği olduğunu düşündüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Literatür taraması sırasında ve çevirilerde bana yardımcı olan sevgili kuzenim Serhat ÇAKALOĞLU' na ve son olarak en büyük destekçilerim annem Nuriye, ablam Dilek ÇAKALOĞLU' na teşekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

|  |      |
|--|------|
| <b>ÖZET</b>  | vi   |
| <b>ABSTRACT</b>  | vii  |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>                                     | viii |
| <b>TABLolar DİZİNİ</b>                                     | xi   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>                      | xii  |
| <br>   |      |
| <b>1.GİRİŞ</b>   | 1    |
| 1.1.Polimerler ve Polimerizasyon Yöntemleri                | 1    |
| 1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması                         | 1    |
| 1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler                 | 1    |
| 1.2.1.1. Organik Polimerler                                | 2    |
| 1.2.1.2. Anorganik Polimerler                              | 2    |
| 1.2.1.3. Organik–Anorganik Polimerler                      | 2    |
| 1.2.1.4. Metal Kompleks Polimerleri                        | 3    |
| 1.2.1.5. Tamamen Anorganik Polimerler                      | 3    |
| 1.2.2. Bileşik Kaynağına Göre Polimerler                   | 4    |
| 1.2.2.1. Sentetik Polimerler                               | 4    |
| 1.2.2.2. Doğal Polimerler                                  | 4    |
| 1.2.2.2.1. Doğal Ürünler                                   | 4    |
| 1.2.2.2.1. Doğal Ürün Türevleri                            | 5    |
| 1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler          | 5    |
| 1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler               | 6    |
| 1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler           | 6    |
| 1.2.6. Polimer Zincirlerinin Düzenlenişine Göre Polimerler | 6    |

|   |    |
|---|----|
| 1.2.7. Tekrarlayan Birim Bileşimine Göre Polimerler   | 7  |
| <b>2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ</b>   | 8  |
| 2.1. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu   | 11 |
| 2.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu  | 12 |
| 2.3. Sterospesifik (Koordinasyon) Polimerizasyonu   | 16 |
| 2.3.1. Kopolimerizasyon   | 18 |
| <b>3. GENEL BİLGİLER</b>  | 20 |
| 3.1. Halka Açılması Polimerizasyonu   | 20 |
| 3.2. Litaratürde Yapılmış Çalışmalar  | 21 |
| <b>4. MATERYAL VE METOT</b>   | 52 |
| 4.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler  | 52 |
| 4.2. DeneYlerin Yapıldığı Fizikokimya Laboratuarında Bulunan Cihazlar   | 52 |
| 4.3. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)-blok-poli(etilenglikol)-blok-poli( $\epsilon$ -kaprolakton)<br>(PCL-b-PEG-PCL) Polimerlerinin Sentezi | 53 |
| 4.3.1. Et <sub>2</sub> O.HCl Kompleksinin Hazırlanması  | 53 |
| 4.3.2. $\epsilon$ -Kaprolaktonun Halka Açılması Polimerizasyonu   | 53 |
| <b>5. BULGULAR</b>  | 55 |
| <b>6. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>   | 57 |
| <b>7. KAYNAKLAR</b>   | 60 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>   | 64 |
| <b>EKLER</b>  | 65 |

## ÖZET

Bu çalışmada PCL-b-PEG-b-PCL (polikaprolakton-b-poli etilen glikol-b-polikaprolakton) dietileter, hidroklorik asit (Et<sub>2</sub>O.HCl) kompleksi katalizörlüğünde halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmiş olup, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, DSC ve GPC yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Çözücü olarak kloroform, çöktürmek için ise metanol kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimerlerde PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 1500 ve PEG 3000 kullanılmıştır. Deneylerin tamamı oda sıcaklığında ve 4 gün süre ile gerçekleştirilmiştir. GPC sonuçlarının ortalama 3000 den yukarı olması bunun bir polimer olduğunu kanıtlamaktadır.

DSC analizine göre camsı geçiş sıcaklığı 38,11 °C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca soğutulup tekrar ikinci bir ısıtma yapıldığında elde edilen blok kopolimerin PEG moleküllerinden kaynaklanan iki erime noktası (T<sub>m</sub>) (51,72°C, 55,41°C) tespit edilmiştir. PEG moleküllerinden kıvrımlanmamasından kaynaklanan bu özellikten dolayı yapısına PEG moleküllerinin girdiği blok polimerlerin farklı zincirlerde meydana gelen düzenlenmelerden dolayı hem erime hem de kristalleşme özelliği gösterdiği literatürden bilinmektedir. Bu nedenden dolayı PCL-b-PEG-b-PEG polimerleri için de 33,11 °C' de bir kristalizasyon noktası tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Poli Etilen Glikol, Poli Kaprolakton, Halka Açılma Polimerizasyonu, Jel Geçirgenlik Kromatografisi.

## ABSTRACT

In this study, PCL-b-PEG-b-PCL (polycaprolacton-b-polyethylene glycol-b-polycaprolacton) diethyl ether, hydrochloric acid ( $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ ) complex catalyst ring opening polymerization were synthesized, and were characterized by FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DSC, and GPC chromatography methods. As solvent chloroform, methanol is used to collapse. We were used the PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 1500 and PEG 3000 when copolymers synthesized. All experiments were carried out at room temperature for a period of four days. GPC results to be above average from 3000 prove that it is a polymer.

According to the analysis of the DSC glass transition temperature was  $38.11\text{ }^\circ\text{C}$  respectively. Moreover, when cooled again, a second heating block copolymers derived from two molecules of PEG melting point ( $T_m$ ) ( $51.72\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $55.41\text{ }^\circ\text{C}$ ) were determined. PEG molecules arising from this feature due to the structure folds PEG chains of different molecules into the polymer in the blocks occur because the melting and crystallization editing feature is known from the literature shows. For this reason, PEG-b-PCL-b-PEG polymers to the crystallization point were determined  $33.11\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Key Words:** Poly Ethylene Glycol, Poly Caprolactone, Ring Opening Polymerization, Gel Permeation Chromatography



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA NO

|  |    |
|--|----|
| Şema 1. (Borofan Polimeri)   | 2  |
| Şema 2. (Silizan , Silikon Polimerleri)  | 3  |
| Şema 3. (Polidiklorofosfonitril, Bor nitür)  | 3  |
| Şema 4. Düz zincirli, Dallanmış zincirli ve Çapraz bağlı polimerler                              | 5  |
| Şema 5. Amorf ve kristalin polimerler  | 6  |
| Şema 6. Polipropilen   | 7  |
| Şema 7. Beta-hidroksi butirat  | 7  |
| Şema 8. Poli ε-Kaprolaktam   | 7  |
| Şema 9: Poliester oluşum reaksiyon şeması  | 8  |
| Şema 10 . Vinil Monomeri türevinin polimerizasyon reaksiyonu                                     | 8  |
| Şema 11: Radikal polimerizasyonu reaksiyon şeması  | 11 |
| Şema 12: Katyonik katılma polimerizasyonu reaksiyon şeması                                       | 13 |
| Şema 13: Anyonik katılma polimerizasyonu reaksiyon şeması  | 13 |
| Şema 14. Monosübstitüe etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin stereoregüler izomerleri. | 17 |
| Şema 15. Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan bazı monomerler                              | 21 |
| Şema 16. Farklı molekül ağırlıklarına sahip PCL yapıları   | 22 |
| Şema 17. PCL sentez şeması   | 22 |
| Şema 18. Amfoterisin B' nin yapısı   | 23 |
| Şema 19. PEG-p-(PCL-co-TMC) sentezi  | 24 |
| Şema 20. Enzim katalizli PCL sentez şeması   | 26 |
| Şema 21. Yıldız şekilli polimerlerin şeması  | 27 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şema 22.</b> Sc katalizörleri ile ROP şeması   | 29 |
| <b>Şema 23.</b> Bazı Sc katalizörlerinin yapısı   | 30 |
| <b>Şema 24.</b> Çalışmada kullanılan bazı yağ asitlerinin yapısı  | 32 |
| <b>Şema 25.</b> PEG-PCL-PEG sentez şeması   | 33 |
| <b>Şema 26.</b> Lineer CL ve aşırı dallanmış BBEA Blok kopolimerinin sentez şeması                            | 34 |
| <b>Şema 27.</b> Blok polimerizasyon reaksiyon şeması  | 36 |
| <b>Şema 28.</b> (I) Poliazoester oluşum şeması,<br>(II) PCL-b-PEG-b-PS-b-PEG-b-PCL polimer bloklarının şeması | 37 |
| <b>Şema 29.</b> Polilaktit ve polilaktit, policaprolakton blok kopolimerinin sentez şeması                    | 39 |
| <b>Şema 30.</b> Katalizörlerin iyonlaşma şeması   | 40 |
| <b>Şema 31.</b> PCL-b-PPG-b-PCL tri-blok kopolimerinin sentez mekanizma şeması                                | 41 |
| <b>Şema 32.</b> CLO ve CLA un Polimerizasyon şeması   | 43 |
| <b>Şema 33.</b> Amid etkili CL blok ROP ve kopolimerizasyon şeması  | 44 |
| <b>Şema 34.</b> CL ROP şeması   | 46 |
| <b>Şema 35.</b> Sentezlenen Yıldız Polimerin şeması   | 47 |
| <b>Şema 36.</b> Metal katalizli ROP ile PCL-PEG sentez şeması   | 48 |
| <b>Şema 37.</b> İyon transfer şeması  | 48 |
| <b>Şema 38.</b> PCL-PEG diblok polimerinin sentez şeması  | 49 |
| <b>Şema 39.</b> Sentezlenen polimerlerin yapısı   | 50 |
| <b>Şema 40.</b> PCL-PEG-PCL sentez mekanizması  | 54 |
| <b>Şema 41.</b> Polietilen glikolün yapısı.   | 55 |
| <b>Şema 42.</b> PCL-PEG-PCL triblok kopolimerinin yapısı  | 58 |
| <b>Ek Şema 1.</b> PEG 1500'e ait IR spektrumu   | 75 |
| <b>Ek Şema 2.</b> PEG 1500'e ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu   | 76 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Ek Şema 3.</b> PEG 1500'e ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu   | 77 |
| <b>Ek Şema 4.</b> H-24'e ait IR spektrumu   | 78 |
| <b>Ek Şema 5.</b> H-24'e ait $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu   | 79 |
| <b>Ek Şema 6.</b> H-24'e ait $^1\text{H}$ -NMR spektrumu  | 80 |
| <b>Ek Şema 7.</b> H-24'e ait ilk ısıtmada elde edilen camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) ait DSC sonucu.     | 81 |
| <b>Ek Şema 8.</b> H-24'e ait ikinci ısıtmada elde edilen erime ( $T_m$ ) değerine ait DSC sonucu.           | 82 |
| <b>Ek Şema 9.</b> H-24'e ait ikinci ısıtmada elde edilen kristalleşme sıcaklığına ( $T_c$ ) ait DSC sonucu. | 83 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tablo 1.</b> Zincir ve Basamaklı Polimerizasyon arasındaki farklar   | 10 |
| <b>Tablo 2.</b> Bazı monomerlerin polimerizasyon tablosu  | 15 |
| <b>Ek Tablo 1.</b> PEG 1000 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri   | 65 |
|   | 66 |
| <b>Ek Tablo 2.</b> PEG 3000 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri   | 67 |
|   | 68 |
| <b>Ek Tablo 3.</b> PEG 1500 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri   | 68 |
|   | 69 |
| <b>Ek Tablo 4.</b> PEG 600 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri    | 69 |
|   | 70 |
| <b>Ek Tablo 5.</b> PEG 400 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri    | 70 |
|   | 71 |
| <b>Ek Tablo 6.</b> PEG 3000 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri | 71 |
|   | 72 |
| <b>Ek Tablo 7.</b> PEG 1500 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri | 72 |
|   | 73 |
| <b>Ek Tablo 8.</b> PEG 600 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri  | 73 |
|   | 74 |
| <b>Ek Tablo 9.</b> PEG 400 kullanılarak $\epsilon$ -kaprolaktonun $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri  | 74 |
|   | 74 |
| <b>Ek Tablo 10.</b> H24 kodlu PCL-b-PEG-b-PCL polimerine ait DSC sonuçları  | 74 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                |   |
|----------------|---|
| ROP            | Halka açılma polimerizasyonu                      |
| TBD            | Triazbisiklodekan                                 |
| DBU            | Diazabisikloundekan                               |
| MTBD           | Metildiazabisiklodekan                            |
| DMAP           | Dimetilaminopiridin                               |
| BEMP           | Bütüliminodietilaminodimetilaminoperhidrofosforan |
| LAC            | Laktam  |
| EO             | Etilen oksit                                      |
| NHC            | N heterosiklikkarben                              |
| TMOSC          | Trimetildisilasiklopentan                         |
| IR             | İnfrared spektroskopisi                           |
| DSC            | Diferansiyel taramalı kalorimetre                 |
| GPC            | Jel geçirgenlik kromotografisi                    |
| NMR            | Nükleer Manyetik rezonans                         |
| TMC            | Trimetilenkarbonat                                |
| XRD            | X-ray difraksiyonu                                |
| AFM            | Atomik kuvvet mikroskobu                          |
| WAXD           | Geniş açılı X-ray difraksiyonu                    |
| E-CL           | Epsilon kaprolakton                               |
| PEG            | Polietilenglikol                                  |
| PPG            | Polipropilenglikol                                |
| SAXD           | Dar açılı X-ray difraksiyonu                      |
| HPBBEA         | Aşırı dallanmış bromobütiriloksetilakrilat        |
| HEBİB          | Hidroksietilbromoizobütirat                       |
| FRP            | Serbest radikal polimerizasyonu                   |
| FTIR           | Fourier dönüşüm infraretd spektroskopisi          |
| LLA            | L-laktit  |
| TGA            | Termo gravimetrik analiz                          |
| DMA            | Diferansiyel hareketlilik analizi                 |
| CMC            | Kritik misel konsantrasyonu                       |
| T <sub>m</sub> | Endotermik pik                                    |
| T <sub>c</sub> | Ekzotermik pik                                    |
| T <sub>g</sub> | Camsı geçiş sıcaklığı                             |
| M <sub>w</sub> | Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı               |
| M <sub>n</sub> | Sayıca ortalama molekül ağırlığı                  |
| HI             | Heterojenlik indeksi                              |
| °C             | Derece santigrat                                  |
| E              | Epsilon   |
| mL             | Mililitre   |
| g, gr          | Gram  |

## **1. GİRİŞ**

### **1.1. Polimerler ve Polimerizasyon Yöntemleri**

Polimer (makromolekül) küçük ve basit tekrarlanan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan bu küçük, basit kimyasal birime tekrarlayan birim, polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllü organik veya anorganik maddelere de monomer adı verilir. Bazı çifte bağlı organik moleküller; hidroksil, amin, karboksili asit, gibi en az iki fonksiyonlu grup içeren maddeler ve tetrahidrofuran, diokzalan, gibi hetero halkalı bileşikler monomer olarak çok değişik özelliklere sahip polimerler sentezlenmesinde kullanılmaktadır.[1]

Yüksek molekül ağırlığına sahip oluşlarından gelen yüksek viskozite, elastik ve plastik (şekil verilebilme kalıplanabilme) özellikleri, polimerlerin başlı başına bir bilim dalı olarak incelenmesini gerekli kılmıştır.[1]

### **1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerlerin çok çeşitli özellikleri göz önüne alındığına geniş bir sınıflandırma yapılabilir bunları şöyle sıralayabiliriz.[1]

#### **1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler**

Organik ve anorganik olarak iki kısımda incelenir.[1]

### 1.2.1.1. Organik Polimerler

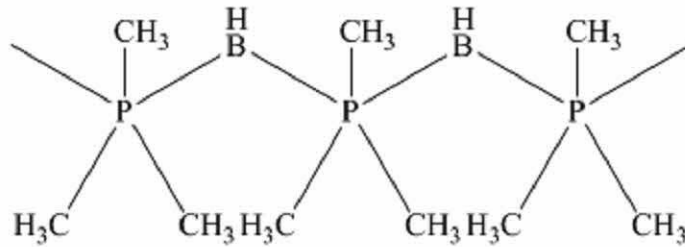
Organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Sentetik ve doğal polimerlerin hemen hemen hepsi organik polimerlerdir. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropinler, doğal kauçuk, proteinler, selüloz vb. hep organik polimerlerdir.[1]

### 1.2.1.2. Anorganik Polimerler

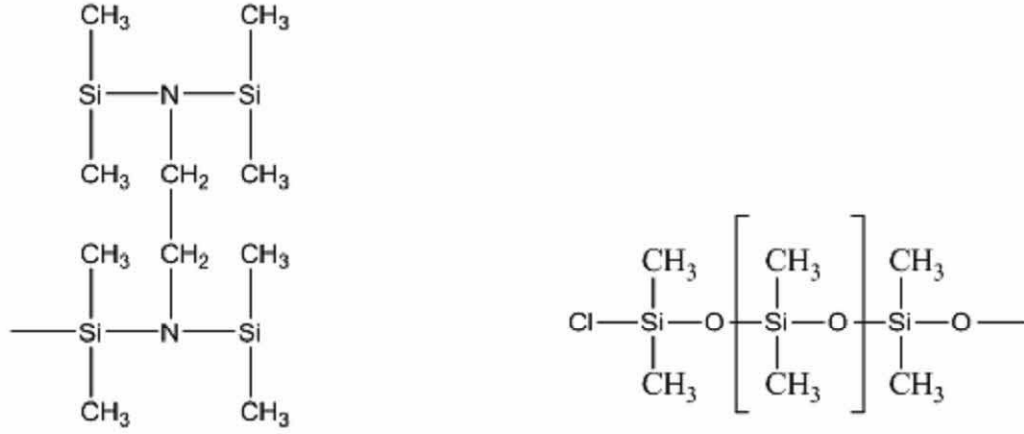
Anorganik maddelerden oluşmuş polimerlerdir. Fakat bu polimerler kendi aralarında üç grupta incelenmektedir.[1]

### 1.2.1.3. Organik–Anorganik Polimerler

Hem organik hem anorganik kısımlar içeren polimerlerdir. Borofan, Silizan, Silikon gibi polimerler bu gurubun tipik örnekleridir.[1]



Şema 1. (Borofan Polimeri)



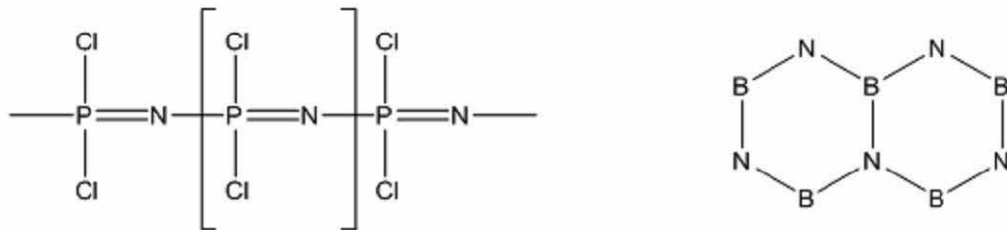
Şema 2. (Silizan , Silikon Polimerleri)

#### 1.2.1.4. Metal Kompleks Polimerleri

Koordinasyon polimerleri olarak da bilinen bu polimer çeşidi bünyesindeki karbonil ve siyanür gruplarının metal katyonlarıyla kompleksler vermesiyle oluşur. Asetonil asetonat ve ftalosiyanın kompleksleri tipik örnekleridir.[1]

#### 1.2.1.5. Tamamen Anorganik Polimerler

Silisyum-azot, bor-azot ve fosfor-azot bağlarına dayalı polimerlerdir. Elmas, grafit, polidiklorofosfonitril ve borazon ( Elmas yapısındaki bor nitrür polimeri) tipik örnekleridir.[1]



Şema 3. (Polidiklorofosfonitril, Bor nitrür)



## **1.2.2. Bileşik Kaynağına Göre Polimerler**

Sentetik ve doğal polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.[1]

### **1.2.2.1. Sentetik Polimerler**

Bunlar monomerleri dahil olmak üzere tamamen sentez ile elde edilmiş polimerlerdir. Polietilen, polipropilen, poliesterler, ve poliamidler bunlara örnek gösterilebilir. Bilinen polimerlerin büyük bir çoğunluğu bu sınıfta yer almaktadır.[1]

### **1.2.2.2. Doğal Polimerler**

Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşturulmuş ürünlerdir. Çok bilinen selüloz, nişasta, doğal kauçuk ve proteinler birer doğal polimerdir. Doğal polimerler doğal ürünler ve türevleri olarak iki grupta incelenir.[1]

#### **1.2.2.2.1. Doğal Ürünler**

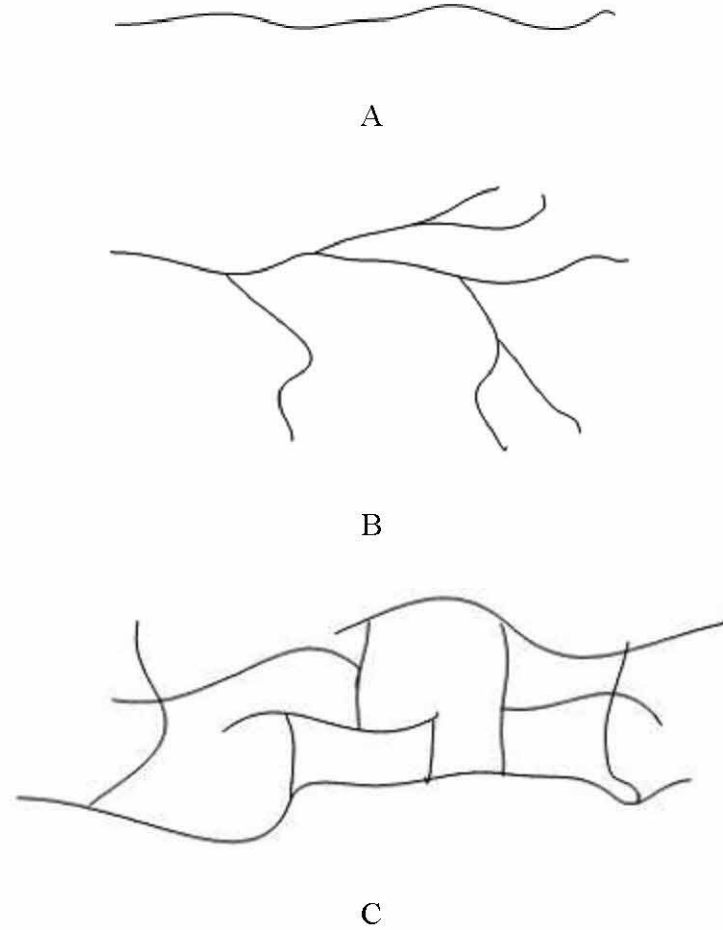
Doğal ürünler kendi aralarında hidrokarbonatlar, polisakkaritler, polinükleotitler ve proteinler olarak sınıflandırılır. Hidrokarbonlara balata (petrol eterinde çözünen doğal kauçuk), havea (cis-izopiren), lateks, polisakkaritlere, selüloz, glikojen, manan, pektin, ve çitin, proteinlere ise hemoglobin, insülin, keratin örnek olarak verilebilir.[1]

### 1.2.2.2.1. Doğal Ürün Türevleri

Vulkanize kauçuk, asetil selüloz, nitro selüloz, işlenmiş deri ( $\text{Cr}^{+3}$  ile derinin NH-grupları çapraz bağlanmıştır.) doğal ürün türevleridir.[1]

### 1.2.3. Polimer Zincirinin Şekline Göre Polimerler

Düz zincirli polimerler, dallanmış zincirli polimerler ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç farklı polimer zinciri vardır.[1]



**Şema 4.** Düz zincirli, Dallanmış zincirli ve Çapraz bağlı polimerler

#### 1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

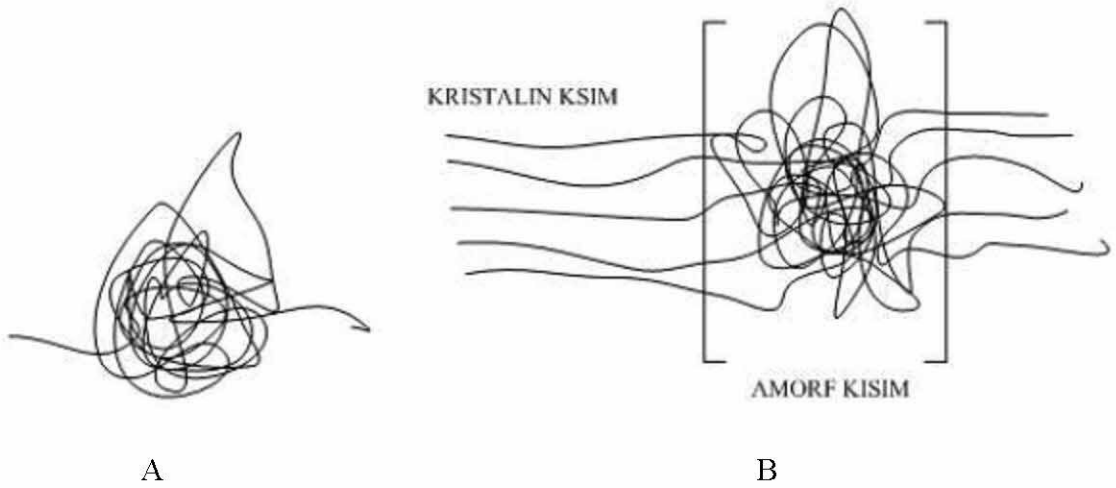
Termoplastik ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir ısıtıldıklarında yumuşarlar ve erirler böylece kalıplanabilir ve şekil alabilirler. Termosetler ise çapraz bağlı polimerlerdir ısıtıldığında şekil değiştirmez ve hatta yanarlar.[1]

#### 1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler

Fiber, dromer, reçine ve plastik olmak üzere dört grupta incelenirler.[1]

#### 1.2.6. Polimer Zincirlerinin Düzenlenişine Göre Polimerler

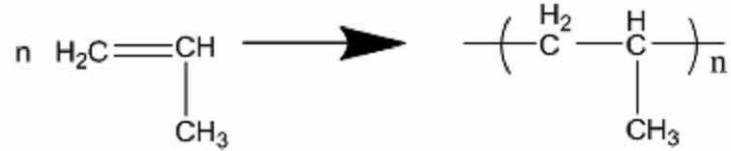
Amorf ve kristalin olmak üzere iki grupta incelenir.[1]



Şema 5. Amorf ve kristalin polimerler

### 1.2.7. Tekrarlayan Birim Bileşimine Göre Polimerler

Poliolenler, poliesterler, poliamidler, poliüretanlar, poliakrilatlar şeklinde sınıflandırılırlar. Poliolenler çift bağılı monomerlerden oluşan polimerlerdir.[1]



Şema 6. Polipropilen

Poliesterler alkollerle karboksilli asit grupları arasındaki esterleşme reaksiyonları üzerinden elde edilen polimerlerdir.[1]



Şema 7. Beta-hidroksi butirat

Poliamidler aminlerle karboksilli asitlerin reaksiyonuna dayalı amidleşme reaksiyonları üzerinden oluşan polimerlerdir.[1]

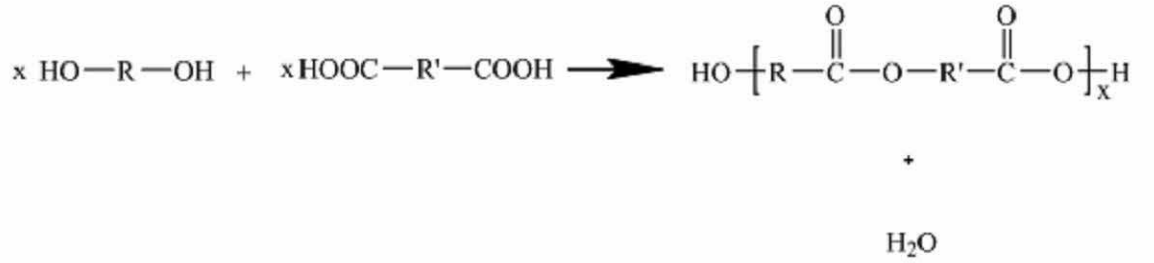


Şema 8. Poli e-Kaprolaktam

Poliüretanlar izosiyonatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerlerdir. Poliakrilatlar ise akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlere verilen genel isimdir.[1]

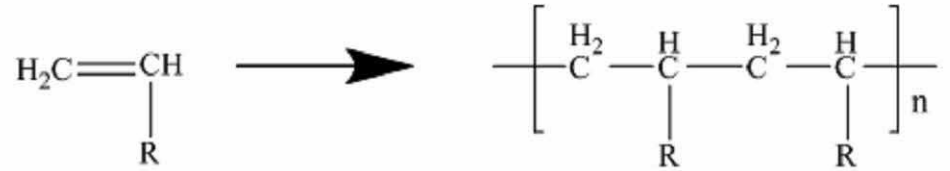
## 2. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

Kondenzasyon (Basamaklı) ve katılma (Zincir) polimerleri olarak iki ana grup altında serbest radikal polimerizasyonu, anyonik ve katyonik katılma polimerizasyonu, koordinasyon polimerizasyonu gibi ana ve halka açılma polimerizasyonu atom transfer polimerizasyonu gibi alt gruplarda incelenir. 1929 da W. H. Carothers polimerleri; kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki grup altında topladı. Kondenzasyon polimerlerindeki tekrarlanan birimlerinin formülünde monomerlerindeki bazı atomlar yoktur. Örneğin; polyester bifonksiyonel monomerlerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu su eliminasyonu ile gerçekleşir. [2]



Şema 9: Poliester oluşum reaksiyon şeması

Katılma polimerlerinde küçük molekül kaybı meydana gelmez. Katılma polimerlerinin en önemli grubu doymamış vinil monomeri türevidir. [2]



Şema 10 . Vinil Monomeri türevinin polimerizasyon reaksiyonu

Carother'in orjinal fikri Flory tarafından polimerin bu iki tipindeki mekanizma üzerinde durularak düzeltili. Kondensasyon polimerleri genellikle reaktif grupların adım adım

reaksiyonu ile oluşur. Tablo 1. de zincir ve basamaklı polimerizasyonun farkları gösterilmiştir. [2]

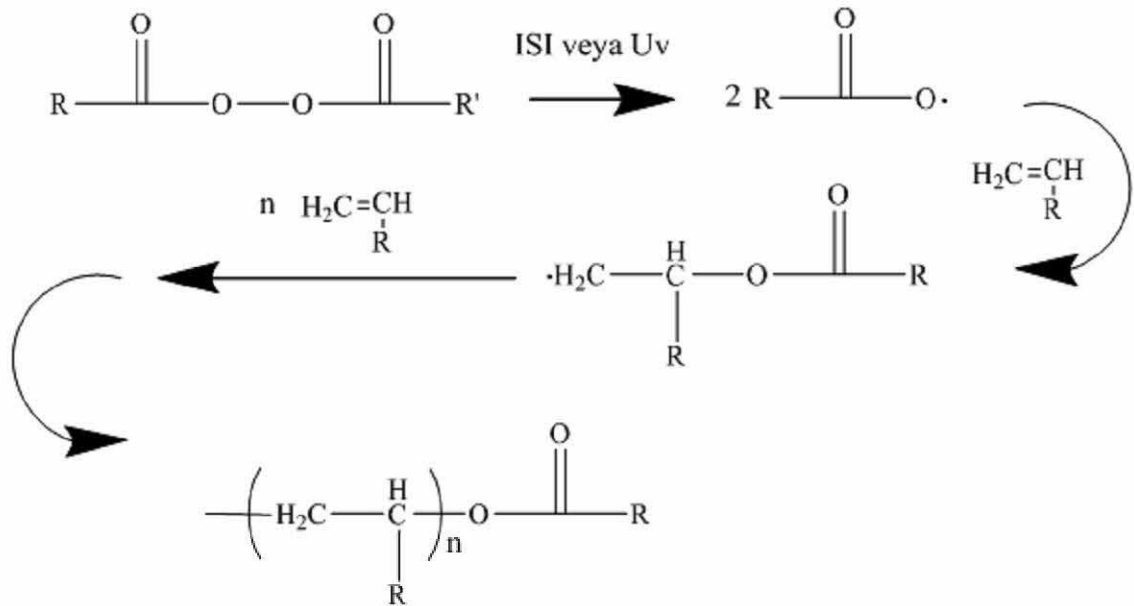
**Tablo 1.** Zincir ve Basamaklı Polimerizasyon arasındaki farklar

| <b>Zincir ve Basamaklı Polimerizasyon mekanizmasının ayırt edici özellikleri</b>                                    |   |
|---|---|
| <b>Zincir Polimerizasyonu</b>   | <b>Basamaklı Polimerizasyon</b>   |
| i. Reaksiyonun ilerlemesi zincire tekrarlanan birimin katılması ile meydana gelir.                                  | i. İki molekül tür varlığında reaksiyon gerçekleşir.  |
| ii. Monomer konsantrasyonu reaksiyon boyunca gittikçe azalır.   | ii. Monomer polimerizasyon derecesi (DP) 10 olduğunda, ortadan kalkar. % 1 den daha az monomer kalır. |
| iii. Yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon boyunca küçük değişimlere uğrar. | iii. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon boyunca artar.  |
| iv. Reaksiyon zamanının artması ile yüksek verim meydana gelir fakat molekül ağırlığı çok değişmez.                 | iv. Reaksiyon zamanının arttırılması ile esasen daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilir.    |
| v. Reaksiyon karışımı, yalnızca monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az miktarda büyüyen zincir içerir. | v. Herhangi bir adımda tüm moleküler türler dağılımı hesaplanabilir                                   |

## 2.1. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonun en önemli tiplerinden biri çiftleşmemiş elektron içeren elektriksel olarak nötral serbest radikallerle başlatılan polimerizasyondur. Bu tip polimerizasyonda doymamış monomerler tipik zincir reaksiyonu verirler. Süreç plastik endüstrisinde vinil polimerizasyonu olarak bilinir. Polimerizasyon, basit gaz fazı zincir reaksiyonları için kullanılan ultraviyole radyasyon aktivasyon yöntemi kullanılarak başlatılabilir. Reaksiyon geciktirici (retardation) ve inhibitörlerden kolayca etkilenir. Tipik bir zincir polimerizasyonunda başlatıcı etkisi binlerce monomer molekülünün polimerizasyonuna neden olabilir. Zincir polimerizasyonunun bazı karakteristiklerinden daha önce söz etmiştik. Polimerizasyonda, zincirin büyümesi aktif merkez içeren zincire pek çok monomerin katılmasıyla büyür. Aktif merkez katyonik, anyonik ve serbest radikaller içerebilir. fakat bu kısımda yalnızca serbest radikal polimerizasyonundan bahsedeceğiz. 1937 de Flory radikalik polimerizasyonun kesin şekilde başlama, ilerleme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini gösterdi. [2]

Karbon-karbon çifte bağının görece olarak düşük kararlılığa sahip olması nedeniyle, özellikle serbest radikallerle kolayca tepkime verebilir. [2]



Şema 11: Radikal polimerizasyonu reaksiyon şeması

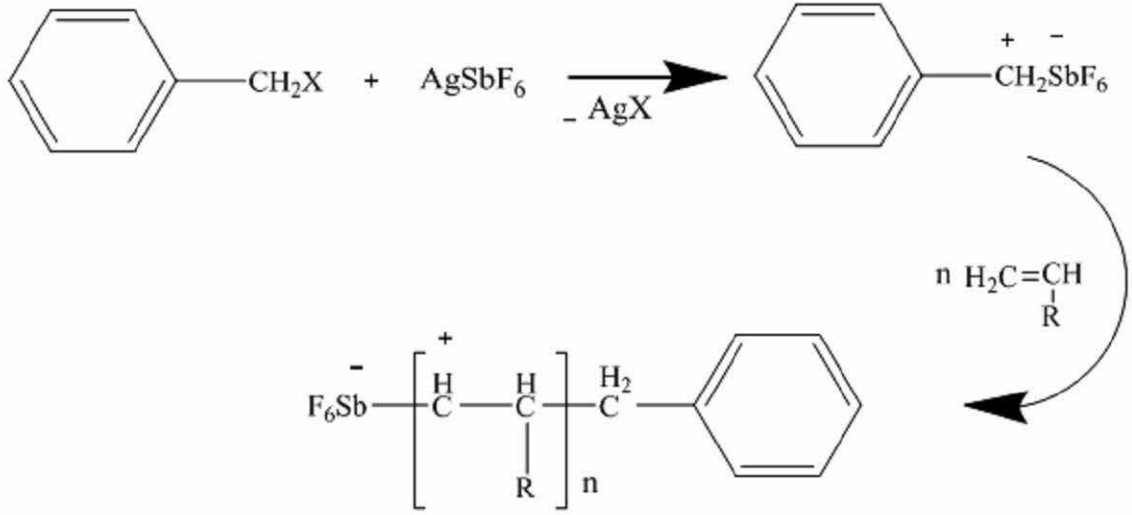


Bu şekilde vinil monomerleri olarak adlandırılan bileşiklerdeki çifte bağ ile radikalın tepkimesi söz konusu olur.[2]

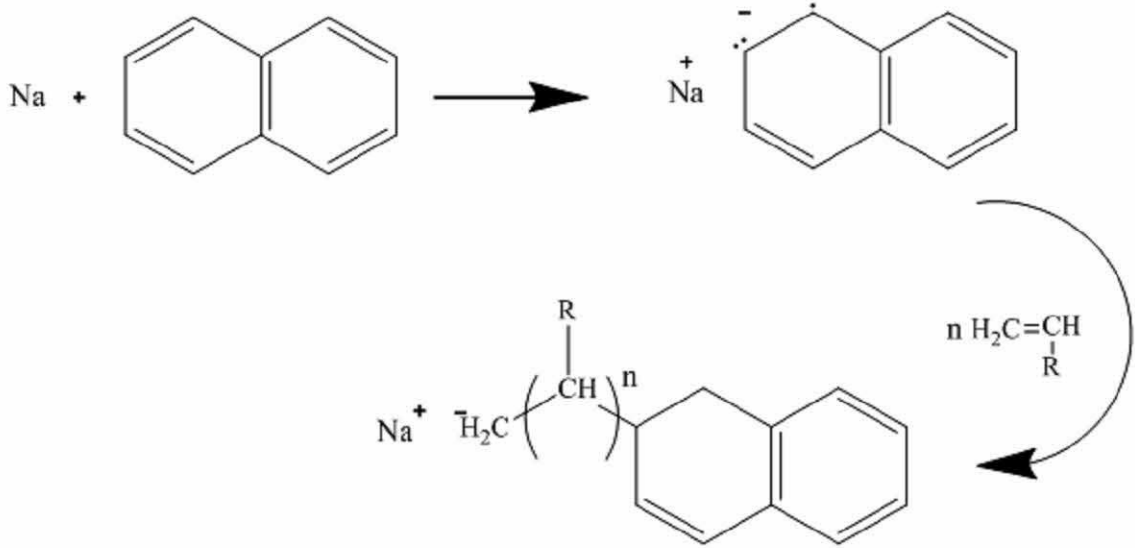
## 2.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda çifte bağın etrafındaki süstitüe grupların etkisi ile yüklü bir yapı oluşur. Zincir polimerizasyonu radikalik, anyonik veya katyonik olarak gerçekleşebilir. Serbest radikal polimerizasyonunun seçiciliği yoktur. Ancak iyonik polimerizasyon seçimlidir. Polimerizasyon sırasında zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise ise bu tür polimerizasyon anyonik polimerizasyon, karbonyum iyonları iyonları ise katyonik polimerizasyon olarak adlandırılır. Çok hızlı olarak ilerleyen iyonik polimerizasyon sistemindeki az miktarda bulunan katalizör ile sistemdeki safsızlıklar çok fazla etkilenirler. Bu nedenle çoğu kez tekrarlanabilir kinetiklerin sağlanması zordur.[2]

İyonik reaksiyonlar elektrostatik kuvvetlerden etkilenir ve bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hızı, ortamın polaritesi, iyon çifti yakınlığı ve iyonik solvasyonu ile değişir. İyonik polimerizasyonda büyüme iyon çiftinin bulunduğu yerden olur ve iyon çiftlerinin yüksek dielektrik sabitli bir ortamda çözünmesiyle ya da çözgüde ayrılmaları ile reaksiyon hızı artar. Monomerle güçlü etkileşimler söz konusuysa ürünün stereoregülaritesi artar. Katyonik polimerizasyonda karbonyum katyonu oluşturmak için çeşitli katalizörler kullanılır. Bunlara Friedel Crafts katalizörleri ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ), kuvvetli asitler ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ...) örnek olarak gösterilebilir. Anyonik polimerizasyonda ise karbanyon oluşturmak için  $\text{KNH}_2$ , Na ve Na-Naftalin tipik katalizörlerdir.[1], [2]



**Şema 12:** Katyonik katılma polimerizasyonu reaksiyon şeması



**Şema 13:** Anyonik katılma polimerizasyonu reaksiyon şeması

İyonik polimerizasyonda anyonik sistemlerdeki denge durumları dört farklı şekilde olabilir. Yakın iyon çifti durumu, solventle ayrılmış iyon çifti durumu, serbest iyon durumu ve çözülmüş iyon durumu. Katyonik sistemlerde aynı eşitliklerle gösterilebilir fakat iyonların işaretleri buradakilerin tersidir.[1], [2]

Anyonik polimerizasyonda çözen-reaktif iyon etkileşimleri oldukça önemlidir. Eğer iyonlar çözenle solvate edilmezlerse iyonların dayanıklılığı düşük olacaktır reaksiyonlar gerçekleşmezler. Bunun yanı sıra iyonları iyi solvate edebilecek su, alkol ve ketonlar gibi polar çözenler de iyonik katalizörlerle tepkime verebilirler. Bu nedenle bu tip polimerizasyon yukarıdaki maddelere göre polariteleri daha düşük olan alkil halojenür, nitrobenzen gibi çözenlerde gerçekleştirilir. Bu tip çözenlerde de iyon çifti oluşumu söz konusu olup çözenin polaritesine ve dolayısıyla solvate edebilme gücüne göre oluşan iyon çifti arasındaki uzaklık önem kazanır. Hatta iyon çifti oluşumunun ötesinde birbirine oldukça bağlı iyon çiftleri söz konusudur. Bu tip reaksiyonlarda sonlanma aşaması büyüyen zincirlerin moleküler reaksiyonu ya da monomer veya çözücüye transfer ile gerçekleşir. Bu tip reaksiyonlar genellikle metal amidler, metal alkiller, elektron transferi ile başlatılırlar. Çoğalma aşaması monomer tükeninceye kadar sürer ve örneğin çözücüden polimerik anyona pozitif yüklü bir iyon transfer olmadığından, polimerik anyonlar sonlanmadan kalır. Bu nedenle polimerizasyon tamamlandıktan sonra ortama monomer ilave edilirse polimerleşme devam eder. [2]

Bu sistemlerde sonlanma reaksiyonu bulunmadığından polimerizasyon reaksiyonunun hızı genellikle çoğalma reaksiyonunun hızına eşit kabul edilir. [2]

**Tablo 2.** Bazı monomerlerin polimerizasyon tablosu

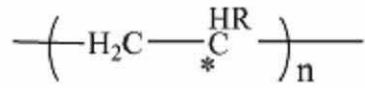
| Monomer | Radikalik P. | Katyonik P. | Anyonik P. |
|---------|--------------|-------------|------------|
|         | +            | -           | -          |
|         | -            | -           | -          |
|         | -            | +           | -          |
|         | +            | +           | +          |
|         | +            | -           | -          |
|         | +            |             |            |

### 2.3. Sterospesifik (Koordinasyon) Polimerizasyonu

1954 yılında bulunan yeni bir polimerizasyon yöntemi, polimer kimyasında önemli bir gelişmeye yol açmıştır. Bu teknikle elde edilen polimer molekülleri sterospesifik bir düzeni içerdiği için, bu yöntem sterospesifik polimerizasyon denir. Öte yandan, bu reaksiyonlar koordinasyon kompleksleri ile başlatıldığı için koordinasyon polimerizasyonu terimi de kullanılmaktadır. [2]

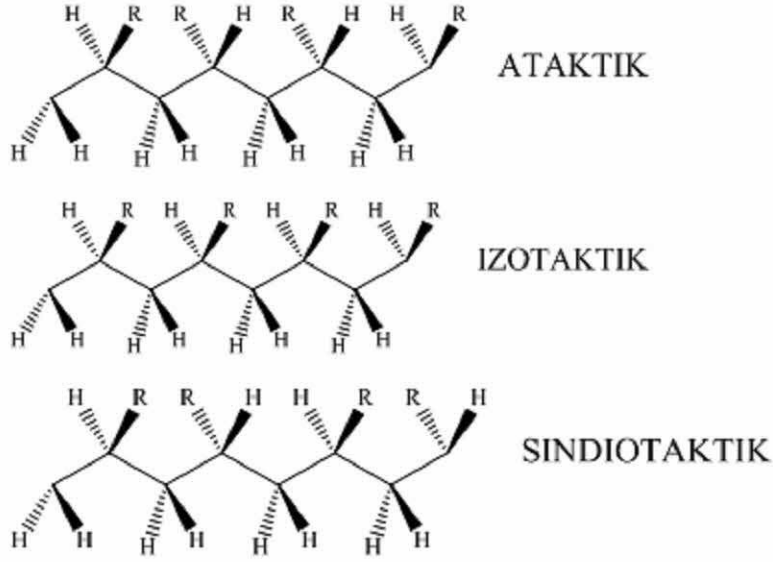
Sterospesifikliğin ortaya çıkması monomer ve katalizör sistemine bağlıdır. Sterospesifik polimerizasyon ilk önce Zeigler tarafından geliştirilmiş ve etilenin polimerizasyonuna uygulanmıştır. [2]

Monosüstitüe etilen,  $H_2C=CHR$ , monomerleri polimerleştiğinde, teorik olarak, polimer zincirindeki bütün karbon atomlarının asimetric olduğu söylenebilir. Ancak



polimerinde karbon-karbon polimer zincirinin düzlemsel zikzak konformasyonu dikkate alınırsa  $C^*$  atomuna bağlı olan R grubu, bu düzlemin her iki yanında yer alabileceği için, iki farklı düzenleme (D- ve L-) olasılığı bulunur. [2]

Vinil polimerlerinde asimetric karbon atomlarına bağlı olan R grupları, polimerdeki düzlemsel, zikzak ana zincirinin üstünde ve altında olmak üzere gelişigüzel dağılırsa, polimer belirli bir düzen göstermez. Böyle bir zincire ataktik denir. Polimer zincirinin yinelenen birimleri aynı konfigürasyonda bulunarak bağlanırlarsa, izotaktik bir polimer yapısı elde edilir. Bu sterik izomer yapıda, bütün R grupları, karbon-karbon zinciri düzleminin bir yanında bulunur. Öte yandan, polimerde, birbirini izleyen birimler ters konfigürasyonda olmak üzere sıralanırlarsa, sindiotaktik bir polimer yapısı ortaya çıkar. [2]



**Şema 14.** Monosübstitüe etilen monomerlerinden elde edilen polimerlerin stereoregüler izomerleri.

Sterospesifik ya da koordinasyon polimerizasyonuna yol açan koordinasyon katalizörlerine Zeigler ya da Zeigler-Natta katalizörleri denir. Bu katalizör sistemleri, I-III. Grup metallerinin organometalik bileşikleri ile, IV-VIII. Grup geçiş metallerinin organometalik halojenürlerinin karşılıklı etkileşmeleri ile elde edilmektedir. Polimerizasyon reaksiyonları heptan gibi hidrokarbon çözücünde yapılır. Trietilalüminyum, dietilalüminyum klorür, dietilçinko bileşikleri ile, titanyum triklorür, vanadyum triklorür, krom triasetilasetonat bileşikleri Zeigler katalizörlerinin hazırlanmasında en çok kullanılan maddelerdir. Ayrıca, n-bütillityum, fenilmagnezyum bromür, bor triflorür eterat Zeigler-Natta katalizörleri olmadıkları halde, koordinasyon katalizörlerinin tipik örnekleri olarak bilinirler. [2]

Büyümekte olan zincirin ucundaki türlerin serbest olduğu iyonik zincir polimerizasyonlarında, reaksiyonun sterokimyasını yöneten faktörler radikal polimerizasyonundaki gibidir. Polimerizasyonun sıcaklığı düşürülürse, sindiotaktik yerleşme eğilimi artar. Ayrıca, başlatıcı, büyümekte olan zincir ucu ve monomer üçlüsü arasında güçlü bir koordinasyon varsa, durum büsbütün değişik olur. Sözü edilen üçlüden oluşan koordinasyon kompleksi, monomer moleküllerinin polimer zincirine sterospesifik bir biçimde girmesine izin verebilir. Polimerizasyon sırasında

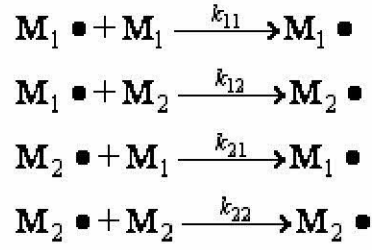
stereospesifiklik için temel yürütücü kuvvet koordinasyon olduğunda, D- veya L- yerleşmelerinden birine göre çoğalma önlenir. Sterospesifik polimerizasyon izotaktik yerleşme ile ilerler. Bazı stereospesifik polimerizasyon örnekleri Şekil 16 da verilmiştir.

Koordinasyon katalizörleri, stereospesifik yerleşmeyi gerçekleştirirken iki işlev görürler. Bunlardan ilki, polimerizasyonu başlatan türleri sağlamaktır. Katalizörün, başlatıcı parçasının dışındaki kalıntısının önemli bir koordinasyon gücü bulunur. Katalizörün bir karşı iyon olarak düşünülebilen bu parçası, büyümekte olan zincir sonu ve yeni gelen monomerle koordinasyona girerek, monomeri büyüyen zincirin sonuna göre, stereospesifik katılmayı sağlayacak şekilde yönlendirir. Büyümekte olan zincirin sonu, başlatıcı ve monomerden oluşan koordinasyon komplekslerinin konfigürasyonu, monomer moleküllerinin polimer zincirine, ancak stereospesifik bir biçimde girmelerine izin verebilir. [2]

### **2.3.1. Kopolimerizasyon**

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Genelde rastgele ve alternatif kopolimerler kendilerini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasında özelliklere sahiplerken, blok ve graft kopolimerler homopolimerlerinin herikisinin özelliklerini de gösterirler. Çünkü onların segmentleri polimer zincir boyunca düzensiz olarak yerleşmiş olup kopolimerler düzenli bir şekle sahip değildir. Bu nedenle de; pekçok kopolimer amorfudur. Bununla beraber, eğer taktisite ya da segmentlerin yerleri nedeniyle yeterince düzenlilik sağlanırsa kristalize kopolimerler hazırlanabilir. [1]

Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktifliklerinin monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır.  $M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin kopolimerleştiğini düşünebiliriz.  $M_1$  ve  $M_2$  radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir. [2]



$$k_{12}[\mathbf{M}_1 \bullet][\mathbf{M}_2] = k_{21}[\mathbf{M}_2 \bullet][\mathbf{M}_1]$$

yazılabilir.  $\mathbf{M}_1$  ve  $\mathbf{M}_2$  nin yok olma hızı aşağıdaki eşitliklerle verilebilir:

$$\begin{aligned}
-\frac{d[\mathbf{M}_1]}{dt} &= k_{11}[\mathbf{M}_1 \bullet][\mathbf{M}_1] + k_{21}[\mathbf{M}_2 \bullet][\mathbf{M}_1] \\
-\frac{d[\mathbf{M}_2]}{dt} &= k_{12}[\mathbf{M}_1 \bullet][\mathbf{M}_2] + k_{22}[\mathbf{M}_2 \bullet][\mathbf{M}_2]
\end{aligned}$$

sonra

$$\frac{d[\mathbf{M}_1]}{d[\mathbf{M}_2]} = \frac{[\mathbf{M}_1]}{[\mathbf{M}_2]} \left( \frac{k_{11}[\mathbf{M}_1 \bullet] + k_{21}[\mathbf{M}_2 \bullet]}{k_{12}[\mathbf{M}_1 \bullet] + k_{22}[\mathbf{M}_2 \bullet]} \right)$$

Eğer bir üstteki eşitlikle bu eşitliği birleştirir ve  $k_{11}/k_{12} = r_1$  ve  $k_{22}/k_{21} = r_2$  olarak belirlerseniz herhangi bir andaki kopolimerin bileşimini veren kopolimer eşitliğini türetebiliriz. Bu eşitliğin doğruluğu deneysel olarak kanıtlanmıştır.

$$\frac{d[\mathbf{M}_1]}{d[\mathbf{M}_2]} = \frac{[\mathbf{M}_1]}{[\mathbf{M}_2]} \left( \frac{r_1[\mathbf{M}_1] + [\mathbf{M}_2]}{[\mathbf{M}_1] + r_2[\mathbf{M}_2]} \right)$$

$r_1$  ve  $r_2$  terimleri reaktivite oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer  $r_1 > 1$  ise;  $\mathbf{M}_1$  homopolimerize olma eğilimindedir. Oysa  $r_1 < 1$  ise kopolimerize olmayı tercih eder.



### 3. GENEL BİLGİLER

#### 3.1. Halka Açılması Polimerizasyonu

Halkalı yapıdaki eterle, asetaller, esterler, amidler ve siloksanlar halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşirler. Polimerizasyon iyonik ve moleküler katalizörlerle başlatılabilir ve halka açılması ile yeni bir başlatıcı tür oluşur. Çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya ard arda katılması ile gerçekleşir. Hangi tip polimerizasyon ile incelenebileceğini kinetik veriler gösterebilir. Halka açılması polimerizasyonlarının çoğunda polimerizasyon-depolimerizasyon dengelerinin bulunması nedeniyle karmaşık bir mekanizma gösterir. [3]

Halka açılması polimerizasyonuna uğrayabilecek yapılardan bazıları aşağıda gösterilmiştir. [3]

Halkalı monomerlerin (halkalı eterler, asetaller, esterler, amidler, siloksanlar) polimerleşme eğilimleri üç faktöre bağlanabilir. [3]

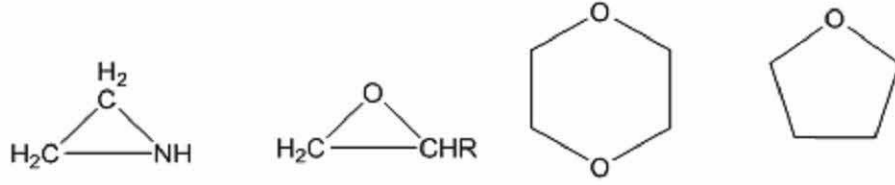
i. Halkanın Yapısı 3-4 üyeli halkalar kolay polimerleşirler. 5 ve 6 üyeli halkalarda gerginlik söz konusu olmadığından kolayca polimerleşmezler.

ii. Halkadaki Fonksiyonlu Grubun Reaksiyon Verme Kabiliyeti :

iii. Kullanılan Katalizör :

Halka açılması polimerizasyonu zincir polimerizasyonu ya da basamaklı polimerizasyon gibi incelenebilir. Polimerizasyon iyonik ve moleküler katalizörlerle başlatılabilir.

Halka açılması polimerizasyonu iyonik mekanizma ile yürür ve çoğalma aşaması serbest zincir polimerizasyonuna benzer. Çünkü büyümekte olan zincirlere yalnızca monomerler katılır ve oligomerler katılmazlar. Halka açılması polimerizasyonu zincir polimerizasyonu veya kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi incelenebilir. Bunlardan hangi tipe girdiğini anlamak için deneysel kinetik verileri incelemek gerekir. Kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi uzun süreler sonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde ediliyorsa halka açılması polimerizasyonu bu kinetiğe göre ilerliyor demektir. [3]

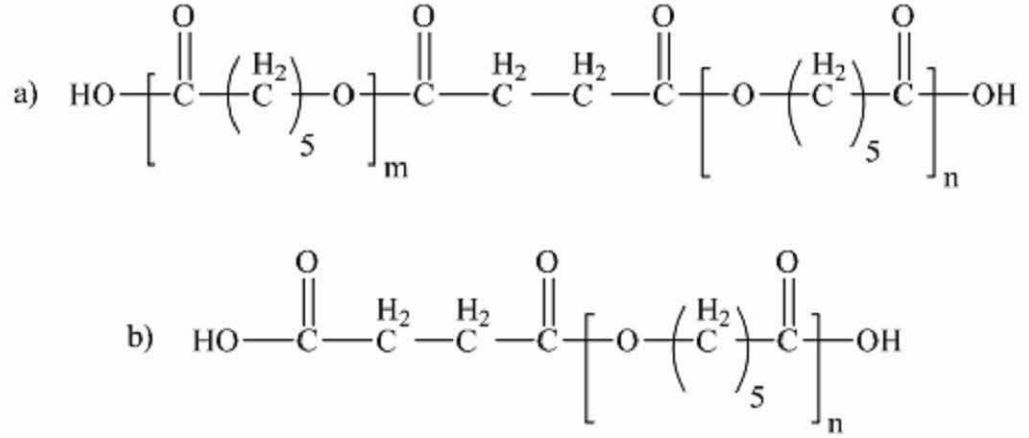


**Şema 15.** Halka açılma polimerizasyonunda kullanılan bazı monomerler

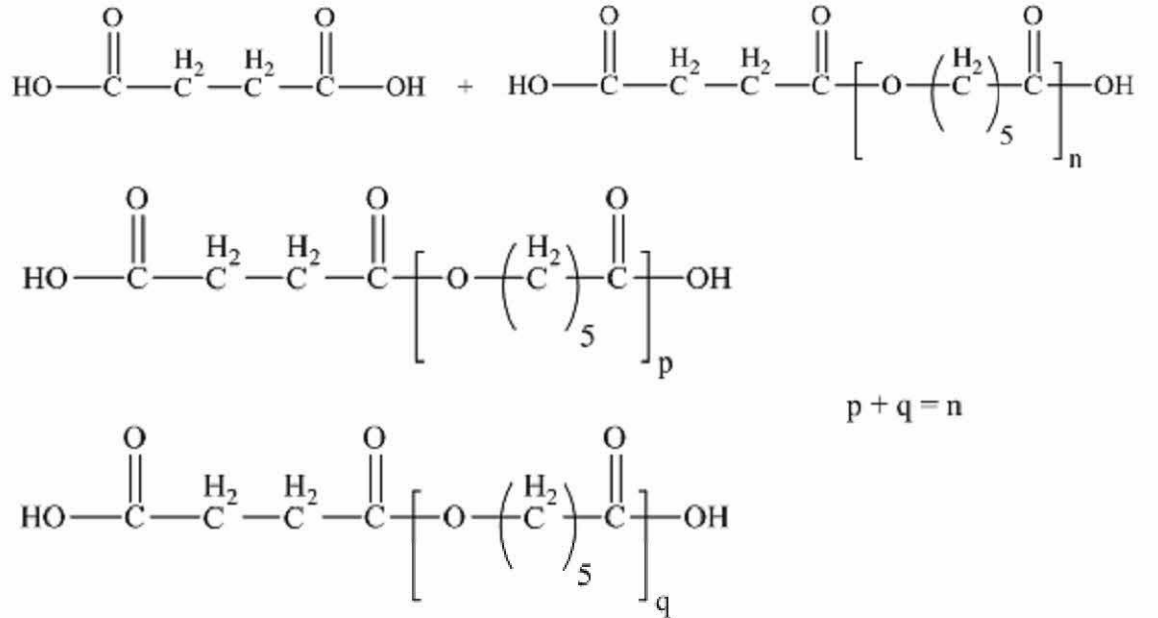
### 3.2. Litaratürde Yapılmış Çalışmalar

**3.2.2.** Polikaprolakton nişasta (PCL / Nişasta) ve maleik anhidrit aşılı polikaprolakton nişasta (PCL-g-Nişasta) karışımlarının özellikleri Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi (FTIR), <sup>1</sup>H nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H NMR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve mekanik testlerle incelenmiştir. PCL nişasta ile karıştırıldığında iki faz arasındaki düşük uyumluluk sonucu PCL' un mekanik ve termal özelliklerinde fark edilir bir azalma meydana geldiği görülmüştür. PCL-g-MAH nişasta karışımı karbonil gurubu ile esterleşme meydana gelmesi sayesinde daha homojen bir karışım oluşması sağlanmakta ve özelliklerde kayda değer bir artış göstermesine sebep olmaktadır. Ayrıca düşük erime sıcaklıklarında PCL-g-MAH nişasta karışımı PCL nişasta karışımına oranla daha kolay işlenebilir durumdadır. Her iki karışım biyo bozunurlukları ölçümü için toprağa gömüldüler. Gömülen karışımların kilo kaybı her ikisinde de çok az olmasına karşın PCL-g-MAH nişasta karışımının suya gösterdiği direnç PCL nişasta karışımına oranla daha fazladır. Toprağa gömülen karışımların çekme dayanımı, uzama, kopma gibi mekanik özellikleri her iki karışım içinde aynı oranda azalma göstermiştir.[5]

**3.2.3.** Polikaprolakton süksinik asitte azot atmosferinde 225 °C de sentezlenmiştir. Polimerin karakterizasyonu IR, <sup>1</sup>H-NMR ve son grup titrasyonu ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar iki karboksil son grubu ile polikaprolaktonun başarıyla oluştuğunu göstermektedir. Aynı polimerizasyon şartlarında kesin ve belirli bir oranda reaksiyon karışımının asit içeriği azaldıkça polimerin moleküler ağırlığının arttığı gözlemlenmiştir. Polimerin maksimum moleküler ağırlığa sahip olabilmesi için optimum reaksiyon zamanı 3 saat olarak belirlenmiştir.[6]

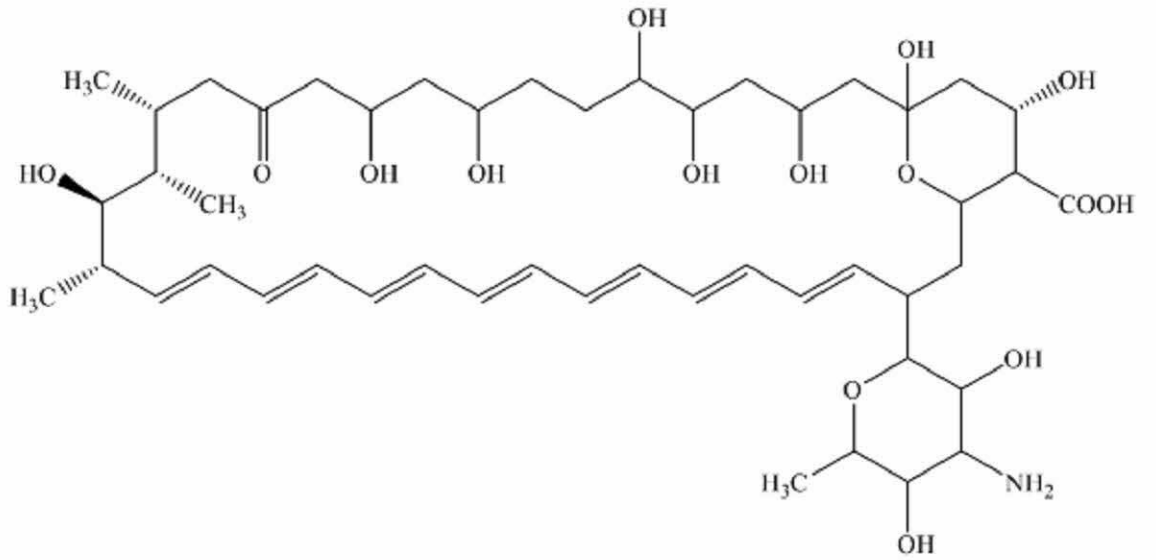


**Şema 16.** Farklı molekül ağırlıklarına sahip PCL yapıları

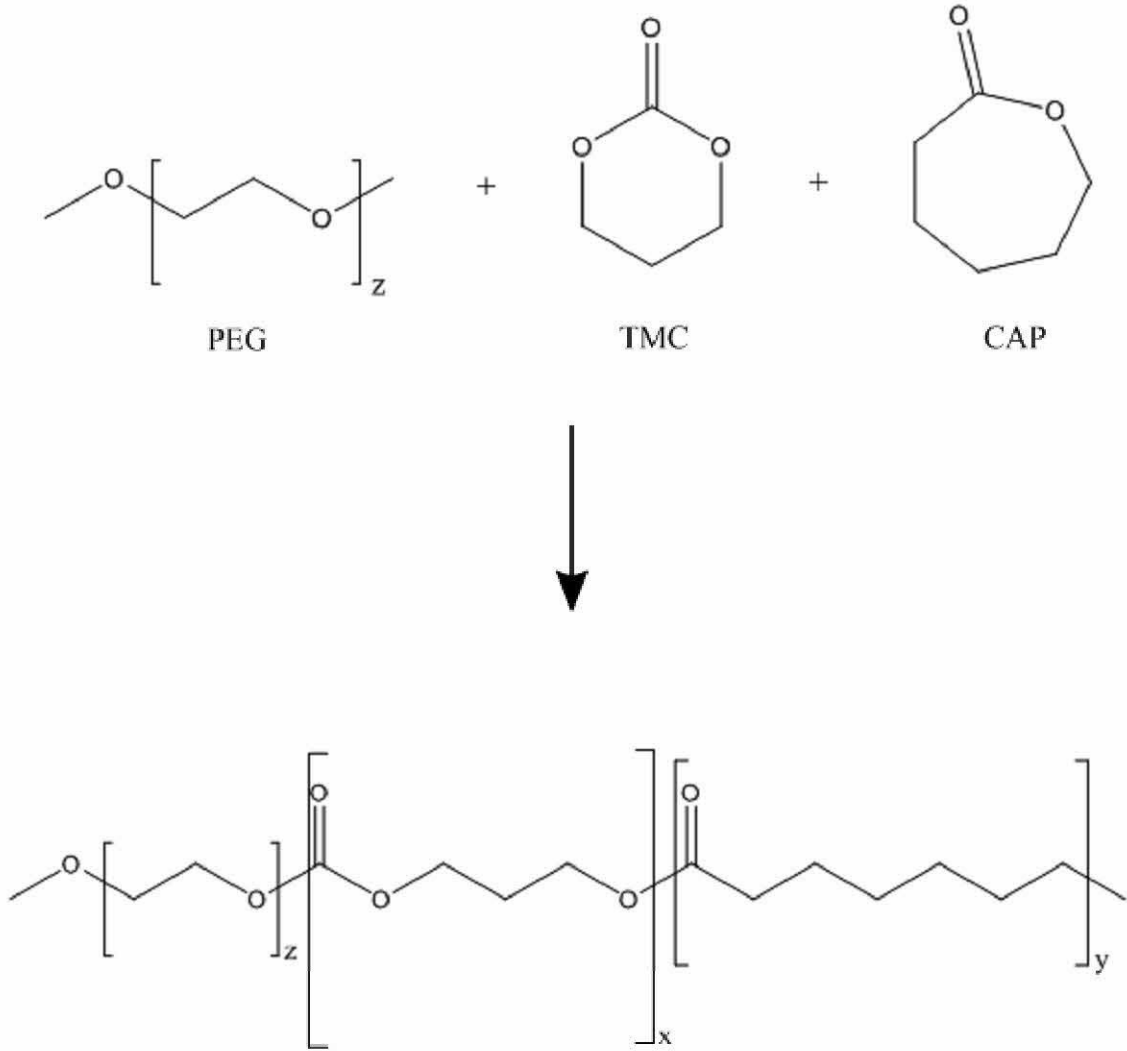


**Şema 17.** PCL sentez şeması

**3.2.4.** Bu çalışmada poli (ethyleneglycol) 750-blok (kaprolakton-co-trimethylenecarbonate) 4500 50/50 kopolimerlerinin (PEG-p (poli CL-co-TMC)) çözünebilir amfoterisin B' nin polimerik miseller içinde parçalanması ile oluşan zehirli monomer formların kendi yapılarına entegre olabilme potansiyelleri değerlendirilmiştir. Amfoterisin B miseller tarafından seyreltilmiş ve sıvı polimer, ilacın sulu çözeltisi karışımı ile kapsülendirilmiştir. Çözünürlük polimerin konsantrasyonuna bağlı olarak iki basamakta artmıştır. Amfoterisin B' nin yayılma oranı PEG-p(CL-co-TMC) tarafından artırılmıştır. Polimerik misellerin oluşum metot ve süreci amfoterisin B' yi etkilemiştir. Amfoterisin B' nin antifungal aktivitesi polimerik miseller tarafında indirgenmiştir oysa amfoterisin B ye bağlı hemoliz ertelenmiştir. PEG-p(CL-co-TMC) miselleri amfoterisin B' nin kapsülendirilmesinde kolay bir metot oluşturmaktadır.[7]



**Şema 18.** Amfoterisin B' nin yapısı

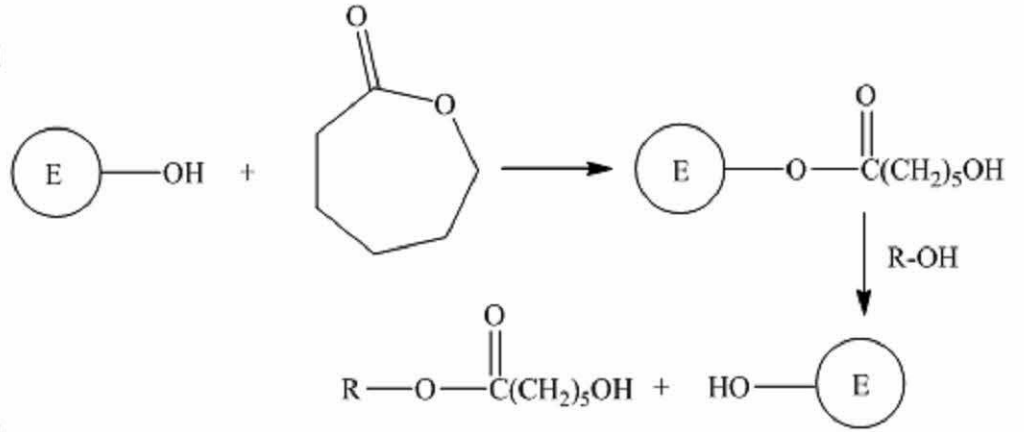


**Şema 19.** PEG-p-(PCL-co-TMC) sentezi

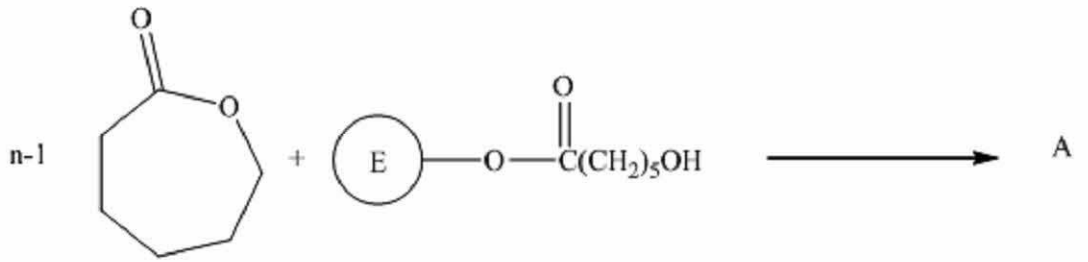
**3.2.5.** Bu çalışmada  $\epsilon$ -kaprolaktonun polimerizasyonu için polisın pankreatik lipaz enzimi katalizör olarak kullanılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonları dioksan, tolüen ve heptan da 4 gün 65 °C de başlatıcı olarak bütanol (monomer / bütanol oranı = 14,7 ) kullanılarak sentezlenmiştir. Polikaprolaktonun (PCL) GPC sonuçlarına göre  $M_n$  değerleri sırasıyla 313,753 ve 1600 olarak belirlenmiştir. Bu polimerizasyonda monomerin polikaprolaktone dönüşmesi sırasıyla %35, 55 ve 100 olarak gerçekleştirilmiştir. PCL ürününün  $M_n$  ölçümleri 1H NMR ve son grup analizi ile yapılmış ve sonuçlar GPC ile doğrulanmıştır. Polimerizasyon heptanda 37, 45, 55, 65 °C lerde gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar en yüksek verimin 65 °C de gerçekleştiğini

göstermiştir. Bu nedenle müteakip deneyler 65 C de heptanda gerçekleştirilmiştir. Yürütülen polimerizasyonda monomer / bütanol oranı 15/1 ve yaklaşık 0,29 mmol su kullanılıp reaksiyon süresi 24 - 96 saat tutulduğunda % 70 – 100 aralığında bir verim kaydedilmiştir. Polimerin molekül ağırlığının yavaşça artması göstermiştir ki bu bir zincir polimerizasyondur ve hızlı başlar ancak yavaş ilerler. Monomer / bütanol oranındaki değişiklik moleküler ağırlığın artışına çok az etki etmiştir ki 1600 ila 2700 arasında değiştirmiştir. Bu durum polimerizasyon sırasında mevcut suyun PCL zincirinin aktivasyonunu etkilemesi ile açıklanmıştır. Monomer / butanol oranı ve mevcut su miktarı PCL zincirinde çeşitlilik yaratmaktadır. Şöyle ki polimer zincirinin son grubunda 0 – 0,65 mol bütül ester ve 0,33 – 0,86 mol karbolsilik asit 1H NMR ile analiz edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda su konsantrasyonu varlığının, özellikle enzimle daha güçlü bağ kuran kısımları ve PCL zinciri oluşumunu önemli oranda etkilediği görülmüştür.[8]

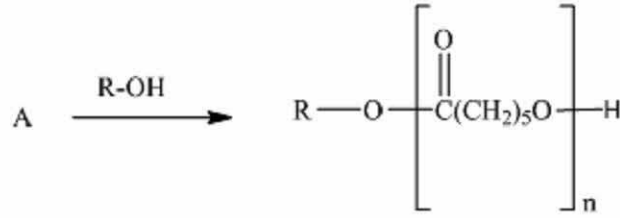
Baslama  
Basamagi



Cogalma  
Basamagi

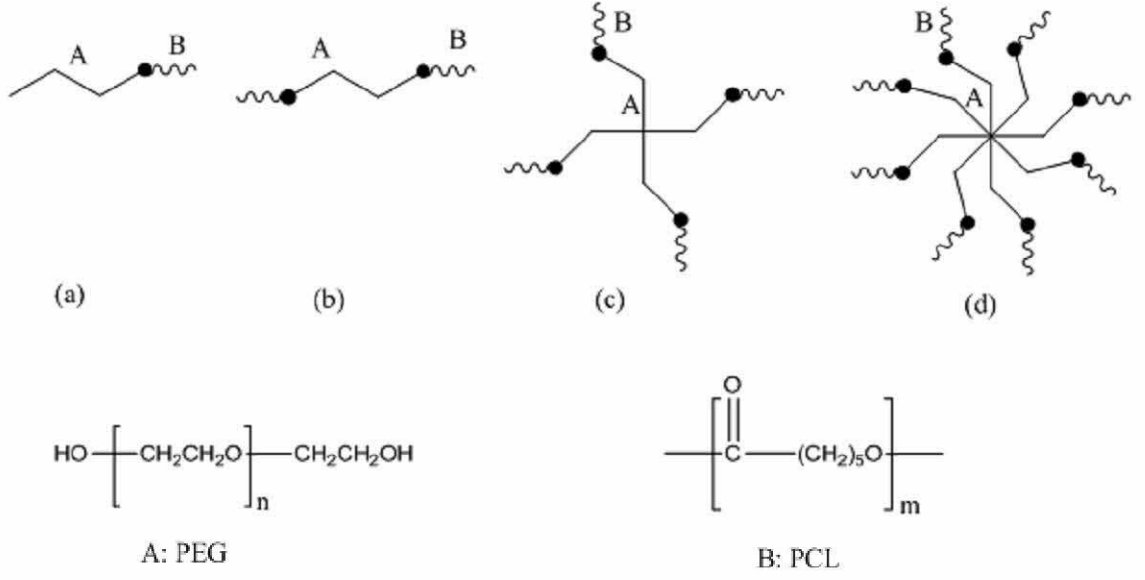


Son  
Basamak



Şema 20. Enzim katalizli PCL sentez şeması

**3.2.6.** Bu çalışmada poli(etilen glikol) PEG ve poli(kaprolakton) lineer ve dallanmış kopolimerlerin çeşitli yıldız yapılarının karşılaştırılması için hazırlanmış ve rapor edilmiştir. Lineer PEG-PCL (1, 2, 4 ve 8 kollu) kopolimerleri oda sıcaklığında ve monomer aktivatör olarak HCL.Et2O kullanılarak ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Bu kopolimerler <sup>1</sup>H NMR, GPC, DSC ve XRD ile karakterize edilmiştir. DSC ve XRD sonuçlarına göre her kopolimer kol sayısına bağlı olarak farklı termal özellikler göstermiştir. Su fazındaki lineer ve dallanmış miseller NMR, dinamik ışık saçılması tekniği, AFM ve flüoresans tekniği ile karakterize edilmiştir. Kritik misel konsantrasyonu (CMC), misellerin kol miktarına bağlı olarak çapları ve AFM ile belirlenen küresel şekilleri çalışmada sunulmuştur. Bu çalışmada PEG-PCL yıldız şekilli kopolimerler karakterize edilmiş ve moleküler yapının çeşitli özelliklere etkisi araştırılmıştır. Ayrıca lineer ve dallanmış PEG-PCL kopolimerlerin yanı sıra misel formun da varlığı doğrulanarak bu yapının potansiyel bir ilaç dağıtıcısı olma imkânının olduğu gösterilmiştir.[9]



Şema 21. Yıldız şekilli polimerlerin şeması

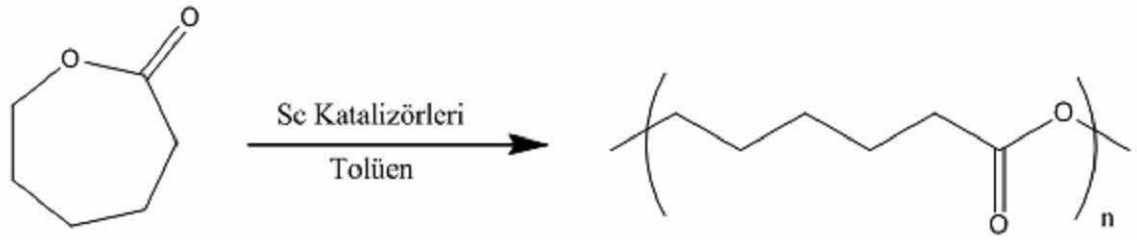
3.2.7. PCL bloğunun ağırlık fraksiyonu 0,87 olan poli ( $\epsilon$ -kaprolakton)-b-poli (etilen glikol)-b-poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL-PEG-PCL), triblock kopolimerlerin izotermal olmayan kristalizasyon kinetiği ve erime davranışı (DSC) diferansiyel taramalı kalorimetre ile incelenmiştir. İzotermal olmayan kristalizasyon verileri Ozawa, geliştirilmiş Avrami ve Mo modelleri kullanılarak analiz edildi. Geliştirilmiş Avrami ve Mo modelleri ile bulunan veriler izotermal kristalizasyon sürecini oldukça iyi bir şekilde tanımlamıştır. Avrami modelinin üç yakın değerleri ile üç boyutlu heterojen çekirdek büyüme mekanizmasını işaret etmiştir. Kristalizasyon aktivasyon enerjisi ısı taraması ile Kissinger metodu kullanarak 168,9 KJ / mol olarak kaydedilmiştir. Bu çalışmada fenomen olan çift eritme davranışının PCL bloğunun izotermal kristalizasyonundan sonra erime sırasında,(PCL-PEG-PCL) kopolimerin karmaşık bir kristalleşme sürecinin ortaya çıktığı ve PEG bloğun amorf olarak yapı içinde yer aldığı gözlenmiştir.[10]



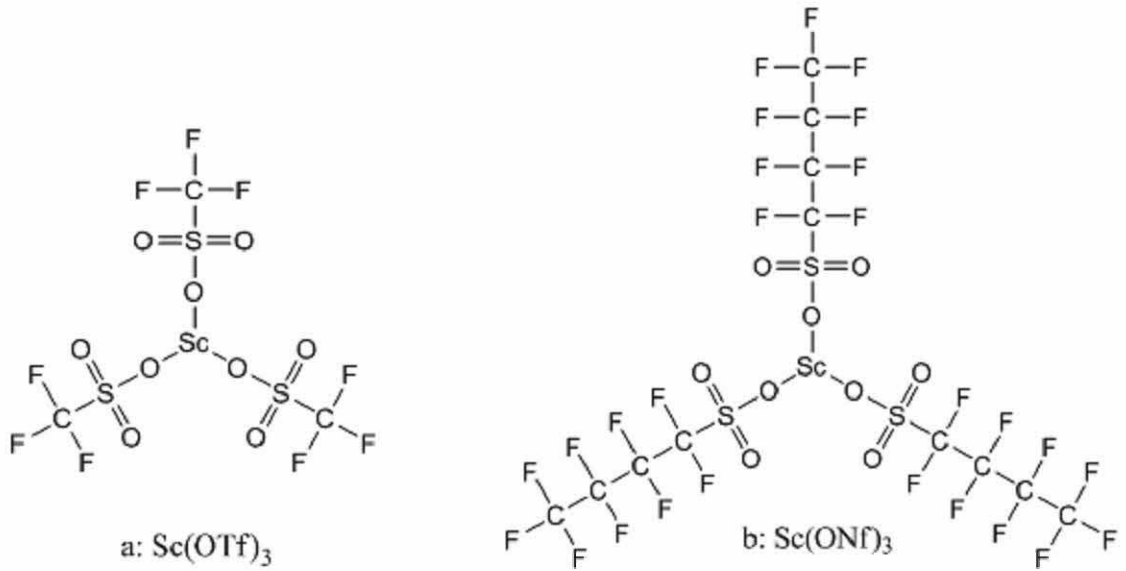
**3.2.8.**  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu ve monometoksi ( $\bar{M}_n \approx 1000$  ve 2000) poli etilen glikol ile kopolimerizasyonu  $Zn(La)_2$  katalizör olarak kullanılarak sentezlenmiştir. Sonuç olarak PCL-PEG diblok kopolimerinin tekrarlanan biriminin (CL-EO) molar oranı 0,2 - 3,0 olarak DSC, WAXD, SEC ve  $^1H$  NMR ile bulunarak karakterize edilmiştir. PCL bloğunun bütün polimer içindeki kristal fazı ve kristalizasyon yeteneği CL / EO oranına bağlı olarak artar. PEG blokları ancak kopolimerde CL \ EO oranının 1,0 in altında olması halinde kristalize edilebileceğini önerilmiştir. Erime kristalizasyon dengesi Avrami denklemi ile analiz edilmiştir. Avrami verileri çoğu durumda 3,0 civarında olmasıyla üç boyutlu heterojen çekirdek büyümesinin gerçekleştiği anlaşılmıştır. Kristallerinin morfolojisi POM kullanarak gözlenmiştir. Çubuk tipi kristallerin, düşük ağırlıklı moleküllerde olduğu gibi 1,3 ile 2,4 kadran büyüdüğü bulunmuştur. PEG  $\bar{M}_n \approx 2000$  ve  $\bar{M}_n$ , PCL  $\approx 800$ , molekül ağırlıklı polimerlerinin oluşturduğu kopolimerin PCL bloğunun kristalizasyonu bittikten sonra PEG bloğunun kristalleştiği ve böylece sperulit tipi bir oluşum gözlemlenmiştir. Sperulit büyüme oranı (G) farklı kristalleşme sıcaklıklarına bağlı olarak ( $T_c$ ) 9-49  $^{\circ}C$  arasında değiştiği tespit edilmiştir. Tüm kopolimerler sıcaklık azalırken kristalizasyon artar ancak sperulit büyüme oranı azalır. Öte yandan, CL / EO oranının artması aynı  $T_c$  aralığında G' nin artmasına neden olduğu gözlemlenmiştir.[11]

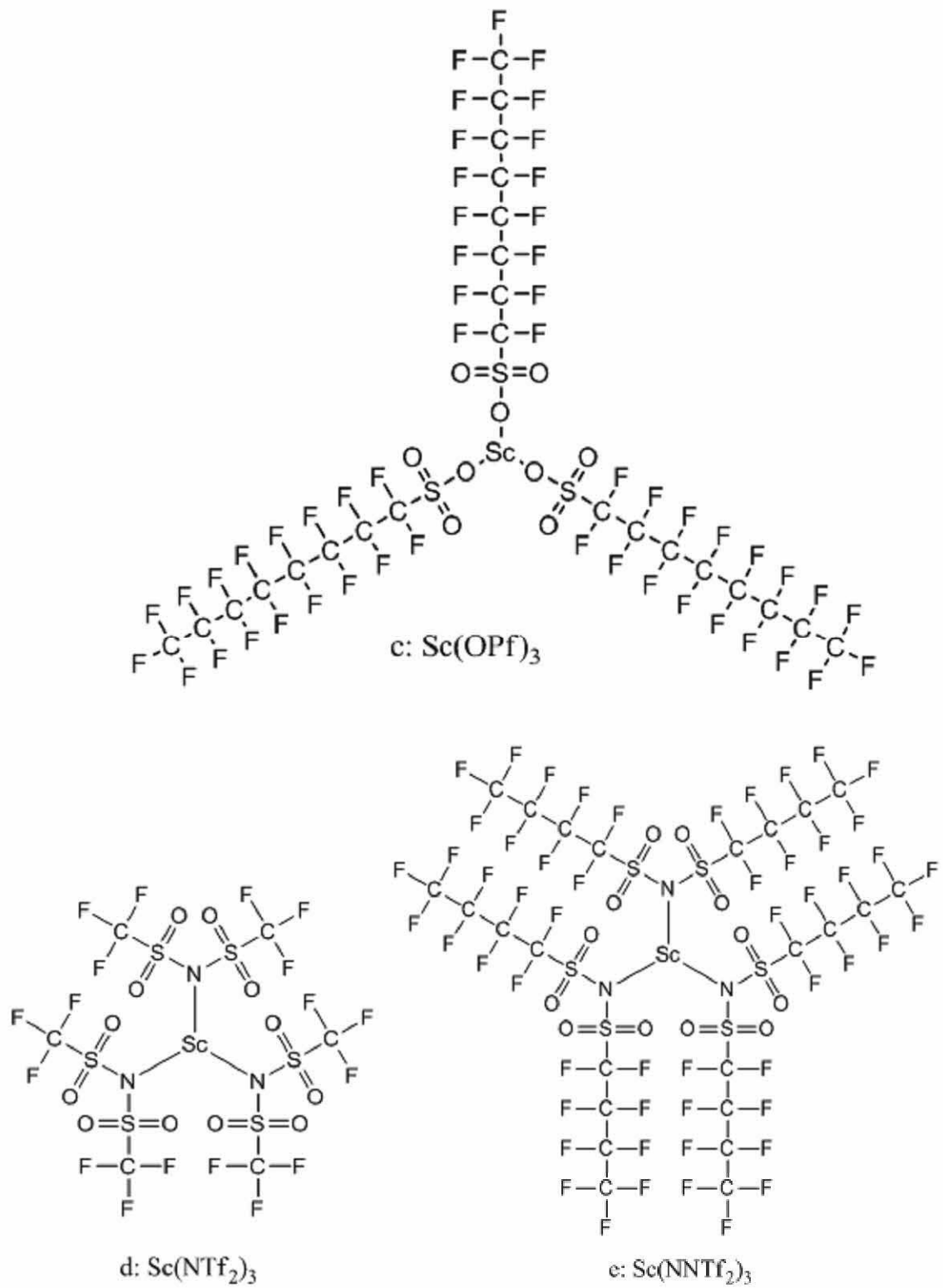
**3.2.9.**  $\epsilon$ -kaprolakton' un halka açılma polimerizasyonu (ROP) katalizör olarak skandiyum perfloroalkansulfonat ve perfloroalkansülfonimid çözücü olarak tolüen kullanılarak 25-60  $^{\circ}C$  sıcaklık aralığında incelenmiştir. Güçlü elektronları geri çekme özelliği taşıyan bu skandiyum katalizörlerinin Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)' nu hızlandırdığı gözlemlenmiştir. Aynı koşullar altında, skandiyum triflorometanesulfonat [ $Sc(OTf)_3$ ] a oranla skandiyum triflorometansülfonimid [ $Sc(NTf_2)_3$ ] ve skandiyum nonaflorobütansülfonimid [ $Sc(NNf_2)_3$ ] katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. PCL (poli  $\epsilon$ -kaprolakton) ' un sentezi ( $\bar{M}_n = 2,6 \times 10^3 - 9,8 \times 10^3$ ) düşük polidispersite ile ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,12-1,40$ ) gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonrasında katalizörler kolayca, basit filtrasyon veya su ( $H_2O$ ) ile ekstrakte edilmesi ile  $H_2O$  tarafından kolayca izole edilebilir ve yeniden kullanılabilir hale getirilmiştir. Diğer yandan lantanidlerin nonaflorobütansülfonimidleri [ $M(NNf_2)_3$ ; M = Tm, Sm ve Nd] de

katalizör olarak kullanılarak deney tekrar edildi.  $\epsilon$ -kaprolaktonun polimerizasyonunu için Samaryum nona-florobütansülfonimid [ $\text{Sm}(\text{NNf}_2)_3$ ] inde [ $\text{Sc}(\text{NNf}_2)_3$ ] skandiyum nona-florobütansülfonimid kadar iyi bir katalizör olduğu anlaşılmıştır. Bazı skandiyum katalizörlerinin ve nona-florobütansülfonimid [ $\text{Sm}(\text{NNf}_2)_3$ ] in reaksiyon kinetiği ve aktivasyon termodinamiği incelenmiştir. Perfloroalkanların zincir uzunluğunun artırılması ile hem aktivasyon enerjisi hem de aktivasyon entalpi değerleri düşmüştür. Polimerizasyonun tamamlanması için gereken süre ve serbest aktivasyon enerjisi değerleri sıralanmıştır.  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi karakterizasyon ve katalizörlerin saflık derecelerinin doğrulanmasında kullanılmıştır. Bulgularımız  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu için triflorometanesulfonat [ $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ] ve triflorometansülfonimid [ $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ ] e oranla nonaflorobütansülfonimid [ $\text{Sc}(\text{NNf}_2)_3$ ] in çok daha bir katalizör olduğunu göstermektedir.[12]



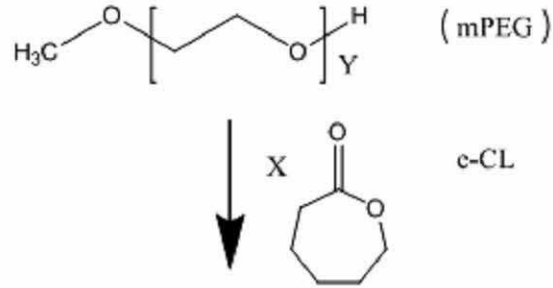
Şema 22. Sc katalizörleri ile ROP şeması

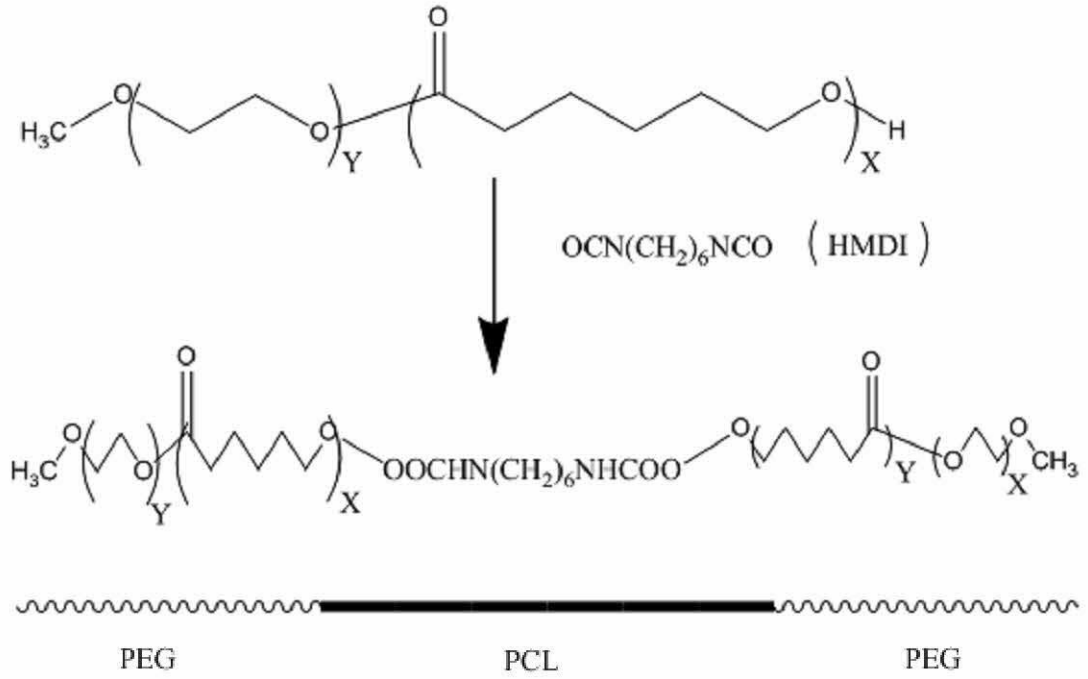




Şema 23. Bazı Sc katalizörlerinin yapısı

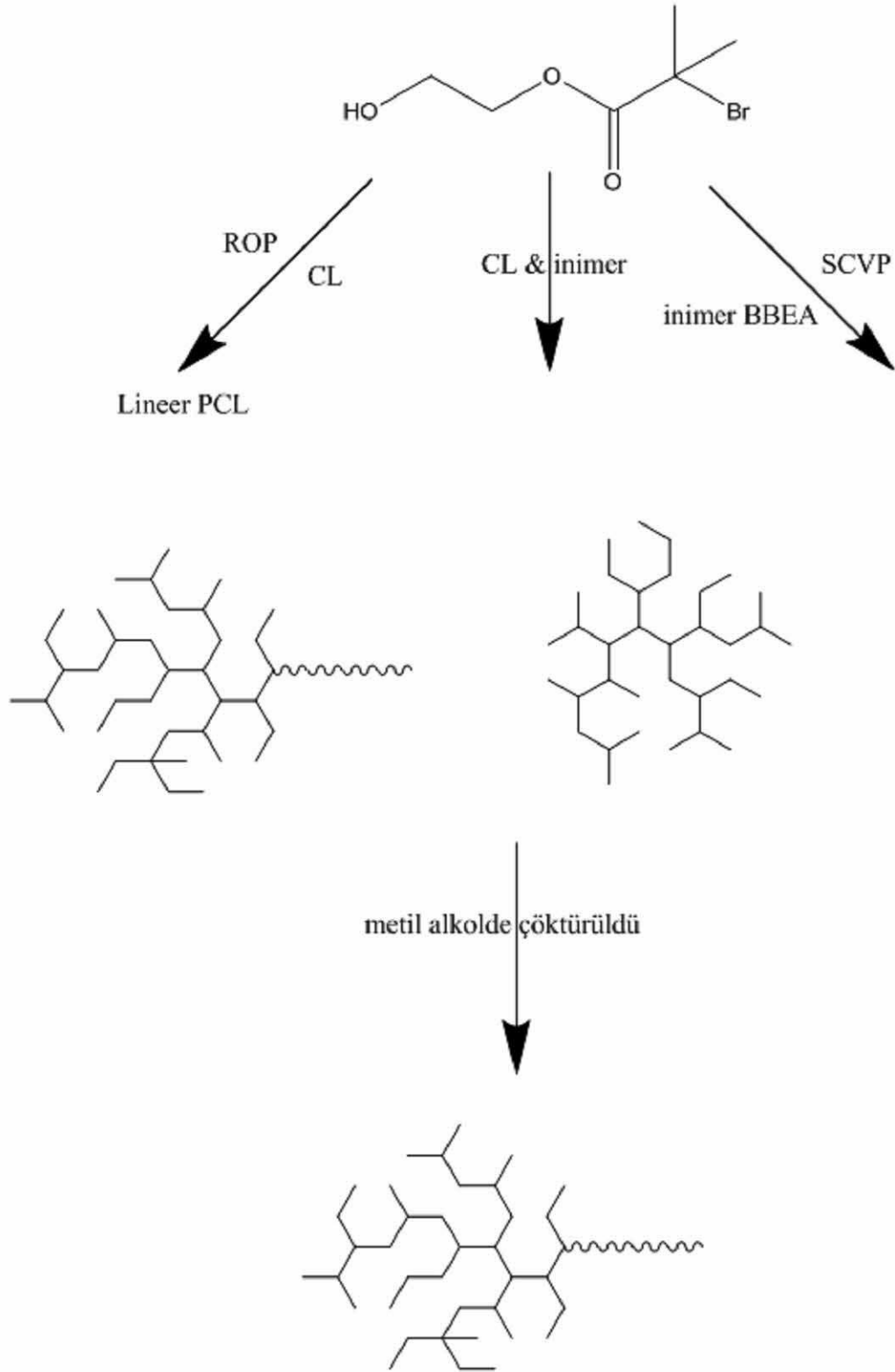
**3.2.11.** Bu çalışmada, biyolojik olarak parçalanabilen triblok (etilen glikol) ( $\epsilon$ -kaprolakton) (etilen glikol) (PEG-PCL-PEG) kopolimerleri halka açma kopolimerizasyonu yöntemi kullanılarak başarıyla sentezlenmiş ve PECE,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, GPC ve DSC ile karakterize edilmiştir. Kopolimerlerin sulu çözeltilerinin ısıl hassaslığı çözelti-jel-çözelti geçişleri yapılarak ölçülmüş, sıcaklık arttıkça konsantrasyonun kritik jel konsantrasyonu aştığı gözlemlenmiştir (CGC). çözelti-jel-çözelti faz geçiş diyagramları, hidrofobik ve hidrofilik makromoleküler yapı dengesine bağlı olarak ayrıca triblock kopolimerlerin topolojisi ve çözelti hidrojel karışımı dahil olmak üzere diğer faktörler göz önünde bulundurularak ters deney tüpü yöntemiyle kaydedilmiştir. Sonuç olarak, çözelti-jel-çözelti geçiş sıcaklık aralığı, enjekte edilebilen ilaç salınım sistemleri gibi uygulama için yararlı olabilecek farklılıkta olabilir. Organizmada, jelin oluşum ve yıkım davranışı, PECE' nin sulu çözeltisi kobayım deri altına enjekte edilmesiyle organizmaya nakledilmiştir. Bu makalede ilaç salınım davranışı ve sitotoksisite de laboratuvar ortamında incelenmiştir. Bu nedenle, harika ısıl hassasiyeti ve bu biyolojik bozunabilirliği açısından PECE kopolimeri hidrojelinin kontrollü ilaç salınım sistemi için umut verici olduğuna inanılıyor.[14]



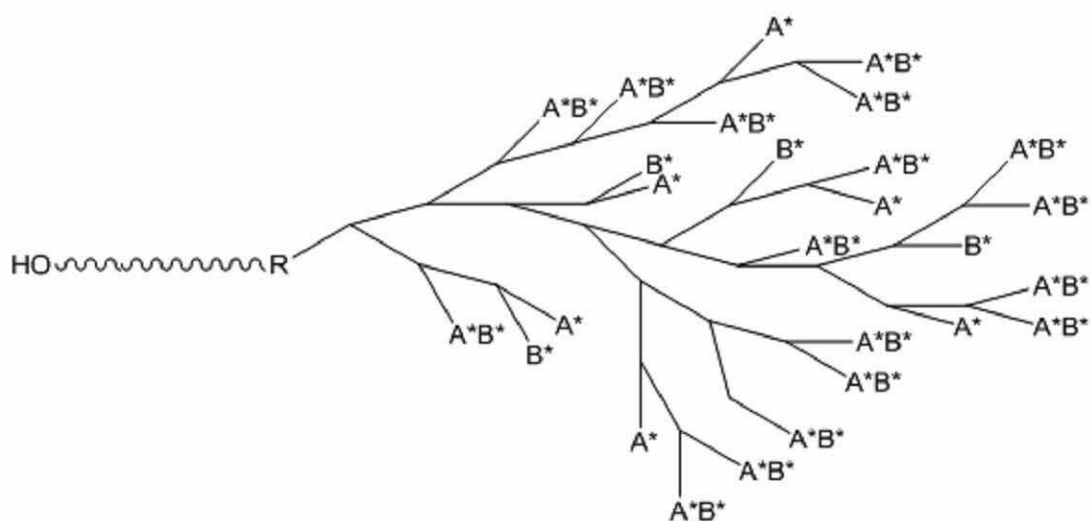
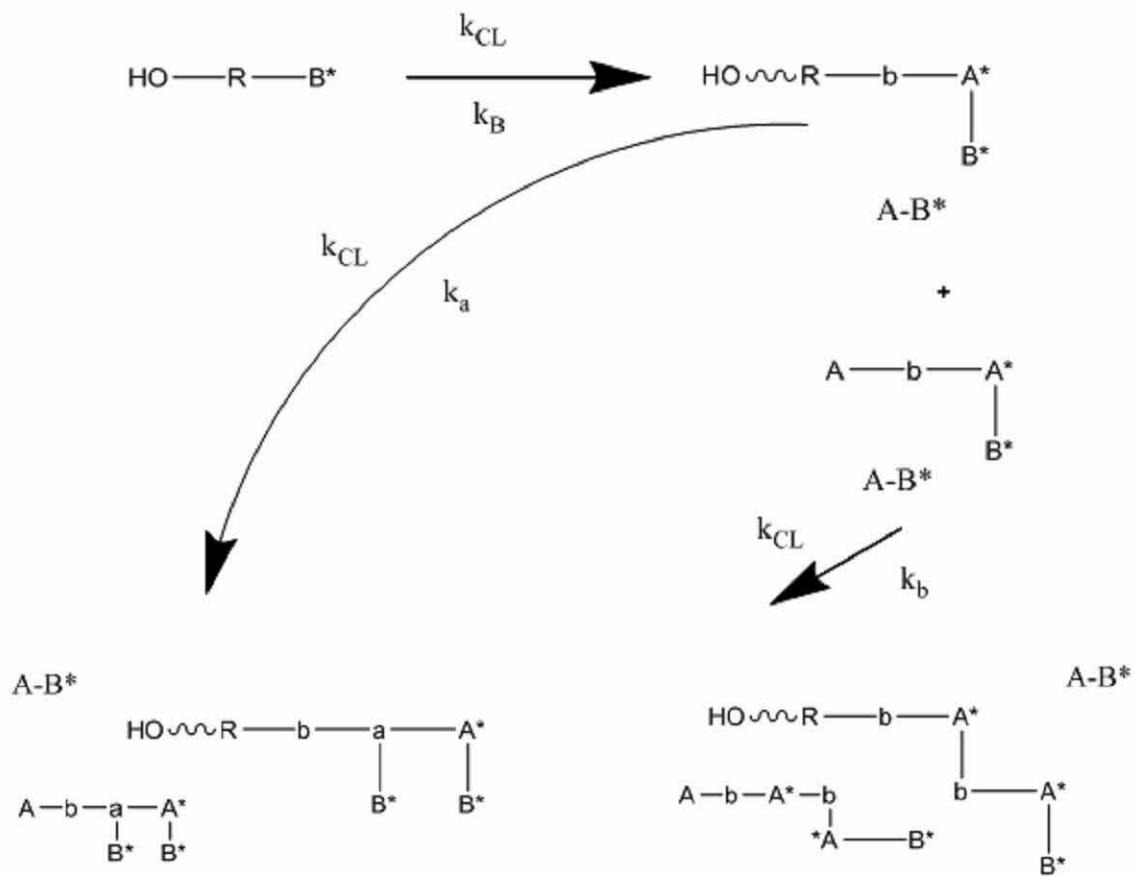


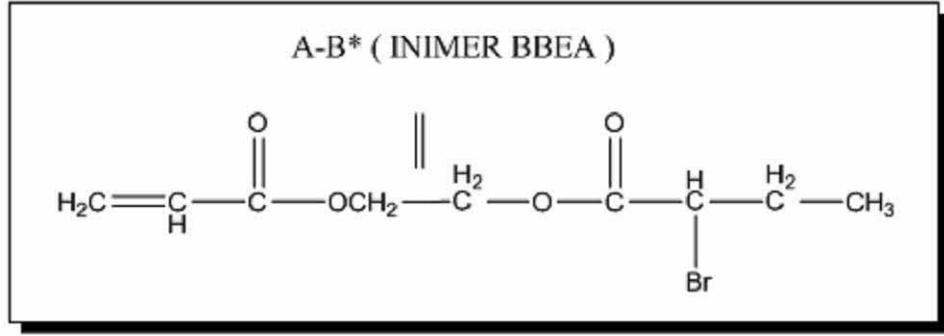
**Şema 24.** PEG-PCL-PEG sentez şeması

**3.2.12.** Bir lineer poli( $\epsilon$ -kaprolakton) ve aşırı dallanmış poli(2-(( $\alpha$ -bromobutiril)oksi)etil akrilat) (LPCL-b-HPBBEA) blokları bir kap içinde eş zamanlı olarak e-CL' un halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve BB EA'nın kendiliğinden yoğunlaşmış vinil polimerizasyonu (SCVP) aracılığıyla sentezlendi. HPBBEA homopolimerlerin birden fazla fonksiyonel grup ihtiva eden başlatıcıdan, 2-hidroksietil-20-bromoizobutirat (HEBiB) ve BB EA' ın başlattığı (tetiklediği) yan tepkimelerinden (rakip reaksiyonlardan) dolayı polimerizasyonun kendi içinde oluştuğu bulmuştur. LPCL-b-HPBBEA'nın polimerizasyon ürünlerinden ayrıştırılması metil alkol içinde çöktirmeyle başarıldı. CL ve BB EA'nın HEBiB üzerine olan besleme oranında ki yükselmeye birlikte, PCL ve HPBBEA kopolimer bloklarının içindeki moleküler ağırlıkları arttığı; ve CL'nin polimerizasyon oranı 12 saatlik polimerizasyondan sonra kademeli olarak azalmaya başladığı, ama BB EA'nın polimerizasyon oranı 24 saatlik polimerizasyona kadar korunduğu gözlemlenmiştir.[15]



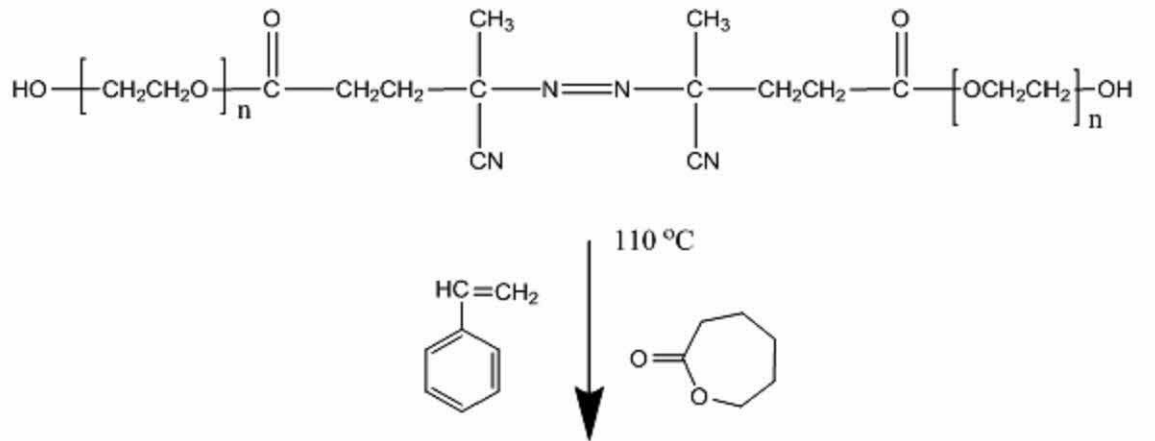
**Şema 25.** Linear CL ve aşırı dallanmış BBEA Blok kopolimerinin sentez şeması



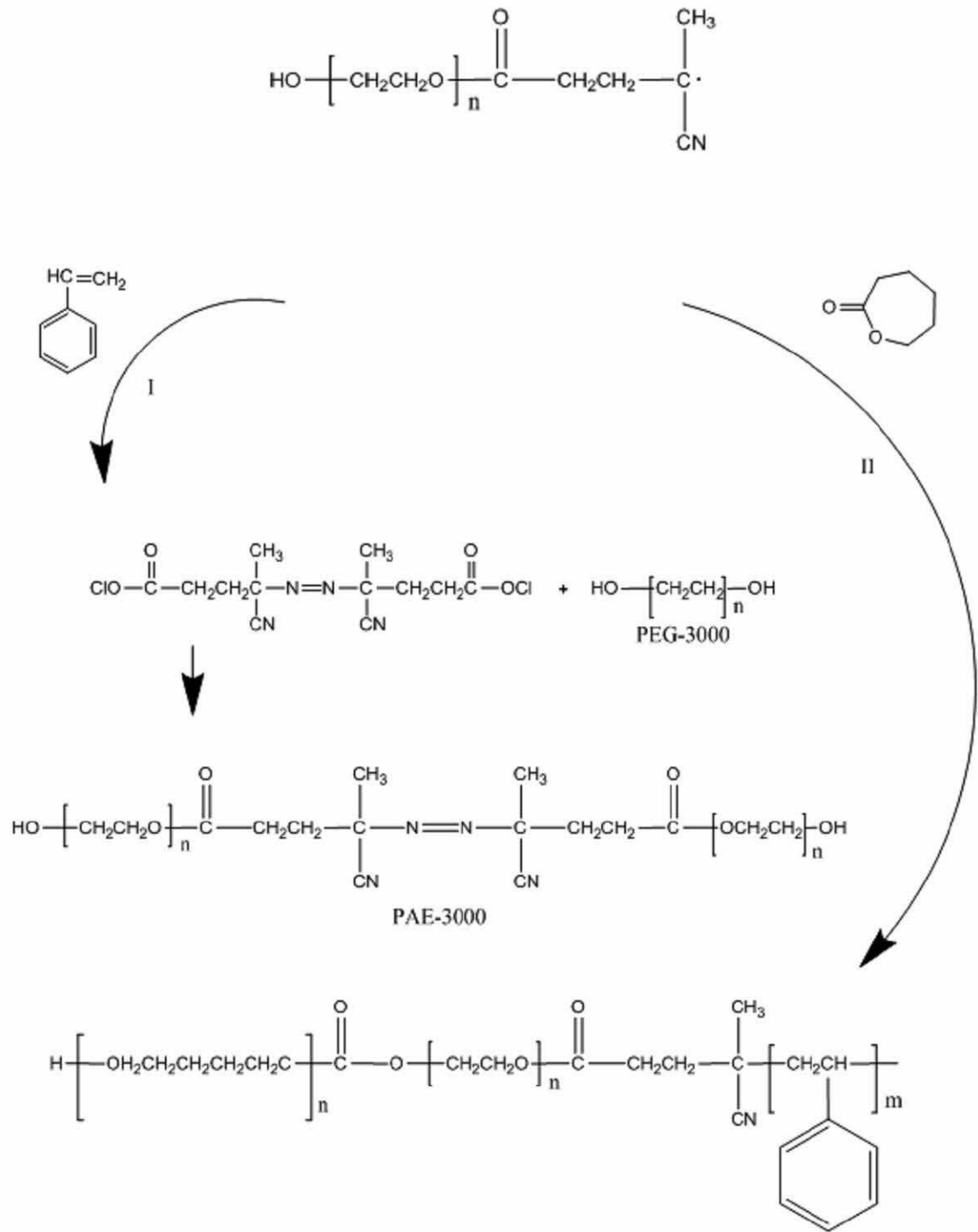


Şema 26. Blok polimerizasyon reaksiyon şeması

**3.2.13.** Bu çalışmada poli(1-kaprolakton-b-etilen glikol-b-stiren-b-etilen glikol-b-1-kaprolakton) yapısına sahip olan çok basamaklı blok kopolimerleri, 1-CL' un halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve stiren (S)'in serbest radikal polimerizasyonu (FRP) ile birleşimiyle olan ana zincirin içindeki poli(etilen oksid) azo grubunun etkisi altında bir aşamada sentezlenmiştir. Elde edilen blok kopolimerleri (çoğul) <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR spektroskopileri ve jel geçirgenlik spektroskopisi (GPC) ile karakterize edilmiştir. Elde edilmiş polimerlerin <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR spektroskopileri ve GPC çalışmaları gösterir ki çok basamaklı blok kopolimerleri FRP ve ROP'un bir aşamada birleşmesi sonucu kolayca oluşmaktadır. [16]

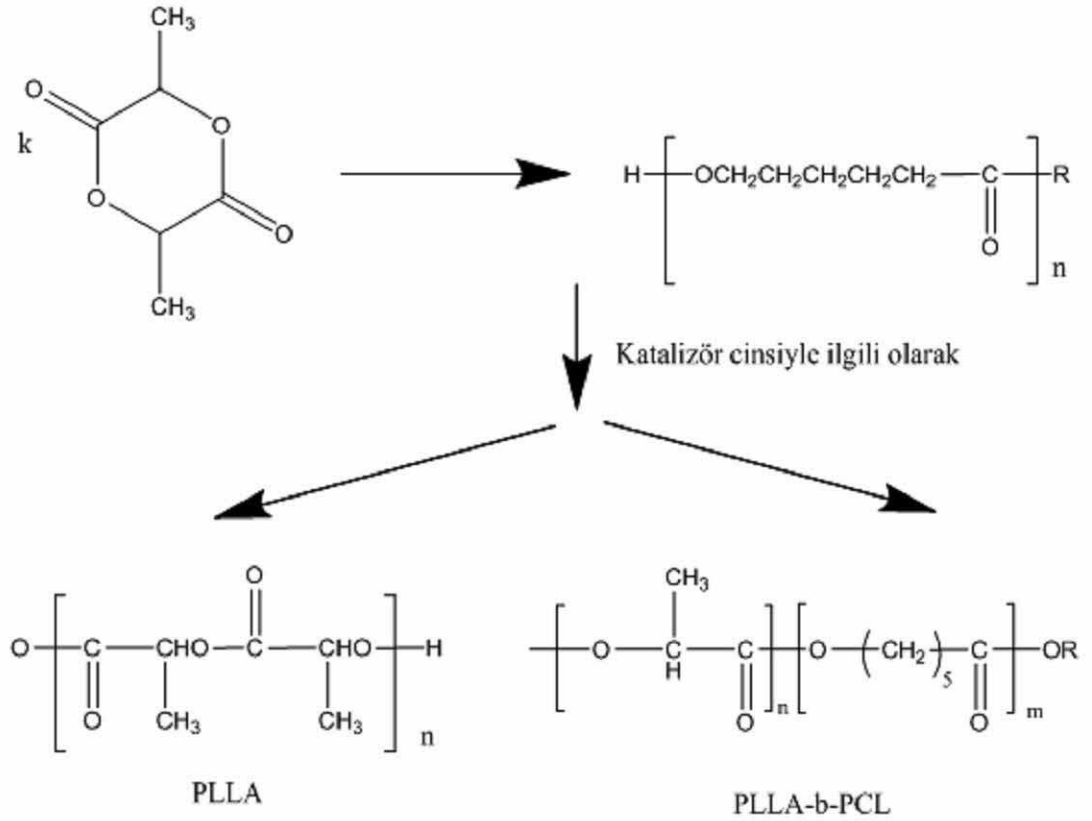






**Şema 27.** (I) Poliazoester oluşum şeması, (II) PCL-b-PEG-b-PS-b-PEG-b-PCL polimer bloklarının şeması

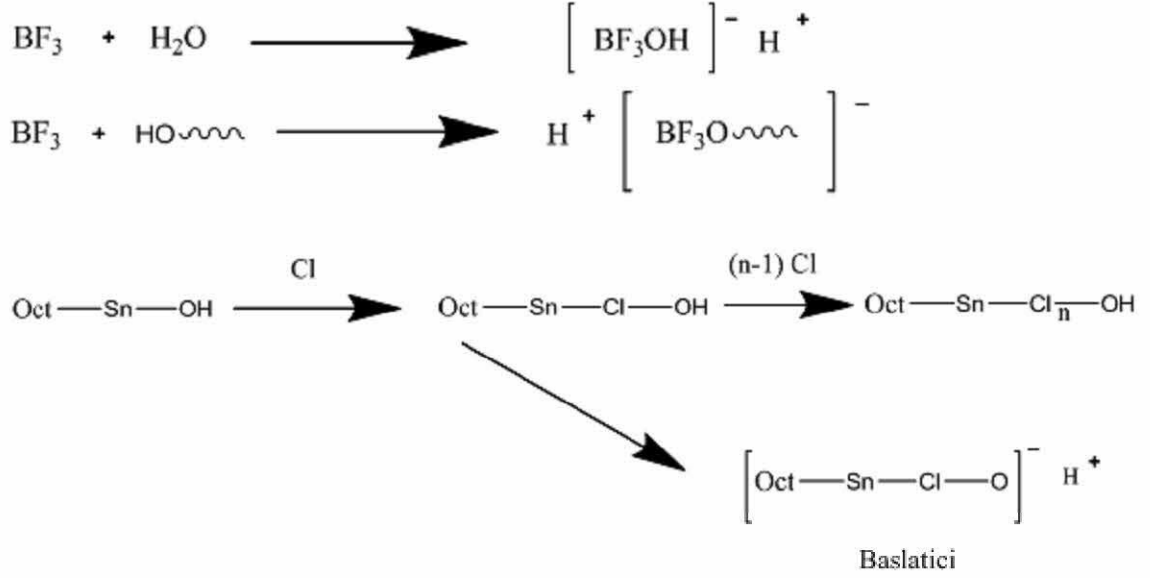
**3.2.14.** Bu makale ile poli(L-laktit) (PLLA) ve poly(3-kaprolakton) (PCL)'nin uyumluluğunu geliştiren yeni bir tepkisel kaynaştırma (ya da parçalama) yaklaşımını tanımlanmıştır. Bu amaçla L-laktit (LLA)'nin halka açılma polimerizasyonu (ROP) PCL-OH'un (OH grupları bir uçta) bulunduğu ortamda gerçekleştirilmiştir. P(CL-b-LLA) blok kopolimerlerinin polimerizasyonu süresinde kararsız bir yapıya sahip olduğu ve sonuç olarak PLLA/P(CL-b-LLA) karışımları elde edildiğini göstermektedirler. GPC ve <sup>1</sup>H NMR gibi analiz yöntemleri ve araçlarıyla PLLA/P(CL-b-LLA) karışımlarının sentezini doğrulamışlardır. Buna ek olarak, <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi gösterdiği üzere, LLA polimerizasyon sürecinin önemli bir kısmında hiçbir karşılıklı esterleşme tepkimesi meydana gelmemiş. Kararsız haldeki P(CL-b-LLA) PLLA matris içindeki fazlara ayrılmış bir yapıya sahip PCL alanlarını kompatibilize eder. PLLA matris içindeki PCL alanlarının boyutu solüsyon karışım örneğine oranla daha küçük bir hal aldı. PCL alanlarının ortalama boyutları mikrondan daha alt seviyelerde kontrol edilebileceği gösterilmiştir.[17]



**Şema 28.** Polilaktit ve polilaktit, policaprolakton blok kopolimerinin sentez şeması

**3.2.15.** Yapılan bu çalışmada, değişik CL ve LA bileşimleriyle birlikte dallanmış poli(3-ε-kaprolakton (3-PCL)-b-D,L-laktit (DLLA)) macromonomerlerden türetilmiş çapraz bağlı alifatik polyester hazırlanmış ve sıcaklık özelliklerin bunların ayrışımına olan etkisini incelenmiştir. Bu ayrışım çalışmasına göre, kütle kaybı poli(CL-b-LA) içindeki LA bileşiminin artmasıyla oldukça fazla olmuş. PCL segmentlerinin kristallliğini kolayca (kararsız olduğundan) ayrıştırabilen LA birimlerinin başlangıcı, hidrolizin sonucu olarak hızlı bir şekilde olmuştur. Diğer taraftan, değişik erime noktalarına sahip çapraz bağlı poli(CL-b-LA) serilerinin ayrışmasının sıcaklığa olan bağımlılığı üzerine çalışılmıştır. Bu materyallerin ayrışımının kristalliliğiyle yakın bir alakada olduğunu, aslında bunun CL ve LA bileşimiyle kontrol edilebileceğini önermişlerdir. [18]

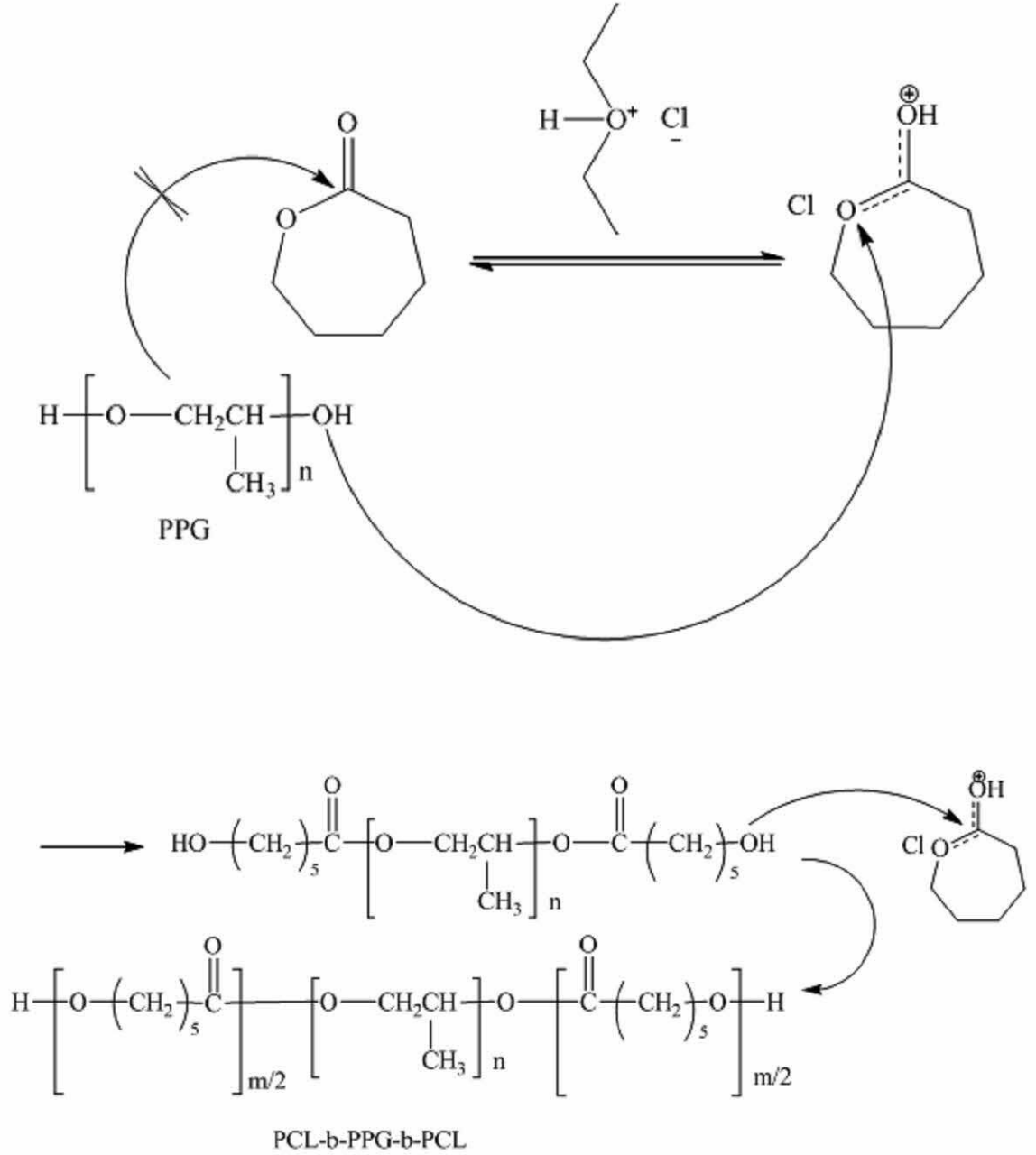
**3.2.16.** Bu çalışmada Sn(Oct)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub> ikili katalizörü kullanımıyla olan Sn(Oct)<sub>2</sub> ε-kaprolakton polimerizasyonunun mekanizmasını incelemek için yeni geliştirilmiş bir metot kullanılmıştır. Büyük miktarda polimerizasyon 110 ve 130 °C'e değişik Sn(Oct)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub> oranlarıyla denenmiş, polimerizasyon kinetikleri jel yayılma kromatografisi kullanımıyla takip edilmiştir, ve düşük moleküler ağırlıklı polimerlerin moleküler yapıları <sup>1</sup>H-nükleer manyetik rezonans (NMR) kullanımıyla incelenmiştir. Bir polimerizasyon indüksiyon periyodu Sn(Oct)<sub>2</sub> katalizörü içeren polimerizasyonların içinde gözlemlenmiş, ama bu BF<sub>3</sub> içeren sistemlerde gözlemlenmemiştir. İndüksiyon periyodundan sonra BF<sub>3</sub> ve Sn(Oct)<sub>2</sub> polimerizasyonu ayrı ayrı başlatılmıştır. Kasti olmadan alkol eklenmiş Sn(Oct)<sub>2</sub> katalizörü için, gerçek başlangıç türü, Sn(Oct)<sub>2</sub> ve dışarıdan eklenmiş suyun tepkimesiyle oluşmuş kararsız yapıdaki bir kalay hidroksit türüdür. BF<sub>3</sub> katalizörü için aktif tür, BF<sub>3</sub> ile dışarıdan eklenen suyun tepkimesiyle oluşmuş bir protonik asittir. Karıştırıldığı zaman, Sn(Oct)<sub>2</sub> dışarıdan eklenen suyla BF<sub>3</sub> e göre daha hızlı reaksiyona girerek, indüksiyon periyodunda BF<sub>3</sub>'ün polimerizasyonu katalizlemesi engellenmiş olduğu gözlemlenmiştir. [19]



**Şema 29.** Katalizörlerin iyonlaşma şeması

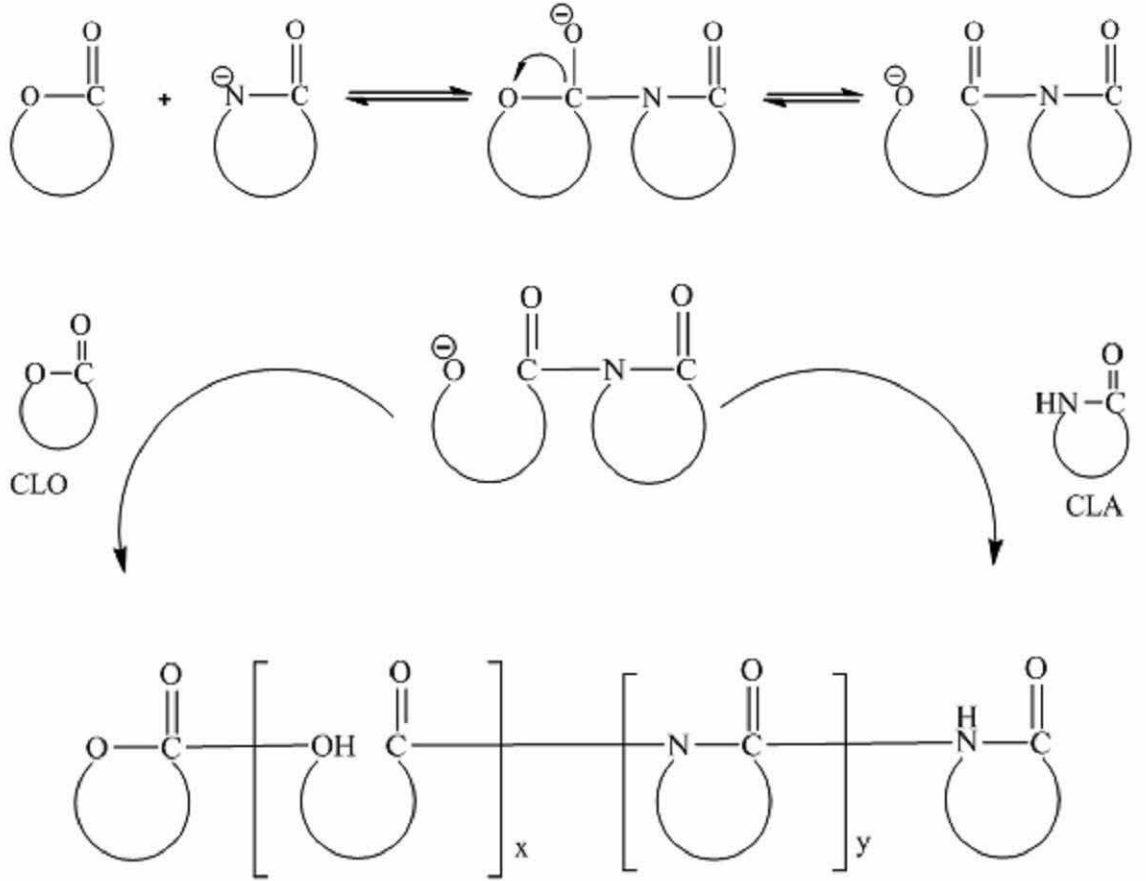
**3.2.17.** Polipropilenglikol (PPG) fizikokimyasal ve biyokimyasal özellikleri bakımından son derece naniyonik, biyo uyumlu ve ilaç, kozmetik, boya, ve biyomedikal üretim alanlarında sık kullanılan bir maddedir. , PPG ve PCL blok kopolimer hazırlanması ilginç biyomalzeme gelişimi için umut verici bir yaklaşım olarak görünmektedir. Bildiğimiz kadarıyla, daha önce bu konuda herhangi bir çalışma yoktur. Bu çalışmayla Poliprobilenglikol (PPG) ve poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL)'in üç bloklu kopolimeri sentezlemek için;  $\epsilon$ -kaprolakton (CL)' un halka açılma polimerizasyonundan ve monomer aktivatör olarak ta hidroklorik asit dietil eter kompleksinden yararlanılmıştır.  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ 'nun ve CL'un bulunduğu bir ortamda polipropilen glikol (PPG)'i tetikleyici olarak kullanarak indüklenmiştir. CL dönüşüm derecesi ve PCL'in moleküler ağırlığı, polimerizasyon zamanı veya CL'in 25 derecedeki  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  içindeki  $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 'nun bulunduğu ortamdaki PPG üzerine besleme oranıyla birlikte, lineer olarak artmıştır. Elde edilen PCL'ler CL:PPG molar oranından hesaplanan teorik değerlere yakın moleküler ağırlıklara sahip olduğunu ve dar polidispersity indeksleriyle birlikte olan monomodel GPC eğrilerini gösterilmiştir.  $\text{HCl}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  tarafından aktive edilen CL'in polimerizasyonu için görünen oran  $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{PPG}$  oranı büyük ölçüde etkilediği gösterilmiştir. Bu sistem içindeki CL'in polymerizationu için olan aktivasyon enerjisi 49.8 kJ/mol K olarak hesaplanmıştır (tahmin edilmiştir). PPG ve PCL üçlü blok kopolimerlerini bu aktive edilmiş monomer mekanizmasını kullanarak başarıyla

sentezlediklerini bilim dünyasına duyurulmuştur. Sentezi ise PPG ve tolüenle başlayan reaksiyon balonuna 1,0 M di-eterler HCl kompleksi eklenerek 25 °C de sentez 24 saatte gerçekleştirilip heksanda çöktürülmüş <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir.[20]



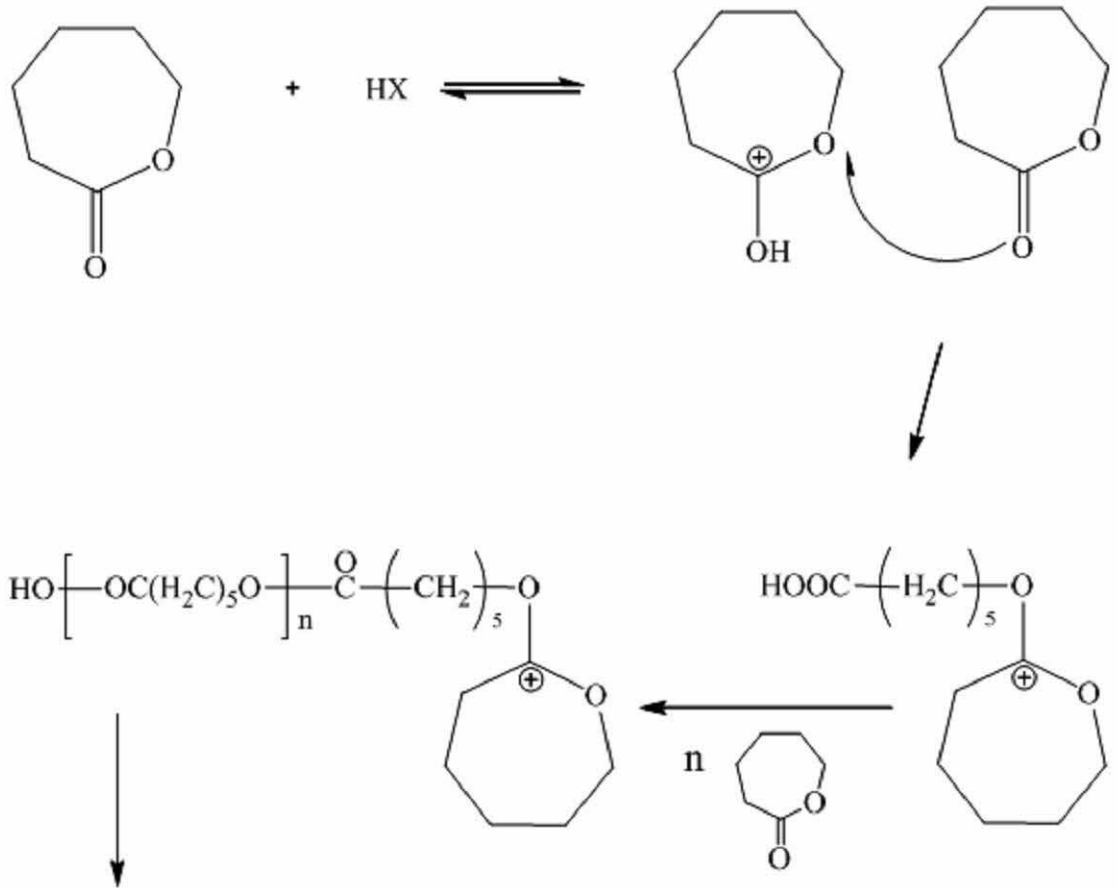
Şema 30. PCL-b-PPG-b-PCL tri-blok kopolimerinin sentez mekanizma şeması

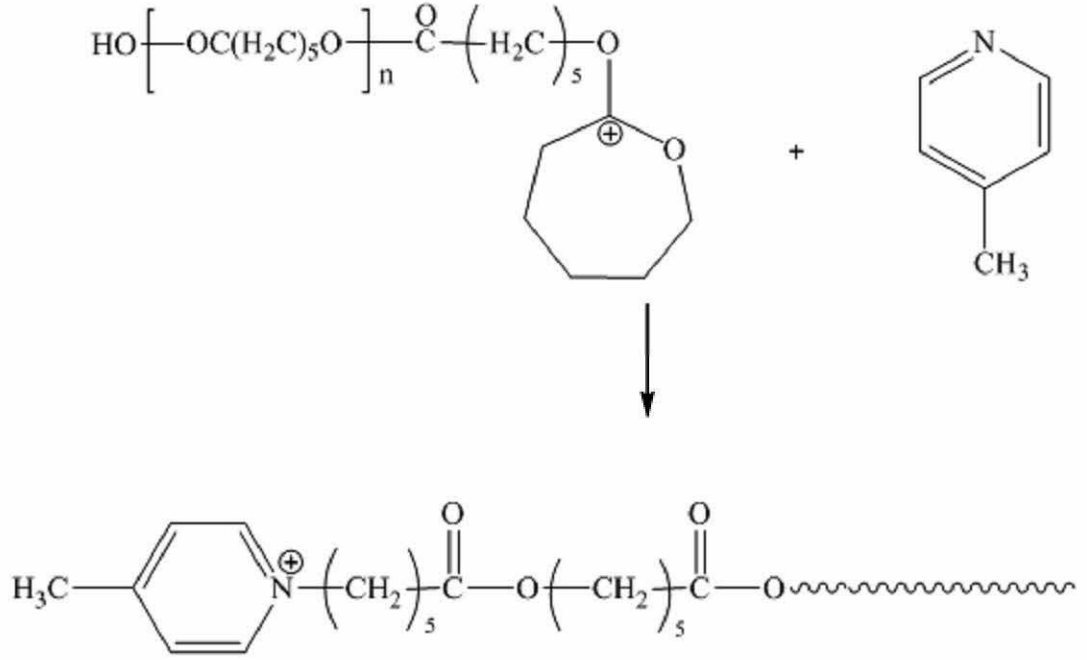
**3.2.18.** Bu çalışmada Poliesteramidleri dairesel monomerler  $\epsilon$ -kaprolaktam ve  $\epsilon$ -kaprolakton' dan anyonik polimerizasyon ile sentezlendiği ve karakterize edildiği gösterilmektedir.  $\epsilon$ -kaprolaktam magnezyum bromür, 150 C derecedeki monomer konsantrasyonlarının tümünün üstüne yüksek verimli kopolimer verilerek, tek başlatıcı (tetikleyici) olarak kullanıldığı, poliesteramid altyapısındaki ester ve amid bileşeninin içeriğinin varyasyonlu olmasından dolayı çok çeşitliliği olan ve değişik fizikokimya ve mekanik özelliklerine sahip materyaller hazırlandığı gösterilmektedir. Hazırlanan materyaller mekanik karakteristikleri için incelenmiştir. Termal özellikler DSC, sıcaklık ayarlı DSC, Hi-Res™ TGA ve DMA kullanılarak karakterize edilmiştir. Viskozite ölçümleri moleküler karakterleme için kullanılmıştır.[21]



**Şema 31.** CLO ve CLA un Polimerizasyon şeması

**3.2.19.** Bu çalışmayla BiF<sub>3</sub>'ün aksine diğer üç Bi-halojenürlerin, ε-kaprolakton (ε-CL)'nun halka açılma polimerizasyonunu daha aktif olarak katalizlediği gösterilmiştir. 140 °C derecelik sıcaklığın polimerizasyonu hızlandırdığı ve uygun değerlerde moleküler ağırlıkları için avantajlı olduğu bulunmuştur. Bu sıcaklıkta, katalizörlerin reaksiyona girme kabiliyetlerinin artar, bu sırasıyla BiCl<sub>3</sub> < BiBr<sub>3</sub> < BiI<sub>3</sub>. Monomer-katalizör oranının (M/C) varyasyonu moleküler ağırlıklar ortalama sayısı (M<sub>n</sub>S) 80,000 Da (düzeltilmiş SEC verisi, 120,000 Da yanlıştı)' a kadar verim alınmıştır, ama M<sub>n</sub>'in düzenli kontrolünde başarılı olunamamıştır. CH<sub>2</sub>AOH son gruplarına ek olarak, CH<sub>2</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Br, ve CH<sub>2</sub>I son grupları tespit edilmiştir, ama kationik polimerizasyon mekanizmasına dair bir kanıt bulunamamıştır. [22]

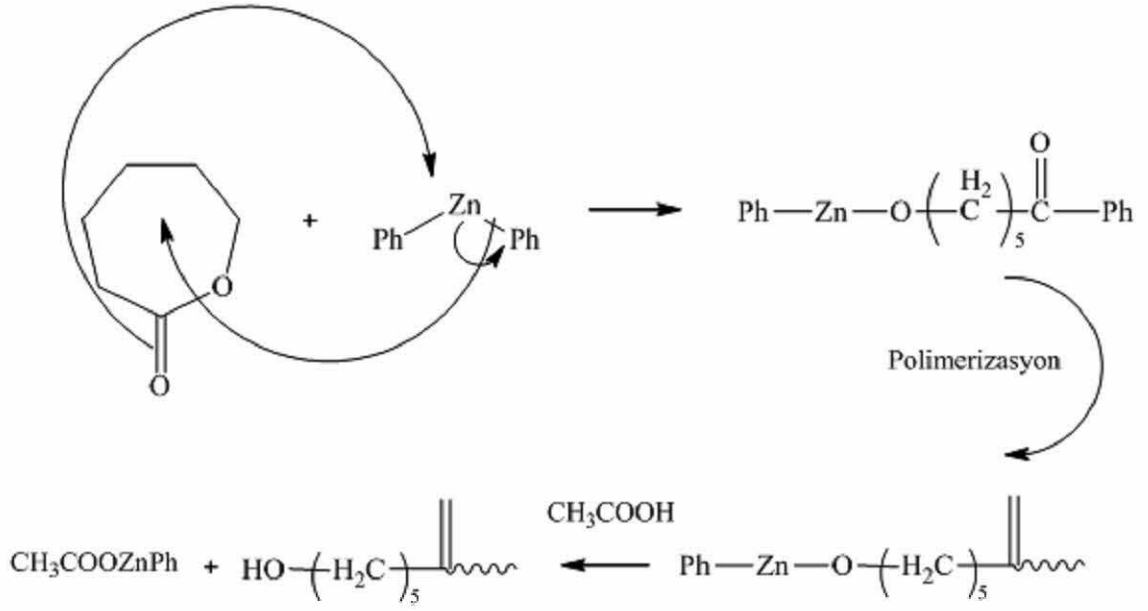




**Şema 32:** Amid etkili CL blok ROP ve kopolimerizasyon şeması

**3.2.20.** Bu çalışmada  $\text{Ph}_2\text{Zn}$  başlatıcı olarak kullanılmıştır ve  $\epsilon$ -kaprolakton ( $\epsilon$ -CL)' un halka açılma polimerizasyonundan yararlanarak yapılan sentez rapor edilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının, monomer/başlatıcı molar oranının ve verim üzerine olan reaksiyon süresinin etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık 20 ila 120 °C derece arasında değiştirilmiş ve monomerin başlatıcı üzerine olan molar oranda 200 ve 800 mol/mol arasında çeşitli değişiklikler yapılarak sonuca gidilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki,  $\text{Ph}_2\text{Zn}$  ile başlatılan  $\epsilon$ -CL'in halka açılma polimerizasyonunu yüksek dönüşümde indükler ve 40-60 °C derecelerde yüksek moleküler ağırlıkta polimerler üretilmiştir. [23]

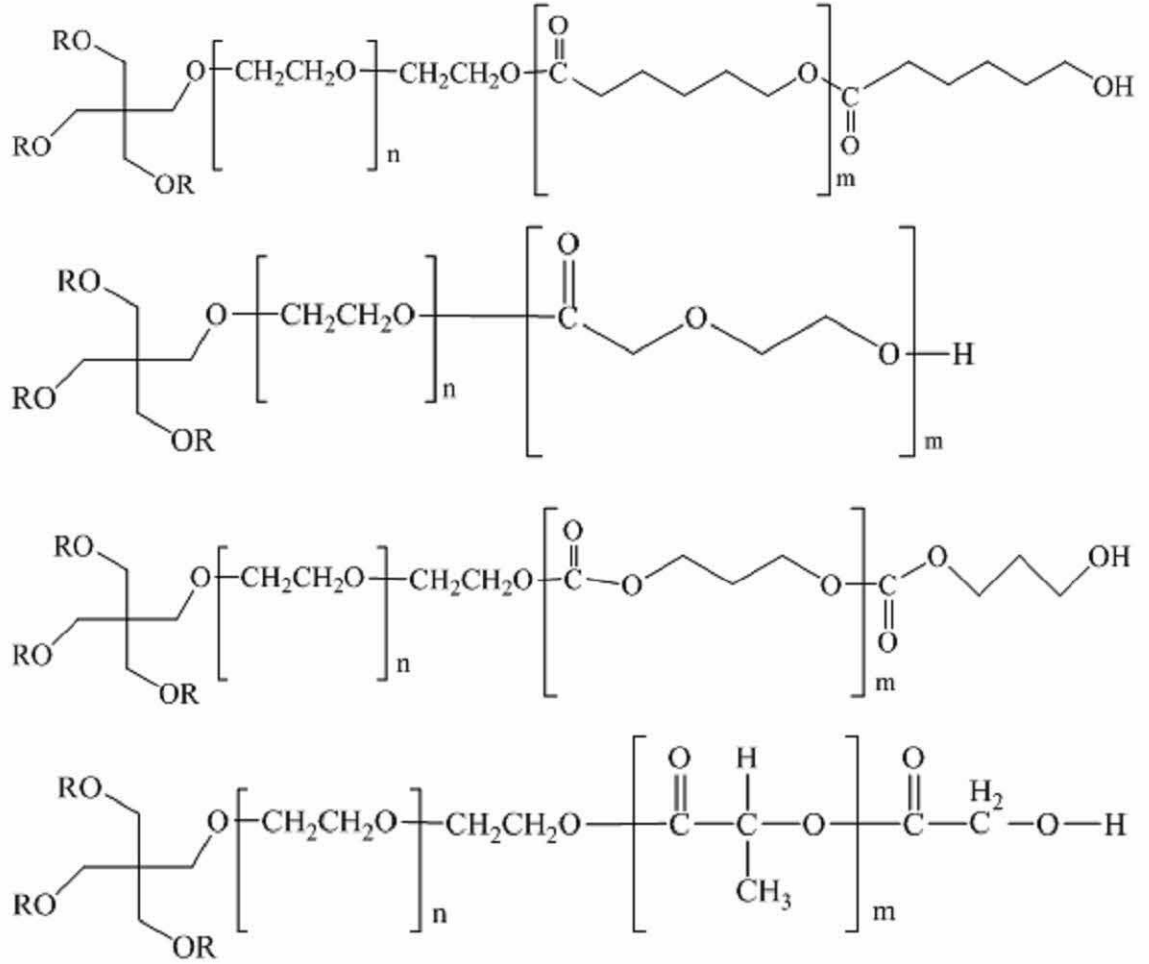




**Şema 33.** CL ROP şeması

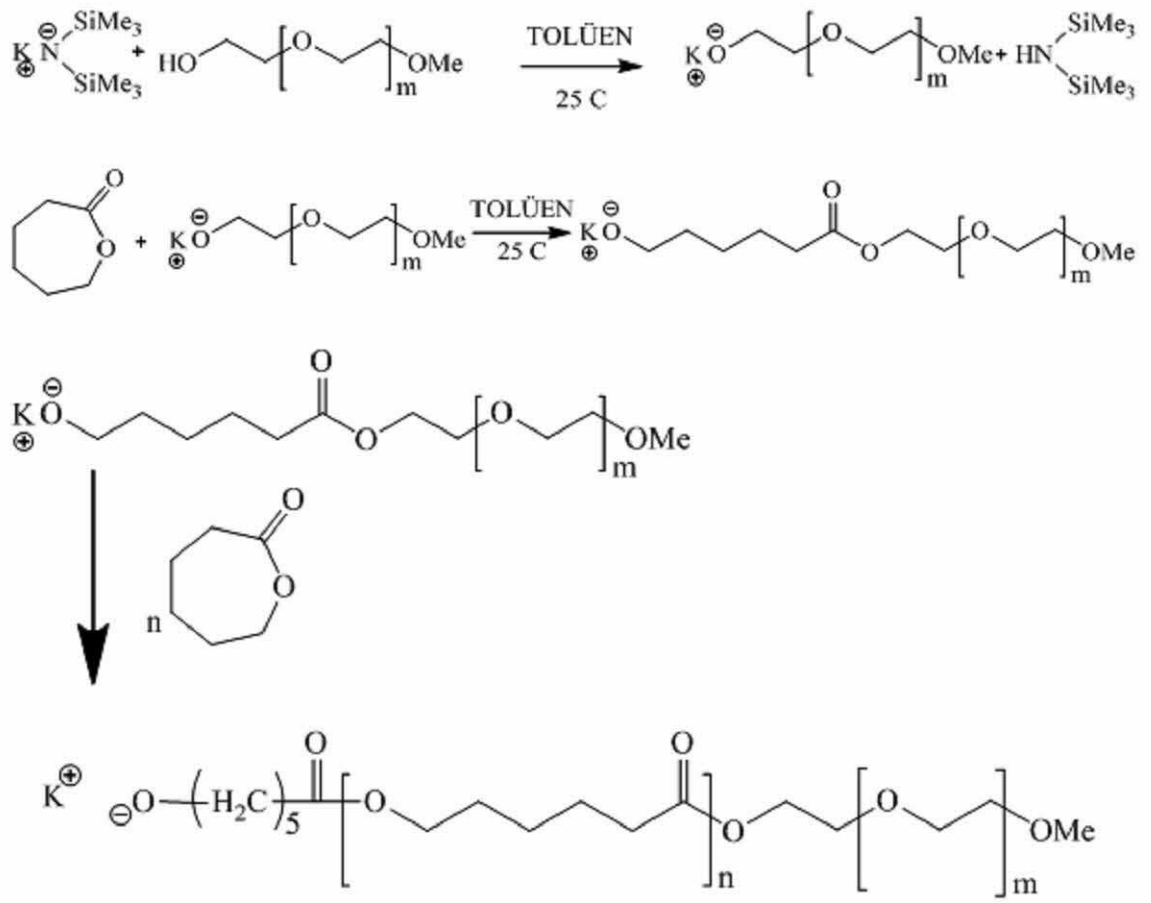
**3.2.21.** Bu çalışmada L-laktit'in halka açılma polimerizasyonunun kinetiğini Sn(II) bis(2-etilhekzanoat) ve Zn bis(2,2-dimetil-3,5-heptandionat-O,O') kullanılarak araştırılmıştır. Sn(II) bis(2-etilhekzanoat)' ın katalizör olarak kullanıldığı polimerizasyonun oranı Zn içerikli katalizörün kullanımına göre daha yüksek olduğu ve diğer katalizör %80 üzerindeki değişimlerde daha yüksek polimerizasyon oranına sahip olmasına rağmen daha az verimli olduğu kanısına varılmıştır. Yeni oluşan polimer' in kristalleşmesi polimerizasyon üzerine hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu ifade edilmektedir. Her iki katalizör için yüksek değişimlerdeki polimerizasyon oranının farka, yeni oluşan polimer' in kristallliği sebep olmaktadır. Katalizör ve monomer içindeki atıklar bu L-laktit polimerizasyonlar içinde gerçek başlatıcılar (tetikleyicilerdir). Başlangıç hem de polimerizasyon Lewis asitle katalizörlenmiş karşılıklı esterleşme tepkisi doğrultusunda, aktive edilmiş lakton ve hidroksil grubu arasında ilerlediği gözlemlenmiştir.[24]

**3.2.22.** Bu çalışmada PEG-b-poliester yıldız blok kopolimerlerin, HCl Et<sub>2</sub>O monomer aktivator olarak kullanıldığı poly(etilen glikol) (PEG)' in hidroksil son grubunda başlatılan ester monomerlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP)'u aracılığıyla, sentezlenmesi anlatılmaktadır. ε-kaprolakton (CL)'un ROP' u, trimetilen karbonat (TMC), ya da 1,4- dioksan-2-on (DO)); bir, iki dört ve sekiz kollu PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerlerin sentezlenmesi için uygulanmıştır. PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerleri nicelikli bir verimlilikte elde edilmiş, bu kopolimerler ester monomerlerin PEG üzerine olan molar oranından hesaplanan teorik değerlere yakın moleküler ağırlıklara sahip olduğu gözlemlenmiş ve bu kopolimerler monomodal GPC eğrilerine makalelerinde yer verilmiştir. PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerlerinin kristallliği değişik tarama kalorimetre ve X-ray difraksiyonu ile belirlendiğini ifade edilmektedir. Yüksek kol sayısına sahip kopolimerler kristalleşmeye doğru yüksek bir eğilimi vardır. PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerlerinin kristallliği ayrıca polyester bloğunun niteliğine bağlıdır. PEG-b-PCL yıldız blok kopolimerlerinin CMC' leri flüoresans ölçümlerden tespit edilmiştir, bunlar kol sayısının artmasıyla beraber arttığını gözlemlenmiştir. Farklı polyester segmentli dört kollu yıldız blok kopolimerlerin CMC' leri sırasıyla 4a-PEG-b-PCL < 4a-PEG-b-PDO < 4a-PEG-b-PLGA < 4a-PEG-b-PTMC artmış, önerilen CMC ve yıldız blok kopolimer kristalleşmesi arasındaki ilişkisi bu şekilde verilmiş. Sulu bir ortamdaki PEG-polyester yıldız Bloğu'nun misellerinin (misel: koloit iyonlarında molekül yığılmasından oluşan ve yalnız başına koloidin bütün niteliğini taşıdığı kabul edilen bölüm) hidrofobikliği' nin bir indikatörü olan partiyon denge sabiti, K<sub>v</sub>, kol sayısının azalması ve kristallğin artmasıyla birlikte artmıştır. Bu çalışmanın öne çıkan yani, PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerlerini metal olmayan bir metot ile başarılı bir şekilde hazırlanmış. Böylece, metalin monomer aktivatör olarak kullanıldığı ROP ile gerçekleşen kopolimerlerin sentezinden farklı olarak, sentezlenen kopolimerler metallerin kalıntılarını (izlerini) içermedikleri ve bundan ötürüde bu kopolimerlerin biyomedikal uygulamalar için daha uygun oldukları vurgulanmaktadır. Ayrıca doğrulanmıştır ki (teyit ettik ki), PEG-b-polyester yıldız blok kopolimerleri misellere şekil verirler ve böylece bunlar potansiyel hidrofobik ilaç taşıma araçları olabilecekleri gösterilmektedir.[25]

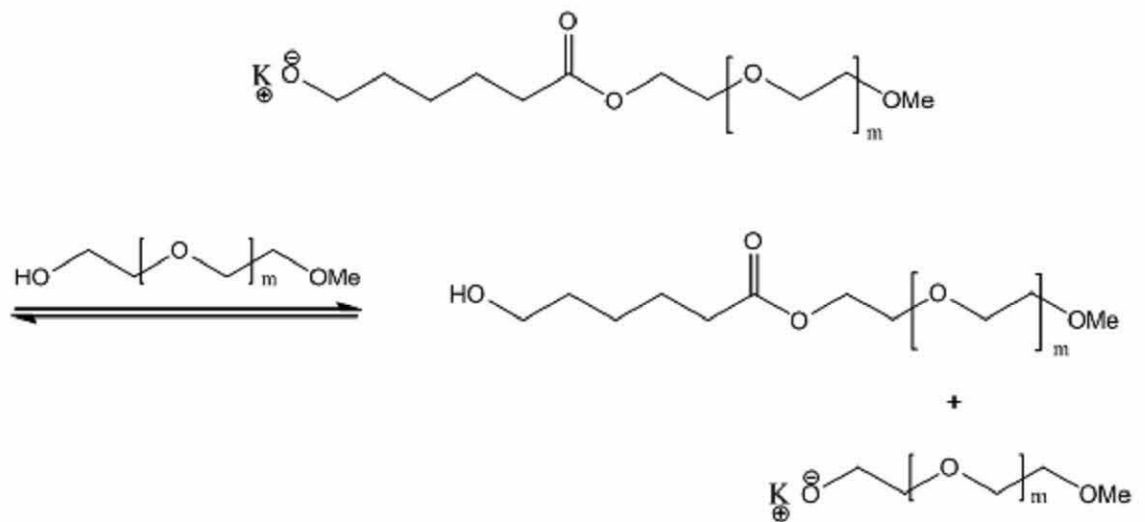


Şema 34. Sentezlenen Yıldız Polimerin şeması

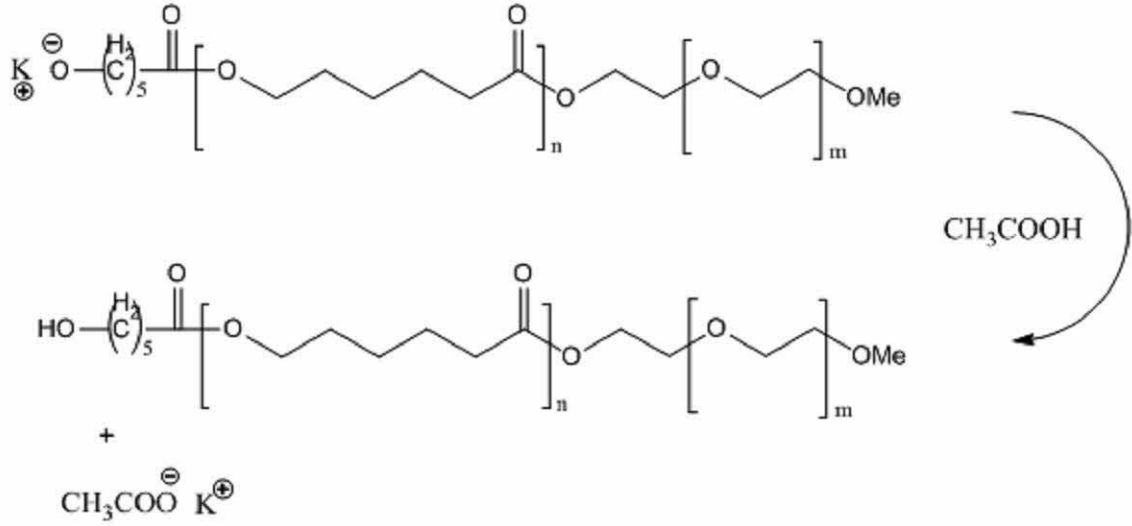
**3.2.23.** Bakterilerle ayrışabilen, amfifilik, poli ( $\epsilon$ -kaprolakton)-blok-(etilen glikol) (PCL-b-PEG) diblok kopolimerler, ( $\epsilon$ -kaprolakton)-blok- poli(etilen glikol) – blok- poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL-b-PEG-b-PCL) triblok kopolimerler ve yıldız biçimli kopolimerler  $\epsilon$ -CL un ( $\epsilon$ -kaprolakton) halka açılma polimerizasyonu kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Bu sentezde poli (etilen glikol)metil eter, poli(etilen glikol) veya yıldız biçimli poli (etilen glikol) ile katalizör olarak da potasyum heksametildisilasilat kullanılmıştır. Polimerizasyonlar tek tip polimerler ve verim alabilmek için oda sıcaklığında kontrollü molekül ağırlıklarında tolüenden izole edilmiştir. Kopolimerler  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ile karakterize edilmiştir. Blok kopolimer oluşumu  $^{13}\text{C}$  NMR ve DSC sonuçları ile doğrulanmıştır. Fiziksel özellikleri, kopolimer bileşimleri ve moleküler yapıları GPC ve DSC ile araştırılmıştır. Aynı PCL zincir uzunluğu için malzeme olarak elde edilen lineer kopolimerler viskoz durumunda oysa yıldız yapılı kopolimerler düşük  $T_g$  ve  $T_m$  sıcaklıklarında elde edilmiştir. [26]



Şema 35. Metal katalizli ROP ile PCL-PEG sentez şeması



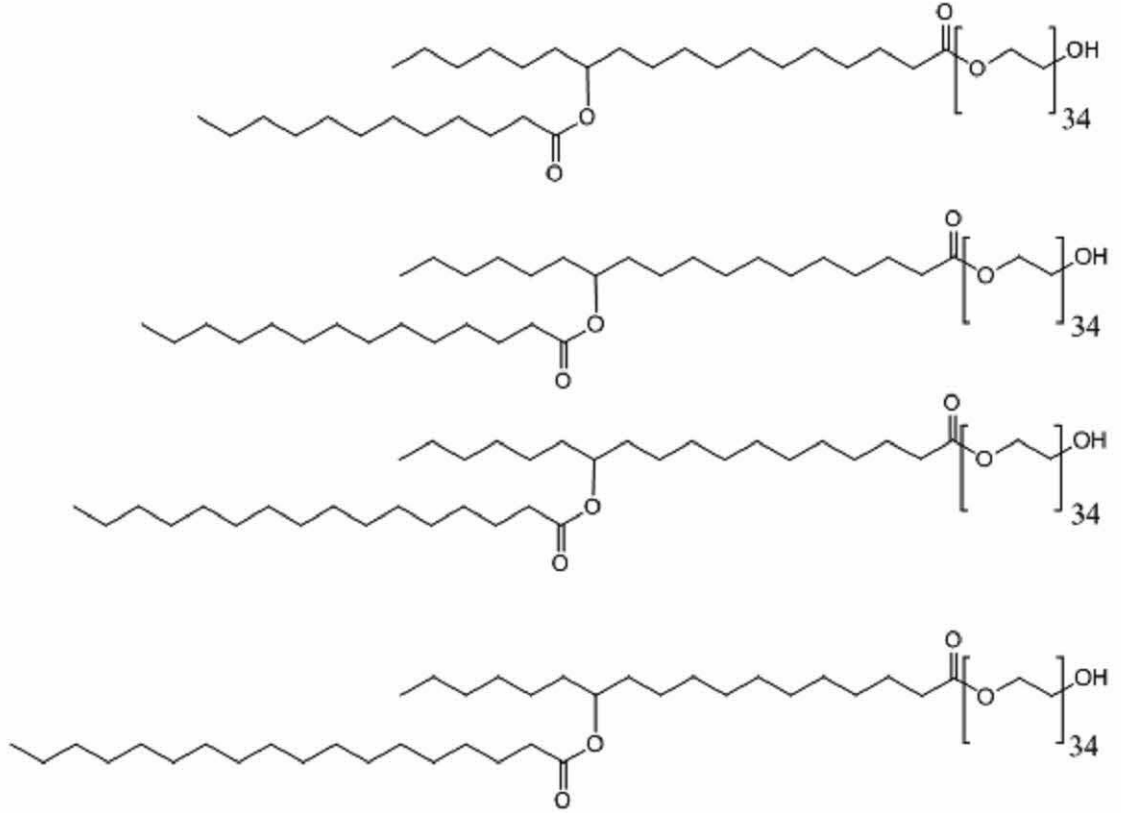
Şema 36. İyon transfer şeması



Şema 37. PCL-PEG diblok polimerinin sentez şeması

**3.2.24.** İlaç dağılım taşıyıcısı olarak kullanılan PEG-12-akiloksi-stirat hücre hasarını düşürücü bir etkiye sahiptir. Mekanik ve fiziksel özellikler ile bu süreçlerde yüzey gerilimini azaltan maddeler hala bilinmemektedir. Bu çalışmada, PEG1500-12-akiloksi-stiratın ve yüzey gerilimini azaltan maddelerin fizikokimyasal özellikleri optik mikroskop, nükleer manyetik rezonans, (NMR) küçük dalga aralıklı X-ray spektroskopi teknikleri ile karakterize edilmiştir. Yüzey gerilim konsantrasyon fonksiyonu, sıcaklık, misel boyutu, şekli ve dinamiklerine dayanan faz diyagramı oluşturulmuştur. İç yüzeyde yüzey gerilimini azaltan maddelerin, kübik Im<sup>3</sup>m ve altıgen ve misellerden oluşan ayrı fazlar gözlemlenmiştir. X-Ray sonuçları iç yüzeyde yüzey gerilimini azaltan maddelerin kübik fazında yaklaşık 150 civarında misel bulunduğunu ve bunların kesin olarak ölçülemeyen zincir uzunluğuna bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Yüzey dağılım katsayıları misel ve kübik fazlar arasında bir süreksizlik olduğunu ve 10-16mm<sup>2</sup> civarında bir değere sahip olduğu görülmektedir. Bu değer kübik yapıda bir süreksizlik olduğunu göstermektedir. Özetle, bu yüzey gerilimini azaltan madde büyük yapılara noniyonik poli (etilen glikol) gibi davranmakta ve büyük ölçüde PEG grubunu

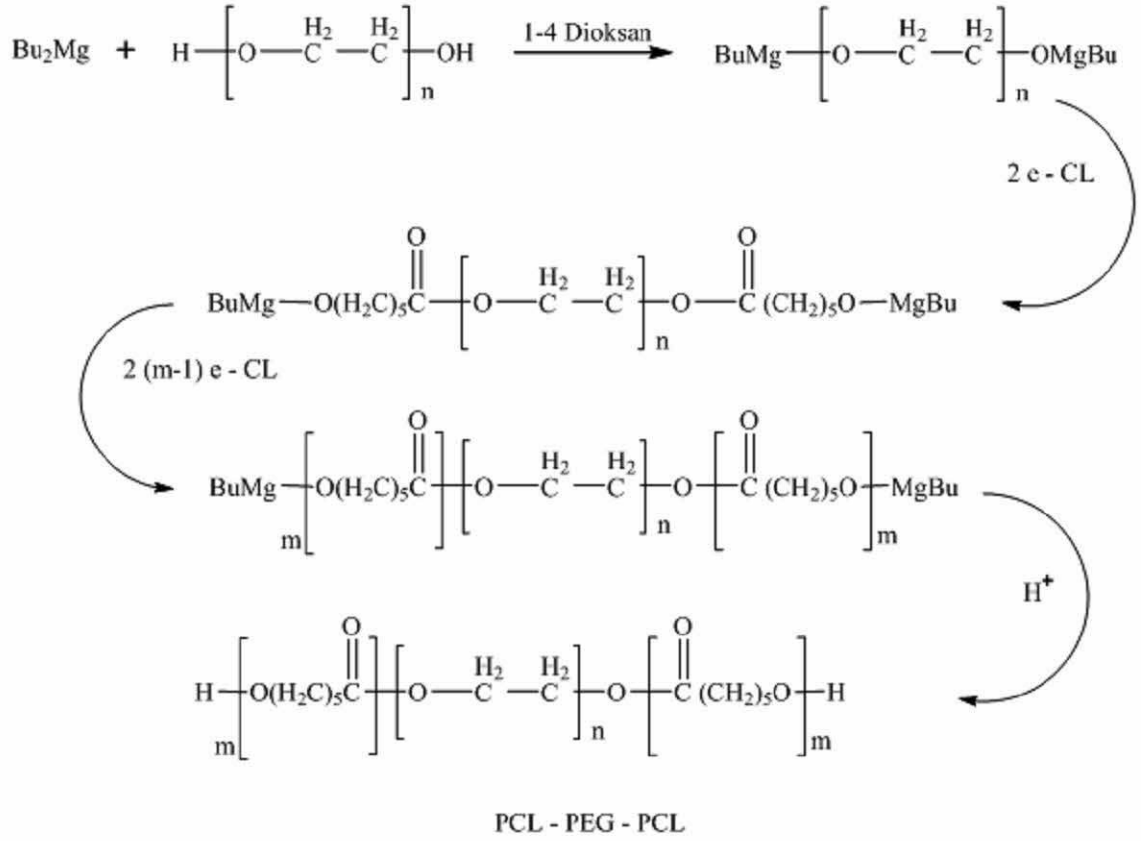
genişletmektedir.[27]



Şema 38. Sentezlenen polimerlerin yapısı

**3.2.25.** Poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) -b- poli (etilen glikol) -b- poli ( $\epsilon$ -kaprolakton) triblok kopolimerlerinden iki seri  $\epsilon$ -kaprolaktonun' nun halka açılma polimerizasyonu sonrasında PEG (poli-etilen glikol) ile bloklanması ile katalizör olarak dibütilmagnezyum çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılarak 70 °C de sentezlenmiştir. Triblok kopolimerlerin yapısı ve molekül ağırlığı  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR ve GPC jel geçirgenlik kromatografisi tarafından doğrulandı. Kristalizasyon ve kopolimerlerin termal özellikleri geniş açılı X-ray difraksiyonu (WAXD) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile araştırıldı. Sonuçlar, kopolimerlerin kristalizasyon ve erime davranışlarının kopolimer bileşimi ile kopolimerler her bloğun ayrı ayrı uzunluklarına bağlı olduğunu gösterilmiştir. PEG in kristalizasyon ekzotermik pikine ( $T_c$ ) ve endotermik pikine ( $T_m$ ) PCL bloğuna dışarıdan gelen bir engel nedeni ile PCL blok uzunluğuna bağlı olarak önemli oranda etkilemiştir. PCL blok uzunluğunun artmasıyla  $T_c$  ve  $T_m$  değerlerinin yavaş yavaş kaybolduğu WAXD ve DSC ile sırasıyla

gözlenebilmiştir. Buna karşın, PCL blokların kristalizasyonu orta PEG bloğu tarafından herhangi bir şekilde engellenmemiştir.[28]



Şema 39. PCL-PEG-PCL sentez mekanizması

**3.2.26.** Bu çalışmada mikro makine tekniklerinin geliştirilmesinde ilk kez kullanılan bir biyobozunur olan polikaprolakton (PCL) rapor edilmektedir. Bu polimerin doğal bozunurluk yeteneği sayesinde yeni biyomedikal cihazların üretilmesi açısından ümit verici önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmada biyobozunur mikro yapı ve cihazların mikro fabrikasyon sürecine odaklanılmıştır. Bu süreçte üç benzersiz kullanım (1- silikon kalıplara PCL dökülmesi ile üç boyutlu mikro yapıların oluşumu mikro kalıplama, 2- metal numunelerin PCL tabakalarına transferi, 3- ince metal bir film ile içi hem sıvı ile doldurulmuş hem de kuru PCL' un sızdırmazlık (örneğin altın (Au))) tekniği oluşmuştur. Son olarak mikro makinelerde yaygın olarak kullanılan kimyasallarla PCL' un uyumluluğu araştırılmıştır.[29]

**3.2.27.** Bu çalışmada yeni bir biyobozunur olan OsteoplugTM (PCL)' un kronik subdural hematoma hastalara drenaj olarak uygulanması yani çapaklı oyuk yaraların kapanması için açık yaraya drenaj olarak uygulanması ve sonuçların değerlendirilmesi amaçlanmaktadır. OsteoplugTM (PCL) 12 kronik subdural hematoma hastasının yaralarına uygulanmıştır. OsteoplugTM biyobozunur policaprolakton mantara benzer bir şekilde ve spesifik olarak 14-mm çapında ki açık yaralara uygulanabilecek şekilde dizayn edilmiştir. 16-mm şapka ve 14-mm gövde çapına sahip ve bal peteğine benzer 400 – 600 µm gözenek boyutlu olarak tasarlanmıştır. Sıvılaştırılmış hematoma boşaltıldıktan sonra oyuk kısma uygulanmıştır. Bu 12 hastanın tamamında ameliyat sonrası 10 ila 24 ay arasında takip edilmiştir. Hastaların klinik, radyolojik ve kozmetik sonuçları değerlendirilmiştir. OsteoplugTM uygulanan 12 hastanın tamamının kafatası yüzeyinde oluşabilecek kötü görünümü engellediği kozmetik sonuçlarla gözlemlenmiştir. Bir yıl boyunca gözlemlenen bir hastanın postoperatif bilgisayarlı tomografi sonuçlarına göre karvial kemik çevresinde ve multi fokus minaralizasyonu ile kemikte hızlı bir kaynama gözlemlenmiştir. Uygulanan bölgelerde herhangi bir olumsuz komplikasyon veya enfeksiyon oluşmamıştır. Hastaların bu uygulamadan çok memnun kaldıkları görülmüştür. Sonuç olarak 16 ay boyunca 12 hastanın tamamında uygulanan bu yeni sistem, yaraların kapanmasına büyük ölçüde olumlu etki yaptığı ve hiçbir yan etkiye rastlanmamakla birlikte kötü görünüm oluşturmadığı gözlemlenmiştir. [30]



## 4. MATERYAL VE METOT

### 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu tez çalışması Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde kullanılan  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$  kompleksi aşağıda belirtildiği gibi hazırlanmış ve konsantrasyonu tespit edilerek kullanılmıştır.  $\epsilon$ -Kapro lakton ve farklı molekül ağırlığına sahip polietilenglikoller (PEG) Fluka firmasından temin edilmiş olup satın alındığı gibi kullanılmıştır. Çözücü olarak kullanılan kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve elde edilen polimerleri çöktürmede kullanılan metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) yurt içi kaynaklardan temin edilmiş olup alındıkları gibi kullanılmışlardır.

### 4.2. Kullanılan Aletler

- **GPC (Gel Permeation Chromatography) Cihazı (Waters):** Elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tespitinde ve heterojenlik indekslerinin (HI) tespitinde kullanıldı.
- **Buharlaştırma Operatörü (Buchi):** Elde edilen maddelerde çözücüyü buharlaştırma işlemlerinde kullanıldı.
- **Saf Su Cihazı (GFL):** Hem kullanılan cam malzemelerin temizlenmesi işlemlerinde hem de gereken reaksiyonlarda destile su elde etmede kullanıldı.
- **Yüksek Vakum Pompası (Boc Edwards):** Elde edilen maddelerde hapsolmuş çözücüleri veya uçucu bileşenleri tamamen uzaklaştırmak için kullanıldı.
- **Etüv (Zeticteng):** Çeşitli cam malzeme ve diğer malzemelerin kurutulması işlemlerinde kullanıldı.
- **Vakumlu Etüv (Heraeus):** Elde edilen katı maddelerin düşük basınç altında ve düşük sıcaklıkta kurutulması işlemlerinde kullanıldı.
- **Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı (Junke & Kunkel IKA-MAG):** Sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

- **FT-IR Spektrofotometre (Perkin-Elmer Spektrum One):** Sentezlenen başlatıcıların, blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.
- **NMR Spektrofotometre (Varian AC 200 R-200 MHz):** Başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.
- **Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) (Perkin Elmer Diamond):** Sentezlenen blok kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanıldı.

### **4.3. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)-blok-poli(etilenglikol)-blok-poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL-b-PEG-PCL) Polimerlerinin Sentezi**

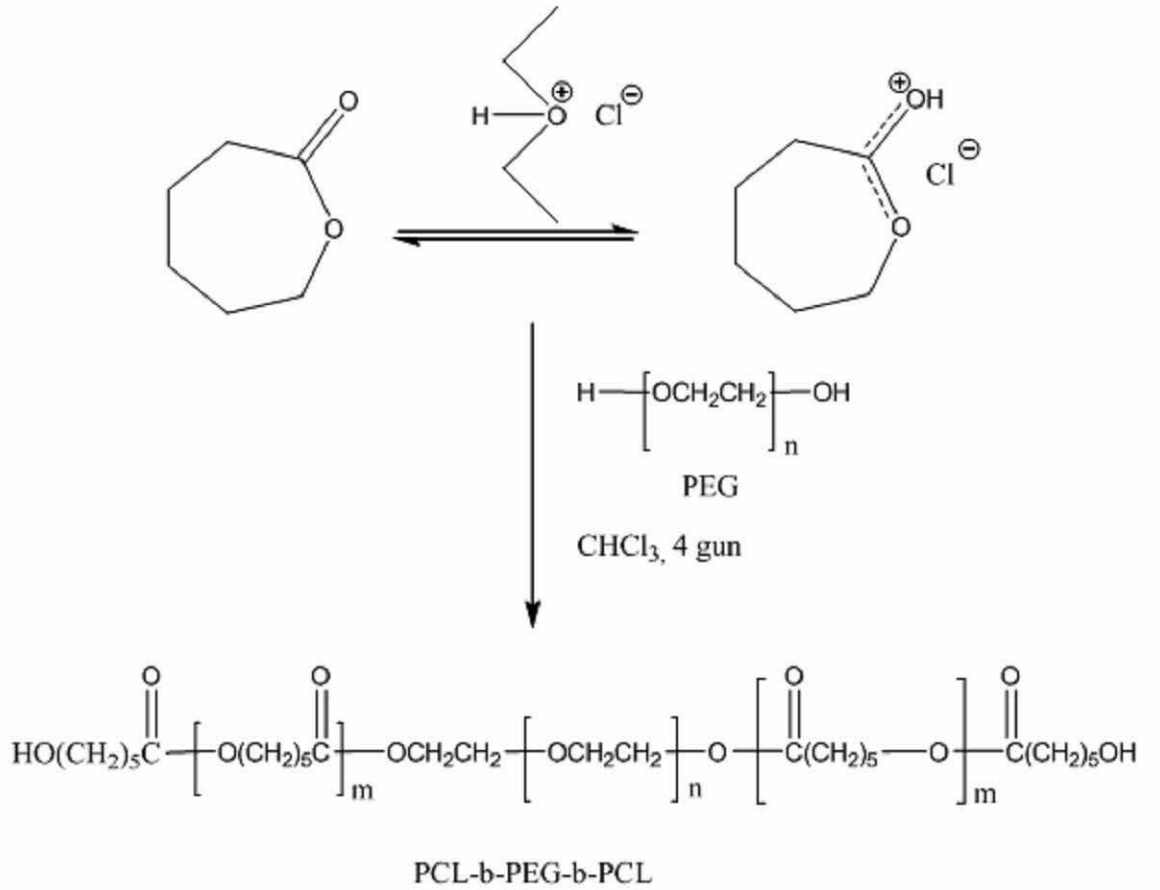
#### **4.3.1. Et<sub>2</sub>O.HCl Kompleksinin Hazırlanması**

Pinner düzeneği kurularak buz banyosunda gaz yıkama şişesi içerisinde bulunan bir miktar dietil eter üzerinden uzun süre kuru HCl geçmesi sağlandı. Daha sonra bu numuneden bir miktar alınarak 0,2 N NaOH ile titre edildi ve Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksinin molaritesi 3,49 M olarak tespit edildi.

#### **4.3.2. $\epsilon$ -Kaprolaktonun Halka Açılması Polimerizasyonu**

Farklı molekül ağırlığı dağılımına sahip polietilen glikoller kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl katalizli halka açılması polimerizasyonun Şema 40'da gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir. Gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarının çözücü olarak kloroform kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Schlenk tüplerine  $\epsilon$ -kaprolaktondan belirli miktarlar ve başlatıcı olarak kullanılan farklı ortalama molekül ağırlığına sahip polietilen glikoller (PEG 400, PEG 600, PEG 1000, PEG 1500 ve PEG 3000)'in belli miktarları alınıp kloroform içerisinde çözüldü. Bu çözeltiye ek tablolarda gösterilen miktarlarda katalizör olarak kullanılan Et<sub>2</sub>O.HCl ilave edilerek tüplerin ağzı iyice kapatılıp polimerizasyon reaksiyonları tüp içeriklerinin viskozitesine bağlı olarak oda sıcaklığında 4 gün devam ettirildi. Daha sonra tüp içerikleri soğuk

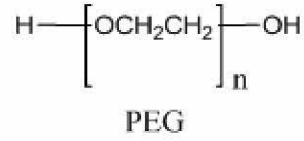
metanole dökülerek polimerizasyon sonlandırıldı ve elde edilen polimerlerin çökmesi sağlandı. Elde edilen polimerler vakum etüvde iyice kurutulup tartıldıktan sonra Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazında hem sayıca ( $\bar{M}_n$ ) hem ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları ( $\bar{M}_w$ ) daha önceden polistiren standartlara karşı hazırlanmış kalibrasyon eğrisi baz alınarak tespit edilmiştir. Elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) ve heterojenlik indeksleri ( $HI = \bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) Ek Tablo 7, 8 ve 9'da gösterilmiştir.



**Şema 40.** PCL-PEG-PCL triblok kopolimerinin sentez şeması

## 5. BULGULAR

Polietilen glikolün (PEG) yapısı Şema 41’ de gösterildiği gibi olup aşağıdaki tabloda polietilen glikolün (PEG 1500) IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR değerleri verilmiştir.



**Şema 41.** Polietilen glikolün yapısı.

- PEG 1500’e ait infrared spektrumu sonuçlarına göre;

3456,04 cm<sup>-1</sup> : (yayvan) O-H Gerilme Titreşiminin

2869,50 cm<sup>-1</sup> : Alifatik C-H Gerilme Titreşiminin piklerini göstermektedir.

- PEG 1500’e ait <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına göre;

δ: 3.6 ppm ve 3.8 ppm de birbirine bağlı iki -CH<sub>2</sub> gurubunun singletini göstermektedir.

- PEG 1500’e ait <sup>13</sup>C-NMR sonuçlarına göre;

δ: 70,51 ppm de birbirine bağlı iki -CH<sub>2</sub> grubunun singleti gösterilmektedir.

- H24 kodlu PCL-b-PEG-b-PCL polimerine ait infrared spektrumu sonuçları göre;

3438.58 cm-1 : (yayvan) O-H Gerilme Titreşiminin

1724.83 cm-1 : C=O Gerilme Titreşiminin

2866.14 cm-1 : Alifatik C-H Gerilme Titreşiminin piklerini göstermektedir.

- H24 kodlu PCL-b-PEG-b-PCL polimerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçlarına göre;

$\delta$ : 64.153 ppm O-H grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubunun

$\delta$ : 28.336 ppm yukarıdaki  $\text{CH}_2$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubunun

$\delta$ : 24.522 ppm yukarıdaki  $\text{CH}_2$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubunun

$\delta$ : 25.522 ppm yukarıdaki  $\text{CH}_2$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubunun

$\delta$ : 34.102 ppm  $\text{C}=\text{O}$  grubuna bağlı  $\text{CH}_2$  grubunun

$\delta$ : 173.592 ppm  $\text{C}=\text{O}$  grubunun

$\delta$ : 70.534 ppm  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  grubunun piklerini göstermektedir.

- H24 kodlu PCL-b-PEG-b-PCL polimerine ait  $^1\text{H}$ -NMR sonuçlarına göre;

$\delta$ : 1,2-1,4 ppm (m,  $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) grubunun

$\delta$ : 1,5-1,7 ppm (m,  $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) grubunun

$\delta$ : 2,338-2,313 ppm (t,  $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) grubunun

$\delta$ : 3,634-3,614 ppm ( $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) grubunun

$\delta$ : 4,059-3,993 ppm (t,  $\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ ) grubunun piklerini göstermektedir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Başlatıcı olarak kullanılan polietilenglikollerden (PEG) yalnızca PEG 1500'ün yapısı IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  yöntemleri elde edilen polimerlerin yapıları ise IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$ , GPC ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) metotlarıyla karakterize edilmiştir.

PEG 1500'ün IR spektrumlarına bakıldığında yapısında bulunan hidroksil grubundan kaynaklanan  $3456,04\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yayvan bir pik görülmektedir. Bu pik PEG moleküllerinde bulunan hidroksil grubunun O-H gerilme titreşimine ait bir piktir. Aynı şekilde yine fonksiyonel grup bölgesinde bulunan bir diğer pik ise  $2869,5\text{ cm}^{-1}$ 'deki piktir. Bu pikte alifatik C-H gerilme titreşimine karşılık gelen bir piktir.

PEG 1500'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları incelendiğinde yapıda tekrarlanan  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  birimlerindeki karbonlar simetrik bir yapıda bulunduğundan tek bir pik gözleneceği beklenmekte ve spektrumlar incelendiğinde  $70,51\text{ ppm}$ 'de  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 'ye karşılık gelen bir pik gözlenmiştir.

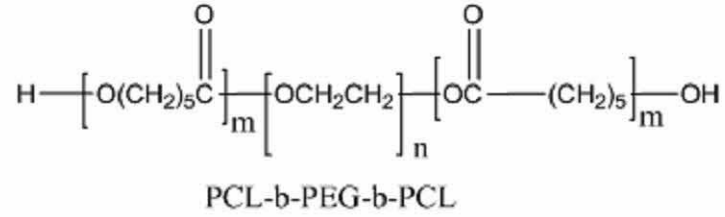
PEG 1500'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde yapıda tekrarlanan  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  birimlerindeki karbonlar gibi protonlar da simetrik bir yapıda bulunduğundan tek bir pik gözleneceği beklenmekte ve spektrumlar incelendiğinde  $3,6-3,8\text{ ppm}$ 'de (singlet)  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 'ye karşılık gelen bir pik gözlenmiştir.

Yukarıdaki tüm veriler incelendiğinde PEG 1500'ün yapısı doğrulanmaktadır. Yukarıdaki veriler ışığında halka açılması polimerizasyonundan elde edilmiş olan blok-polimerlerin yapısı aşağıdaki gibi karakterize edilmiştir.

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)-blok-poli(etilenglikol)-blok-poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL-b-PEG-PCL) polimerlerinin karakterizasyonu için en yüksek verimlerle elde edilen H24 kodlu polimerden numune alınarak  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , DSC ve GPC teknikleriyle karakterizasyon yapılmıştır.

H24'ün IR spektrumu incelendiğinde,  $3438,58\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme titreşiminden kaynaklanan bir pik,  $1724,83\text{ cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme titreşiminden kaynaklanan bir pik ve  $2946-2866,1\text{ cm}^{-1}$ 'de de alifatik C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir.

H24'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, yapısı aşağıda gösterilen PCL-b-PEG-b-PCL polimeri için aşağıdaki kayma değerleri tespit edilmiş ve elde edilen veriler yapıyı tamamen desteklemektedir.



**Şema 42.** PCL-PEG-PCL triblok kopolimerinin yapısı

$\delta$  (ppm): 24,566 (HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 25,522, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 28,336 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 34,102 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 64,153 HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 70,534 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 173,592 (C=O).

H24'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, yapısı yukarıda gösterilen PCL-b-PEG-b-PCL polimeri için aşağıdaki kayma değerleri tespit edilmiş ve elde edilen veriler yapıyı tamamen desteklemekte ve doğrulamaktadır.

$\delta$  (ppm): 1,2-1,4 (m, HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 1,5-1,7 (m, HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 2,338-2,313 (t, HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-); 3,634-3,614 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 4,059-3,993 (t, HO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-).

Yukarıda sonuçları verilen IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarına göre elde edilmek istenen yapı elde edilmiş olup bu yapı bahsedilen tekniklerle desteklenip doğrulanmaktadır. Diğer yandan elde edilen ve polimer olduğunu düşündüğümüz maddelerin GPC sonuçlarına göre sayıca ortalama molekül ağırlıklarının >3000 olması bunların polimer olduğunu göstermektedir.

Elde edilen polimerlerin ayrıca diferansiyel taramalı kalorimetre ile camsı geçiş sıcaklıkları ya da diğer bir deyişle yumuşama sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) tespit edilmiştir. Bunun için tüm polimerler aynı yapıda olacağı için yalnızca H24 kodlu polimerin DSC analizi yaptırılmıştır. H24'ün DSC analizine göre camsı geçiş sıcaklığı 38,11 °C olarak tespit edilmiştir. Ayrıca soğutulup tekrar ikinci bir ısıtma yapıldığında elde edilen blok kopolimerin PEG moleküllerinden kaynaklanan iki erime noktası (T<sub>m</sub>) (51,72°C, 55,41°C) tespit edilmiştir. PEG moleküllerinden kıvrımlanmamasından kaynaklanan bu özellikten dolayı yapısına PEG moleküllerinin girdiği blok polimerlerin farklı zincirlerde meydana gelen düzenlenmelerden dolayı hem erime hem de kristallenme özelliği gösterdiği literatürden bilinmektedir [29,30]. Bu nedenden dolayı PCL-b-PEG-b-PEG polimerleri için de 33,11 °C'de bir kristalizasyon noktası tespit edilmiştir.



## 7. KAYNAKLAR

[1] Hazer B., “Polimer Teknolojisi”, 58-1, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon 1993.

[2] [http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/polimerizasyon/html](http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/html)  
Ekim 2009.

[3][http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer\\_kimyasi/polimerizasyonyontemleri/.html](http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyonyontemleri/.html). Ekim 2009.

[4] C. S. Wu, “Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite.”, *Polymer Degradation and Stability*, 80, 127–134, 2003.

[5] Zhang Q, Xu W and Wang Z., “Synthesis Of Polycaprolaktone With Two Carboxyl End Group” *J. Mater. Sci. Technol.*, 10, 1994.

[6] G. Vandermeulen, L. Rouxhet, A. Arien, M. E. Brewster, V. Pr'eat, “Encapsulation of amphotericin B in poly(ethylene glycol)-block-poly( $\epsilon$ -caprolactone-*co*-trimethylenecarbonate) polymeric micelles.”, *International Journal of Pharmaceutics* 309, 234–240, 2006.

[7] R. T. Macdonald, S. K. Palapura, Y Y. Svirkin and R. A. Gross, “Enzyme-Catalized  $\epsilon$ -Caprolactone Ring Opening Polymerization.” *Macromolecules*, 28, 73-78, 1995.

[8] Hyun H., Kim M. S., Khang G., Rhee J. M., Lee H. B., “Synthesis and characterization of linear and branched copolymers of poly(ethylene glycol) and poly( $\epsilon$ -caprolactone)”, *POLYMER-KOREA* 30, 2, 146-151, 2006.

- [9] Z. Wei, F. Yu, G. Chen, C. Qu, P. Wang, W. Zhang, J. Liang, M. Qi, L. Liu, “Nonisothermal Crystallization and Melting Behavior of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-b-Poly(ethylene glycol)-b-Poly( $\epsilon$ -caprolactone) by DSC Analysis.”, Published online Wiley InterScience 16 /06/ 2009.
- [10] Y. Xu, Y. Zhang, Z. Fan, S. Li, “Melt Crystallization and Morphology of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Poly(ethylene glycol) Diblock Copolymers with Different Compositions and Molecular Weights.”, Published online Wiley InterScience 29/09/2009
- [11] M. Oshimura and A. Takasu,” Controlled Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed by Rare-Earth Perfluoroalkanesulfonates and Perfluoroalkanesulfonimides.”, *Macromolecules*, 43, 2283–2290, 2010.
- [12] C. Y. Gong, S. Shia, P. W. Dong, B. Kana, M. L. Gou, X. H. Wang, X. Y. Li, F. Luo, X. Zhao, Y. Q. Wei, Z. Y. Qiana,” Synthesis and characterization of PEG-PCL-PEG thermosensitive hydrogel.”, *International Journal of Pharmaceutics* 365, 89–99, 2009.
- [13] Peng Z., Li-ping Y., Cai-yuan ., “One-Pot Synthesis of Linear-Hyperbranched Diblock Copolymers via Self-Condensing Vinyl Polymerization and Ring Opening Polymerization”, Published online in Wiley InterScience, 10.1002-23063, 2008.
- [14] Çakmak İ., Öztürk T., “One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(ethylene oxide) Possessing Azo Group”, *Journal of Macromolecular Science*, A,45:7,572 – 577, 2008.
- [15] Aihua H., Charles C. H., Guisheng Y., “Preparation and characterization of PLLA/P(CL-b-LLA) blends by an in situ ring-opening polymerization”, *Polymer* 45, 8231–8237, 2004.

- [16] Takanari M., Kazuya Y., Takao A., “Degradation of cross-linked aliphatic polyester composed of poly(3-caprolactone-co-D,L-lactide) depending on the thermal properties”, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 285–290, 2009.
- [17] Jiang G., Jones I. A., Rudd C. D., Walker G. S., “Mechanistic Study of Sn(Oct)<sub>2</sub>-Catalyzed  $\epsilon$ -Caprolactone Polymerization Using Sn(Oct)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub> Dual Catalyst”, *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 658–662, 2009.
- [18] Jae M. O., Sang H. L., Jin S. S., Gilson K., Chun H. K., Heung J. C., Byoung H. M., Jae H. K., Moon S. K., “Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone by Poly(propyleneglycol) in the Presence of a Monomer Activator” *Polimer*, 10.1016, 2009.
- [19] Daniela C., Lucie B., Jan R., Jiri B., “Polymerization of lactams. 99 Preparation of polyesteramides by the anionic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactam and  $\epsilon$ -caprolactone” *European Polymer Journal*, 44, 1733–1742, 2008.
- [20] Mohammed L., Gert S., Hans R. K. “Bismuth Halide-Catalyzed Polymerizations of  $\epsilon$ -Caprolactone”, Published online in Wiley InterScience, 23054 - 10.1002, 2008.
- [21] Vivas M., Contreras J., “Ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by Diphenylzinc”, *European Polymer Journal* 39, 43–47, 2003.
- [22] Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., “Lewis Acid Catalyzed Polymerization of L-Lactide. Kinetics and Mechanism of the Bulk Polymerization, *Macromolecules*, 25, 6414-6424, 1992.
- [23] Hoon H., Jae S. C., Byung S. K., Jung W. L., Moon S. K., Gilson K., Kimam P., Hai B. L., “Comparison of Micelles Formed by Amphiphilic Star Block Copolymers Prepared in the Presence of a Nonmetallic Monomer Activator”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46, 2084–2096, 2008.

- [24] Y. Lemmouchi, M. C. Perry, A. J. Amass, K. Chakraborty, E. schacht,” Novel Synthesis of Biodegradable Amphiphilic Linear and Star Block Copolymers Based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Poly(ethylene glycol).”, Published online Wiley InterScience, 03/04/2007.
- [25] Cathy E. Mcnamee, Markus Nilsson, Christian von Corswant and Olle Soderman, “Physicochemical Characterization of PEG1500-12-acyloxy-stearate Micelles and Liquid Crystalline Phases.”, *Langmuir*, 21, 8146-8154, 2005.
- [26] Zhiyong Wei, Lian Liu, Fengyun Yu, Pei Wang, Min Qi,” Synthesis and Characterization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) -b- Poly(ethylene glycol)-b-Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Triblock Copolymers with Dibutylmagnesium as Catalyst.”, Published online Wiley InterScience, 24/07/2008
- [27] D. K Armani and C. Liu, “Microfabrication technology for polycaprolactone, a biodegradable polymer.”, *J. Micromech. Microeng.* 10, 80–84, 2000.
- [28] Low S W, Ng Y J, Yeo T T, Chou N, “Use of Osteoplug™ polycaprolactone implants as novel burr-hole covers.”, *Singapore Med J.* 50(8) : 777, 2009.
- [29] Ungaa, J., Matsson B., P., Mahlin, D., “Understanding polymer-lipid solid dispersions-The properties of incorporated lipids govern the crystallisation behaviour of PEG”, *International Journal of Pharmaceutics*, 386, 61-70, 2010.
- [30] Xu Y., Zang Y., Fan Z., Li, S., “Melt Crystallization and Morphology of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-Poly(ethylene glycol) Diblock Copolymers with Different Compositions and Molecular Weights”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 48, 286-293, 2010.

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı** : Ümit ÇAKALOĞLU

**Doğum Yeri** : İSTANBUL / Şişli

**Doğum Tarihi** : 03.02.1986

**Medeni Hali** : Bekâr

**Yabancı Dili** : İngilizce

**Eğitim Durumu** :

**Lise** : Kâğıthane Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı Bölüm  
(Kâğıthane/İSTANBUL)

**Lisans** : Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

**Yüksek Lisans** : Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya  
Anabilim Dalı

## EKLER

**Ek Tablo 1.** PEG 1000 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$  kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri ( 0,5 mL  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ , Süre 4 gün )

| KOD   | PEG 1000 (gram) | $\epsilon$ -CL(gram) | Verim(gram) |
|-------|-----------------|----------------------|-------------|
| Br-1  |                 | 1                    | -           |
| Br-2  | 0,50            | 1                    | 0,04        |
| Br-3  | 0,25            | 1                    | 0,39        |
| Br-4  | 0,10            | 1                    | 0,72        |
| Br-5  | 0,05            | 1                    | 0,42        |
| Br-6  | 0,30            | 1                    | 0,42        |
| Br-7  | 0,40            | 1                    | 0,31        |
| Br-8  | 0,60            | 1                    | 0,12        |
| Br-9  | 0,10            | 1                    | 0,50        |
| Br-10 | 0,10            | 1,25                 | 0,75        |
| Br-11 | 0,10            | 1,50                 | 0,90        |
| Br-12 | 0,10            | 1,75                 | 0,85        |
| Br-13 | 0,10            | 2,00                 | 1,12        |
| Br-14 | 0,10            | 2,25                 | 1,71        |

**Ek Tablo 2.** PEG 3000 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b> | <b>PEG 3000(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-CL(gram)</b> | <b>Verim(gram)</b> |
|------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| <b>B-1</b> | 0,1                   | 1                                     | 0,64               |
| <b>B-2</b> | 0,2                   | 1                                     | 0,62               |
| <b>B-3</b> | 0,3                   | 1                                     | 0,56               |
| <b>B-4</b> | 0,4                   | 1                                     | 0,46               |
| <b>B-5</b> | 0,5                   | 1                                     | 0,39               |
| <b>B-6</b> | 0,6                   | 1                                     | 0,40               |

**Ek Tablo 3.** PEG 1500 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b> | <b>PEG 1500(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-CL(gram)</b> | <b>Verim(gram)</b> |
|------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| H-1        | 0,1                   | 1                                     | 0,56               |
| H-2        | 0,2                   | 1                                     | 0,46               |
| H-3        | 0,3                   | 1                                     | 0,35               |
| H-4        | 0,4                   | 1                                     | 0,40               |
| H-5        | 0,5                   | 1                                     | 0,32               |
| H-6        | 0,6                   | 1                                     | 0,27               |
| H-21       | 0,1                   | 1,26                                  | 0,90               |
| H-22       | 0,1                   | 1,51                                  | 1,58               |
| H-23       | 0,1                   | 1,75                                  | 1,78               |
| H-24       | 0,1                   | 2,00                                  | 2,03               |
| H-25       | 0,1                   | 2,34                                  | 2,40               |
| H-26       | 0,1                   | 2,51                                  | 2,59               |



**Ek Tablo 4.** PEG 600 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b>  | <b>PEG 600(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-CL(gram)</b> | <b>Verim(gram)</b> |
|-------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| <b>Z-1</b>  | 0,10                 | 1,0                                   | 0,38               |
| <b>Z-2</b>  | 0,20                 | 1,0                                   | 0,28               |
| <b>Z-3</b>  | 0,30                 | 1,0                                   | 0,18               |
| <b>Z-4</b>  | 0,40                 | 1,0                                   | 0,12               |
| <b>Z-5</b>  | 0,50                 | 1,0                                   | 0,04               |
| <b>Z-6</b>  | 0,60                 | 1,0                                   | -                  |
| <b>Z-21</b> | 0,10                 | 1,28                                  | 1,23               |
| <b>Z-22</b> | 0,11                 | 1,51                                  | 1,50               |
| <b>Z-23</b> | 0,11                 | 1,80                                  | 1,80               |
| <b>Z-24</b> | 0,11                 | 2,01                                  | 2,00               |
| <b>Z-25</b> | 0,13                 | 2,25                                  | 2,27               |
| <b>Z-26</b> | 0,11                 | 2,51                                  | 2,58               |

**Ek Tablo 5.** PEG 400 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu reaktif ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b> | <b>PEG 400(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-CL(gram)</b> | <b>Verim(gram)</b> |
|------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------|
| S-1        | 0,10                 | 1,0                                   | 0,32               |
| S-2        | 0,20                 | 1,0                                   | 0,28               |
| S-3        | 0,30                 | 1,0                                   | 0,14               |
| S-4        | 0,40                 | 1,0                                   | 0,07               |
| S-5        | 0,50                 | 1,0                                   | 0,03               |
| S-6        | 0,60                 | 1,0                                   | -                  |
| S-21       | 0,13                 | 1,26                                  | 0,90               |
| S-22       | 0,11                 | 1,58                                  | 1,43               |
| S-23       | 0,13                 | 1,75                                  | 1,63               |
| S-24       | 0,11                 | 2,01                                  | 1,64               |
| S-25       | 0,11                 | 2,26                                  | 2,15               |
| S-26       | 0,11                 | 2,50                                  | 2,45               |

**Ek Tablo 6.** PEG 3000 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b> | <b>M<sub>n</sub></b> | <b>HI</b> | <b>PEG 3000<br/>(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-Cl<br/>(gram)</b> | <b>Verim<br/>(gram)</b> |
|------------|----------------------|-----------|----------------------------|--|-------------------------|
| <b>B-1</b> | --                   | --        | 0,1                        | 1,0  | 0,64                    |
| <b>B-2</b> | 2935                 | 1,08      | 0,2                        | 1,0  | 0,62                    |
| <b>B-3</b> | 3340                 | 1,18      | 0,3                        | 1,0  | 0,56                    |
| <b>B-4</b> | 2972                 | 1,09      | 0,4                        | 1,0  | 0,46                    |
| <b>B-5</b> | 3912                 | 1,36      | 0,5                        | 1,0  | 0,39                    |
| <b>B-6</b> | 3625                 | 1,25      | 0,6                        | 1,0  | 0,40                    |

**Ek Tablo 7.** PEG 1500 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$  kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri ( 0,5 mL  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ , Süre 4 gün )

| <b>KOD</b>  | <b>M<sub>n</sub></b> | <b>HI</b> | <b>PEG 1500<br/>(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-Cl<br/>(gram)</b> | <b>Verim<br/>(gram)</b> |
|-------------|----------------------|-----------|----------------------------|--|-------------------------|
| <b>H-21</b> | 2372                 | 1,01      | 0,10                       | 1,26                                       | 0,90                    |
| <b>H-22</b> | 3172                 | 1,13      | 0,10                       | 1,51                                       | 1,58                    |
| <b>H-23</b> | 4275                 | 1,40      | 0,10                       | 1,75                                       | 1,78                    |
| <b>H-24</b> | 5210                 | 1,57      | 0,10                       | 2,00                                       | 2,03                    |
| <b>H-25</b> | 4232                 | 1,40      | 0,10                       | 2,34                                       | 2,40                    |
| <b>H-26</b> | 4195                 | 1,39      | 0,10                       | 2,51                                       | 2,59                    |

**Ek Tablo 8.** PEG 600 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$  kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri ( 0,5 mL  $\text{Et}_2\text{O.HCl}$ , Süre 4 gün )

| <b>KOD</b>  | <b><math>M_n</math></b> | <b>HI</b> | <b>PEG 600<br/>(gram)</b> | <b><math>\epsilon\text{-Cl}</math><br/>(gram)</b> | <b>Verim<br/>(gram)</b> |
|-------------|-------------------------|-----------|---------------------------|---|-------------------------|
| <b>Z-21</b> | 3842                    | 1,29      | 0,10                      | 1,28  | 1,23                    |
| <b>Z-22</b> | 3854                    | 1,28      | 0,11                      | 1,51  | 1,50                    |
| <b>Z-23</b> | 3490                    | 1,21      | 0,11                      | 1,80  | 1,80                    |
| <b>Z-24</b> | 3674                    | 1,26      | 0,11                      | 2,01  | 2,00                    |
| <b>Z-25</b> | 4500                    | 1,45      | 0,13                      | 2,25  | 2,27                    |
| <b>Z-26</b> | 2905                    | 1,09      | 0,11                      | 2,51  | 2,58                    |

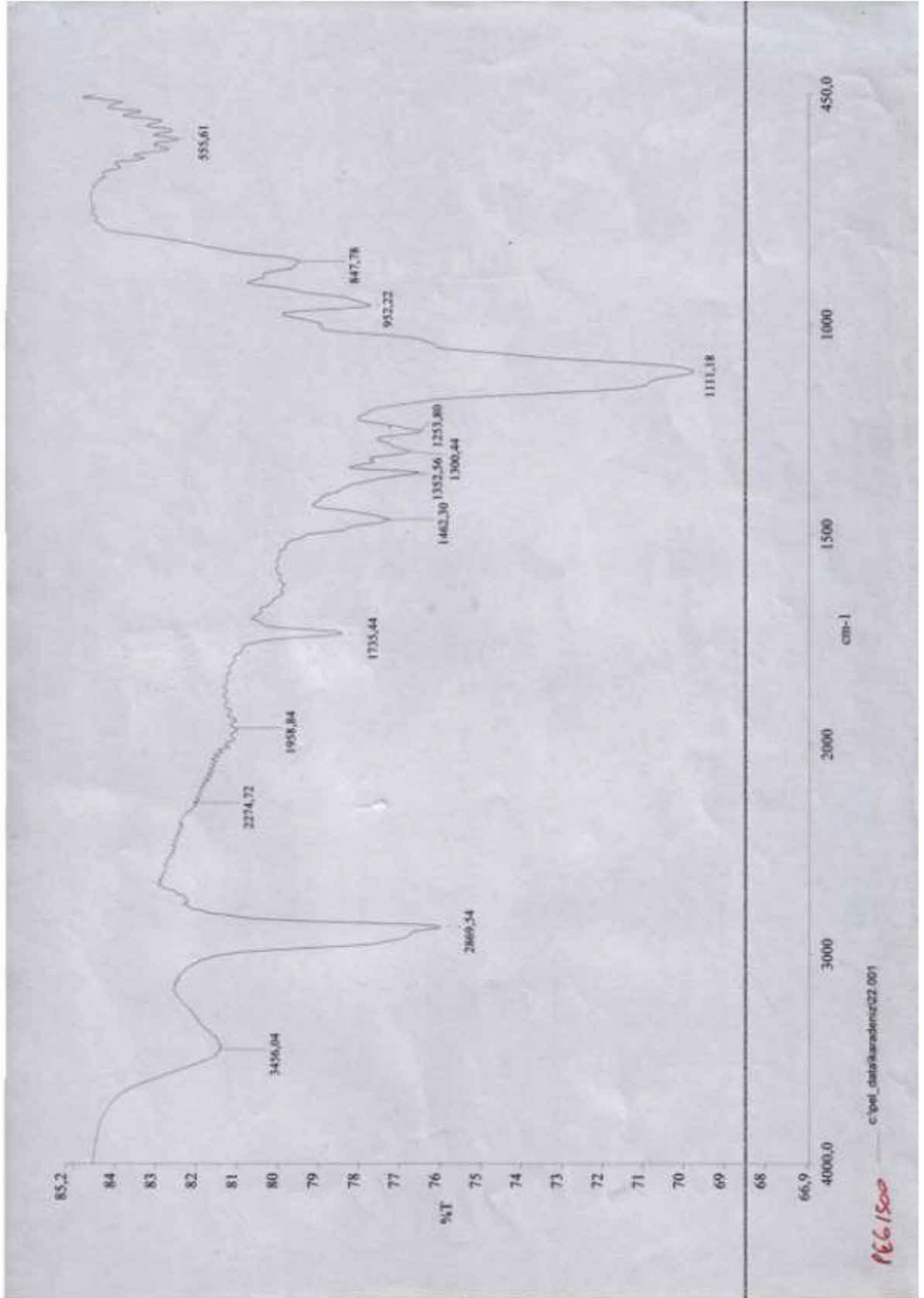
**Ek Tablo 9.** PEG 400 kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun Et<sub>2</sub>O.HCl kompleksi katalizli halka açılması polimerizasyonu GPC sonuç ve verileri ( 0,5 mL Et<sub>2</sub>O.HCl, Süre 4 gün )

| <b>KOD</b> | <b>M<sub>n</sub></b> | <b>HI</b> | <b>PEG 400<br/>(gram)</b> | <b><math>\epsilon</math>-Cl<br/>(gram)</b> | <b>Verim<br/>(gram)</b> |
|------------|----------------------|-----------|---------------------------|--|-------------------------|
| S-21       | 2677                 | 1,04      | 0,13                      | 1,26                                       | 0,90                    |
| S-22       | 3815                 | 1,32      | 0,11                      | 1,58                                       | 1,43                    |
| S-23       | 2977                 | 1,10      | 0,13                      | 1,75                                       | 1,63                    |
| S-24       | 3869                 | 1,22      | 0,11                      | 2,01                                       | 1,64                    |
| S-25       | 3367                 | 1,18      | 0,11                      | 2,26                                       | 2,15                    |
| S-26       | 3456                 | 1,28      | 0,11                      | 2,50                                       | 2,45                    |

**Ek Tablo 10.** H24 kodlu PCL-b-PEG-b-PCL polimerine ait DSC sonuçları

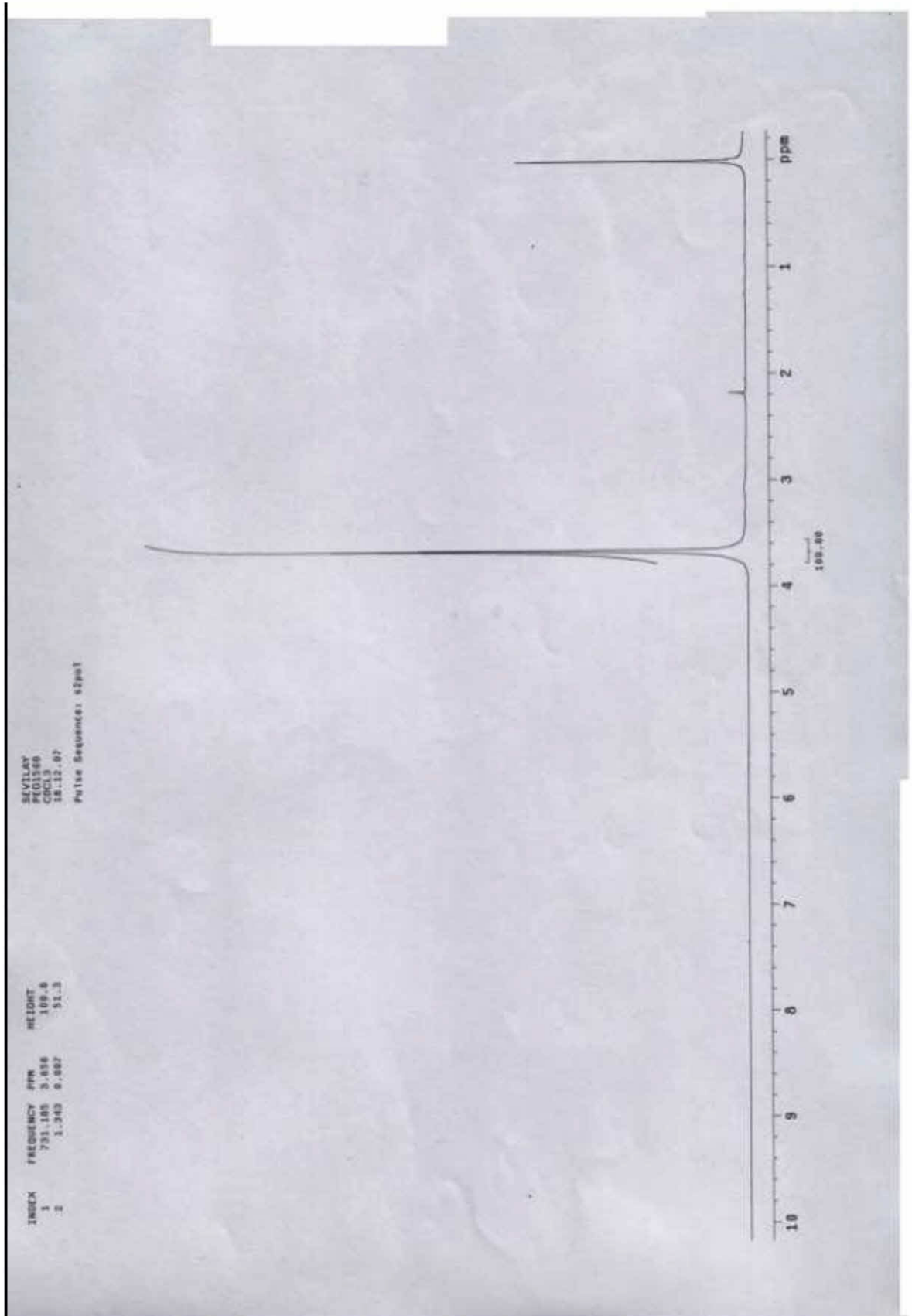
| <b>Numune</b> | <b>T<sub>g</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>m</sub> (1) (°C)</b> | <b>T<sub>m</sub> (2)(°C)</b> | <b>T<sub>c</sub> (°C)</b> |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| <b>H24</b>    | 38,11                     | 51,72                         | 55,41                        | 33,11                     |

Ek Şema 1. PEG 1500'e ait IR spektrumu

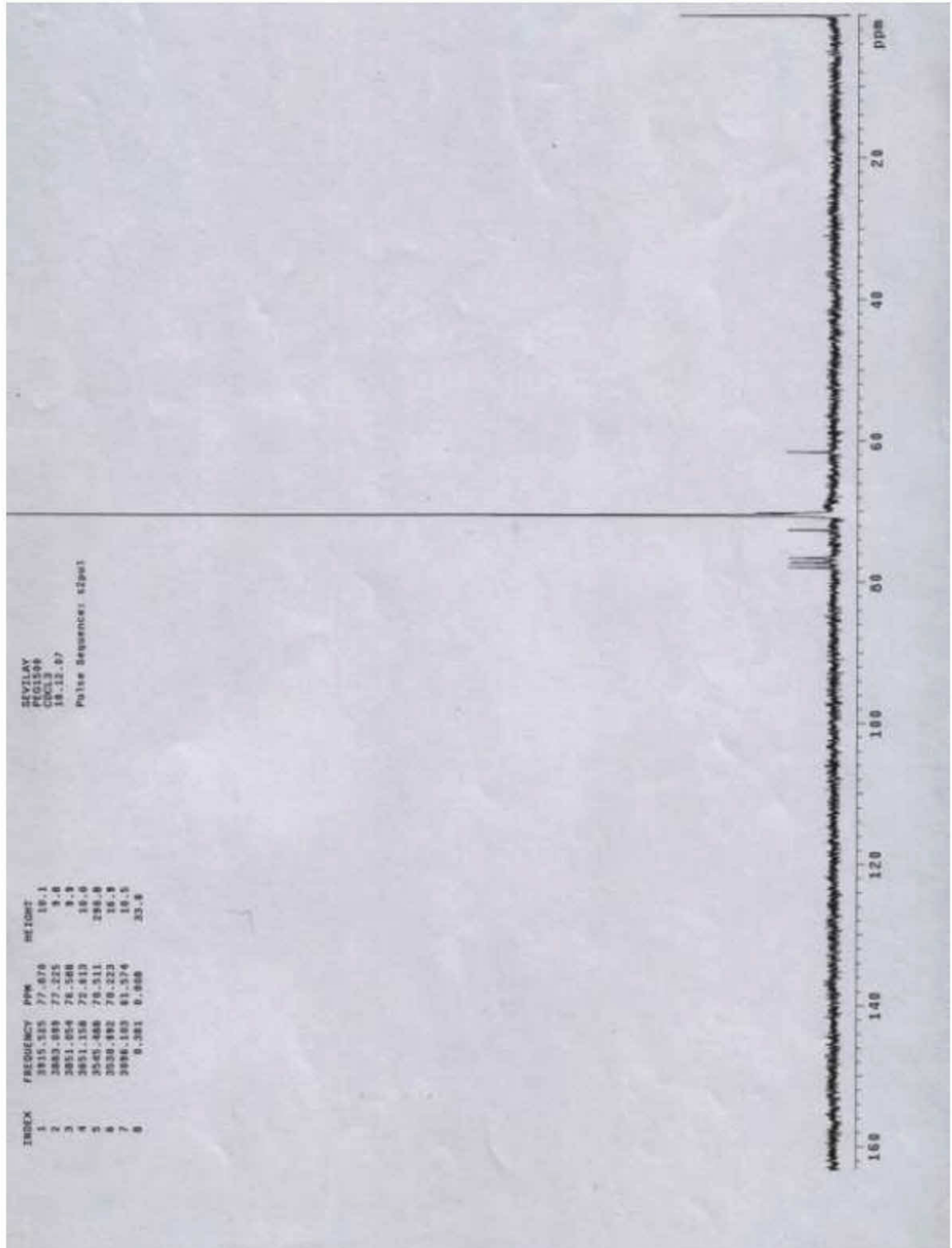




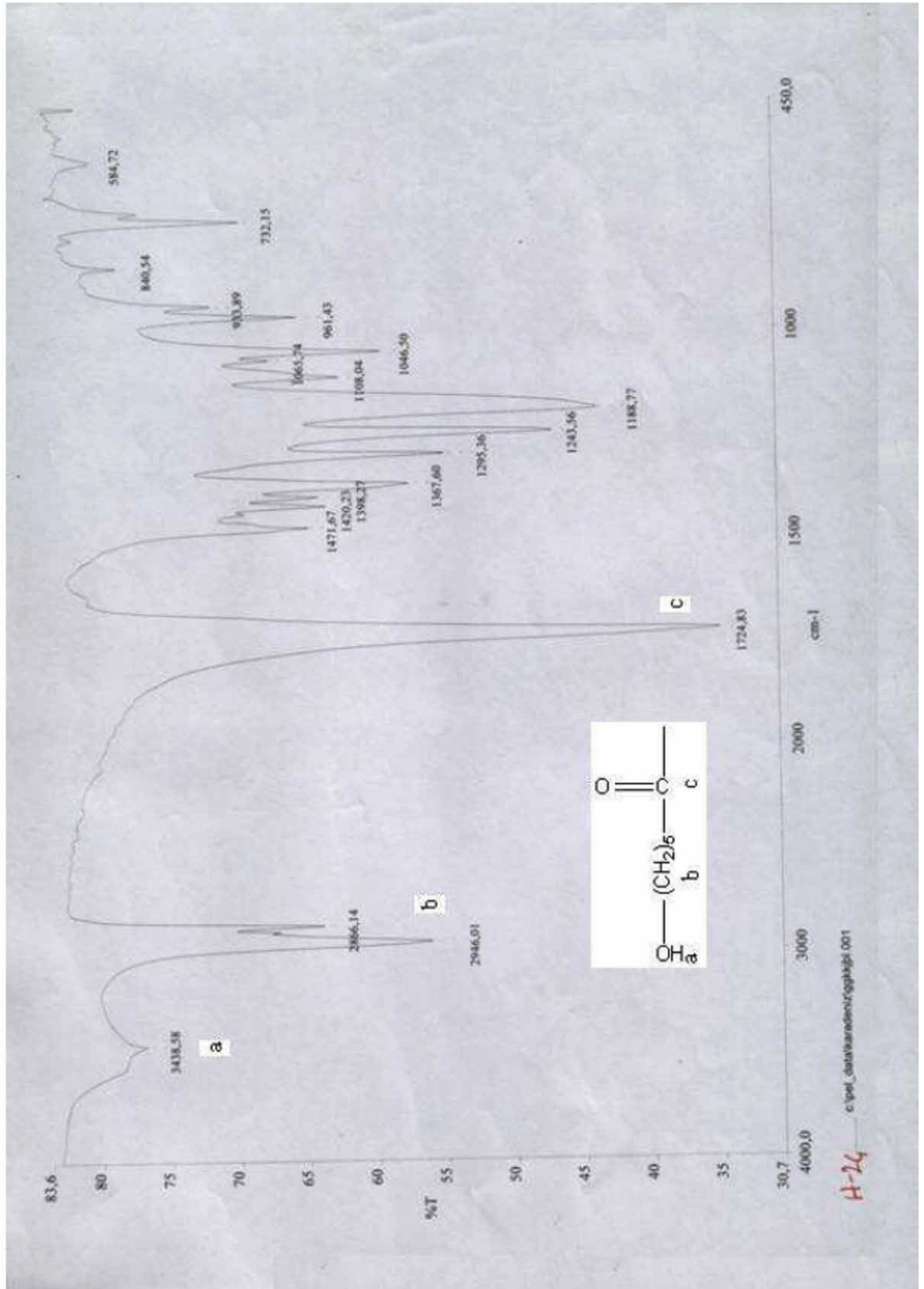
Ek Şema 2. PEG 1500'e ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



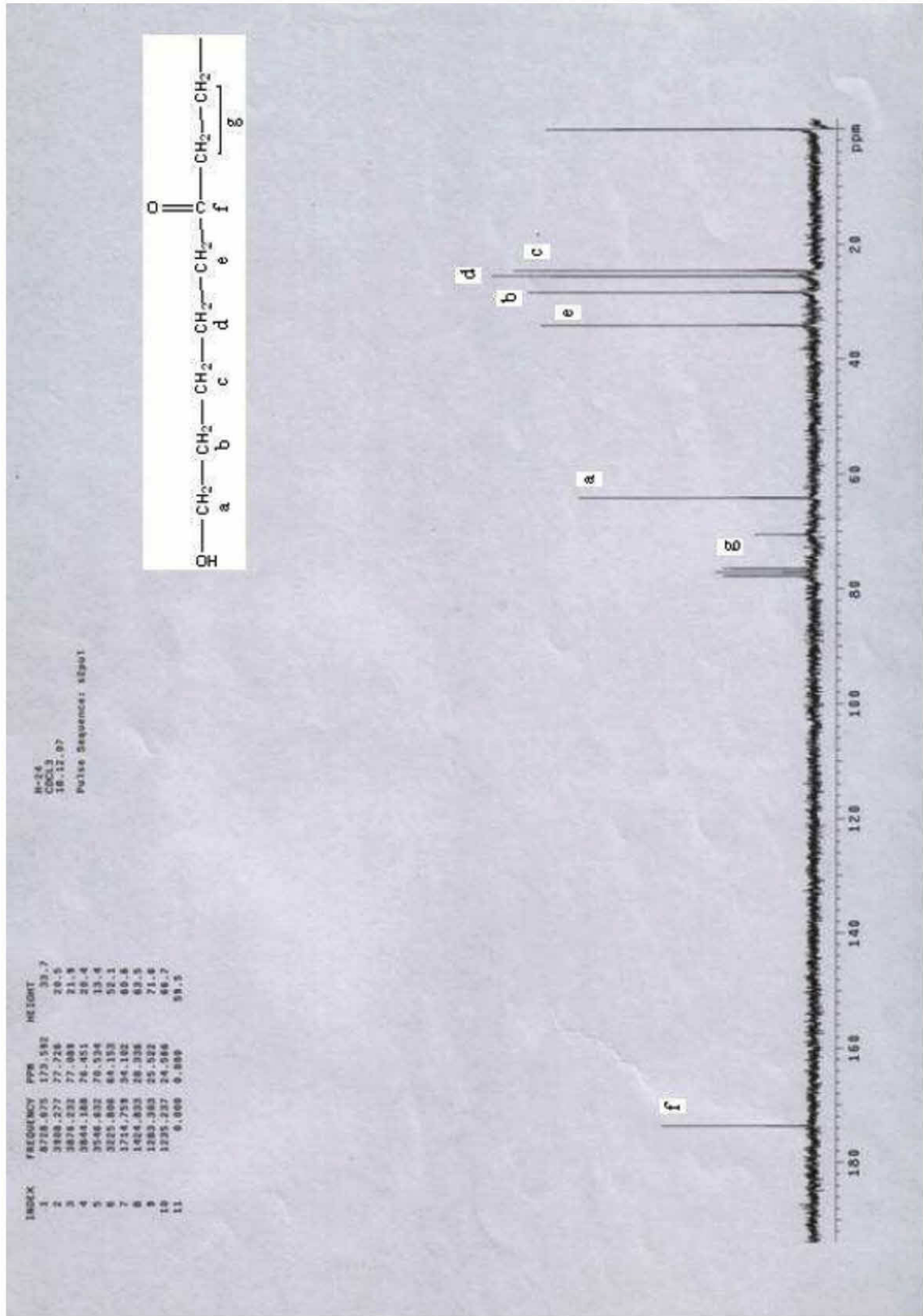
Ek Şema 3. PEG 1500'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



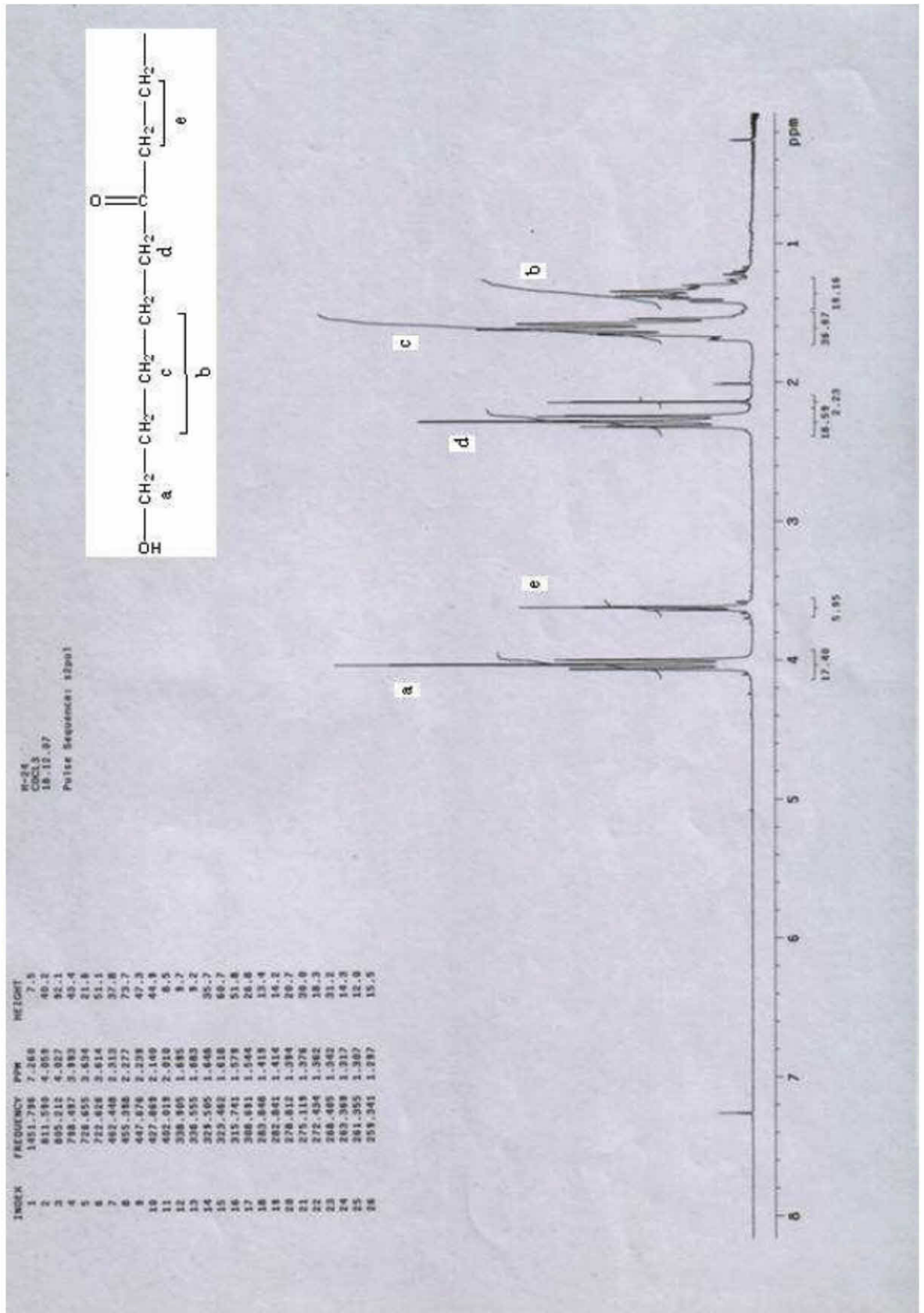
Ek Şema 4. H-24'e ait IR spektrumu



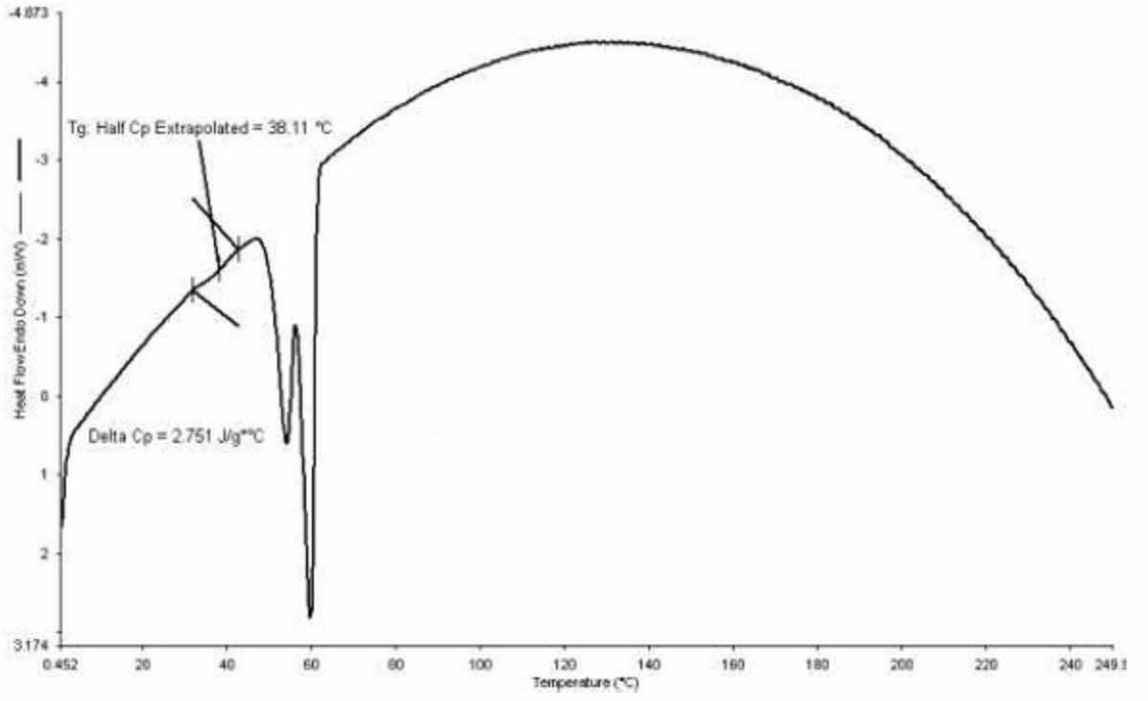
Ek Şema 5. H-24'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



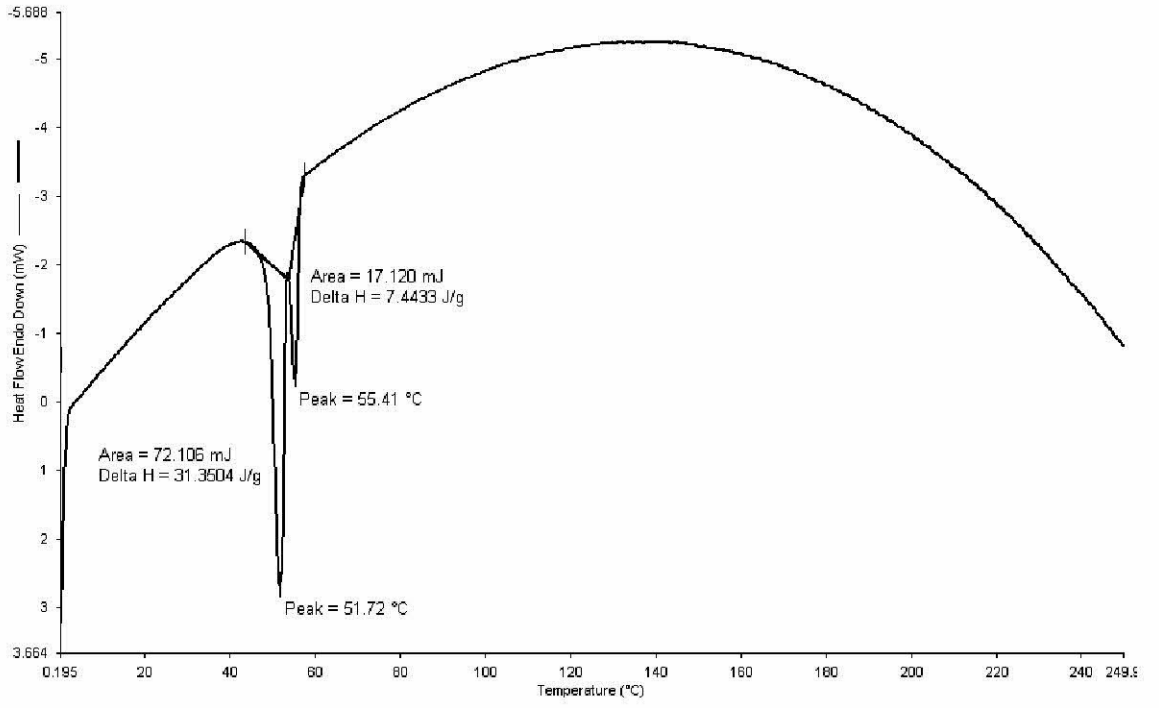
Ek Şema 6. H-24'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



**Ek Şema 7.** H-24'e ait ilk ısıtmada elde edilen camsı geçiş sıcaklığına ( $T_g$ ) ait DSC sonucu.



**Ek Şema 8.** H-24'e ait ikinci ısıtmada elde edilen erime ( $T_m$ ) değerine ait DSC sonucu.



**Ek Şema 9.** H-24'e ait ikinci ısıtmada elde edilen kristalleşme sıcaklığına ( $T_c$ ) ait DSC sonucu.

