

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

**HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU İLE
BLOK KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat GEÇER

**DANIŞMAN
Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK**

OCAK-2010

KARS

KABUL VE ONAY SAYFASI

T.C Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Murat GEÇER'in, Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK'ın danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı "Halka açılması polimerizasyonu ile blok kopolimerlerin sentezi "adlı bu çalışma ,yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından LisansüstüEğitim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oyile kabul edilmiştir.

...../...../.....

Adı soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK

Üye : Doç. Dr. Mithat KAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK

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

Enstitü Müdür
Prof.Dr. Abdullah DOĞAN

ÖNSÖZ

Bu çalışma Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisan tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmamda en büyük emeği geçen, yoğun çalışmalarından bana zaman ayırarak derin bilgilerinden faydalanma fırsatı veren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum, değerli bilim adamı, Sayın Prof.Dr. İsmail ÇAKMAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım esnasında ve tezin hazırlanması sürecinde yine katkılarını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hacı BAYKARA'ya ve değerli arkadaşlarım Mustafa SERTÇELİK, Huzeyfe OKUR ve Halil ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Kars-2010

Murat GEÇER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
TABLolar DİZİNİ.....	VII
1.GENEL BİLGİLER.....	1
1.1.Giriş.....	1
1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
1.2.1. Monomer çeşitlerine göre polimerler.....	2
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	4
1.3.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n).....	5
1.3.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (M_w).....	5
1.3.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (M_v).....	6
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	6
1.5. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	8
1.5.1. Başlama basamağı.....	10
1.5.2. Çoğalma basamağı.....	11
1.5.3. Sonlanma basamağı.....	12
2. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU.....	14
2.1. Halka – Açılma Polimerizasyonu Mekanizması.....	15
2.2. Halka – Açılma Polimerizasyonuna Örnekler.....	16
2.3.Katalizörsüz Halka-Açılma Polimerizasyonu.....	27
2.4. Serbest Radikalik Halka-Açılma Polimerizasyonu.....	28
3.ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI (ATRP).....	30
4. MATERYAL VE METOTLAR.....	38
4.1.PECH Polimerinin Katyonik Polimerizasyonu ile Sentezi.....	38

4.2. Poli(epiklorhidrin-blok-ε-kaprolakton) Blok kopolimerlerinin sentezi.....	39
4.3.Poli(epiklorhidrin-blok- ε-kaprolakton) Blok Kopolimerin ve Poliepi(klorhidrin Polimerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu.....	39
4.4. Metod.....	40
4.4.1. Kullanılan Malzemeler.....	40
4.4.2. Kullanılan Araçlar.....	40
5. BULGULAR.....	42
5.1. Poliepi(klorhidrin Katyonik olarak Polimerleştirilmesi.....	42
5.2. Poli(epiklorhidrin-blok-ε-kaprolakton) kopolimerlerinin Sentezi.....	42
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	45
7. KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	57
8. EKLER.....	58

ÖZET

Bu çalışmada Hidroksi grupları ihtiva eden poliepiokloridin ϵ - kaprolaktonun halka açılması polimerizasyon da kullanılarak poli(ϵ -kaprolakton-b- epiklorhidrin -b- ϵ - kaprolakton) kopolimerleri elde edildi. Elde edilen blok kopolimerler $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ve Jel Geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile karakterize edildi.

2010, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: Katyonik polimerizasyon, halka açılması, blok kopolimer

ABSTRACT

In this study, poli(epichlorhydrine) possessing hydroxyl groups was used for the ring opening polymerization of ϵ - caprolacton to yield poly (ϵ -caprolacton-b-epichlorhydrin-b- ϵ -caprolacton) diblock copolymer. The block copolymers was characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectrometry and Gel permeation chromatography.

2010, 71 pages

Key Words: Cationic polymerization, opening polymerization, block copolymer

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Kısaltmalar

Açıklama

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ECH	Epiklorhidrin
PECH	Poli(epiklorhidrin)
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
PVC	Poli(vinilklorür)
MMA	Metilmetakrilat
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
Bpy	Bipiridin
St	Stiren
Pst	Polistiren
P(MMA-b-St)	Poli(metilmetakrilat-blok- Stiren)
DBDTL	Dibutil kalay dilaurat
HEBIB	β -hidroksietil α -bromoizobütirat
PEVA	poli (etilen-b-vinil asetat)
DMA	2-(dimetil amino) etil metakrilat
OEGMA	Oksietilenglikol metakrilat
t-BMA	t-butil metakrilat
PMA	Polimetakrilat
MA	Metakrilat
NBS	N-bromosuksinimid
THF	Tetrahidrofur
DMF	dimetilformamid
PEO	poli(etilen oksit)
€-CL	€-kaprolakton

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Bir GPC kromatogram örneği.....	7
Şekil 2.	GPC cihazının şematik gösterimi.....	7
Şekil 3.	ECH'nın HBF ₄ ile kationik olarak polimerleştirilmesi için kullanılan düzenek.....	38
Şekil 4.	Poli(ε-kaprolakton-b- epiklorhidrin-blok-ε-kaprolakton) sentezi için kullanılan düzenek.....	39
Ek Şekil 5.	Poli(epiklorhidrin) PECH polimerine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu	51
Ek Şekil 6.	İE-1, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Ek Şekil 7.	İE-2, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Ek Şekil 8.	İE-3, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu.....	54
Ek Şekil 9.	İE-4, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Ek Şekil 10.	İE-1, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.....	57
Ek Şekil 11.	İE-2, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.....	58
Ek Şekil 12.	İE-3, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.....	59
Ek Şekil 13.	İE-4, P(ε-CL-b-ECH-b- ε-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC Kromatogramı.....	

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.	P(ECH-b- ϵ – CL) Blok kopolimerlerin Çözücü/çöktürücü (γ) oranları.....	40
Tablo 2.	PoliepiKlorhidrin sentezine ilişkin reaksiyon şartarı.....	42
Tablo 3.	PoliepiKlorhidrin pömerlerin ¹ H-NMR spektrumu sonuçları.....	42
Tablo 4.	PECH ile ϵ -CL'nun Halka Açılması Polimerlerinin sentezi için kullanılan başlatıcı,katalizör ve elde edilen deneysel sonuçlar ile ilgili bulgular.....	43
Tablo 5.	P(ECH-b- ϵ – CL) Blok kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrum Sonuçlar.....	44

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşantımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşungeçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır [1].

Polimerler; kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca, genç bir bilim dalı olan polimer kimyasal alanında, geleneksel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla karşılaşılır [1].

Polimer terimi Latince "poly": çok, "meros": birim kelimelerinden türetilmiştir. Polimerler, çok sayıda küçük moleküllü bileşiklerin kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan büyük moleküllerdir. Monomer ise, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır [2].

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento, gibi maddeler kullanmışlardır [2].

1930'lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapılar polimer olan bu malzemelerin,

insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve Nomex karışımından kurşungeçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metilmetakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir [2].

II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde çok hızlı gelişmeye sebep oldu. 1941–1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0'dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947'de epoksi reçineleri, 1948'de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütireftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979'da ABD'de yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton değerini aşmış, çelik üretim miktarını geçti. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bunun daha da büyük hızla devam edeceğini göstermiştir [1].

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısıl davranışlarına, teknolojik kullanımlarına, polimer zincirinin düzenlenilişine, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılmıştır [3].

1.2.1. Monomer çeşitlerine göre polimerler

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

A. Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesinden elde edilen ve tek tür tekrarlanan birim içeren polimerlere homopolimer adı verilir [3].



B. Kopolimerler: Polimer molekülü zincirinde birden fazla değişik tekrarlayan birim içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar zincir düzenleme şekline göre gelişigüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar [3].

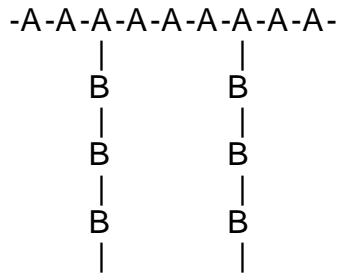
i. Gelişigüzel kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır [3].



ii. Ardarda kopolimer: Bu tür kopolimerlerde iki ayrı cins monomer eşdeğer miktarda ardışık olarak dizilmişlerdir [3].



iii. Graft kopolimer: Bu tür kopolimerler aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesi ile oluşan kopolimerlerdir [3].



iv. Blok kopolimerler: Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal

olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler $(AB)_n$, ABA, BAB, AB, ABBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadırlar [3].

$(AB)_n$ tipi blok kopolimer;	-AAABBBAAABBB-
ABA tipi blok kopolimer;	-AAABBBAAA-
Yıldız blok kopolimerler,	AAAABBBB BBBBAAAA
	AAAABBBB BBBBAAAA

1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir [4].

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir süreçtir. Genelde mol kütleleri 5000–10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük molekülü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır [4].

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, osmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüj ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir [4].

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_n), ağırlıkça

ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_w), vizkosite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (\overline{M}_z) [4].

1.3.1. Molekül ağırlığı sayı ortalaması (\overline{M}_n)

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve osmotik basınç gibi kolligatif özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri sayıca ortalama molekül ağırlığını verir. Bir polimer örneğinde bulunan bütün moleküllerin toplam W ağırlığını, bütün moleküllerin toplam N_x sayısına bölmekle bulunur (Denklem 1) [4].

$$\overline{M}_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

Burada N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.3.2. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (\overline{M}_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir (Denklem 2) [4].

$$\overline{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

Burada C_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık konsantrasyonu, W_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin ağırlık kesridir [4].

1.3.3. Molekül ağırlığı viskozite ortalaması (\overline{M}_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde δ bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle, $\alpha = 0,5 - 0,9$ arasında değerler aldığından, $\overline{M}_v < \overline{M}_w$ olur (Denklem 3) [4].

Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n \quad (4)$$

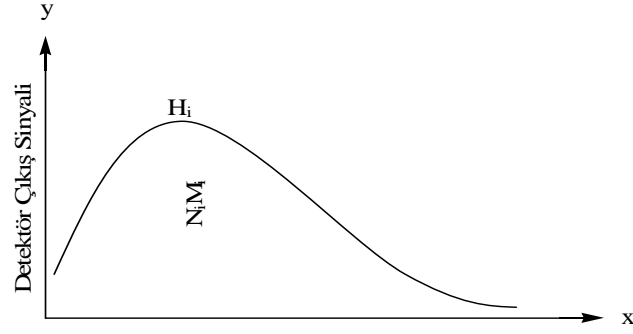
Şeklindedir.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer için, heterojenlik indisi (HI), $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir (Denklem 4)[4].

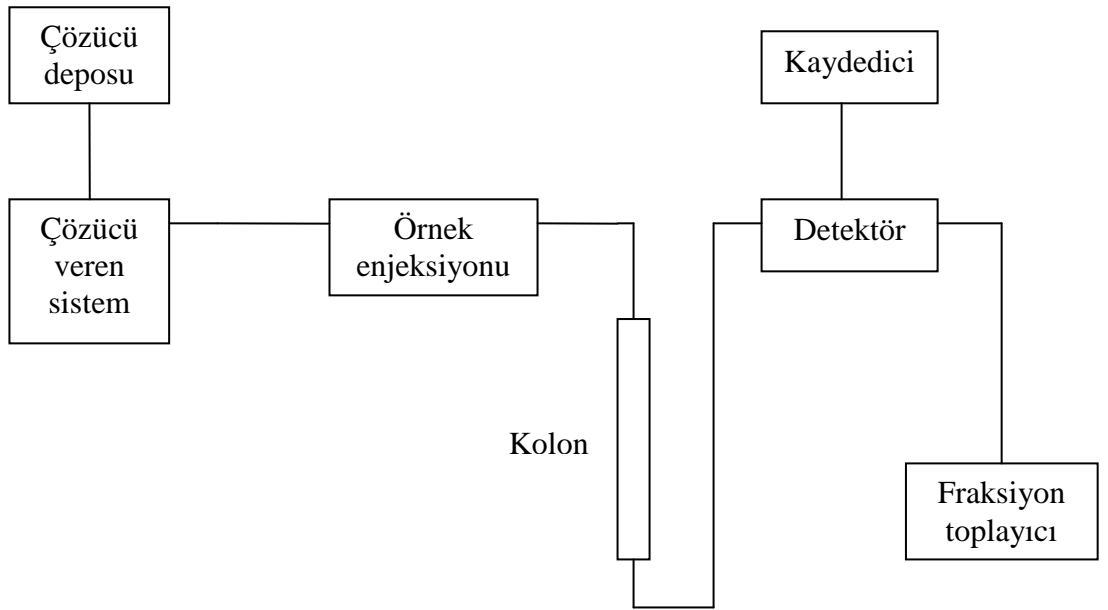
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir [5].

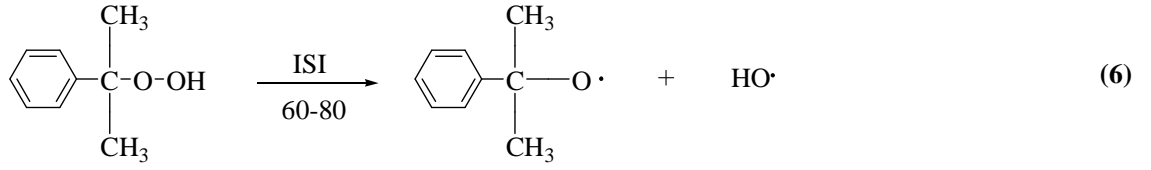
Kolondan çıkan çözelti aynı hızla dedektör hücresi içinden geçer. Bu sırada dedektörün şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Şekil 1’de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı, dedektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine (V_R) karşı kaydedilmesi ile elde edilir [5].



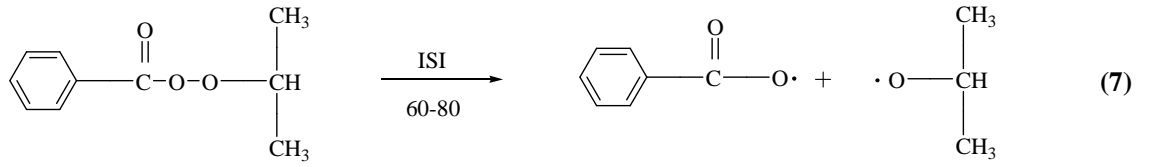
Şekil 1. Bir GPC Kromatogram Örneği



Şekil 2. GPC Cihazının Şematik Gösterimi



Kümin Hidroperoksit



t-butil benzoat

Isı etkisiyle parçalanarak ve serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür [7].

UV (ultraviyole), γ (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınılandırma dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışınılandırma o dalga boyunda yapılır [7].

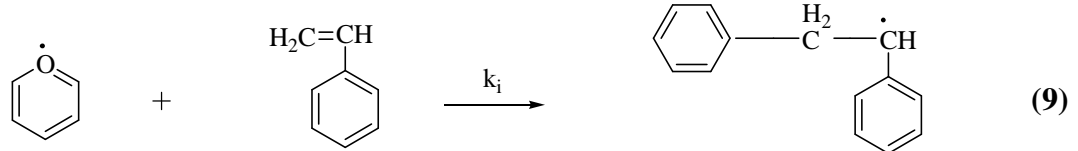
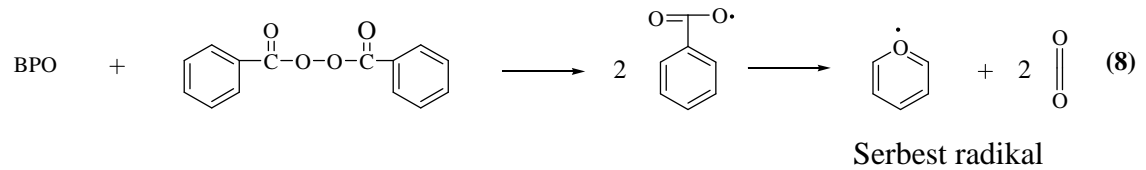
Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir [7].

Stiren ve metil metakrilat gibi bazı monomerler depolanmaları sırasında ısı ya da ışık etkisiyle kendiliğinden polimerleşirler. Bu sıvı monomerlerin içlerine polimerizasyonu engellemek için önleyici (inhibitör) adı verilen maddeler katılır. Önleyici molekülleri, monomerlerin depolanmaları sırasında oluşabilecek radikalik türleri yok ederler. Hidrokinon, benzokininon gibi maddeler önleyicilere örnek verilebilir [8].

Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [8].

1.5.1. Başlama basamağı

Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Denklem 8 ve 9).

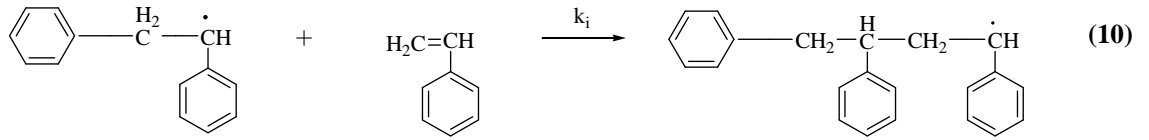


Serbest radikalik stiren
benzoil peroksit

stiren-serbest radikal

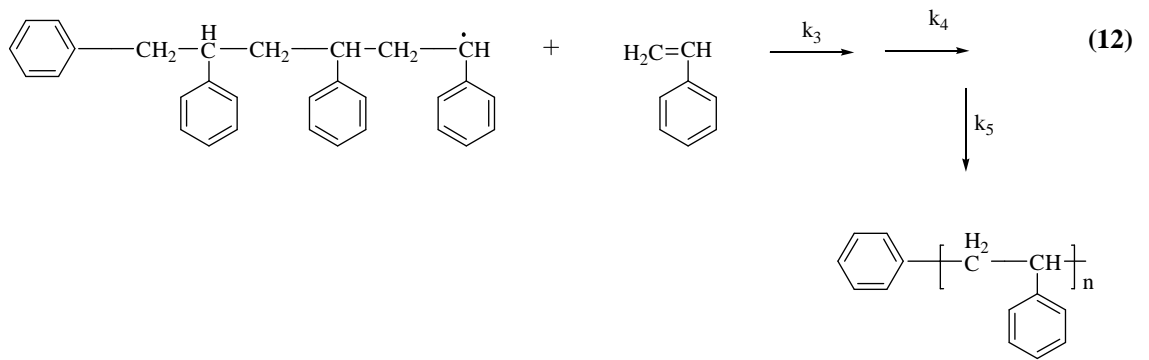
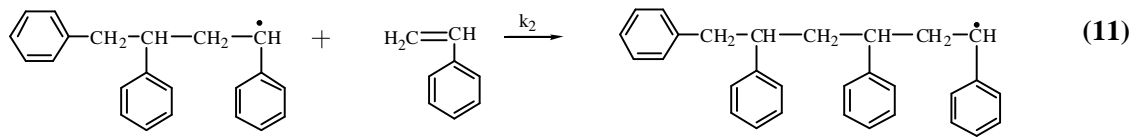
1.5.2. Çoğalma basamağı

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Denklem 10 -11-12) [8].



Stiren-serbest radikal

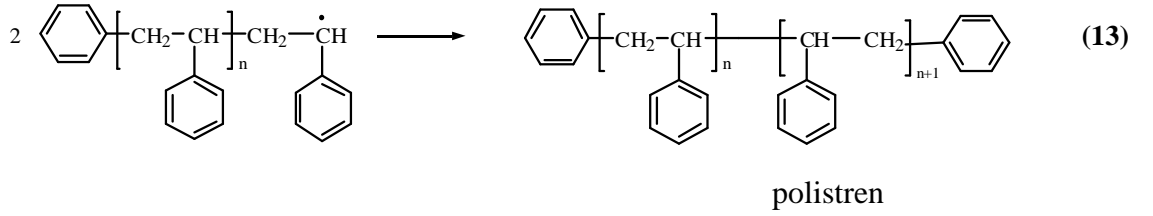
stiren



1.5.3. Sonlanma basamağı

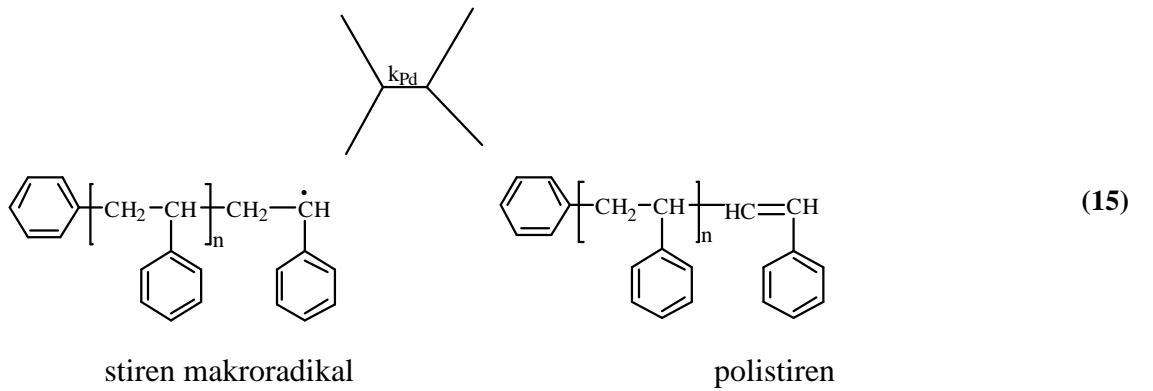
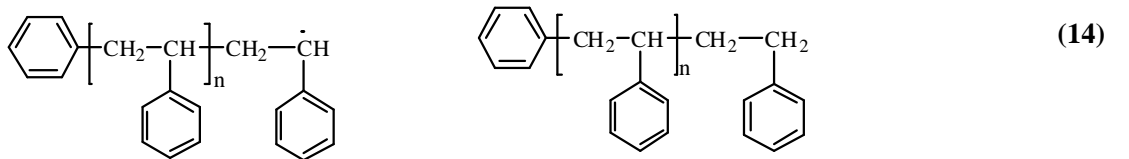
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Denklem 13) ve ayrılarak sonlanma (Denklem 14–15) olarak ikiye ayrılır [8].

i. Birleşerek Sonlanma: Birleşerek sonlanmada farklı büyümüş polimer zincirleri ölü polimer zinciri meydana getirir(Denklem 13) [8].



Şema 7. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

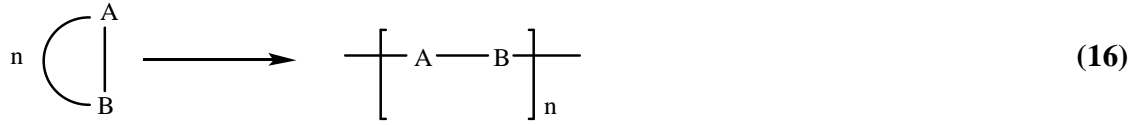
ii. Ayrılarak sonlanma: Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir(Denklem 14 ve 15).



Serbest radikal polimerizasyonunda aynı anda hem birleşerek sonlanma hem de ayrılarak sonlanma gerçekleşir. Stiren polimerizasyonunda yaklaşık % 77 oranında birleşerek, % 23 oranında ayrılarak sonlanma gerçekleşir [8].

2. HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU

Halka açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler (Denklem 16) [2].



Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar), halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam halka açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir [2].

Genel gösterimden anlaşılacağı gibi halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer moleküller arasında tepkime gözlenir ve monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Bu özellikleri açısından halka açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir [2].

Halka Açılma polimerizasyonu aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır.

Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içermeye zorunlulukları yoktur [2].

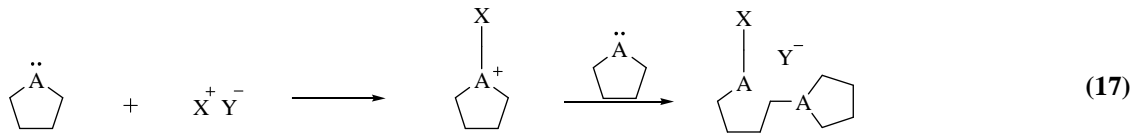
Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol

kütleli polimer elde edilir [2].

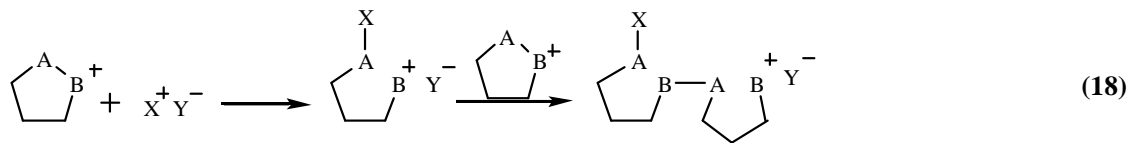
Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler [2].

2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka açılma polimerizasyonu genel anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonunun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün genellikle bir oksonyum iyonu olduğu öne sürülür. Katyonik halka açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir (Denklem 17) [2].



Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir (Denklem 18) [2].

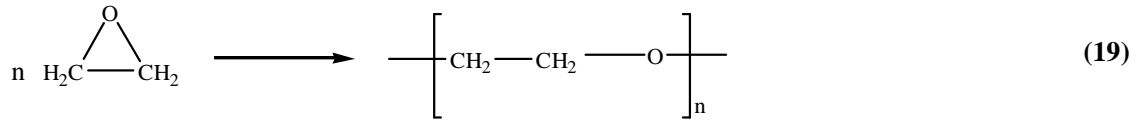


Çoğu halka açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonu hangi mekanizma üzerinden ilerlediği ayırt edilemez. Anyonik polimerizasyonunda kullanılan alkali metallere, metal alkiler gibi kimyasal veya katyonik katılma polimerizasyonunda kullanılan kuvvetli protonik asitlerdir. Lewis asitleri gibi kimyasallar halka açılma polimerizasyonunu başlatabilirler [2].

2.2. Halka Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

i) Halkalı eterler

Etilen oksit, hem anyonik hem de katyonik katalizörler yanında polimerleşirler(Denklem 19).

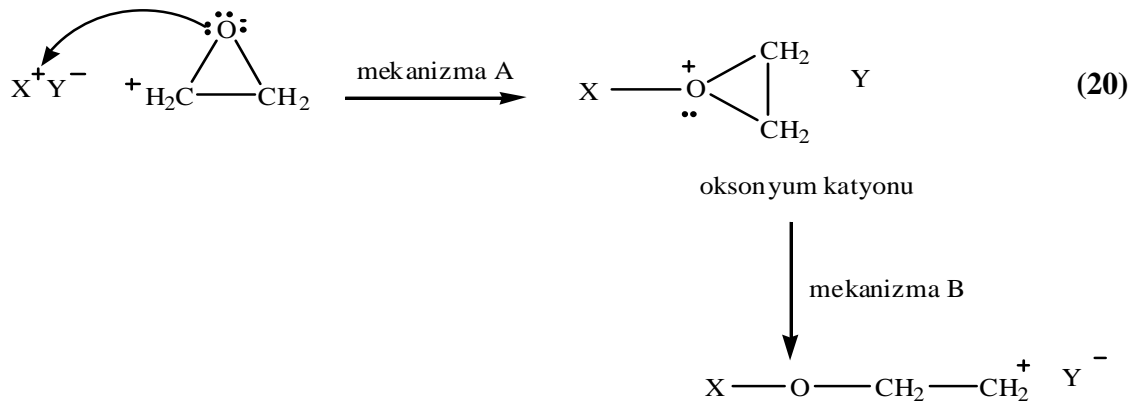


Etilen oksit

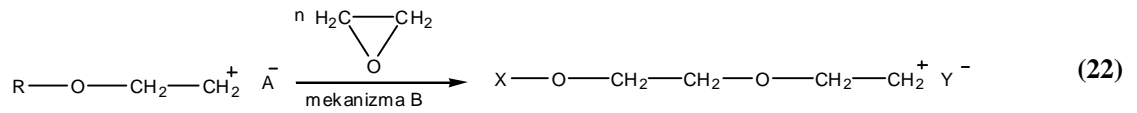
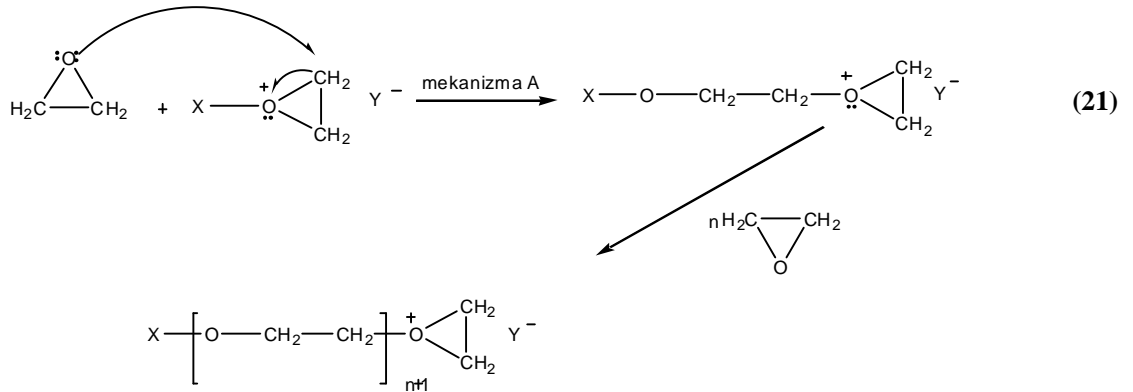
poli(etilen oksit)

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler; katyonik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir [2].

Etilen oksitin XY gibi bir başlatıcıyla katyonik halka açılma polimerizasyonunun başlama adımında, başlatıcıdan gelen X⁺ katyonik epoksinin oksijenine katılarak siklik oksonyum katyonu oluşur (A mekanizması) veya siklik oksonyum katyonu daha sonra açılarak doğrusal katyon verir(B mekanizma) [2].

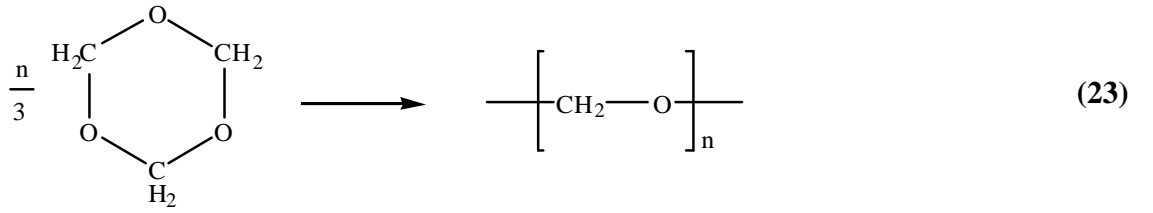


Mekanizma A üzerindeki büyümede yeni bir etilen oksit monomerindeki oksijen, oksonyum katyonundaki sterik açıdan en az engellenen CH₂ karbonuyla etkileşir. B mekanizması üzerindeki büyümede ise, doğrusal katyon başlama adımına benzer şekilde monomer moleküllerini katması şeklinde ilerler (Denklem 21 ve 22) [2].



ii) Trioksan

Trioksan, polioksümetilen (poliformaldehit) yapısında polimer verecek şekilde aşağıdaki genel tepkimeyle katyonik mekanizma üzerinden polimerleşir (Denklem 23) [2].

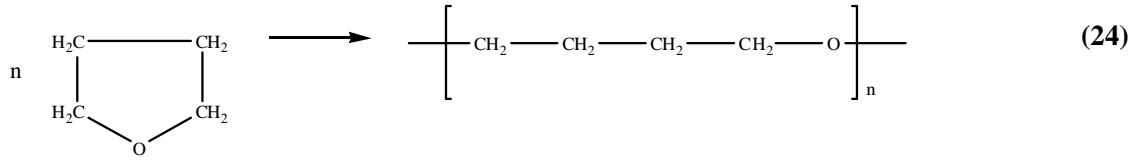


Polimerizasyon, bortriflorür veya diğer Lewis asit katalizörleri varlığında halkalı trimerin süblimleştirilmesi veya kristal trimerin γ - ışınları etkisinde bırakılmasıyla yapılabilir [2].

iii) Tetrahidrofuran

Tetrahidrofuran, fosfor veya antimon pentaflorür türü katalizörlerle katyonik yolla polimerleşebilirler. Polimerizasyon 30° C da 6 saat kadar sürdürüldüğünde mol kütlesi yaklaşık 300 000 g/mol dolayında olan politetrahidrofuran elde edilir [2].

Halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin yapısı monomerlerinden farklıdır. Bu nedenle, yaygın olmasa da, halka-açılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerin adlandırılmaları polimerlerin kimyasal yapısına bakılarak ayrıca yapılabilir. Örneğin, bu yaklaşımla yapılacak adlandırmada tetrahidrofuran polimerinin adı poli(tetrametilen oksit) olacaktır (Denklem 24) [2].

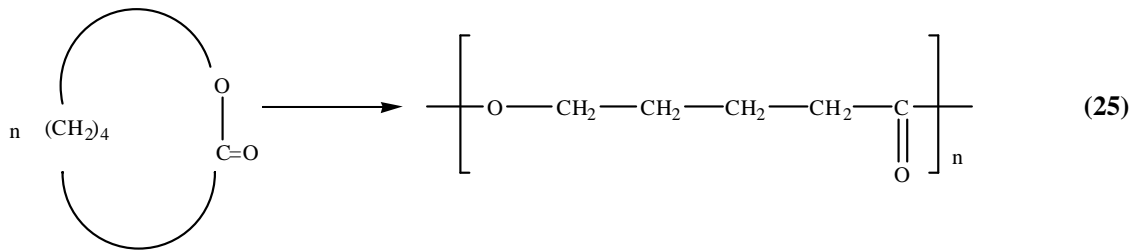


tetrahidrofuran

politetrahidrofuran

iv) laktonlar

Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik veya katyonik katalizörlerle poliesterler verecek şekilde polimerleşirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir. 6-lı halkaya sahip δ -valerolakton polimerleşirken, 5-li halkalı γ -bütirolakton polimerleşmez (Denklem 25) [2].

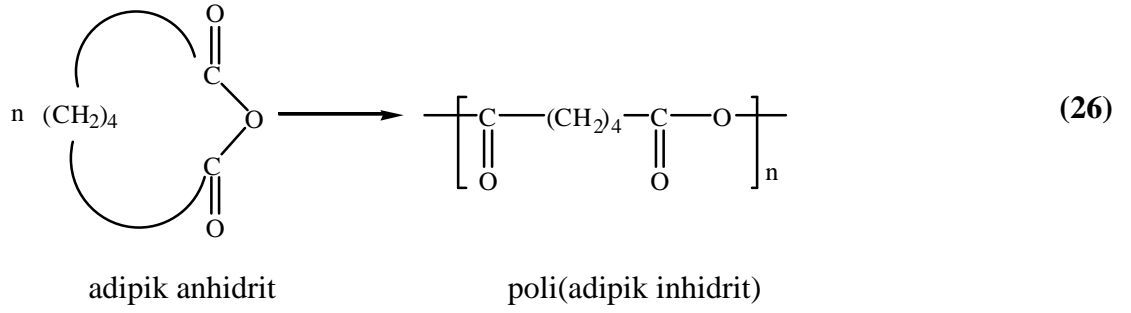


δ - valerolakton

poli(δ - valerolakton)

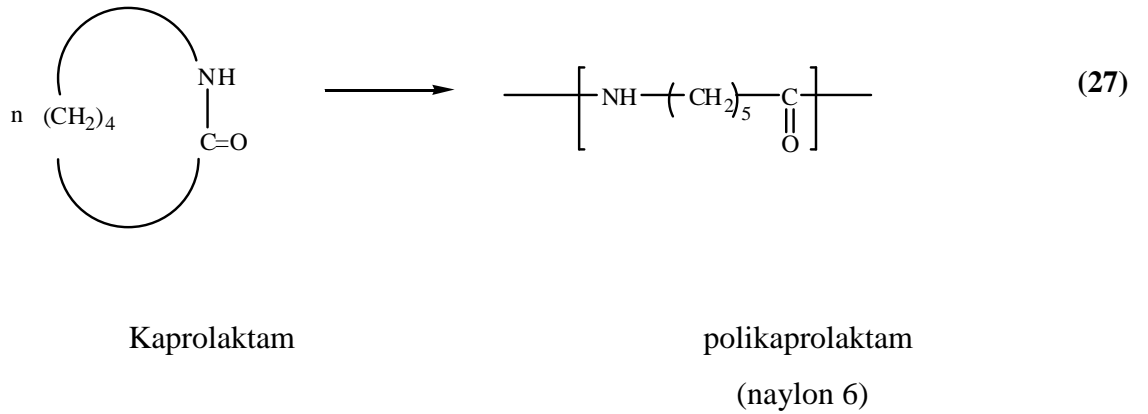
v) Halkalı Anhidritler

Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka- açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Soydam hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, AlCl_3 veya BF_3 eterat gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay 2-etilhekzanat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir (Denklem 26) [2].



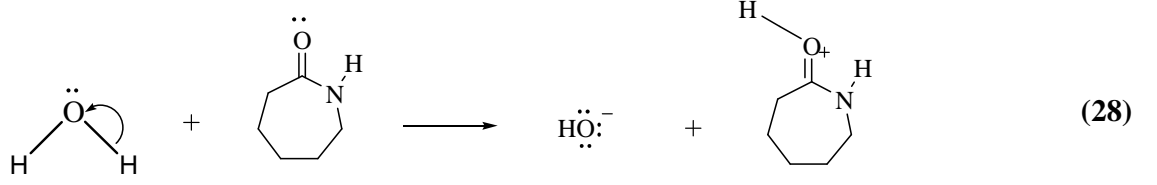
VI) laktamlar

Laktamların halka açılma polimerizasyonu ile naylonlar elde edilir. (poliamitler). Bu yöntem, kondensasyon tepkimeleri dışında naylonların sentezlediği önemli bir yoldur. Kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile üretilen naylon-6 iyi bilinen ticari naylonlardan birisidir. Polimerizasyon; güçlü bazlar (metal hidrürler, alkali metaller veya metal amitler), protonik asitler, aromatik aminler veya su ile başlatılabilir. Baz katalizli başlama çoğunlukla N-açillenmiş laktamlara uygulanır (Denklem 27) [2].



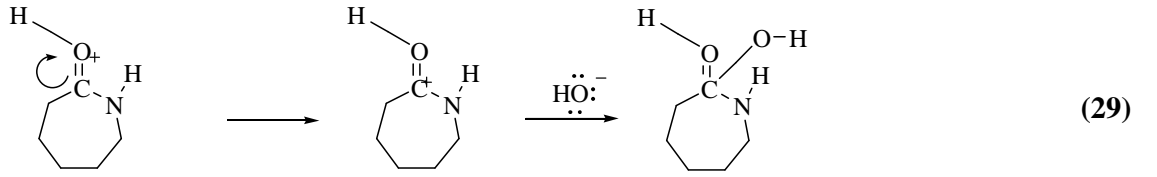
Kaprolaktamın su varlığında halka açılma polimerizasyonu konu girişinde verilen genel halka açılma polimerizasyonu mekanizmalarından B yi izler ve doğrusal katyon üzerinden büyüme tepkimeleri ilerler. Polimerizasyon %5-10 sulu kaprolaktam 250° C dolayına ısıtılarak yapılır. Polimerizasyonun ilk tepkimesi su ile karbonil grubu

arsındadır. Karbonil oksijeni suya bir çift elektron vererek suyun H atomunu alır ve ortamda protonlanmış karbonil ile hidroksil iyonu oluşur (Denklem 28) [2].



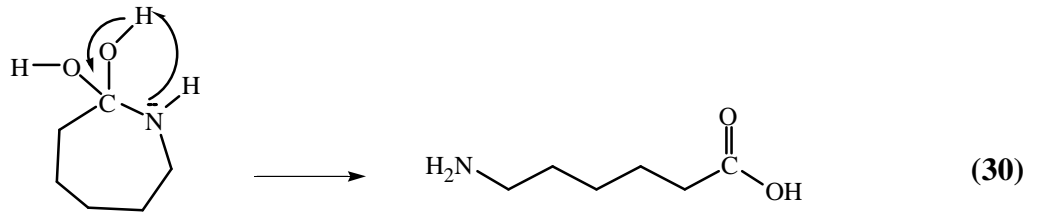
kaprolaktam

Daha sonra karbonil oksijeni, karbonil karbonunda pozitif yük bırakacak şekilde (karbokatyon) karbonil çift bağındaki elektronları alır. Karbokatyon ise ortamda bulunan hidroksil iyonlarıyla etkileşerek kararsız diol dönüşür (Denklem 29) [2].



Kararsız diol

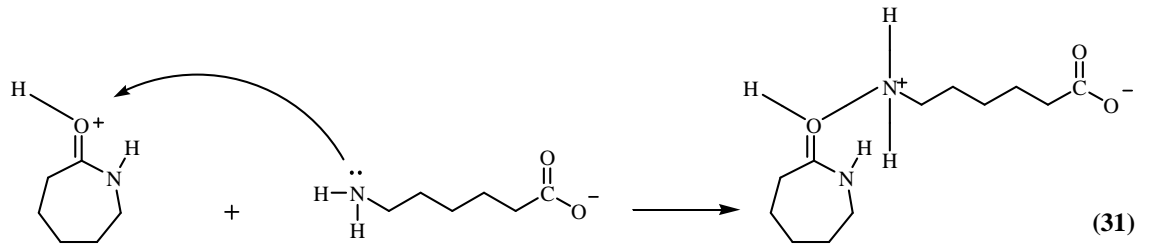
Kararsız dioldeki azot atomu, hidroksil gruplarındaki bir hidrojene çift elektron vererek kendisine bağlar. Bu sırada karbon–oksijen çift bağı oluşarak molekül doğrusal amino grup asit vererek şekilde açılır (Denklem 30) [2].



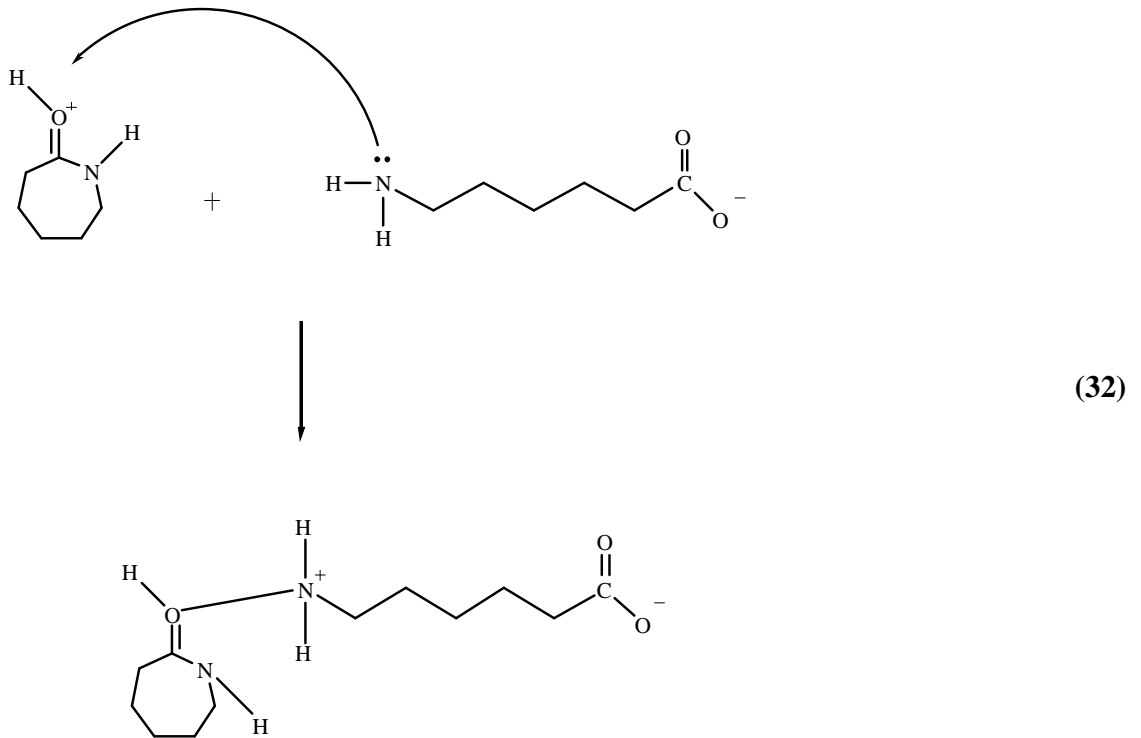
Kararsız diol

doğrusal amino asit

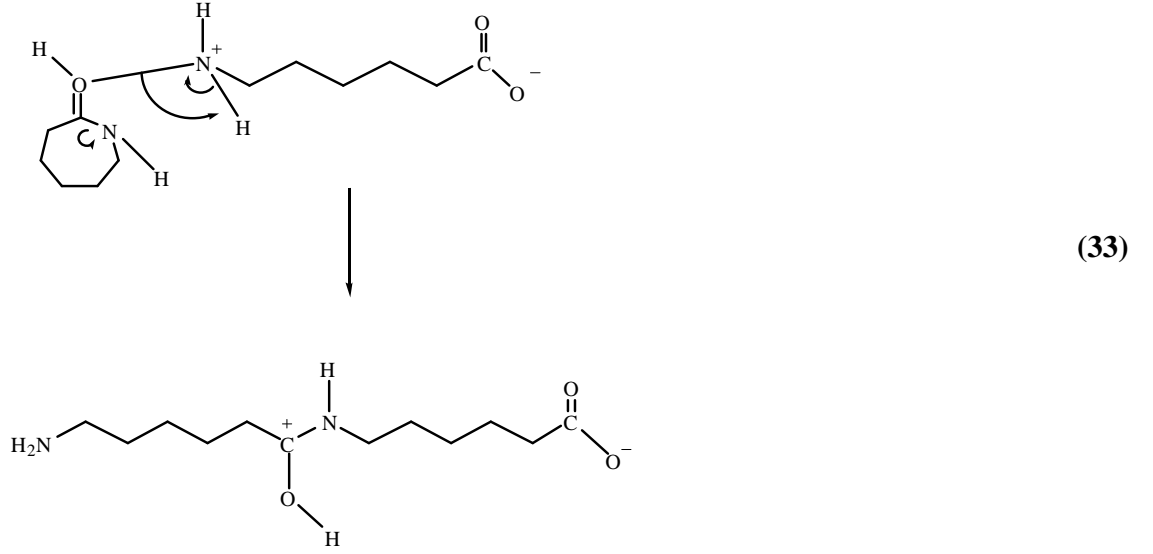
Ortamda bulunan kaprolaktam, amino asitten bir hidrojen atomu olarak onu anyon haline dönüştürür, kendisi ise daha önce verilen tepkimeyle karbokatyon oluşturacak şekilde düzenlenir (Denklem 31).



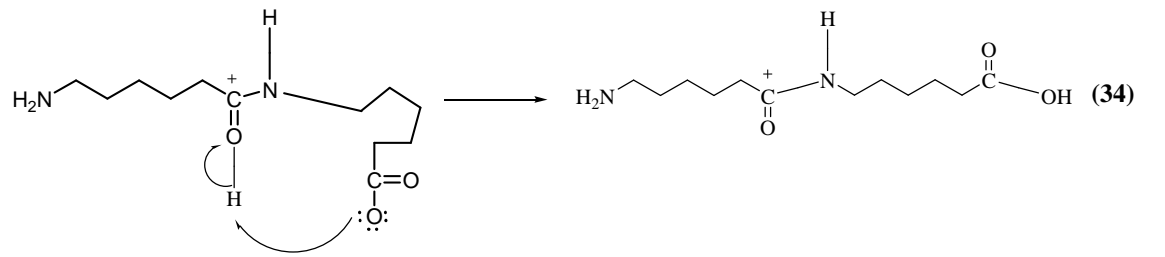
Nükleofilik etkiye açık olan karbokatyon, doğrusal aminoasit anyonuyla tepkimeye girerek kararsız bir amonyum bileşiğine dönüşür (Denklem 32).



Amonyum azotuna bağlı hidrojen kaprolaktam azotuna aktarılır ve bu sırada molekül ucundaki halka açılarak doğrusal yapıya geçilir (Denklem 33).



Karboksilat grubundaki oksijen, molekülün ortasında bulunan hidroksil hidrojenini alır ve geride bir karbonil grubu oluşur (Denklem 34) [2].

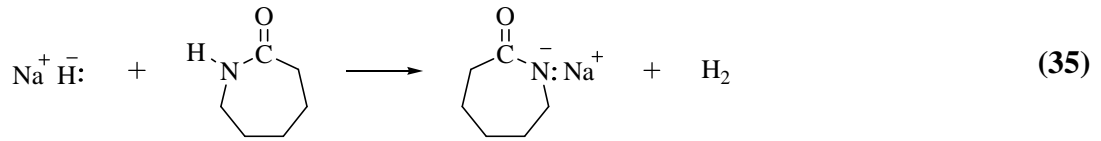


Tepkime elde edilen asit yeniden daha önce verilmiş olan kaprolaktam-karboksilik asit grubu arasındaki tepkimeyi izleyerek yeni bir kaprolaktam molekülünü zincire katar ve benzer adımların yinelenmesiyle polikaprolaktam elde edilir.

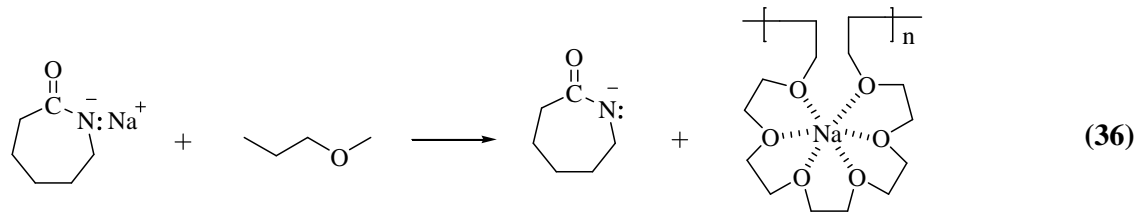
Kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu, konu girişinde verilen genel halka-açılma

polimerizasyon ortamında kaprolaktam yanında sodyum hidrür, poli(etilen oksit) ve N-asetil kaprolaktam bulunur.

Sodyum hidrür (NaH) başlatıcı görevi yapar ve kaprolaktamdan bir amit hidrojeni koparak, amitten daha nükleofil olan sodyum tuzu oluşturur (Denklem 35).

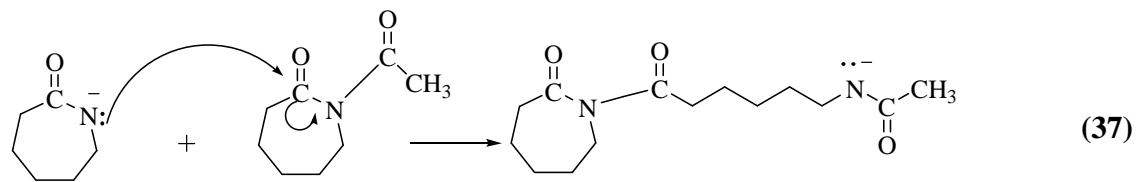


Kaprolaktamın sodyum tuzunun sodyum iyonlarından ayrılmış amit iyon yapısı, tuzundan daha aktiftir. Polimerizasyon girdilerinden olan poli(etilen oksit) iyonlarıyla karmaşık yaparak serbest amit iyonlarının oluşmasını sağlar (Denklem 36 ve 37).



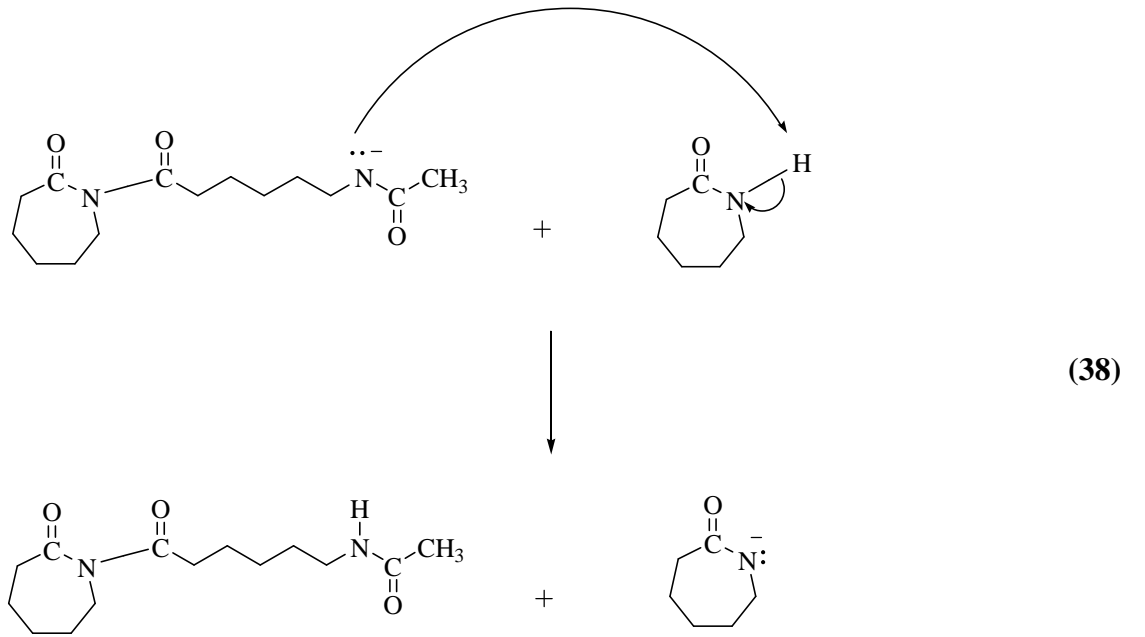
Kaprolaktamın poli(etilen oksit) sodyum tuzu

Serbest amit iyonları N-asetil kaprolaktamla etkileşir ve başlama adımı tamamlanır.

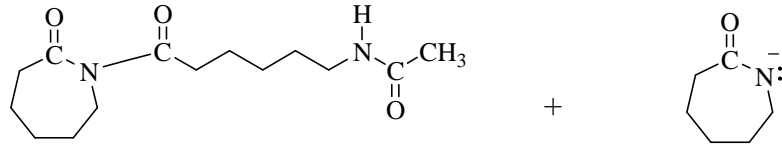


N-asetil kaprolaktam bir imit olduğu için yukarıdaki tepkimeye amit yapısındaki kaprolaktamdan daha kolay katılır. Ayrıca, kaprolaktamdan oluşacak amin iyonları, N-asetil kaprolaktamdan oluşan amit iyonlarından daha kararsızdır.

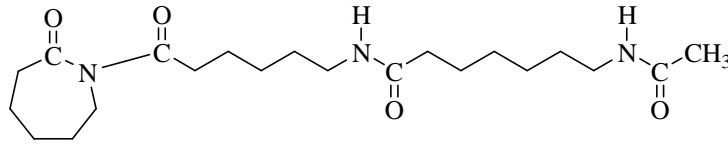
Büyüme adımında, başlama adımında oluşan amit anyonu NaH'ün yaptığı gibi kaprolaktam molekülünden bir amit hidrojeni koparır (Denklem 38).



Tepkime sırasında yeni bir amit iyonu oluşur ve bu amit iyonu, tepkimesiyle zincire bir monomerin daha katılmasını sağlar (Denklem 39).



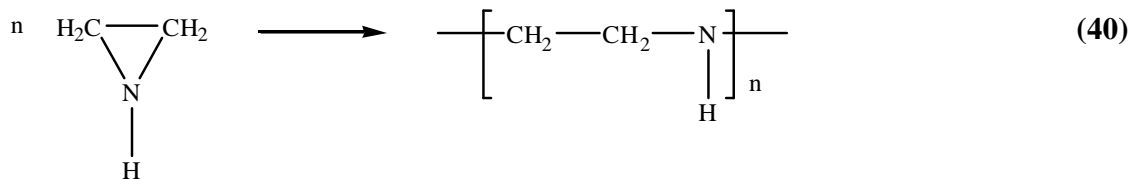
(39)



Son bileşik yukarıdaki adımlar üzerinden yeni bir kaprolaktam molekülüyle etkileşir ve benzerkatılmalarla zincir büyür [2].

Vii) Etilenimin

Etilenim, katyonik başlatıcılarla çok hızlı polimerleşir. Monomerin kanserojen olması polimerinin kullanım yerlerini sınırlar (Denklem 40) [2].

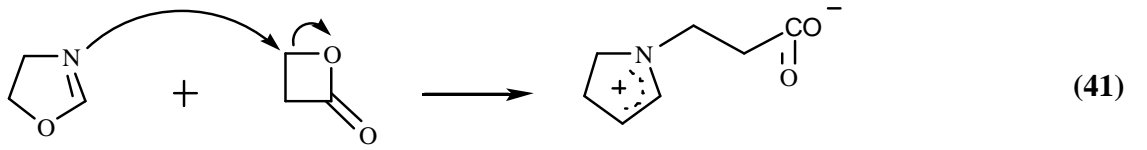


Etilenimi

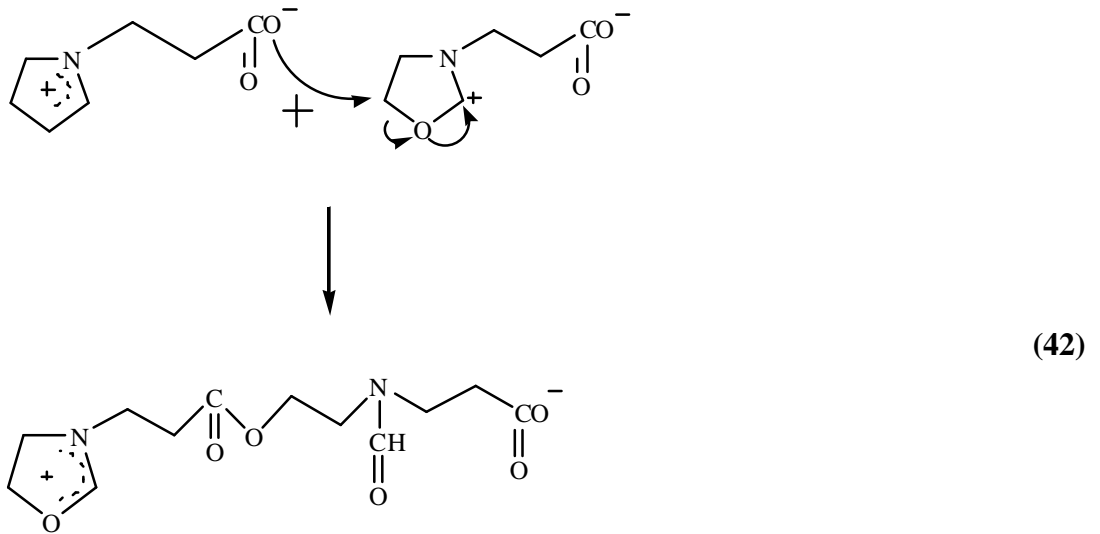
polietilenimi

2.3.Katalizörsüz Halka Açılma Polimerizasyonu

Nükleofilik ve elektrofilik iki halkalı monomer etkileştirildiğinde, biri diğerinin halka açılma polimerizasyonunu başlatabilir ve bir kopolimer elde edilir. Başlatıcı kullanılmasını gerektirmeyen bu tip polimerizasyon zwitter iyon ara ürünleri üzerinden ilerler. Birbiriyle kopolimerizasyon tepkimeleri vermeye yatkın yeterince nükleofilik ve propiyolakton katalizör kullanılmadan oda sıcaklığında halka açılmasıyla kopolimerleşir (Denklem 41 ve 42) [2].



Okzaolin propiyolakton zwitter iyon

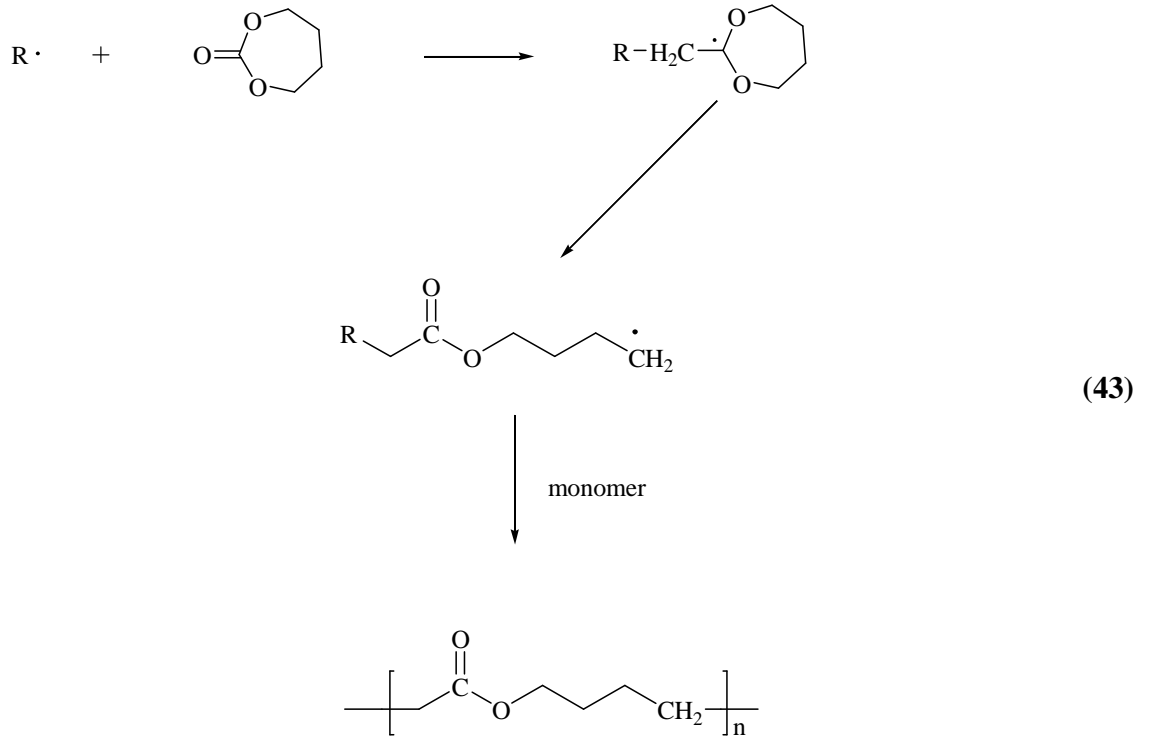


2.4. Serbest Radikalik Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonu genel iyonik mekanizma (anyonik veya katyonik) üzerinden ilerler. Radikalik mekanizmayla polimerleşebilen bazı halkalı monomerler de vardır.

Uzun yıllar yalnız vinilsiklopropan veya bisiklobütan türevleri gibi gergin halkalı bileşiklerin radikalik halka açılma polimerizasyonu ile polimerleştiği bilinmekteydi. Son yıllarda gergin halkalar bulunmayan 1,3-dioksanpenler tipi halkalı bileşiklerin de radikalik yolla polimerleşebildiği anlaşılmıştır [2].

2-metilen-1,3-dioksanpenin aşağıda verilen polimerizasyon tepkimesinde olduğu gibi monomere radikal katıldıktan sonra oluşan halkalı radikal doğrusal bir radikal verecek şekilde açılır (izomerizasyon). Monomer molekülleri radikalik aktif uca ard arda katılarak zinciri büyütür (Denklem 43) [2].



3. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI (ATRP)

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (atom transfer radikal addition- ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır [9]. Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünülmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü / yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır [10]. ATRP yaklaşımını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarılı [11].

Bu yöntemlerle, serbest radikal polimerizasyon kontrollü / yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlandı. ATRP, yaşayan radikal polimerizasyonu ile karşılaştırıldığında birçok avantajı ve geniş endüstriyel yaklaşımlarda kullanımının yaygınlığı nedeniyle çok büyük öneme sahiptir. ATRP'nin son yıllardaki inceleme alanları katalizör sistemlerinin reaktivitesini değiştirmek ve

kontrollü / yaşayan polimerizasyonun temeli olan polimerizasyon sıcaklığını düşürmektir. ATRP'de yüksek reaktiviteli yeni bir katalizör sistemi geliştirmek ve bazı ilave ölçümlerle ATRP'nin mevcut katalizör sisteminin reaktivitesini değiştirmek gerçekleştirilmesi gereken iki temel konu olabilir [11].

Atom transfer radikal katılması organik sentezlerdeki karbon-karbon bağının oluşumu için etkin bir yöntemdir ve bu yöntemin birçok yönleri yeni yeni tanımlanabilmektedir [12]. Bu reaksiyonların bazısında geçiş metali katalizörleri tersinir bir redoks işleminde halojen atomu taşıyıcısı olarak davranır. Başlangıç olarak, M_t^n geçiş metali türleri organik halojenürler ile $M_t^{n+1}X$ oksitlemiş türlerine dönüşür ve karbon merkezli R. radikali, Y alkenine molekül içi veya moleküller arası radikal katılmasında yer alır. $M_t^{n+1}X$ ve RY arasındaki reaksiyon RYX ürünü verir ve indirgenmiş geçiş metali türleri oluşur. Bu başlatıcı sistemli ATRP ile ticari serbest radikal polimerizasyonla elde edilen polimerlerden daha dar molekül ağırlığı dağılımında ve istenen molekül ağırlığında polimer eldesi gerçekleştirilir. Polimerleşme derecesinin yüksek oranda olması dar polidispersiteli polimerlerin oluşmasını sağlar. ATRP için reaksiyon sıcaklığı oldukça geniş bir aralıkta seçilebilir.

ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir [13].

ATRP, alkil halojenürlerin metal / amin kompleksi katalizörleri ile olefinlere katılma reaksiyonu (atom radikal addition, Kharasch reaksiyonu) üzerine temellendirilir. Serbest radikal polimerizasyonda kontrol edilebilir bir yöntem olarak son yıllarda geliştirildi. Düşük oksidasyon basamağındaki Cu (I), Fe (II), Ni (II) ya da Ru (II) gibi geçiş metalleri ile 2,2'-dipiridin gibi bazı amin ligantların oluşturduğu kompleksler katalizörlüğünde aktif halojen bileşikleriyle başlatılan bir redoks tepkimesi ile yürüyen polimerizasyon tekniğidir. Fakat Fe (III) gibi yüksek oksidasyon basamağındaki metallerin alkil halojenürler varlığında ATRP için başlatıcı etkinliği göstermediği görülür [14].

Metal katkılı kontrollü radikal polimerizasyon detayları birbirinden bağımsız gruplar tarafından meydana çıkarıldı [15]. Başlatıcı olarak uygun alkil halojenürler, katalizör olarak metal halojenürler ve eş-katalizör olarak da amin içeren ligantlar kullanılmaktadır. Kontrollü bir biçimde düşük molekül ağırlığı dağılımlarında ve istenen molekül ağırlığına sahip moleküllerin eldesine olanak vermekte başka bir deyişle lineer, dallı, çok dallı, fırça gibi çeşitli şekillerde, yıldız, düzenli ağ, jel gibi çeşitli yapılarda polimerizasyona imkân tanımakta ve çok sayıda monomerlere uygulanmaktadır [16]. Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı [17].

ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır [18]. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır.

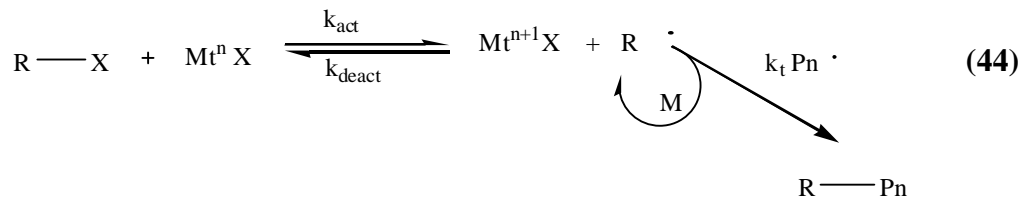
ATRP ile makrobaşlatıcıların sentezini yapmak mümkündür. Literatürde poli (oksietilen) sentezi yapılmış ve blok kopolimerlere dönüştürülmüştür [19]. PEG (polietilen glikol) gibi yaygın kullanılan hidrofilik polimerler değişik alanlardaki potansiyel uygulamalarda örneğin biyolojik, biyomedikal, yüzey kimyası (dispersiyon stabilizörleri, surfaktanlar v.b.), elektrokimya, çözünürlük, esneklik gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar [20].

ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir [21]. ATRP çoğunlukla kütle ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır. Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarındanıdır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomerlere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir

yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir. ATRP’de polimerizasyon hızının, başlatıcının yapısına ve aktivitesine, katalizörün aktivitesine, çözücü polaritesine, monomerlerin fonksiyonel gruplarına ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon hızı, çoğalma basamağı, hız sabiti ve denge sabitindeki artış sebebiyle artmaktadır. ATRP’de ligantların aktivite artışı genel olarak, alkilamin > piridin > alkilimin >> arilimin > arilamin sırasını takip etmektedir [22].

Kontröllü / yaşayan radikal polimerizasyonlar için ATRP etkili bir yoldur. ATRP özellikle yan ve zincir sonu gruplara sahip polimerlerin hazırlanması için uygundur. Böylece ard arda ek monomerler arasındaki zincir uzatma reaksiyonlarının yüksek verimi sağlanarak ve hibrit katalitik sistem kullanılarak, zincirin son gruplarında halojen atomu ihtiva eden polimerler elde edilmektedir [22]. ATRP’de amido, azido, ester, epoksi, siyano, etoksi gruplar içeren pek çok monomerler, halojenlenmiş başlatıcılar ve makrobaşlatıcılar kullanılarak polimerleştirilirler. Zincir sonlarındaki halojen gruplar azido ve amido gibi diğer fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir [23].

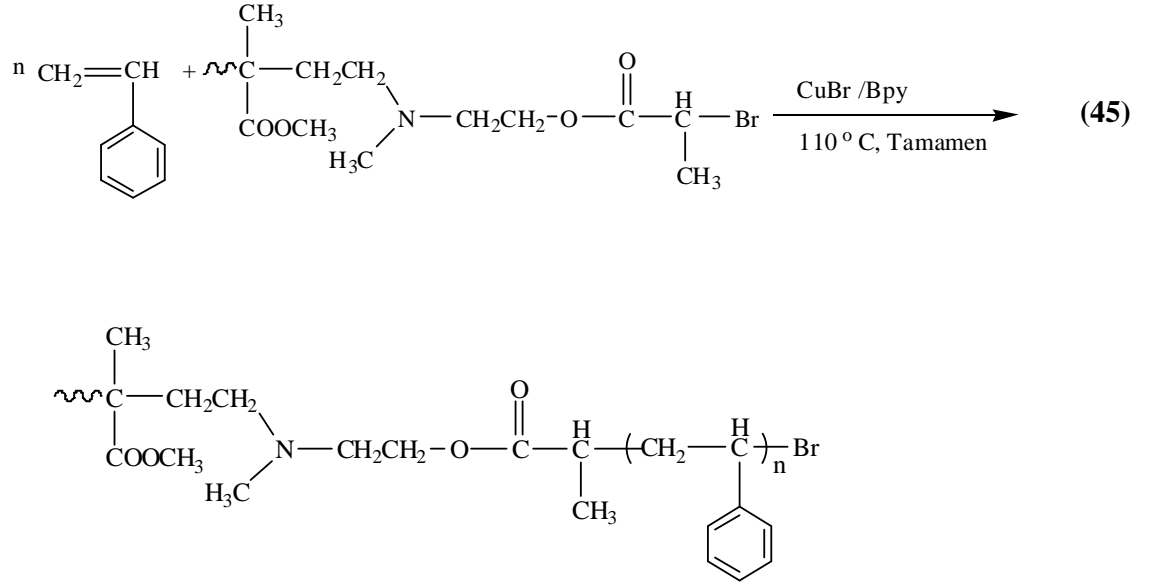
Yöntem: Atom transfer radikal polimerizasyonu halojenürden Mt^n /Amin komplekse halojen transferi ile oluşan radikalın monomere katılması ve halojen atomunun tersinir olarak büyüyen radikalın geri tranferi ile gerçekleşir (Denklemler 44). ATRP’nin başarısı aktivasyon ve deaktivasyon reaksiyon hız sabitlerinin arasındaki orana bağlıdır. ($K_{eq} = K_{act}/K_{deact}$).



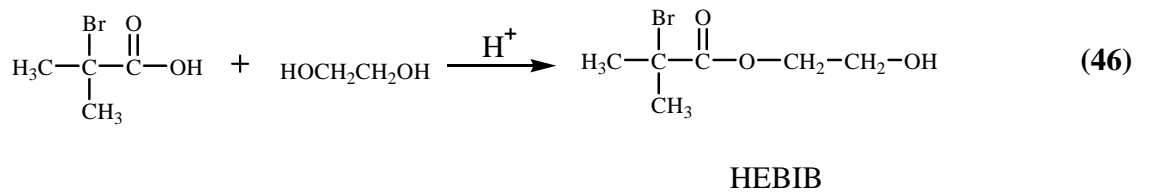
Genellikle K_{eq} oldukça küçüktür. Bu durum, polimerizasyon süresince radikal konsantrasyonunun minimum olmasına ve böylece sonlanma reaksiyonlarının en aza

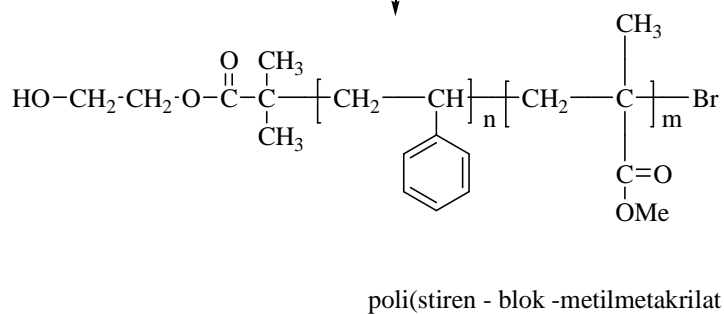
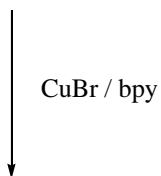
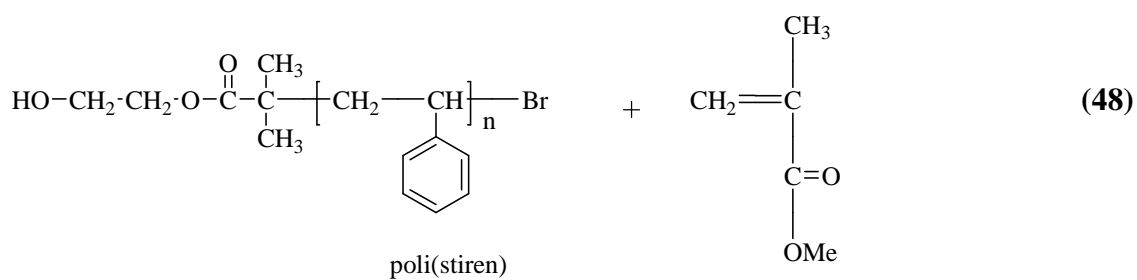
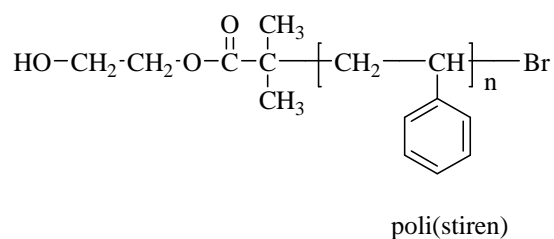
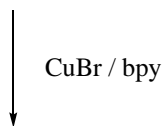
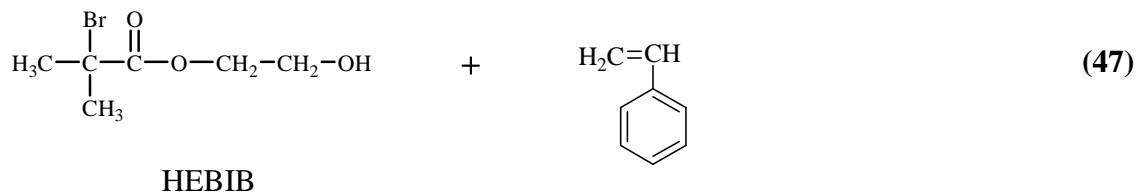
indirgenmesine neden olur.

Brom sonlu PMMA ve yerine göre makrobaşılatıcı ve katalizör olarak CuBr/Bpy kullanılarak stirenin ATRP'si gerçekleştirilmiştir [24].

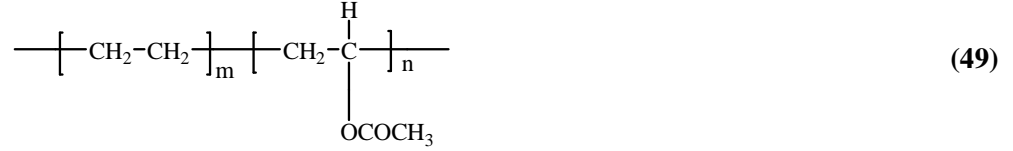


Tao ve çalışma arkadaşları (2003), Denklem 46'de görüldüğü gibi β -hidroksietil α -bromoizobütirat (HEBIB) başlatıcısını sentezleyerek ATRP reaksiyonu ile S ve MMA'nın blok kopolimerizasyonunda gerçekleştirilmiştir (Denklem 46–48) [42].

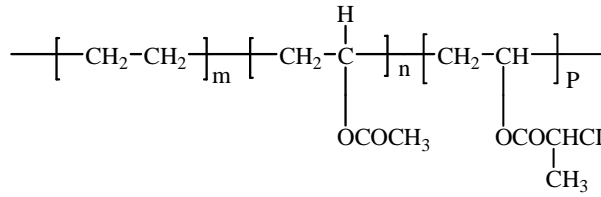
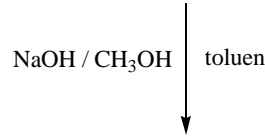




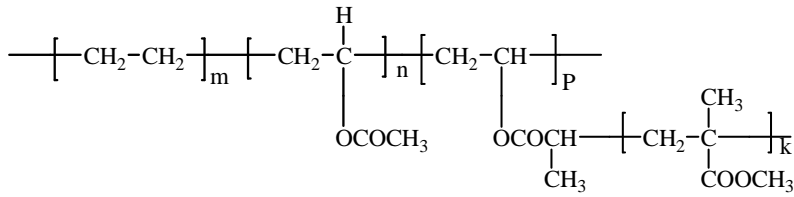
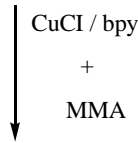
Garcia ve çalışma arkadaşları (2002), Denklem 49’da görüldüğü gibi ATRP ile poli(etilen-b-vinil asetat) (PEVA) blok kopolimerinden başlayarak graft kopolimerler sentezi gerçekleştirilmiştir [25].



poli(etilen-blok-vinil asetat)(PEVA)



PEVACI

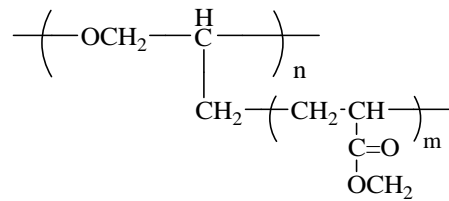
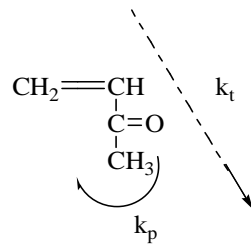
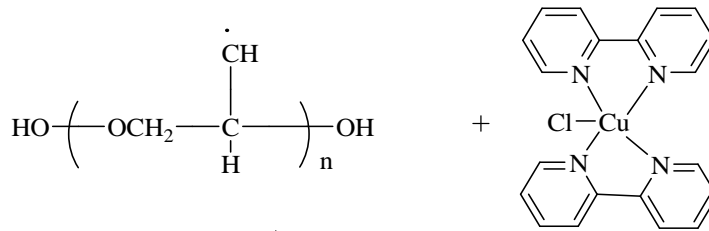
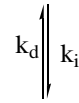
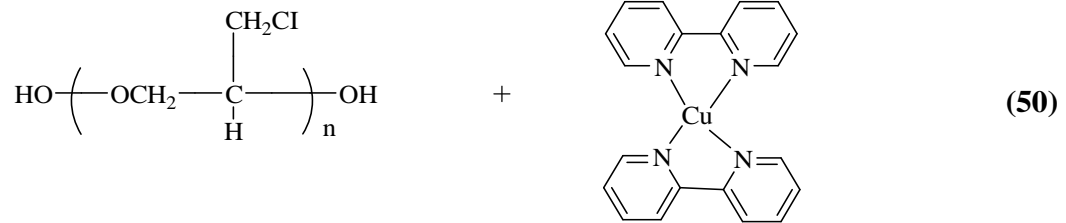


Poli(etilen -blok - vinil asetat - graft - metilmetakrilat)

Cakmak ve çalışma arkadaşları (2006), Denklem 50’de görüldüğü gibi ilk önce katyonik polimerizasyon ile poli(epiklorhidrin) (PECH) elde edildi. Daha sonra elde edilen poli(epiklorhidrin) (PECH) ATRP ile grafit kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir [30]



Poli(epiklorhidrin) (PECH)

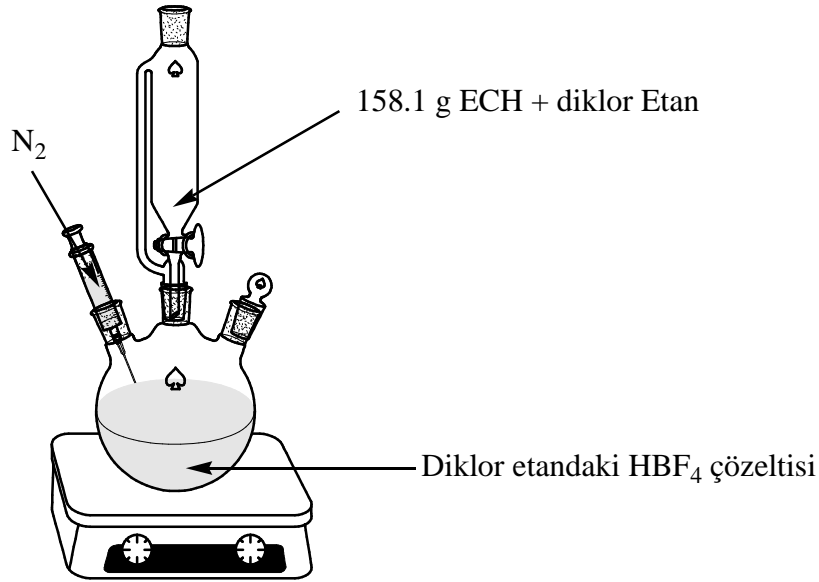


Poli(epiklorhidrin-g-metilmetakrilat)

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Poliepiklorhidrin (PECH) Polimerinin Katyonik Polimerizasyonu ile Sentezi

Yapılan çalışmada önce epiklorhidrin (ECH) [30]'e göre HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştirildi. Bunu için 1 litrelik dibi yuvarlak üç boyunlu balonda 11,5 g %57'lik HBF_4 çözeltisi dikloretanda çözünmesi sağlandı. Bu sisteme 158,1 g epiklorhidrinin 50 ml diklorestandaki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat süre ile karıştırıldıktan sonra inorganik maddeleri uzaklaştırmak için 1 lt saf su içine ilave edildi ve karıştırıldı. Organik faz olan dikloretan ayırma hunisinden ayrıldıktan sonra Na_2SO_4 ve CaC_2 üzerinden kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırıcıdan uçuruldu. Elde edilen açık kahverengi renkte viskoz sıvı bir gün süre ile vakum etüvünde $50\text{ }^\circ\text{C}$ de kurutuldu. 123.05 g poliepiklorhidrin (PECH) elde edildi. Elde edilen poliepiklorhidrinin (PECH) GPC yöntemi ile sayıca molekül ağırlığı M_n :1611 g/mol ve heterojenlik indeksi ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$): 1.04 olarak tayin edildi ve deney düzeneği şekil 3'te gösterilmektedir.



Şekil 3. ECH'nın HBF_4 ile Katyonik Olarak Polimerleştirilmesi için Kullanılan Düzenek

4.2. Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) Blok Kopolimerlerinin Sentezi

Bir Schlenk tüpü içerisine yaklaşık 3,00 gr ϵ -CL içinde belirli miktarda PECH çözüldükten sonra üzerine birkaç damla DBTDL katalizörü ilave edildi ve sistem içinde azot gazı geçirilerek çözülmüş olan oksijen uzaklaştırıldı. Schlenk tüpü ve muhteviyatı 120 °C' deki silikon yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerleştirilmeye bırakıldı. Polimerleşme tamamladıktan sonra oluşan polimer metanolde çöktürüldü ve 45 °C' de vakum etüvde bir gün süreyle kurutuldu. Deney şartları ve verimler Tablo 1'de verilmiştir. Deney düzeneği şekil 4'de gösterilmiştir.



Şekil 4. Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) sentezi için kullanılan düzeneç

4.3.Poli(ϵ -kaprolakton –b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) Blok Kopolimerin ve Poliepioklorhidrin Polimerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu

50 ml'lik beherlere Tablo 1'de verilen miktarlarda ayrı ayrı poliepioklorhidrin ve poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerleri alınarak bunların çözünmesi sağlandı. Daha sonra bir bürete petrol eteri konulup damla damla THF içindeki polimer çözeltileri çöktürmeye tabi tutuldu. Bulanıklığın başladığı yani çökmelerin başladığı andan itibaren petrol eteri ilavesi daha yavaş devam ettirildi.

Bulanıklaşma bittikten sonra yani polimerler tamamen çöktükten sonra çöktürücü olarak kullanılan petrol eteri ile çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran miktarları oranlanarak γ değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen γ değerleri Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. P(ECH-b- ϵ – CL) Blok kopolimerlerin Çözücü/çöktürücü (γ) oranları

Polimer Kodu/Miktar	Çözücü (ml)	Çöktürücü (ml)	γ
PECH/0,5	THF	Petrol Eteri	4.6
İE-1	THF	Petrol Eteri	2.1
İE-2	THF	Petrol Eteri	2.2
İE-3	THF	Petrol Eteri	2.4
İE-4	THF	Petrol Eteri	2.5

4.4. Metod

4.4.1. Kullanılan Malzemeler

Epiklorhidrin(ECH): Merck firmasında temin edildi ve saflaştırılmada kullanıldı.

Poli(epiklorhidrin) (PECH): Laboratuarda katyonik polimerizasyon ile sentezlendi. Molekül ağırlığı ve NMR sonuçları tespit edildi.

Metanol: Yerli olup Çöktürme işlemlerinde doğrudan kullanıldı.

ϵ -kaprolakton: Aldrich ürünü olup, alındığı gibi kullanıldı.

Dibutil kalay dilaurat (DBTDL) : Merck firmasında temin edildi. Katalizör olarak kullanıldı.

4.4.2. Kullanılan Araçlar

¹H-NMR Spektrofotometresi: NMR spektrumları TUBİTAK'ta yaptırıldı. Cihazın markası Varian Mercury Plus 300 Mhz'dir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi: Sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin molekül ağırlıkların tayininde kullanıldı. Sistemde mobil faz olarak THF kullanıldı.

Azot tüpü: İçerisinde basınçla azot sıkıştırılmış bir tüp olup polimerleştirilme reaksiyonlarını başlatmadan önce ortamda çözünmüş olabilecek oksijenli uzaklaştırmak için kullanıldı.

Ultrasonik Banyo: Ses dalgası yöntemiyle istenmeyen gazları ve sıkışmış gazları uzaklaştırılır. Eğer bu gazlar uzaklaştırılmaz ise GPC'de baloncuk yaparak yanlış sonuç vermesine sebep olur.

Rotary Evaporator: Çözücüyu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılır.

Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Sentez reaksiyonlarında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanıldı.

Vakumlu Etüv: Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı.

Yağ Banyosu: Polimer sentez reaksiyonlarında kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi vardır.

5. BULGULAR

5.1. Poliepiklorhidrin Katyonik olarak Polimerleştirilmesi

Epiklorhidrin (ECH) HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştirildi. Sentez ile ilgili reaksiyon şartları Tablo 2’de $^1\text{H-NMR}$ sonuçları ise Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Poliepiklorhidrin sentezine ilişkin reaksiyon şartları

ECH(g)	Dikloretan	%52’lik HBF_4 (g)	Verim	\overline{M}_n	M_w / M_n
158.1	200	11.5	123.05	1611	1.04

Tablo 3. Poliepiklorhidrin pimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçları

Polimer kodu	$^1\text{H-NMR}$ sonuçları	
PECH	δ 1.4 (-CH-) δ 3.63 -3.70 (-OCH ₂ -)	δ 3.7 (-CH ₂ Cl)

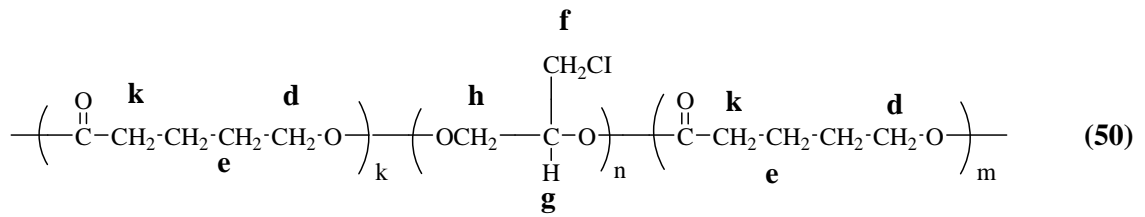
5.2. Poli(epiklorhidrin-blok- ϵ -kaprolakton) kopolimerlerinin Sentezi

Poliepiklorhidrinin, ϵ -kaprolakton (ϵ -CL) içinde çözüldükten sonra üzerine birkaç damla DBTDL katalizörü ilave edildi ve Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) kopolimerler sentezlendi. Elde edilen polimerleri karakterize etmek için $^1\text{H-NMR}$ ve GPC teknikleri kullanıldı. Reaksiyon şartları ve GPC sonuçları Tablo 4’te, $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 4. PECH ile ϵ -CL'nun Halka Açılması Polimerlerinin sentezi için kullanılan başlatıcı, katalizör ve elde edilen deneysel sonuçlar ile ilgili bulgular.

KOD	PECH(g)	ϵ -CL(g)	DBDTL(g)	Zaman (saat)	Verim(g)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
IE-1	0,62	3,09	0,12	24	1,50	12377	1,18
IE-2	1,32	3,10	0,36	24	1,80	8780	1,38
IE-3	1,02	3,10	0,12	24	2,00	11563	1,53
IE-4	2,37	3,11	0,14	24	2,4	10903	1,25

Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton) blok kopolimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Tablo 5'de gösterilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ sonuçları gösterilen blok kopolimerin genel formülü aşağıdaki gibidir.



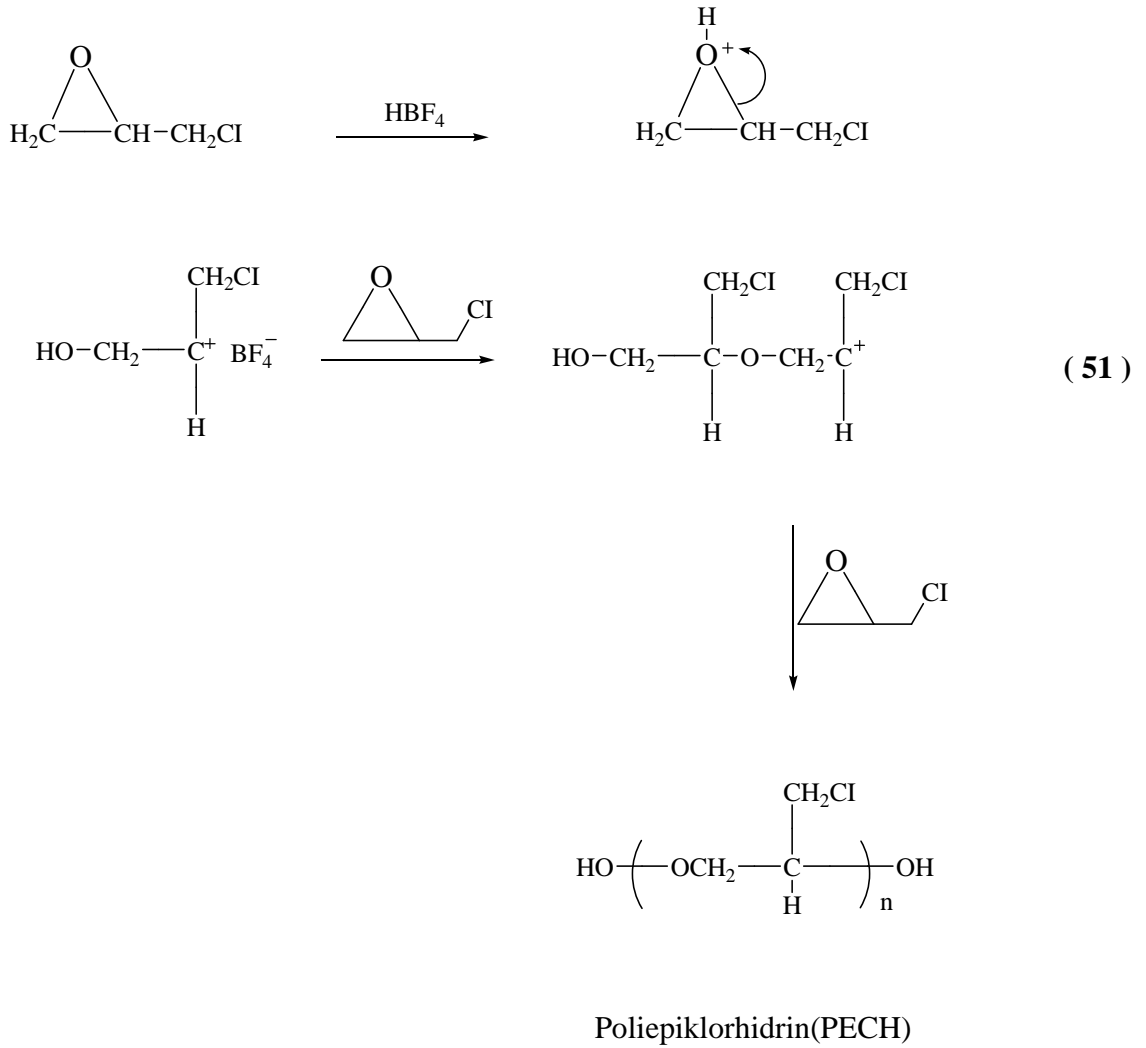
Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton)

Tablo 5. P(ϵ -CL- b-ECH-b- ϵ – CL) Blok Kopolimerlerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Sonuçları

Blok polimer Kodu	$^1\text{H-NMR}$ sonuçları	
İE-1	δ 3.87–3.49 (h) δ 3.07–3.63 (f) δ 1.54–1.920 (g)	δ 4.55–4.13 (d) δ 2.62–2.09 (k) δ 1.86–1.17 (e)
İE-2	δ 3.89–3.47 (h) δ 3.07–3.63 (f) δ 1.46–1.13 (g)	δ 4.22–4.04 (d) δ 2.45–2.22 (k) δ 1.77–1.50 (e)
İE-3	δ 3.79–3.56 (h) δ 3.09–3.50 (f) δ 1.31–1.16 (g)	δ 4.11–4.03 (d) δ 2.37–2.26 (k) δ 1.47–1.33 (e)
İE-4	δ 4.01–3.82 (h) δ 3.91–3.43 (f) δ 1.45–1.13 (g)	δ 4.23–4.04 (d) δ 2.51–2.12 (k) δ 2.10–1.45 (e)

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada katyonik polimerleşme sonucu elde edilen poliepiklorhidrinin (PECH) hidroksil uçlarına halka açılması yöntemiyle ϵ -kaprolakton (CL) aşılacak suretiyle poli (CL-b-ECH-b-CL) blok kopolimerleri sentezlendi. PECH eldesi ile ilgili reaksiyonun 51 nolu denklemdeki gibi olması beklenmektedir.

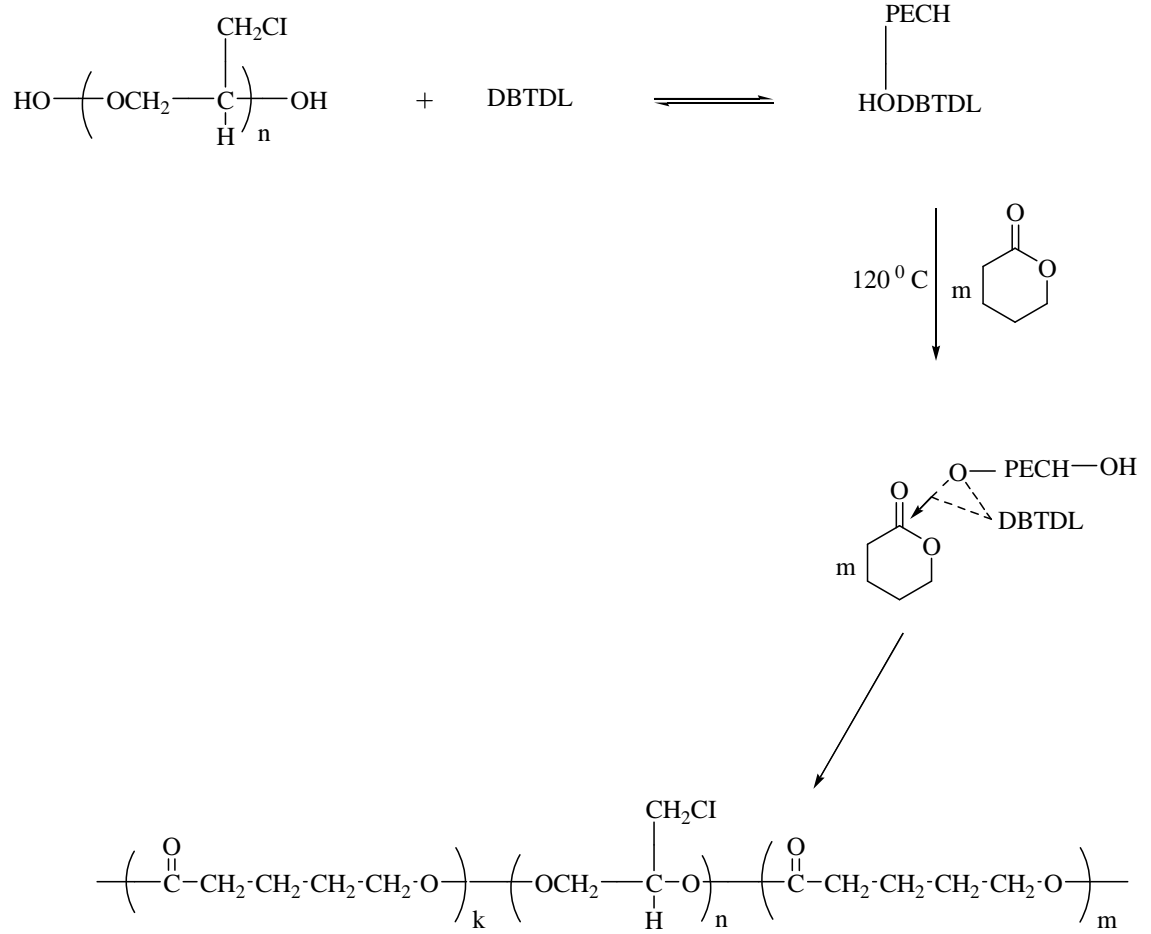


PECH için $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Tablo 3' de ve spektrumu Şekil Ek 1' de verilmektedir. $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarına göre 4.0–3.8 ppm' de $-\text{OCH}_2$, 3.7 ppm' de $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ve 1.44 ppm' de $-\text{CH}-$ protonları görülmektedir. Bu değerler beklenen yapıyı açıkça doğrulamaktadır. Elde edilen PECH' nin molekül ağırlığı GPC yöntemi ile tayin edildi. Sayıca molekül ağırlığı $M_n = 1611$ g/mol ve M_w/M_n oranı ise 1.04 olarak bulundu. Katyonik

polimerleşme ile elde edilen polimerlerde genelde bu değer 1' e yakın çıkmaktadır [29]. Yapılan çalışmada elde edilen PECH' nin molekül ağırlığı dağılımının düşüktür ve bu beklenen bir sonuçtur.

PECH polimerinde bulunan farklı iki hidroksil grubları CL ile halka açılması polimerizasyonu yapılarak poli (CL-b-ECH-b- CL) blok kopolimeri sentezlendi. Bu işlem 120 °C' de DBTDL varlığında gerçekleştirildi. Elde edilen blok kopolimer ¹H-NMR ve GPC analizleri ile karakterize edildi. PCL-b-PECH-b-PCL'nin ¹H-NMR' larında 1.41 ve 1.60 ppm arasında pikler gözlemlendi. Reaksiyon şartları ve GPC değerleri Tablo 3'de ve ¹H-NMR spektumu Ekler bölümünde gösterilmektedir. Bu çalışmada elde edilen PECH' nin ¹H-NMR spektrumları 4.00-3.40 ppm arasındaki pikler ana zincirde -CH₂ -, -CHO -, -CH₂Cl kısımlarının varlığını açıkça göstermektedir. PCL-b-PECH-b-PCL blok kopolimerinin ¹H-NMR analizi yapıldı. Polikaprolakton (PCL) zincirindeki metilen protonunun (-OCH₂) kökü 4.01-4.08 ppm arasında, O=CCH₂- kökü ise 2.27-2.34 ppm arasında pik verdi ve PECH zincirindeki -OCH₂ protonu 3.63-3.70 ppm arasında olduğu gözlemlendi.

Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ¹H-NMR tekniği yanında GPC değerleri de hesaplandı. Yapılan GPC ölçümlerinde blok kopolimerlerin molekül ağırlıklarının PECH' nin molekül ağırlığından büyük oluşu blok kopolimer oluşumunu bir kanıttır. Elde edilen değerler Tablo 2'de, ¹H-NMR sonuçları ise Ekler bölümünde gösterilmektedir.



Poli(ϵ -kaprolakton-b-epiklorhidrin-b- ϵ -kaprolakton)

7. KAYNAKLAR

- [1]. <http://www.kimyasanal.net/index.php>. 06 Nisan 2009.
- [2]. Prof.Dr. Mehmet SAÇAK, "polimer kimyası", Gazi kitapevi, Eylül 2004.
- [3]. Öztürk, T., "Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli(Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-MetilMetakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, 2002.,
- [4]. Carraher, C. E., "Polymer Chemistry I", Marcel Dekker, Inc., New York. 327s, 1996.
- [5]. Campell, D. ve White, J. R., "Polymer Characterization", Chapman and Hall Ltd., London, 1989.
- [6]. Tsuruta, T., "Polimer Kimyası", Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 2001.
- [7]. Misra, G.S. ve Bajpai, U.D.N., "Redox Polymerization", Prog. Polym. Sci., 8, 61-131, 1982.
- [8]. Mishra, MK., ve Yagci, Y., "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", Marcel Dekker Inc, 167-62, New York, 1998.
- [9]. Kharasch, M. S. ve Zavist, A. F., 1951. "Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution.XXIII, The Peroxide-Induced Addition of Sulfuryl Chloride to 1-Alkenes", J. Am. Chem. Soc., 73,964-967.
- [10]. Ramakrishnan, A., ve Dhamodharan, R., 2003. "Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA", Macromolecules, 36, 1039–1046.
- [11]. Xu, W., Zhu, X., Cheng, Z., Chen, G. ve Lu, J., 2003. "Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-octyl Acrylate Under Microwave Irradiation", European PolymerJournal, 39, 1349–1953.
- [12]. Tang, C., Kowalewski, T., ve Matyjaszewski, K., 2003. "Preparation of Polyacrylonitrile-block-poly (n-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes", Macromolecules, 36, 1465–1473.

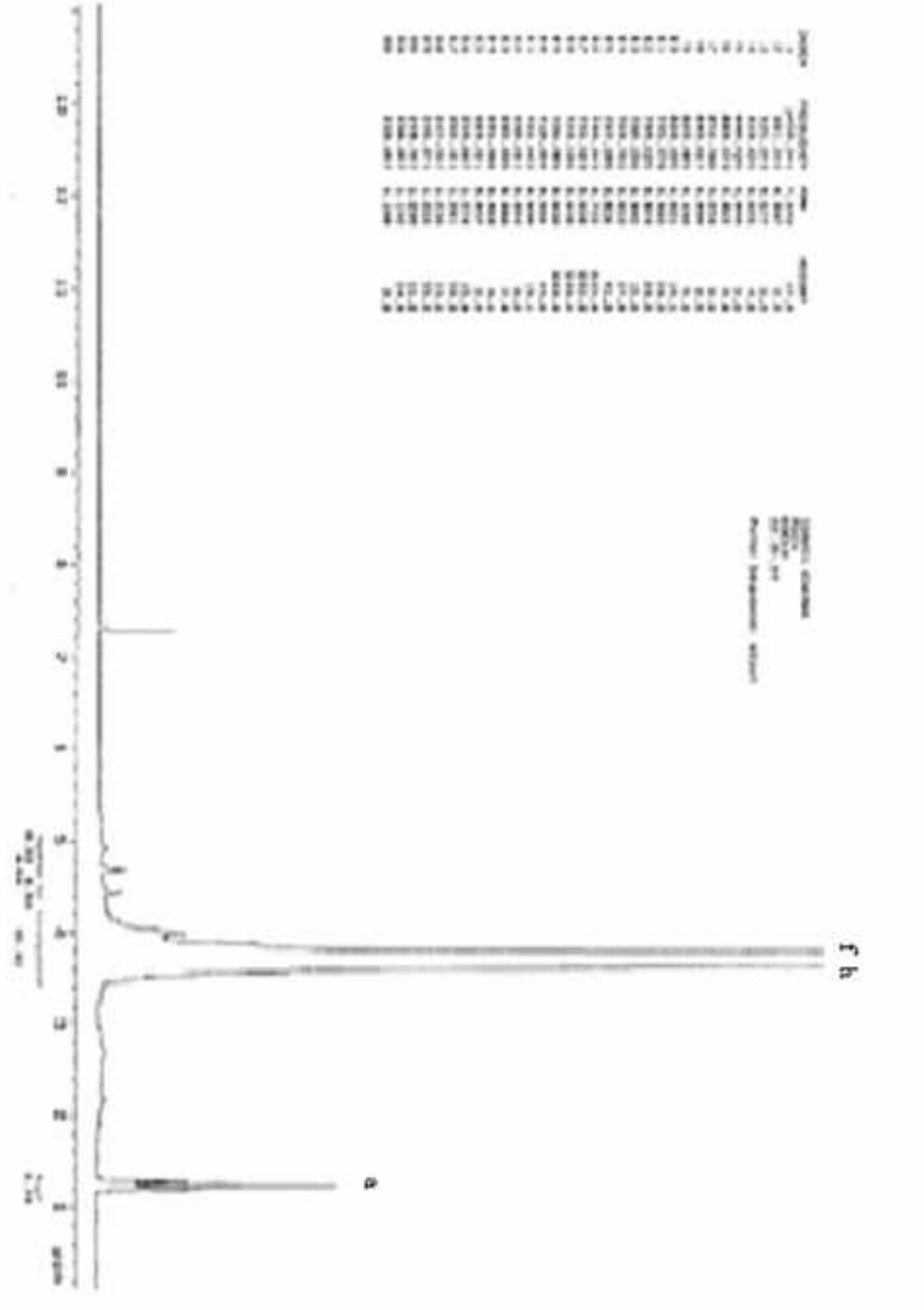
- [13]. Nakagawa, Y., Miller, P. J. ve Matyjaszewski, K., 1998. "Development of Novel Attachable Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. Synthesis of Block and Graft Copolymers from Poly (Dimethylsiloxane) Macroinitiators", *Polymer*, 39, 5163- 5170.
- [14]. Otsu, T., Yoshida, M. ve Tazaki, T., 1982. "A Model for Living Radical Polymerization", *Die Makromolekulare Chemie*, 3, 133–140.
- [15]. Noshag, A. ve McGrath, J. E., "Block Copolymers In: Overview and Critical Survey, Academic Pres, New York, 1997.
- [16]. Suzuki, T., Yamada, O., Murakami, Y., Takegami, Y. ve Watanabe, Y., 1982. "Syntheses of ABA Triblock Copolymers Initiated with Polymeric Metalloesteri", *Macromolecules*, 15, 223–227.
- [17]. Patten, T. E., ve Matyjaszewski, K., 1998. "Atom Transfer Radical Polymerization and The Synthesis of Polymeric Materials", *Advanced Materials*, 10, 901–915
- [18]. Fischer, H., 1999. "The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 37, 1885-1901.
- [19]. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995b. "Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu (I) / Cu (II) Redox Process", *Macromolecules*, 28, 7901–7910.
- [20]. Kim, Y. J., Nagasaki, Y., Kataoka, K., Kato, M., Yokoyama M., Okano T. ve Sakurai Y. 1994. "Heterobifunctional Poly (Ethylene Oxide)–One-Pot Synthesis of Poly (Ethylene Oxide) with A Primary Amino Group at One End and a Hydroxyl Group At The Other End", *Polymer Bulletin*, 33, 1-6.
- [21]. Coessens, V., Tomislav, P., ve Matyjaszewski K., 2001. "Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Progress in Polymer Science*", 26, 337–377.
- [22]. Matyjaszewski, K. ve Xia, J.H., 2001. "Atom Transfer Radical Polymerization", *Chemical Reviews*, 101, 2921-2990.
- [23]. Nakagawa, Y., Miller, P. J. ve Matyjaszewski, K., 1998. "Development of Novel Attachable Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. Synthesis of Block and Graft Copolymers from Poly (Dimethylsiloxane) Macroinitiators", *Polymer*, 39, 5163–5170.

- [24]. Baykara, H., “Katyonik Polimerizasyon ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile Poli(epiklorohidrin-graft-stiren) Kopolimerlerinin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 13-14, 2005.
- [25]. Garcia, F. G, Pinto, M. R. ve Soares, B. G., 2002. “Grafting of Polymethyl Methacrylate from Poly (ethylene-co-vinylacetate) Copolymer Using Atom Transfer Radical Polymerization”, *European Polymer Journal*, 38, 759–769.
- [26]. Bütün, V., “Synthesis, Characterisation and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water Soluble Block Copolymers”, Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, 1999.
- [27]. Morse, S. D., Merrill, C. L., 1984. “Modification of an Epichlorohydrin Polymerization”, *Journal of Polym Sci: Polymer Chem. Edition.*, Vol.22, 645-656
- [28]. Tao, L., Luan, B., Pan, C., 2003. “Block and Star Block Copolymers by Mechanism Transformation. VIII Synthesis and Characterization of Triblock Poly (LLA-b-St-b-MMA) by Combination of ATRP and ROP”, *Polymer*, 44, 1013–1020.
- [29]. Plesh, P. S., 1963. “The chemistry of cationic polymerization”, The Memillan company, New York, 393p
- [30]. Cakmak, I., Baykara, H., 2006 “Synthesis of poly(epichlorohydrin-g-methyl methacrylate) graft copolymers by combination of cationic and atom transfer radical polymerization”, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2725-2729

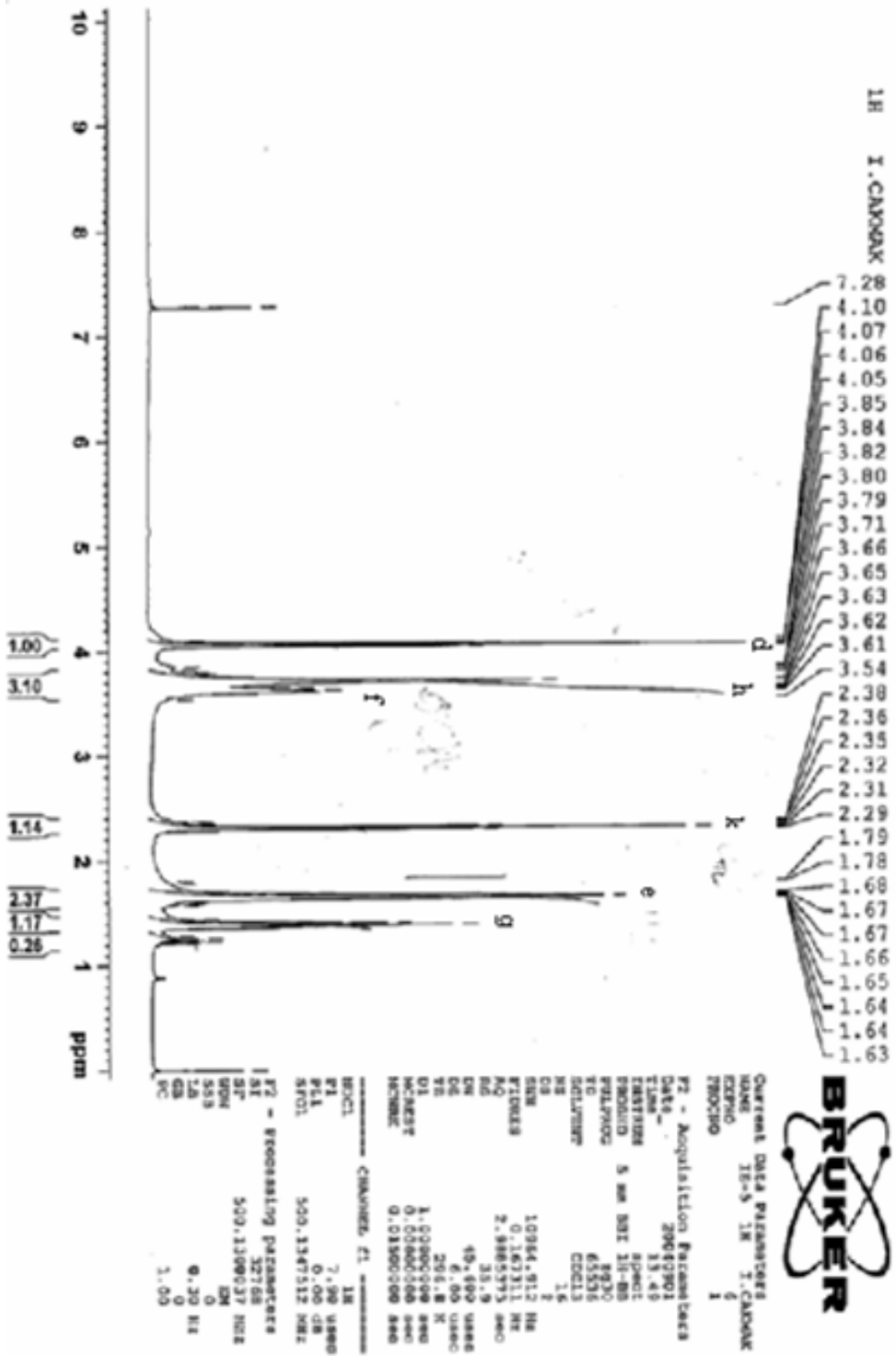
ÖZGEÇMİŞ

Murat GEÇER 01.06.1986 yılında Erzurum'un Çat ilçesinde doğdu. İlk, Orta ve Lise öğretimini Erzincan'da tamamladı. 2003 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde 2007 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında Yüksek lisans öğrenimine başladı. Yabancı dili İngilizce'dir.

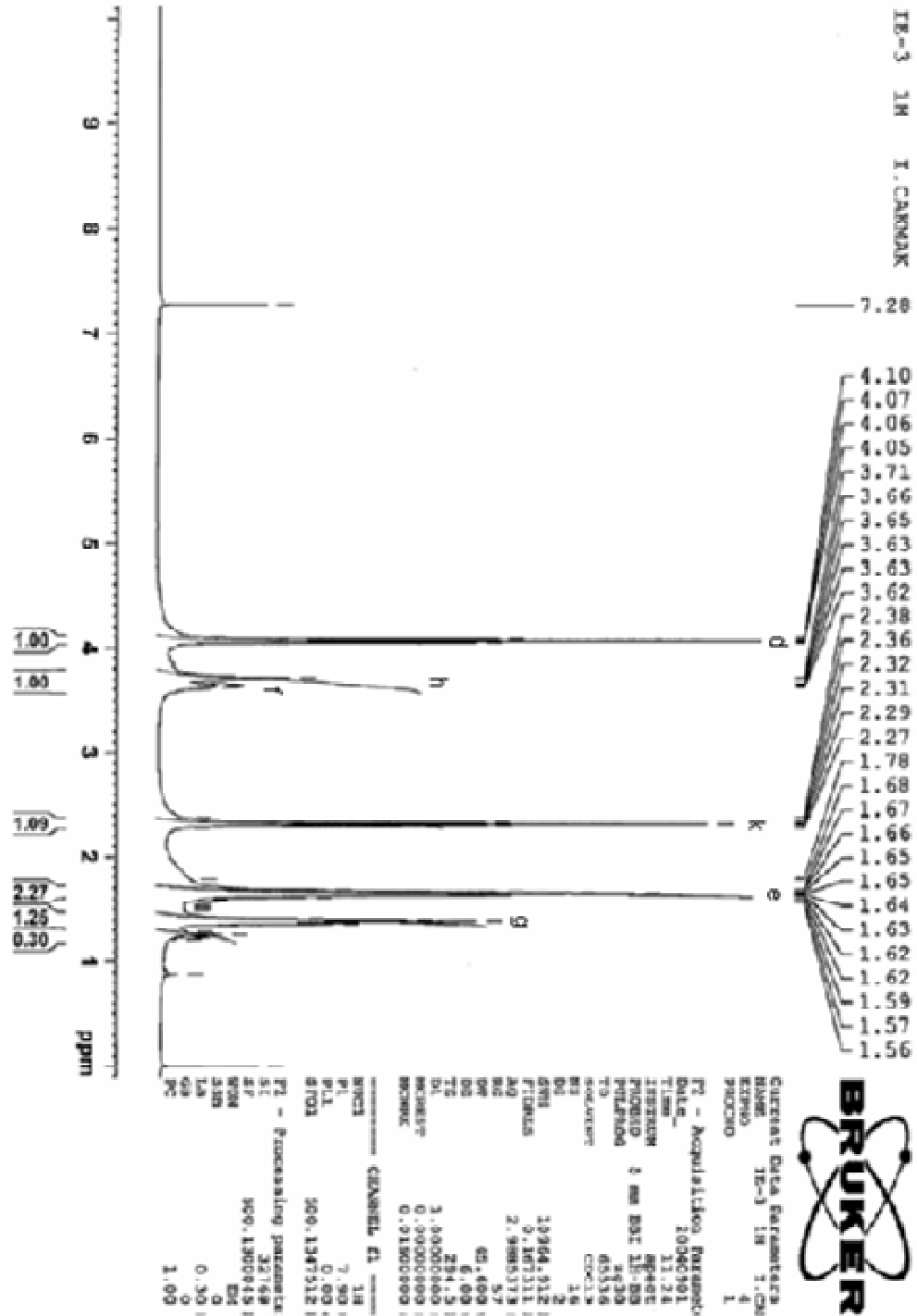
8.EKLER



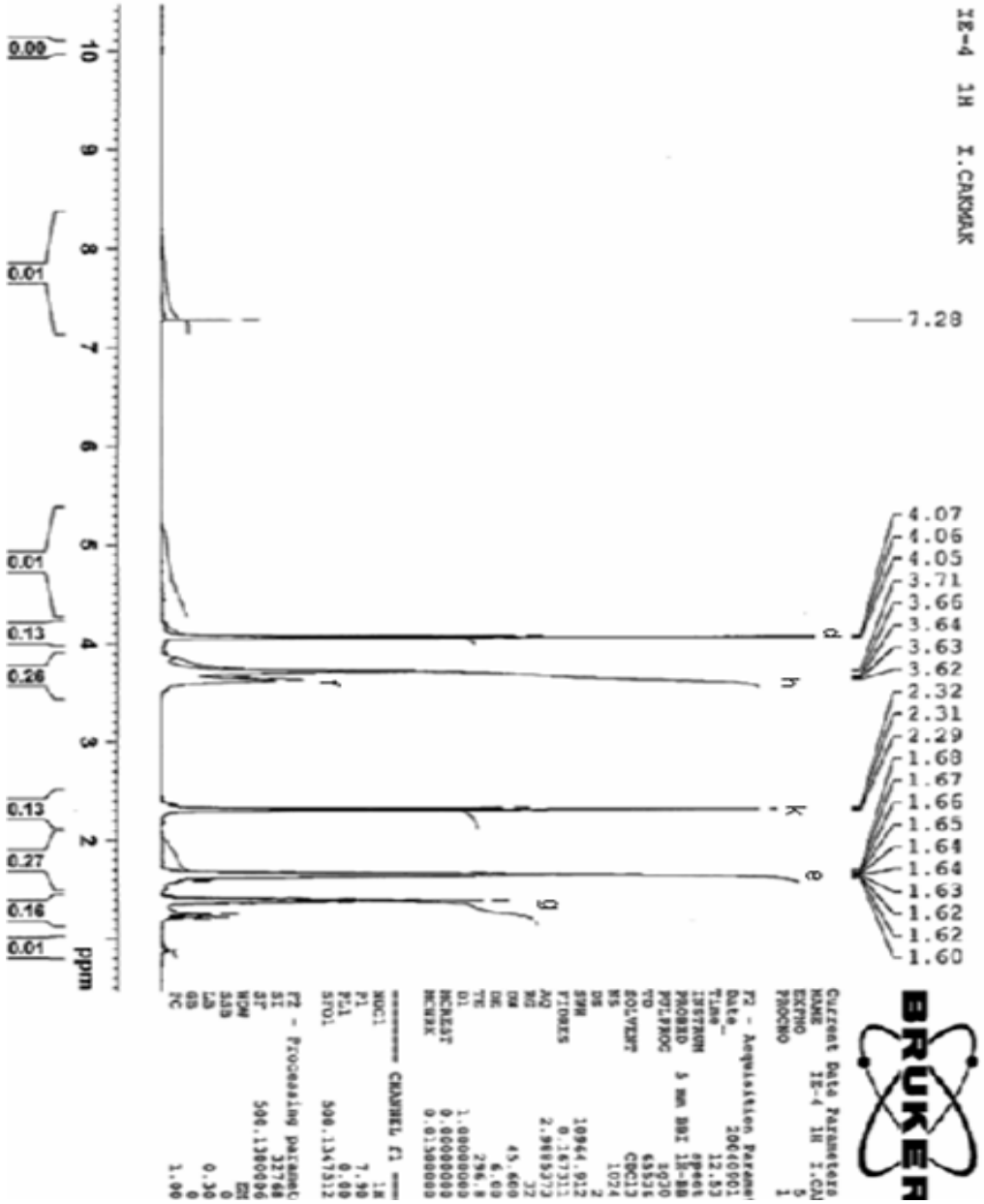
Ek Şekil 5. Poli(epiklorhidrin) PECH polimerine ilişkin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Ek Şekil 6. İE-1,P(e-CL-b-ECH-b-e-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹H-NMR spektrumu

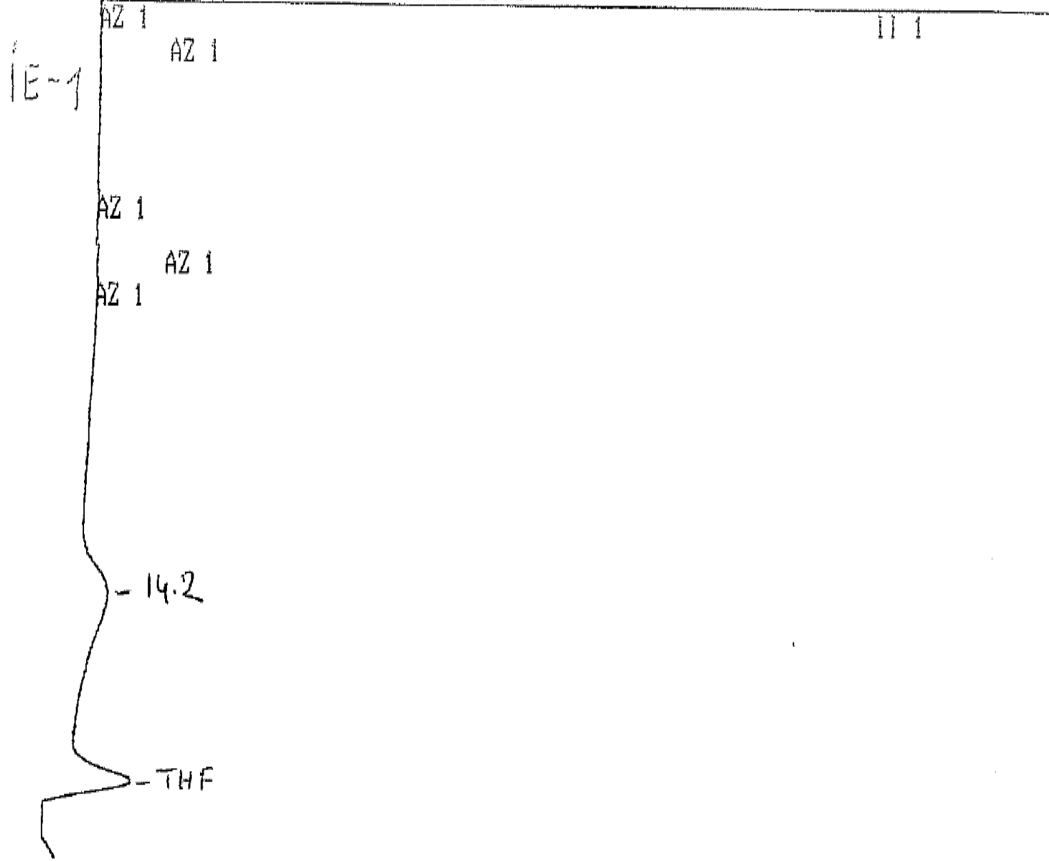


Ek Şekil 8. İE-3, P(ε-CL-b-ECH-b-e-CL) blok kopolimerine ilişkin ¹H-NMR spektrumu



Ek Şekil 9. İE-4, P(e-CL-b-ECH-b-e-CL) blok kopolimerine ilişkin ^1H -NMR spektrumu

CHANNEL A INJECT 09/17/04 12:33:07



HT6E-HR2

09/17/04 12:33:07

CH= "A" PS= 1.

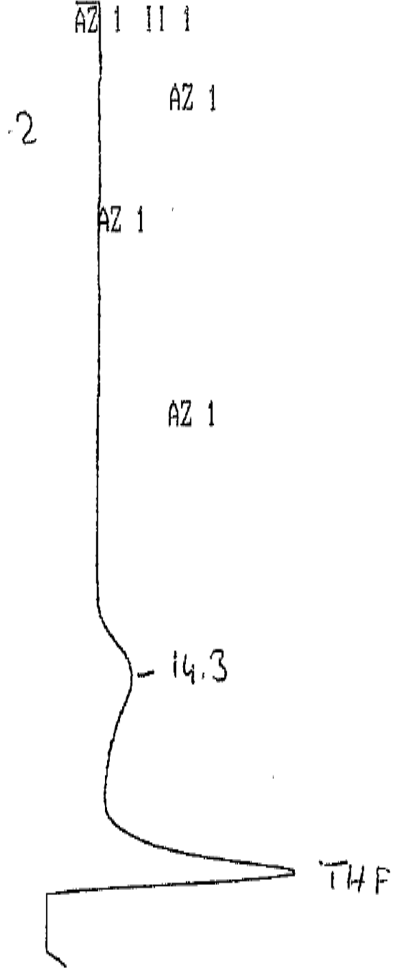
FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

Wt. Avg Mwt = 14706.
Z Avg Mwt. = 17213.
Polydisp. Index = 1.1881052
Fit Type (FT) = 3.

No. Avg Mwt = 12377.
Z+1 Avg Mwt. = 19509.
Visc. Avg = 14705.
Intrinsic Visc. = 0.

Ek Şekil 10. İE-1, P(e-CL-b-ECH-b- e-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı

CHANNEL A INJECT 09/17/04 12:56:58



HT6E-HR2

09/17/04 12:56:58

CH= "A" PS= 1.

2 FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1

Wt. Avg Mwt= 12171.

No. Avg Mwt= 8780.

Z Avg Mwt.= 16095.

Z+1 Avg Mwt.= 19867.

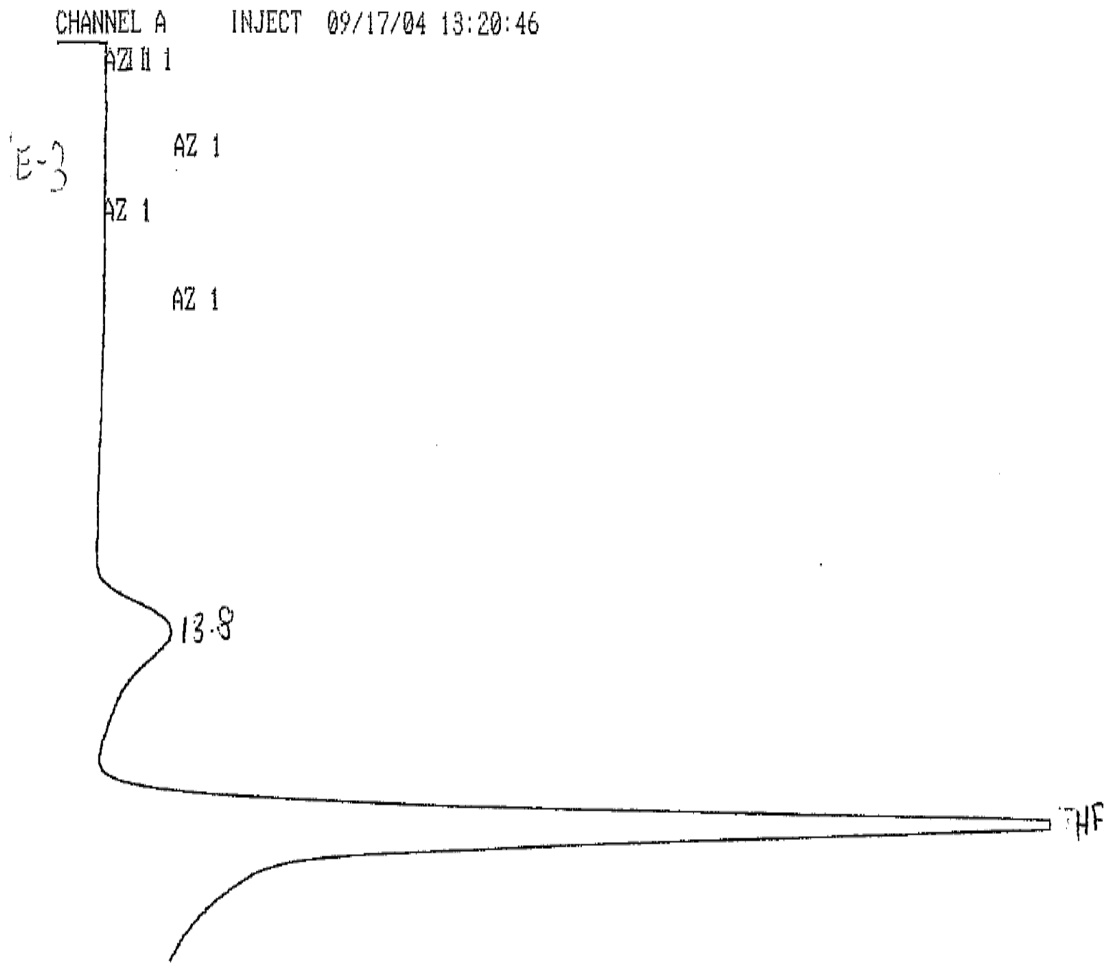
Polydisp. Index= 1.3861771

Visc. Avg= 12170.

Fit Type (FT) = 3.

Intrinsic Visc.= 0.

Ek Şekil 11. İE-2, P(ϵ -CL-b-ECH-b- ϵ -CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı

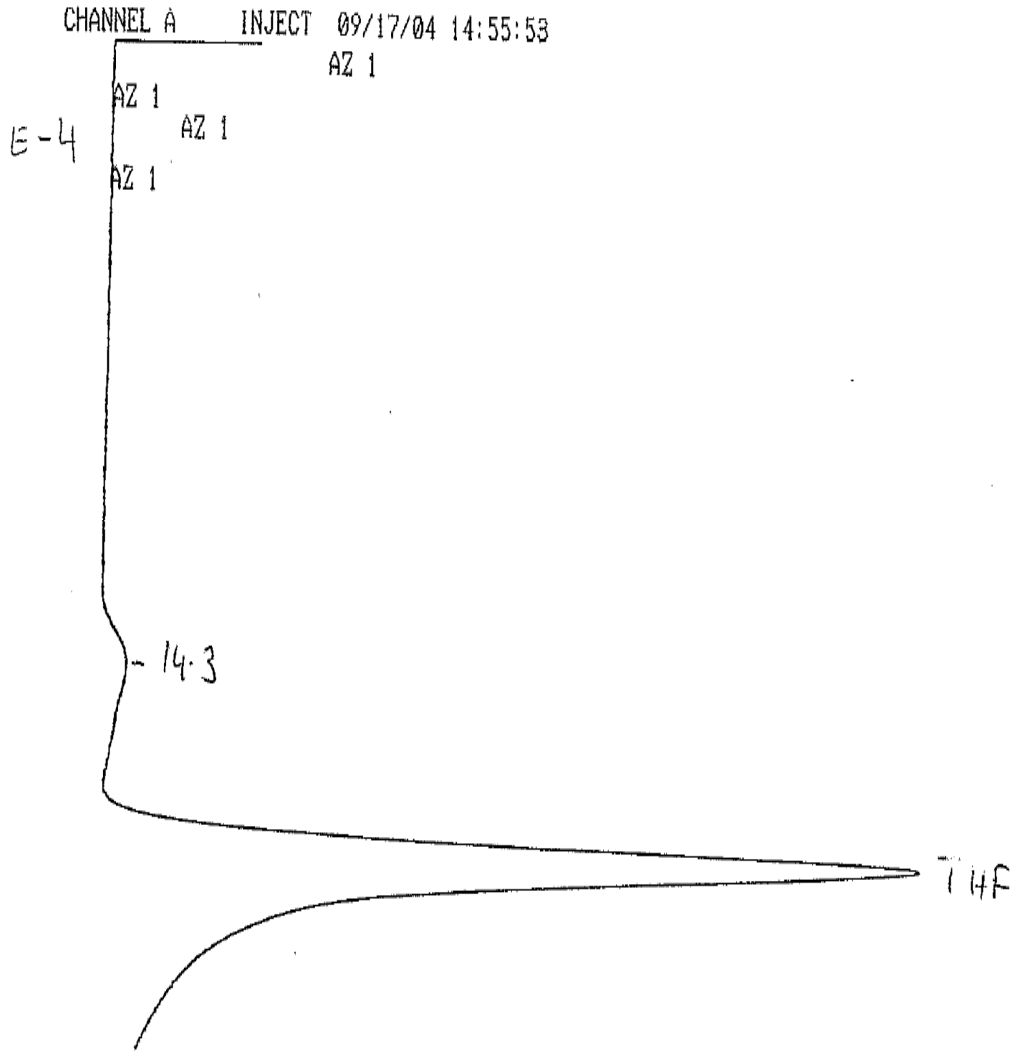


HT6E-HR2 09/17/04 13:20:46 CH= "A" PS= 1.

3 FILE 1. METHOD 0. RUN 2 INDEX 1

Wt. Avg MWt= <u>17802.</u>	No. Avg MWt= <u>11563.</u>
Z Avg MWt.= 25141.	Z+1 Avg MWt.= 32077.
Polydisp. Index= <u>1.5394578</u>	Visc. Avg= 17801.
Fit Type (FT) = 3.	Intrinsic Visc.= 0.

Ek Şekil 12. İE-3, P(e-CL-b-ECH-b- e-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı



HT6E-HR2

09/17/04 14:55:53

CH= "A" PS= 1.

1 FILE 1. METHOD 0. RUN 3 INDEX 1

Wt. Avg MWt= 13663.

No. Avg MWt= 10903.

Z Avg MWt.= 16690.

Z+1 Avg MWt.= 19562.

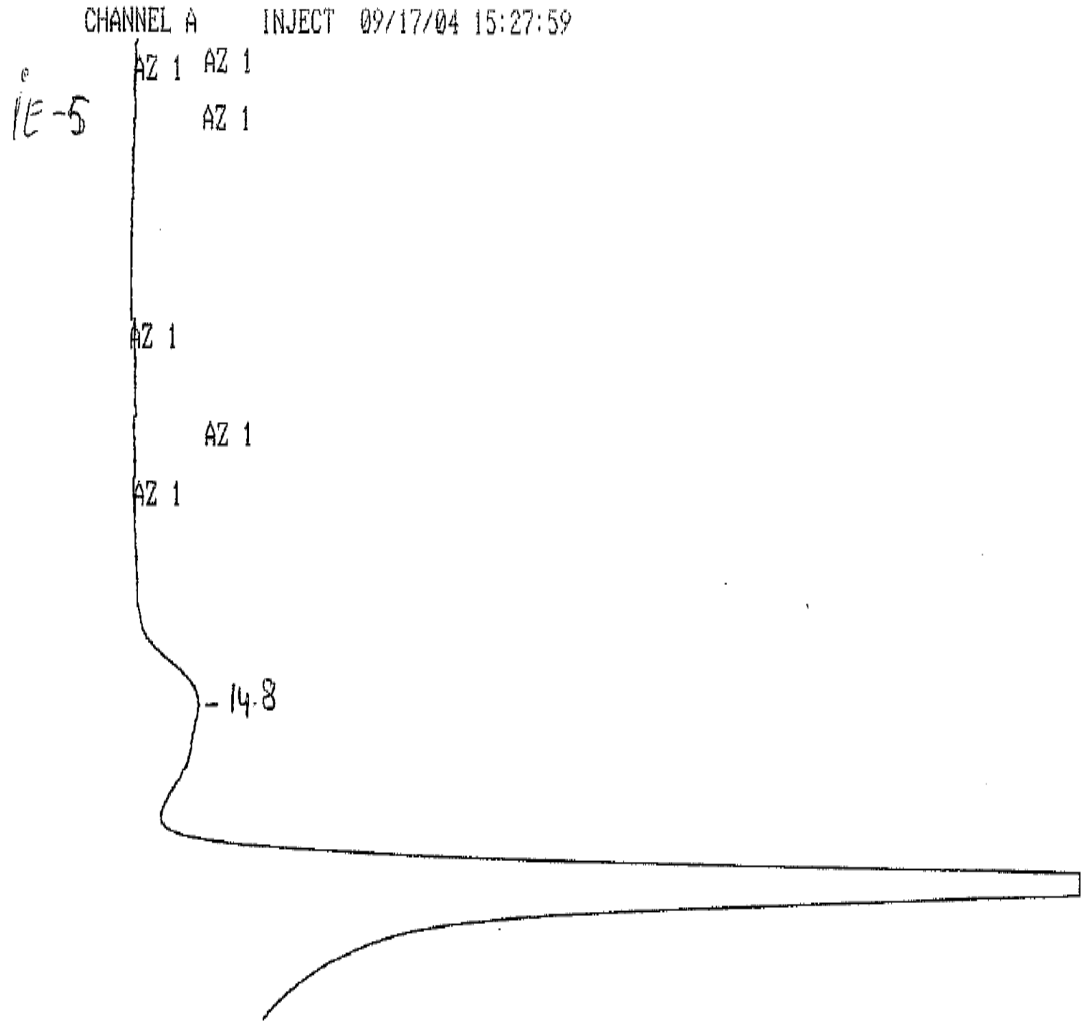
Polydisp. Index= 1.2531515

Visc. Avg= 13662.

Fit Type (FT) = 3.

Intrinsic Visc.= 0.

Ek Şekil 13. İE-4, P(e-CL-b-ECH-b- e-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı



HT6E-HR2

09/17/04 15:27:59

CH= "A" PS= 1.

FILE 1.

METHOD 0.

RUN 3

INDEX 1

E-S Wt. Avg MWt= 8852.
Z Avg MWt.= 12991.
Polydisp. Index= 1.6375153
Fit Type (FT) = 3.

No. Avg MWt= 5406.
Z+1 Avg MWt.= 16533.
Visc. Avg= 8851.
Intrinsic Visc.= 0.

Ek Şekil 14. İE-5, P(e-CL-b-ECH-b- e-CL) blok kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı