

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

**KATYONİK POLİMERİZASYON VE ATOM TRANSFER
RADİKAL POLİMERİZASYONU (ATRP) İLE
POLİ(EPİKLORHİDRİN-GRAFT-STİREN) KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

Haci BAYKARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doç. Dr. İsmail ÇAKMAK

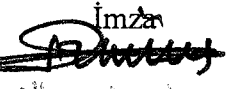


OCAK-2005

KARS


KABUL VE ONAY SAYFASI

Haci BAYKARA'nın Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Katyonik polimerizasyon ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile poli(epiklorhidrin-graft-stiren) kopolimerlerinin sentezi" adlı çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda juri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy. **BİRLİĞİ**..... ile kabul edilmiştir.

14..01..2005

Başkan : Prof. Dr. Haydar YÜKSEK ^{İmza} 
Üye : Doc. Dr. İsmail ÇAKMAK 
Üye : Doc. Dr. Babir TAĞIYEV 
Üye :
Üye :

Bu tezin kabülü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/02/2005
Gün ve11.../...40.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Yunus GICIK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Klorometil grupları ihtiva eden poli(epiklorhidrin) (PECH) vermek üzere epiklorhidrin HBF_4 yoluyla katyonik olarak polimerleştirildi. Ana zincirde klorometil grupları ihtiva eden poli(epiklorhidrin), poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft kopolimerleri elde etmek için Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda (ATRP) kullanılmıştır. CuCl ve 2,2'-bipiridin stiren ve PECH varlığında kullanılmıştır. Polimerler $^1\text{H-NMR}$, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ve fraksiyonlu çöktürme metodu ile karakterize edildi. GPC ölçümlerinden Graft (aş) kopolimerlerin heterojenlik indekslerinin 1,22-2,15 arasında olduğu gözlemlendi.



ABSTRACT

Epichlorhydrin was polymerized cationacally via HBF_4 to yield poly(epichlorhydrin) (PECH) having chloromethyl groups. Poly(epichlorhydrin) (PECH) possesing chloromethyl side groups in the main chain was used in the Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene to obtain poly(epichlorhydrin-g-styrene) graft graft copolymers. CuCl and 2,2'-bipyridene were also used in the presence of PECH and styrene. The polymers were characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, Gel Permatation Chromatography and fractional precipitation method. The polydispersities of graft copolymers were observed between 1,22-2,15 from GPC measurements.

TEŞEKKÜR

Bu çalıŐmanın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen danıŐman hocam Sayın Doç. Dr. İsmail ÇAKMAK'a ve desteklerinden dolayı Kimya Bۆlümü BaŐkanımız Sayın Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e teŐekkürlerimi bir borç bilirim. SentezlediĐimiz maddelerin NMR spektrumlarını almamızda yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bۆlümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU'na ve Schlenck tüp sağlayan Yrd. Doç. Dr. Sabri ULUKANLI'ya teŐekkürü borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
EKLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları	1
1.1.1. Radikal Zincir Polimerleşmesi	4
1.1.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerleşmesi	7
1.1.2.1. Alkenlerin Katyonik Zincir Polimerleşmesi	7
1.1.2.2. Alkenlerin Anyonik Zincir Polimerizasyonu	9
1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı	10
1.3. Polimerlerin Erime Noktası (T_e) ve Camısı Geçiş Noktası (T_g)	12
1.4. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZAYONU	13
1.4.1. Katyonik Polimerizasyon ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Poli(epiklorhidrin-graft-stiren) Kopolimerlerinin Sentezi	34
2. MATERYAL ve YÖNTEM	36
2.1. PECH Polimerinin Katyonik Polimerizasyon ile Sentezi	36
2.2. Poli(epiklorhidrin-g-Stiren) Graft Kopolimerlerinin Sentezi	37
2.3. Poli(epiklorhidrin-g-stiren) Graft Kopolimerlerin ve Poliepioklorhidrin Polimerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu	38
2.4. Metod	38
2.4.1. Kullanılan Malzemeler	38
2.4.2. Kullanılan Araçlar	38
3. BULGULAR	40
3.1. Poliepioklorhidrinin Katyonik olarak Polimerleştirilmesi	40
3.2. Poli(epiklorhidrin-g-stiren) Graft (Aşı) Kopolimerlerinin Sentezi	40

3.3. Poli(epiklorhidrin-g-Stiren) Graft (Aşı) Kopolimerlerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu	43
4. SONUÇ ve TARTIŞMA	44
5. EKLER	49
KAYNAKLAR	64
ÖZGEÇMİŞ	67



EKLER DİZİNİ

EK 1. Poli(epiklorhidrin) PECH polimerine ilişkin NMR spektrumu.	49
EK 2 . HPP-2, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	50
EK 3. HPP-3, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	51
EK 4. HPP-4, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	52
EK 5. HPP-5, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	53
EK 6. HPP-7, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	54
EK 7. HPP-8, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	55
EK 8. HPP-9, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	56
EK 9. HPP-10, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	57
EK 10. HPP-11, P(ECH-g-St) grat kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.	58
EK 11. Poli(epiklorhidrin) polimerine ilişkin GPC kromatogramı.	59
EK 12. HPP-2, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	59
EK 13. HPP-3, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	60
EK 14. HPP-4, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	60
EK 15. HPP-5, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	61
EK 16. HPP-7, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	61
EK 17. HPP-8, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	62
EK 18. HPP-9, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	62
EK 19. HPP-10, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	63
EK 20. HPP-11, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.	63

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Poliepioklorhidrin sentezine ilişkin reaksiyon şartları.	40
Tablo 2. Poliepioklorhidrin polimerlerinin ¹ H-NMRspektrum sonuçları	40
Tablo 3. PECH-g-PSt Polimerlerinin sentezi için kullanılan başlatıcı, katalizör ve elde edilen deneysel sonuçlarla ilgili bulgular.	41
Tablo 4. P(ECH-g-St) Graft kopolimerlerin ¹ H NMR Spektum Sonuçları	42
Tablo 5. P(ECH-g-St) Graft kopolimerlerin çözücü çöktürücü (γ) oranları	43



ŞEKİLLER DİZİNİ

- Şekil 1:** ECH'nın HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştilmesi için kullanılan düzenek. 36
- Şekil 2:** Poli(epiklorhidrin)-graft-poli(stiren) sentezi için kullanılan düzenek. 37



SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ATRA	Atom Transfer Radikal Katılması (Addition)
PVC	Poli(vinil klorür)
BA	Butil akrilat
AZDN	Azo-bis-izobutironitril
MMA	Metil Metakrilat
PMMA	Poli(metil metakrilat)
Bpy	Bipiridin
St	Stiren
PSt	Polistiren
P(MMA-b-St)	Poli(Metil metakrilat-blok-stiren)
PS-DVB	Polistiren-Divinilbenzen
PVDF-g-PCBC	Poli(viniliden florür)-graft-poli(vinil benzil klorür)
EB	Elektron salınımı (beam)
Ph	Fenil
tBA	tert-Butil akrilat
PMDETA	Pentametildietilentriamin
EPDM	Etilen propilen dien monomer
AIBN	2,2'-azo-bis-izobutironitril
NBS	N-bromosüksinimid
HMPP	2-hidroksi—2-metil-1 fenil propan-1-on
HE-HMPP	2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil propan-1-on
AM	Aktiflenmiş monomer (Activated monomer)
P(MMA-b-St)	Poli(Metil metakrilat-blok-Stiren)
PtBA	Poli(tert-Butil akrilat)
SEBS	Poli(Stiren-blok-etilen-co-butilen—blok-stiren)
MEK	Metil Etil Keton
PPGM	Poli(propilen glikol) metakrilat
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi

PDMDMA	Poli[(2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat]
DMDMA	(2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat
BBP	Benzil- α -bromo propionat
dTbpy	4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridin
P(BPEA)	Poli(2,2-bromopropionil)etil akrilat
PSF-g-PS	Poli(aril eter sulfon)-graft-polistiren
PSF-g-(PS-b-PMMA)	Poli(aril eter sulfon)-graft-[polistiren-blok-poli(metil metakrilat)]
PSF	Poli(Aril eter sulfon)
P8ECH-g-St)	Poli(Epiklorhidrin-graft-Stiren)



1. GİRİŞ

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak, oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir [1].

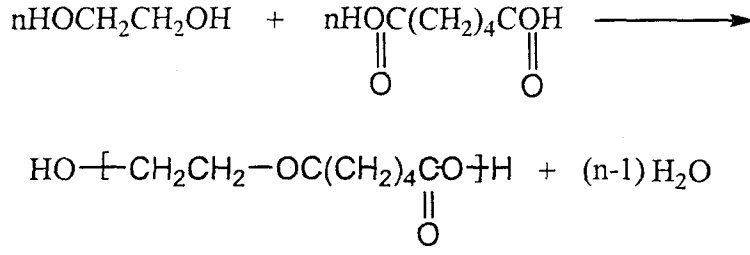
Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [2].

Yaşantımızın hemen her safhasında geniş ölçüde (polimerlere dayalı) plastik malzeme kullanılmaktadır. Poliüretan kauçuk yataktan, polivinil klorür (PVC) yer karolarına ve polistiren diş fırçalarına, akrilik veya polietilen tereftalat (poliester) gömlek ve elbiseye kadar verilebilecek ve sayısı olabildiğince arttırılabilecek bu örnekleri çoğaltmak mümkündür [3].

1.1. Polimer Türleri ve Polimerizasyon Reaksiyonları

Sentetik polimerik maddeler Carothers'in yaptığı bir bölümlenmeye göre kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri denilen iki bölüme ayrılırlar [2].

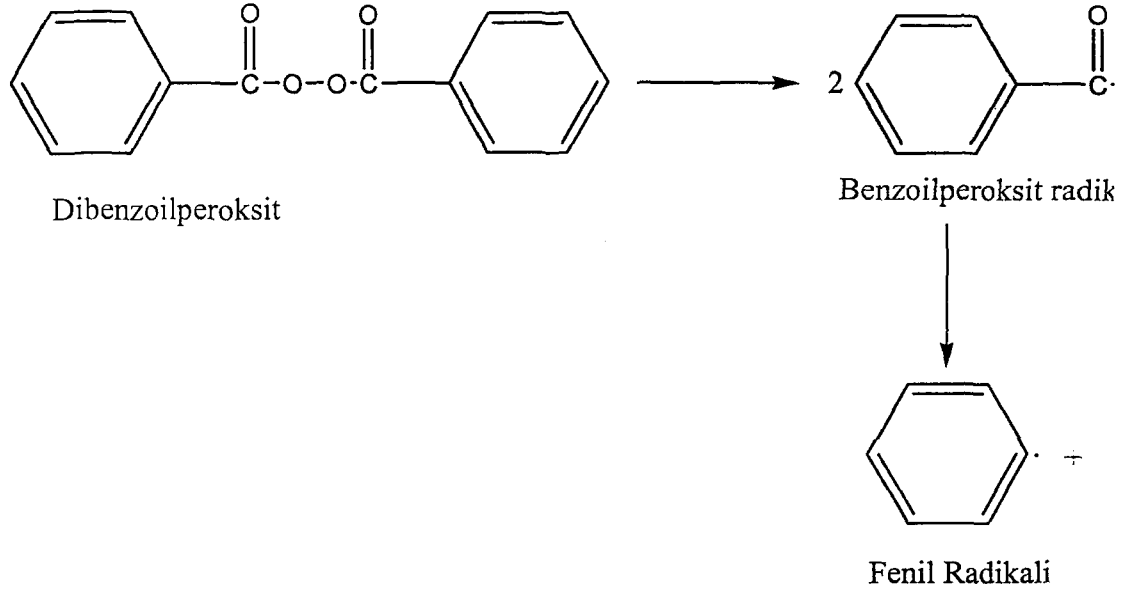
Kondenzasyon polimerleri, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Poli(etilen adipat) poliesterinin oluşması bu tür reaksiyonlar için iyi bir örnektir:



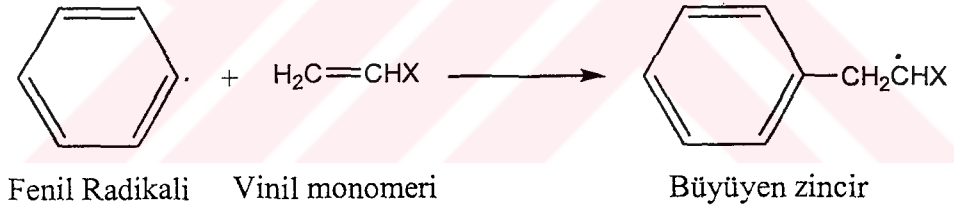
Şema 1

Bu reaksiyonda etilen glikol ve adipik asit monomerleri kondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Buna yinelenen birim denir. Yinelenen birim bileşimi reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır. Şema 1 ile gösterilen reaksiyon bütün fonksiyonel gruplar tükeninceye kadar sürer.

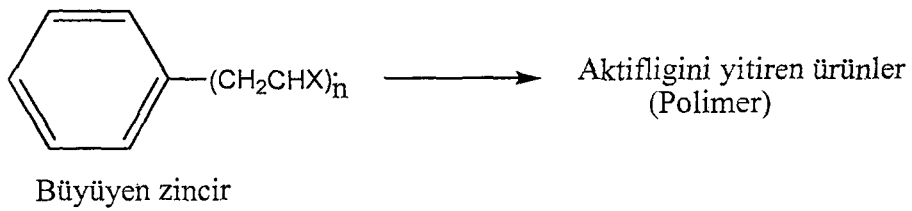
Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller, genel olarak katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş tek elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur. Vinil monomerlerinin benzoil peroksit ile başlatılan radikal zincir reaksiyonu katılma polimerizasyonlarına örnek verilebilir:



Şema 2



Şema 3



Şema 4

Basamaklı polimerizasyonlar ile zincir polimerizasyonlarının mekanizmaları arasında önemli ayrılıklar yoktur.

Basamaklı polimerizasyonlarda ,

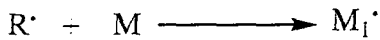
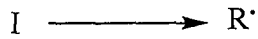
- ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir,
- monomer daha reaksiyon başlangıcında tükenir ve polimerizasyon derecesi 10 olduğunda %1'den az monomer kalır,
- reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar,
- yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir reaksiyonlarında ise;

- monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar,
- monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır,
- makromoleküller bir anda oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir,
- reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez,
- reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} 'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur [1].

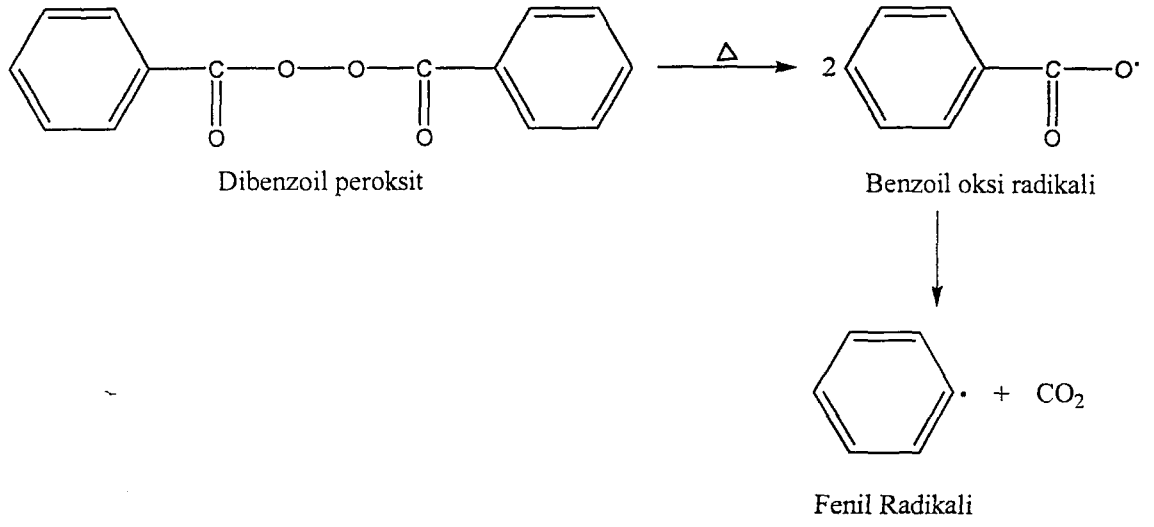
1.1.1. Radikal Zincir Polimerleşmesi: Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler serbest radikal karakterindedir. Aktif merkezlerin meydana gelişi, monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimeleri yanında transfer tepkimeleri de radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır [3].

Başlama Reaksiyonu: Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan M_1 radikalleri meydana gelir. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama reaksiyonu iki basamaklı bir tepkimedir:

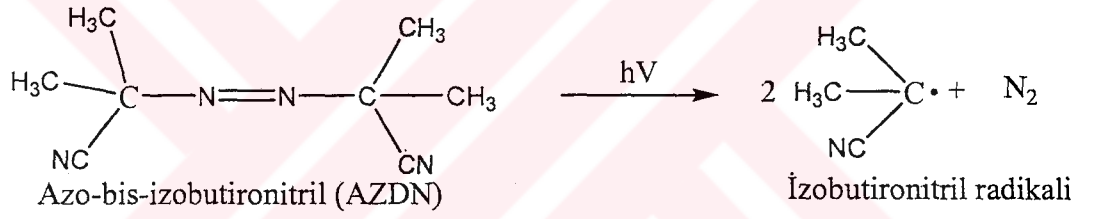


Şema 5

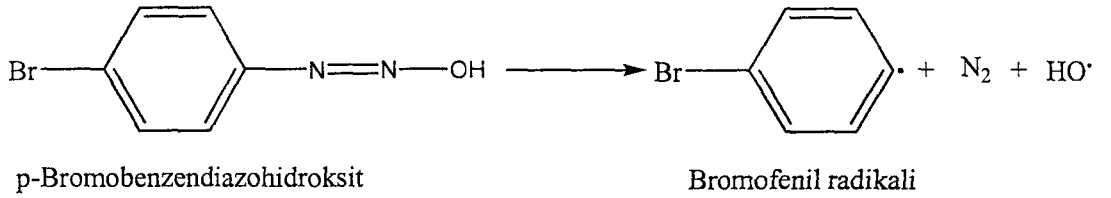
Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlıca başlatıcılar aşağıda verilmiştir.



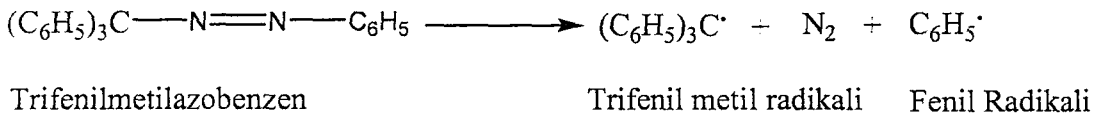
Şema 6



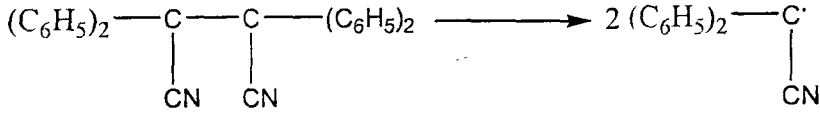
Şema 7



Şema 8



Şema 9

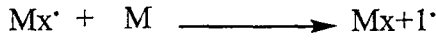
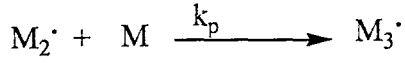
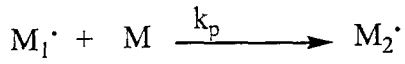


Tetrafenil süksinonitril

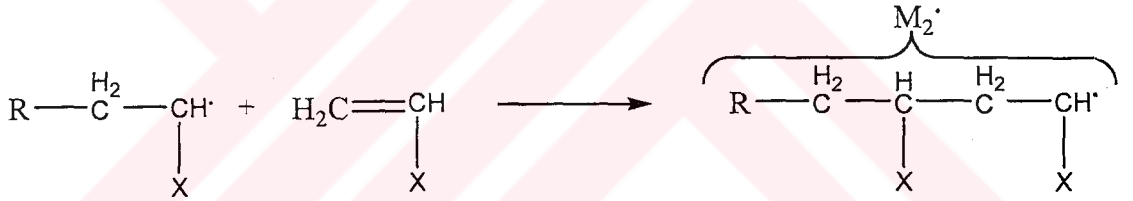
Difenil siyano metil radikali

Şema 10

Çoğalma Reaksiyonu: Büyüme basamağı başlama basamağında oluşan iki polimerik M_1' radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır.



Şema 11

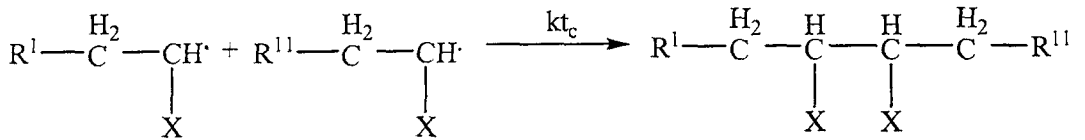


Şema 12

Sonlanma Reaksiyonu: Radikaller, bimoleküler tepkime ile sonlanırlar.

Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya “birleşerek” veya “ayrılarak” olur.

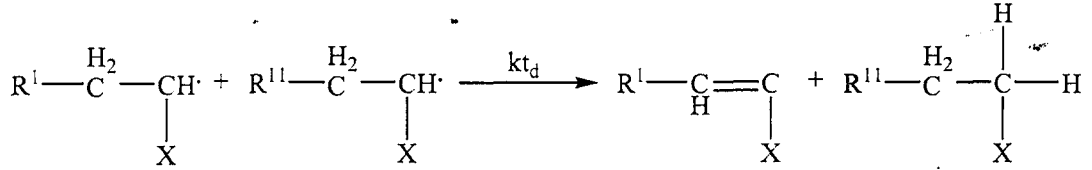
Birleşerek sonlanma:



Şema 13

Eğer bir hidrojen atomu bir radikalın ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına “Disproporsiyonla sonlanma” denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü oluşur.

Ayrılarak sonlanma:



Şema 14

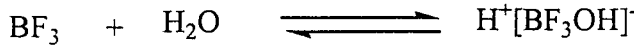
1.1.2. İyonik Zincir (Katılma) Polimerleşmesi: Zincir reaksiyonu daha önce belirtilen serbest radikal mekanizmasından başka iyonik mekanizma üzerinden de yürüyebilir. İyonik karakterli zincir polimerleşmesinde, büyüyen zincirin monomer katan ucu kationik karakterde ise olaya “kationik polimerleşme”, anyonik karakterde ise “anyonik polimerleşme” denir.

Monomerlerin büyük çoğunluğu serbest radikal polimerleşmesine uğradığı halde, iyonik polimerleşmeye uğrayan monomerlerin sayısı oldukça sınırlıdır. Kationik polimerleşmeye “alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil” gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler, anyonik polimerleşmeye ise “nitril, karboksil, fenil, vinil” gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler daha yatkındır [3].

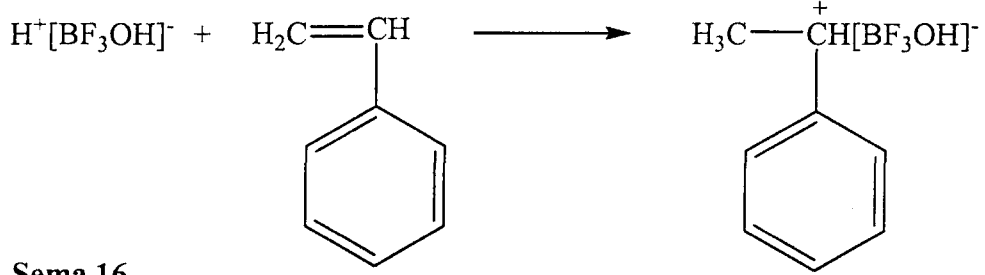
1.1.2.1. Alkenlerin Kationik Zincir Polimerleşmesi

Başlama Reaksiyonu: Kationik polimerleşmeye iyon çiftlerinin pozitif ucu katılır.

Kationik polimerizasyonda başlatıcı olarak protonik asitler ve lewis asitleri kullanılabilir: Lewis asitlerinden BF₃ ile olan başlama reaksiyonunu gösterelim.

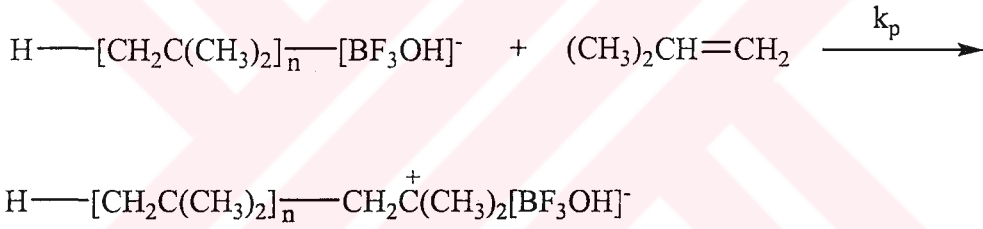


Şema 15



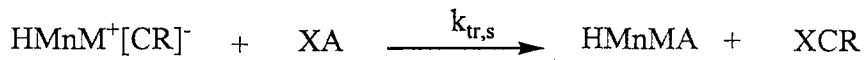
Şema 16

Çoğalma Reaksiyonu: Başlama basamağında oluşan iyon çifti (karbonyum iyonu negatif karşıt iyon çifti) monomer katarak büyümeyi sürdürür. Örneğin izobutilenin kationik polimerleşmesinde büyüme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Şema 17

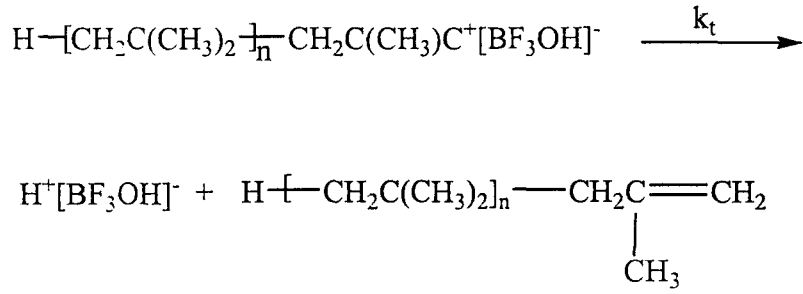
Sonlanma Reaksiyonları: [S] ve [A], transfere katılan maddeyi ve $\text{HM}_n\text{M}^+[\text{CR}]^-$ karbonyum iyonu ile negatif karşıt iyon çiftini göstermek üzere aşağıdaki tepkimede,



Şema 18

transfer yapan madde, büyüyen polimer zincirindeki negatif parçacık ile birleşerek sonlandırır. “Su, alkoller, anhidritler, esterler, eterler” bu tip transfere girerler.

Kationik polimerleşmede kendiliğinden sonlanma da olur [3].

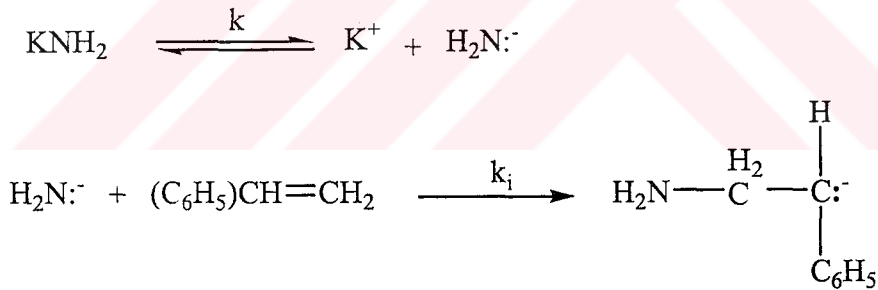


Şema 19

1.1.2.2. Alkenlerin Anyonik Zincir Polimerizasyonu

Anyonik polimerleşmeleri başlatmak için çeşitli bazik başlatıcılar kullanılır. Bunlar kovalent veya metal amidler, alkoksitler, alkoller, ariller, hidroksitler, siyanürlerdir.

Başlama Basamağı: Potasyum amid ile başlatılan anyonik polimerleşmenin başlama basamağı aşağıdaki gibidir.



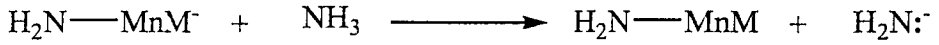
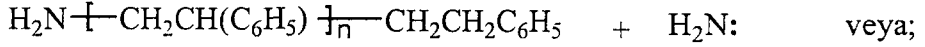
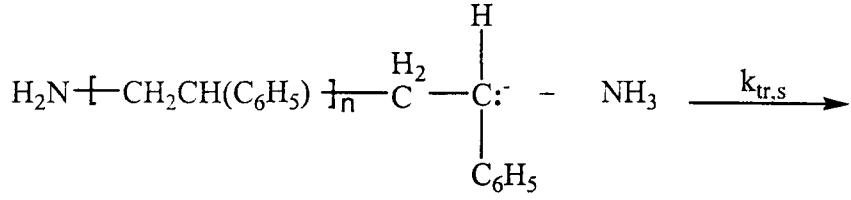
Şema 20

Büyüme: Anyonik son gruba monomer moleküllerinin katılmasıyla büyüme devam eder.



Şema 21

Sonlanma: Bu sistemde amonyağın zincir transferine girmesi ile sonlanma olur.



Şema 22

1.2. Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde veya endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-1000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez. Polimerin belirli bir amaçla uygulamasında, optimum yararlı koşulların sağlandığı bir molekül ağırlığı bölgesi bulunabilir. Bu nedenle, pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gereklidir [2].

Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir.

Molekül ağırlığı sayı-ortalaması (\bar{M}_n), donma noktası alçalması(kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. (\bar{M}_n), bir polimer

örneğinde bulunan moleküllerin toplam ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur. Bu tanımlamaya göre, molekül ağırlığı sayı-ortalaması,

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

bağıntısı ile verilir. Burada, toplama $x=1$ 'den $x=\infty$ 'a kadar bütün moleküller katılır. N_x ise ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısını gösterir. X_x Mer'lerin mol kesrini (veya sayı kesrini) X_x ile gösterirsek, molekül ağırlığı sayı ortalaması için,

$$\bar{M}_n = \sum X_x M_x$$

yazılabilir.

Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması (\bar{M}_w), ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı \bar{M}_w ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir. Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

$$\bar{M}_w = \sum w_x M_x$$

bağıntıları ile verilir. Burada c_x ve w_x sırası ile M_x ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonunu ve ağırlık kesrini, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonunu (birim hacimde gram olarak) gösterir. Ayrıca aşağıdaki bağıntılar yazılabilir:

$$w_x = \frac{c_x}{c}, \quad c_x = N_x M_x, \quad c = \sum c_x = N_x M_x$$

Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması (\bar{M}_v), viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır:

$$\bar{M}_v = \left[\sum w_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

Burada a, bir sabiti gösterir. Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite-ortalaması, a=1 için eşittir. Genellikle, a=0,5-0,9 arasında değerler aldığından, $\bar{M}_v < \bar{M}_w$ olur.

Molekül ağırlığı sayı-, viskozite-, ağırlık-ortalaması için yukarıda verilen bağıntılar dikkatle incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin bu sıraya göre giderek önem kazandığı görülür. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlığı ortalamaları arasındaki farklar büyür.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, M_w/M_n oranı, heterojenlik indisi olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için M_w/M_n oranı birdir. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde M_w/M_n birden büyük olup heterojenliğin büyümesi ile gittikçe büyüyen değerler alır. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çok kez, ortalama molekül ağırlığı heterojenlik indisi yetmez. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir. Bu amaçla çeşitli fraksiyonlandırma yöntemleri geliştirilmiştir.

1.3. Polimerlerin Erime Noktası (T_e) ve Camısı Geçiş Noktası (T_g)

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme (wriggling) evrimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camsılaşmadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir.

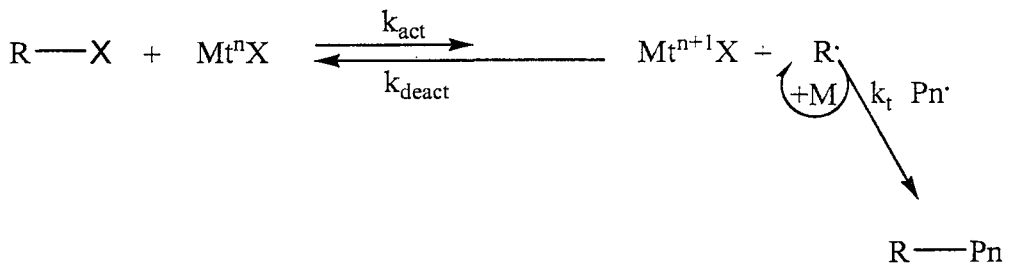
T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütle kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_g ve T_e) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerle ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir [2].

1.4. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZAYONU

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal kataliz yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (Atom Transfer Radikal Addition-ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmuştur. Aynı yöntemin polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. 1990'lardan bu yana geliştirilen kontrollü serbest radikal polimerizasyon (ATRP), diğer metotlardan daha fazla uygulama alanı bulmuştur [4].

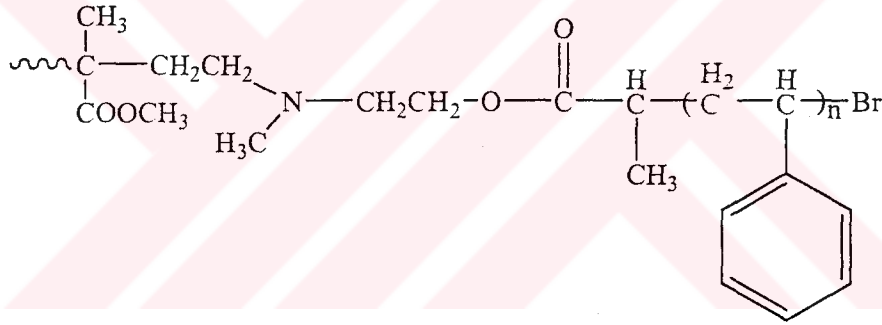
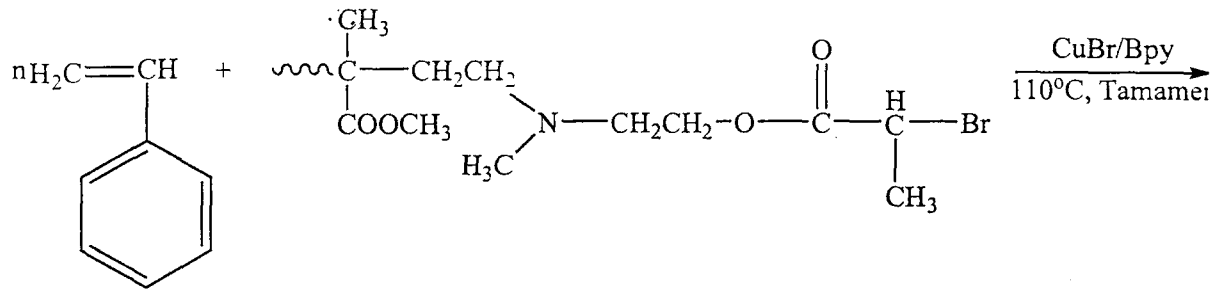
Yöntem: Atom transfer radikal polimerizasyonu, alkil halojenürden Mt^n /Amin komplekse halojen transferi ile oluşan radikalin monomere katılması ve halojen atomunun tersinir olarak büyüyen radikale geri transferi ile gerçekleşir. ATRP'nin başarısı aktivasyon ve deaktivasyon reaksiyon hız sabitlerinin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



Şema 23

Genellikle K_{eq} oldukça küçüktür. Bu durum, polimerizasyon süresince radikal konsantrasyonunun minimum olmasına ve böylece sonlanma reaksiyonlarının en aza indirgenmesine neden olur [4].

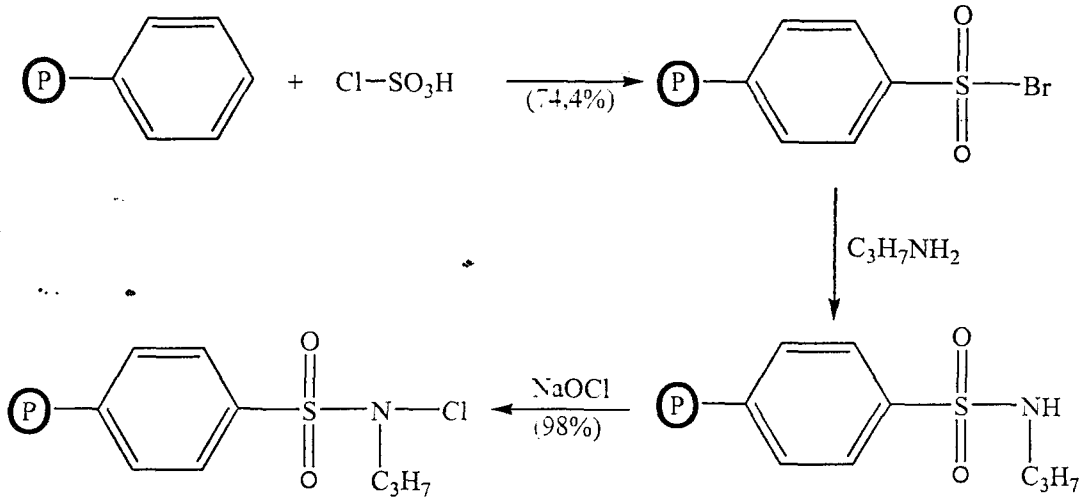
Brom sonlu PMMA ve yerine göre makrobaşılatıcı ve katalizör olarak CuBr/Bpy kullanılarak stiirenin ATRP'si gerçekleştirilmiştir [5].



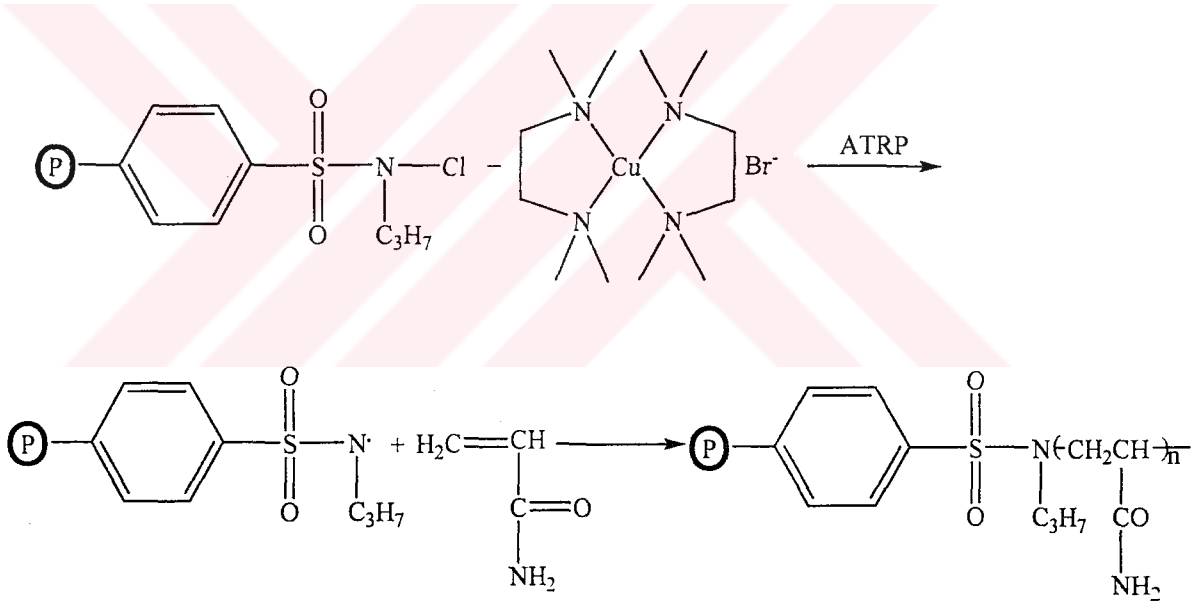
Poli(Metil metakrilat-blok- Stiren) (P(MMA-b-St))

Şema 24

Akrilamidin ATRP ile aşılması aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi gerçekleştirilmiştir [6].

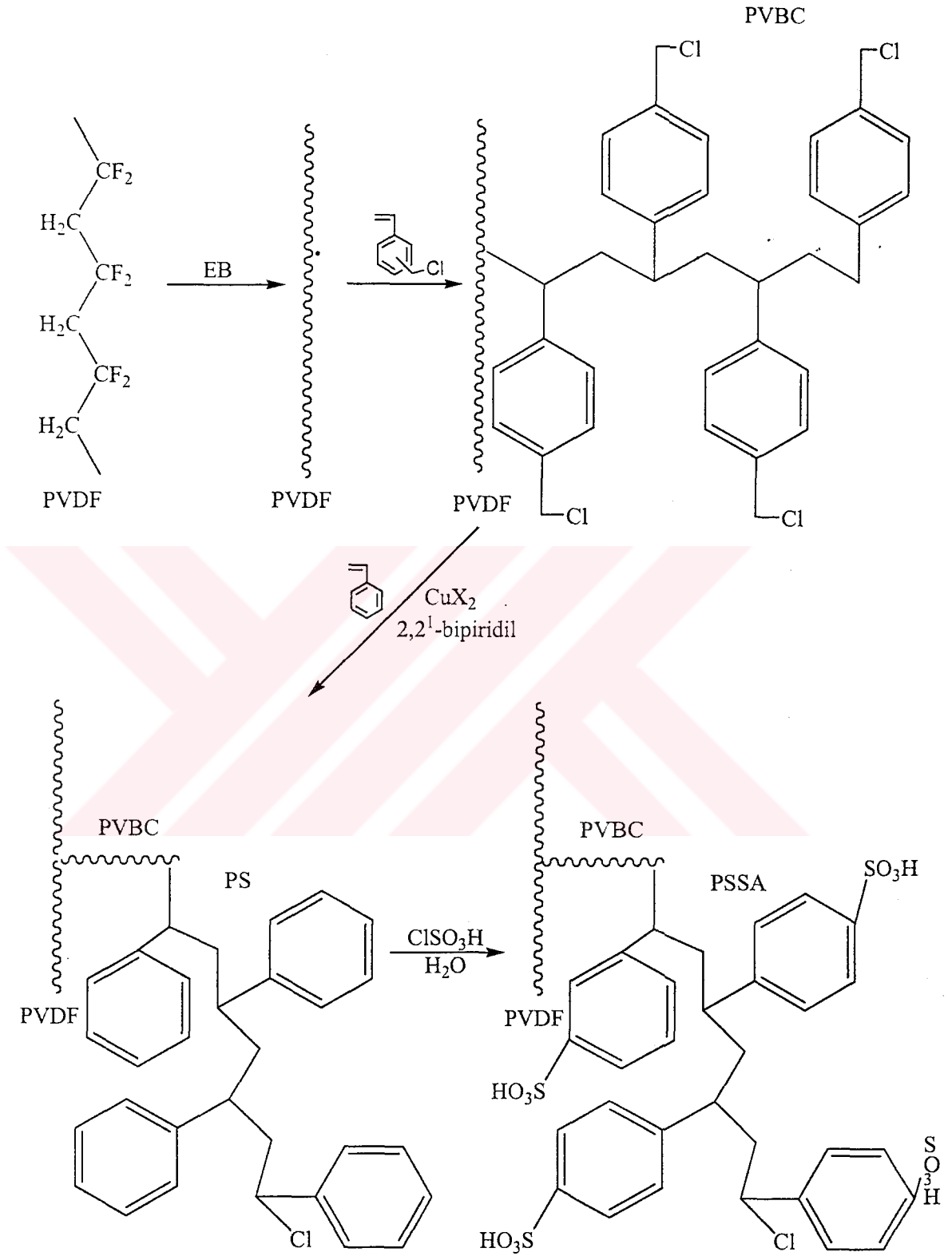


Şema 25: N-klorosulfonamid gruplarının PS-DVB (Polistiren-divinil benzen) reçinesi içerisine girişi sentetik şema.



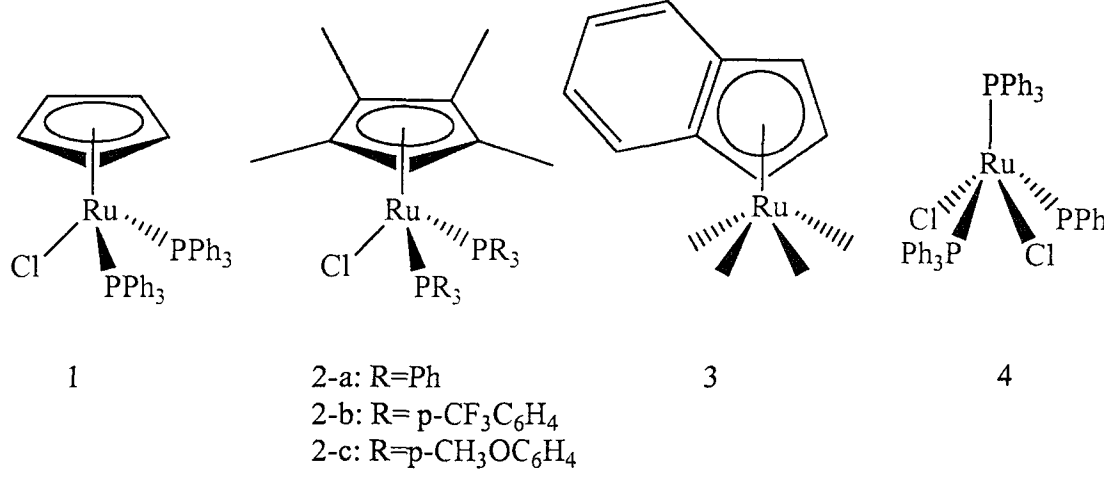
Şema 26: Poliakrilamidin fonkiyonel PS-DVB reçine üzerine ATRP asılması için önerilen mekanizma.

Stirenin, poli(viniliden florür)-graft(aşı)-poli(vinilbenzil klorür) (PVDF-g-PVBC) membranları üzerine Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) incelenmiştir. PVDF-g-PVBC membranlarının içindeki benzil başlatıcı olarak ve genel formülü $\text{Cu}(n)\text{X}_n/\text{ligand}$ (burada X bir Cl veya Br ve ligand 2,2'-bipiridil(Bpy)'dir. Genel formüllü Cu esaslı katalizör kullanılmıştır. Öncelikle PVDF'in elentron salınımı (EB=Electron beam) ile aşılama başlamaktadır [7].



Şema 27: Sulfonlandırılmış PVDF-g-PVBC-g-PS proton ileten membranlarının hazırlanması

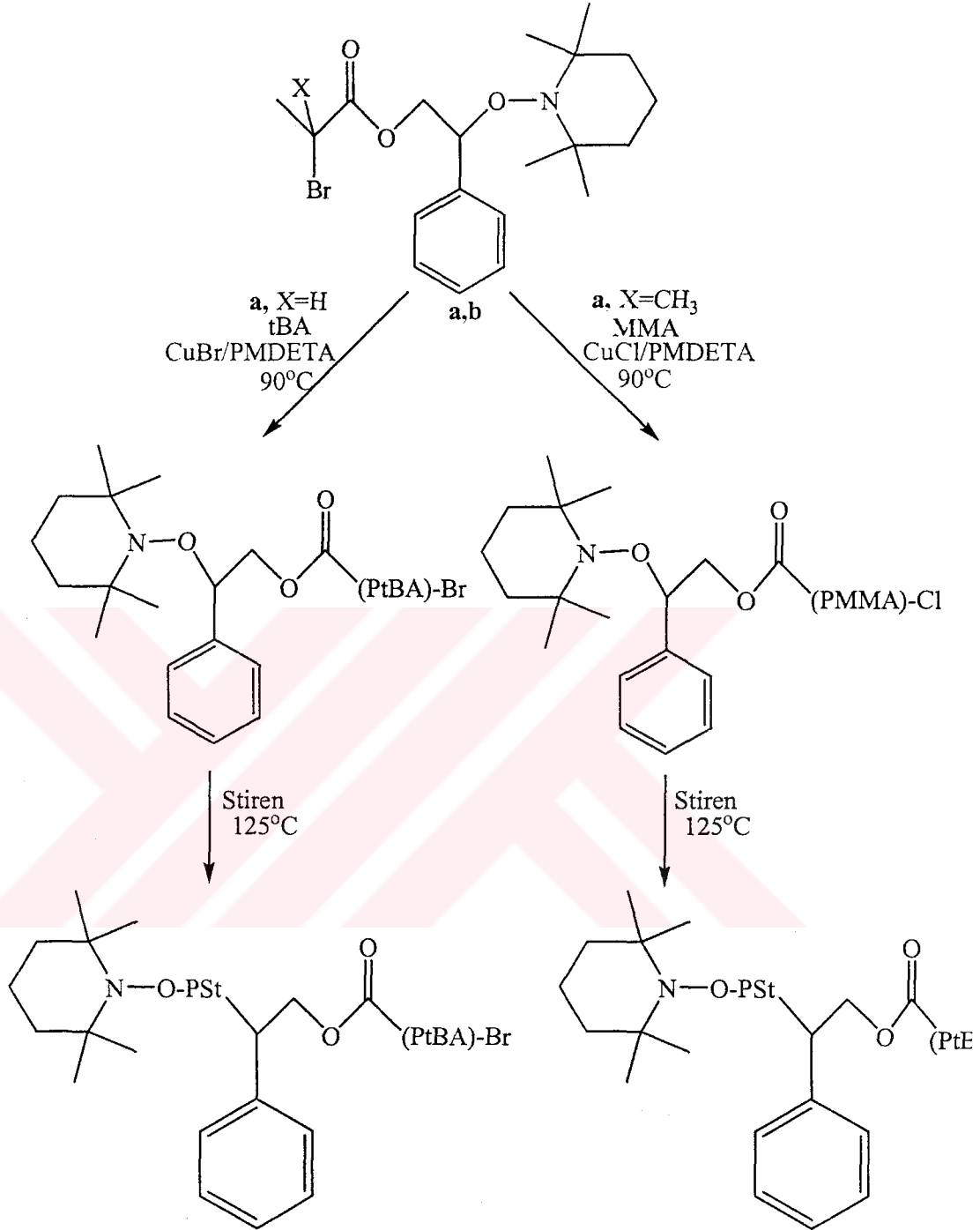
CCl_4 'ten MMA, BA ve St'in ATRA (Atom transfer radikal katılması) reaksiyonları için kullanılan bazı Rutenyum esaslı sistem aşağıda gösterilmiştir [8].



Şema 28: Rutenyum esaslı katalizör sistemleri

ATRP şartları altında, fosfin içeren bir Mo(III)/Mo(IV) sistemi kullanılarak stirenin kontrollü polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [9].

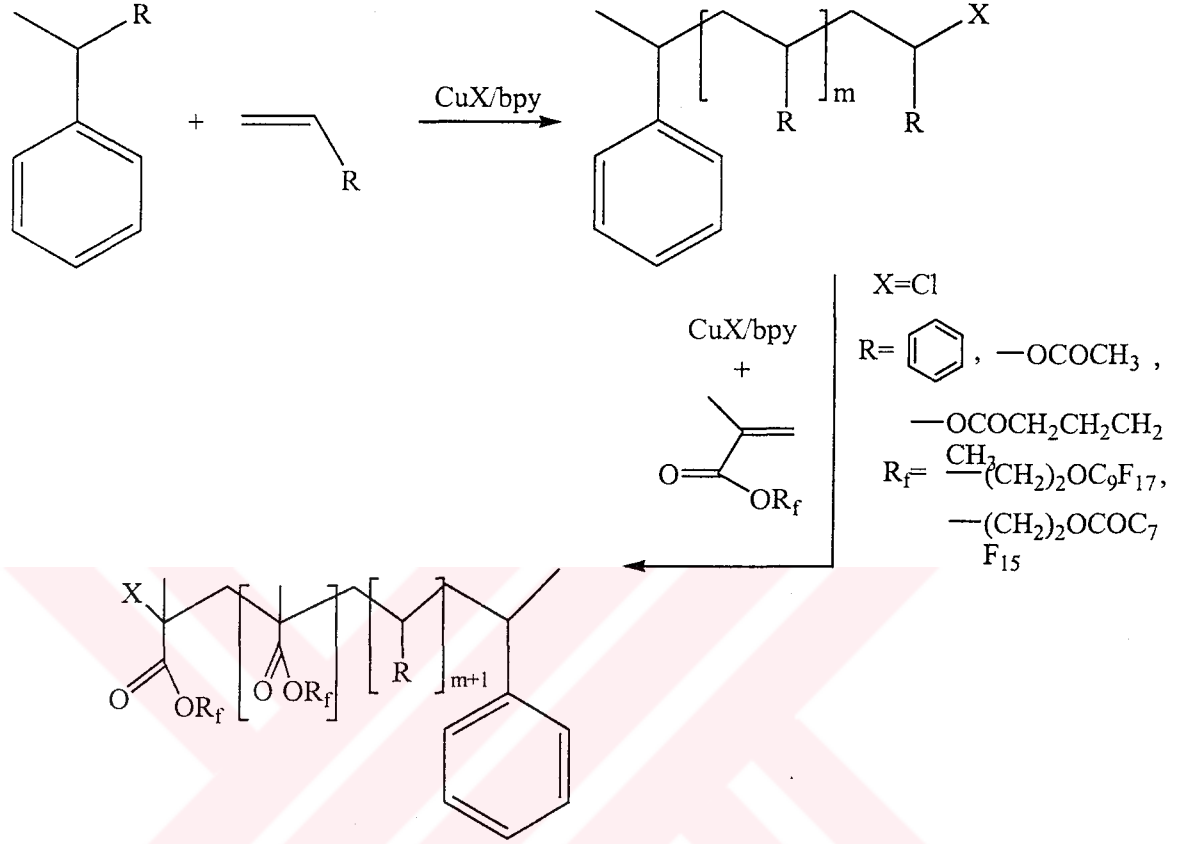
Yeni asimetrik difonksiyonel başlatıcılar, 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametil piperidino)oksi] etil 2-bromo-2-metil propanoat ve 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametil piperidino)oksi] etil 2-bromo propanoat sentezlenmiş ve metil metakrilat (MA) ve tert-butil akrilatın (tBA) Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunda kullanılmıştır. Ayrıca katalizör olarak 90°C'de %50 difenil eter içinde bakır(I)klorür/N,N,N¹,N¹¹,N¹¹-pentametildietilentriamin (CuCl/PMDETA) ve bakır(I)bromür/N,N,N¹,N¹¹,N¹¹-pentametildietilentriamin (CuBr/PMDETA) kompleksi kullanılmış ve elde edilen polimerlerden de stirenin blok kopolimerleri sentezlenmiştir [10].



Şema 29

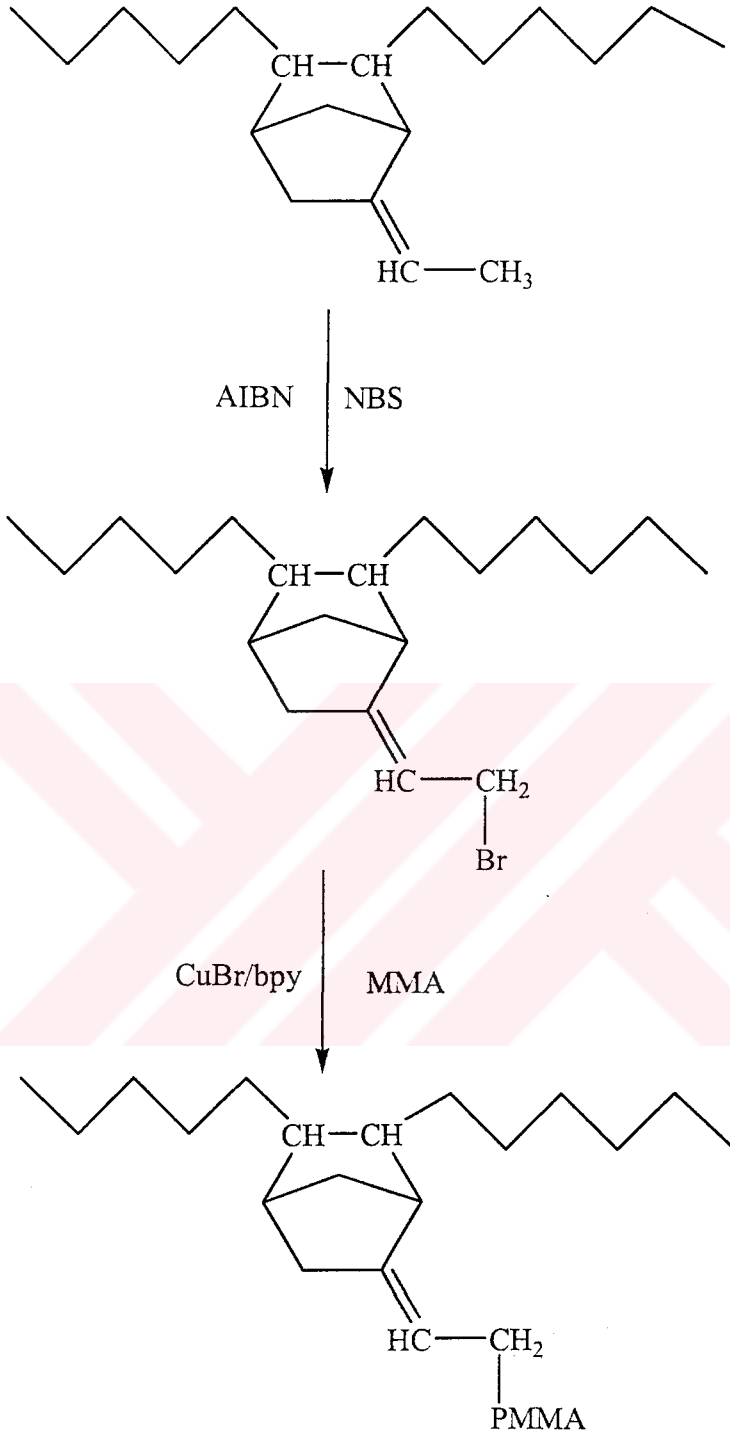
Ejaz, M. ve arkadaşları tarafından ATRP başlatıcı olarak 2-(klorosulfonylfenil) etiltri-klorosilan (CTCS) kullanılarak gözenekli cam bir filtre üzerinde metil metakrilatın (MMA) graft (aşı) polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [11].

Zhang ve diğerleri, ATRP yardımıyla, florokarbon/hidrokarbon diblok kopolimerleri sentezlemişlerdir [12].



Şema 30

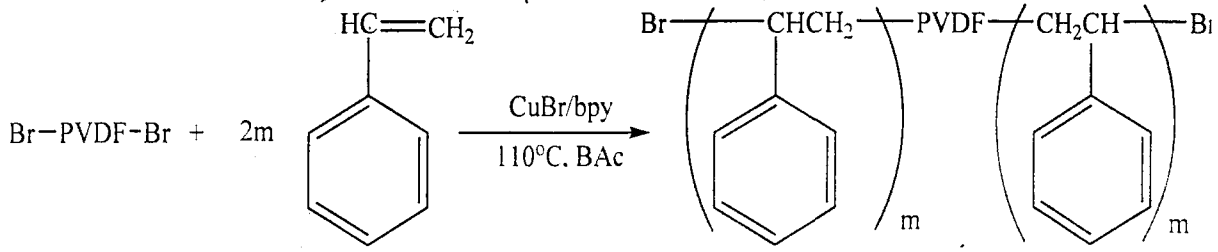
Wang ve diğerleri ilk olarak, etilen-propilen-dien monomerden (EPDM) bromlanmış etilen-propilen-dien (EPDM-Br), N-bromosüksinimid ile Etilen-propilen-dien monomeri arasındaki reaksiyondan elde ettikten sonra elde ettikleri bromlanmış etilen-propilen-dien (EPDM-Br), 90°C'de ve CuBr/bpy yardımıyla atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemini kullanarak EPDM-g-PMMA elde etmişlerdir [13].



Şema 31

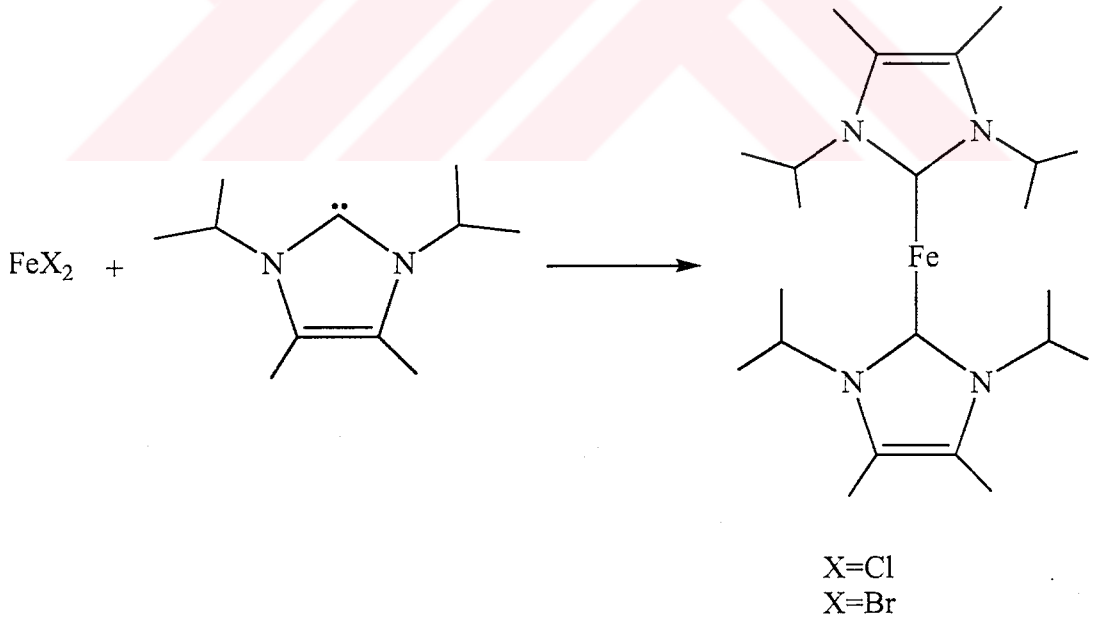
Zhang ve diğerleri polistiren-blok-pol(viniliden florür)-blok-polistiren (PSt-b-PVDF-PSt) triblok kopolimerini, brom sonlu poli(viniliden florür) makrobaşlatıcısı

yardımıyla atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile aşağıdaki şekilde sentezlemiştir [14].



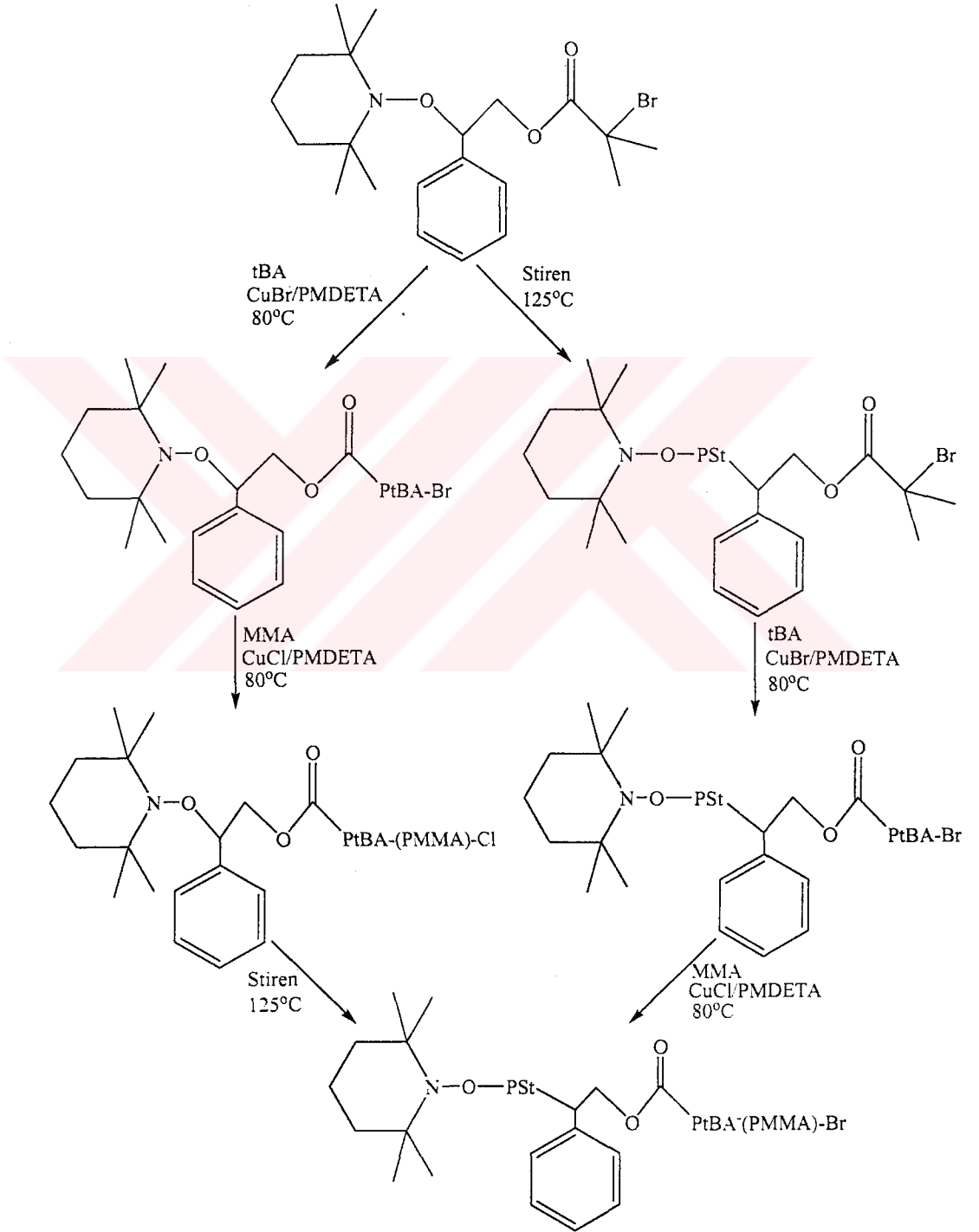
Şema 32

Demir(II)halürlerin imidazoliden ile oluşturduğu komplekslerin, stiren ve metil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonu için katalitik etkiye sahip olduğu bulunmuştur [15].



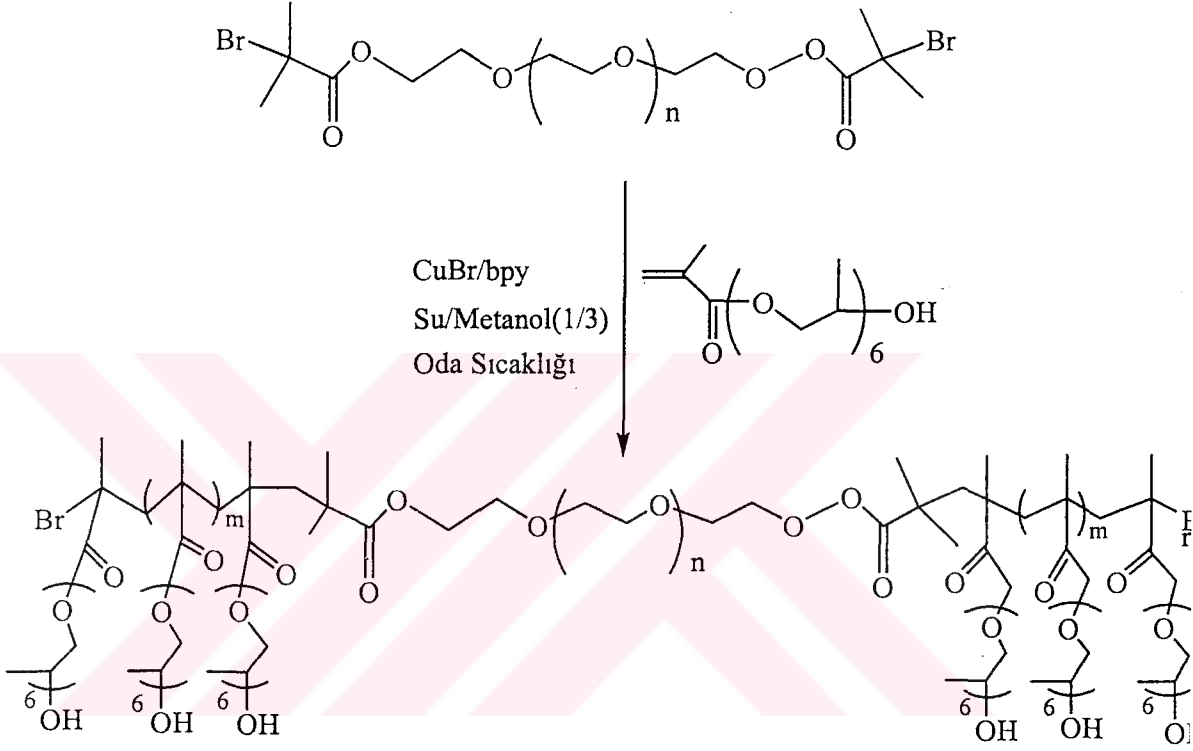
Şema 33

ABC tipi metil metakrilat(MMA)-tert-butil akrilat(tBA)-Stiren(St) triblok kopolimerleri, atom transfer radikal polimerizasyonu ve kararlı serbest radikal polimerizasyonun (SFRP) bir birleşmesi yoluyla sentezlemek için, bir asimetrik difonksiyonel 2-fenil-2-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidino)oksi]etil 2-bromo propanoat kullanılmıştır [16].



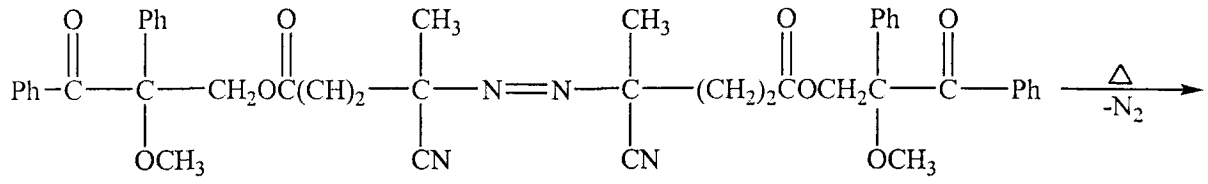
Şema 34

Fonksiyonel son gruplu 10.000 ve 16.000 molekül ağırlıklı poli(etilen oksit)ler, hacimce 1/3 su/metanol ve karışımı ve 1/1 su/1-propanol karışımı içinde oligo(propilen oksit)'in ATRP ile polimerizasyonu için bifonksiyonel makro başlatıcılar olarak kullanılmışlardır [17].

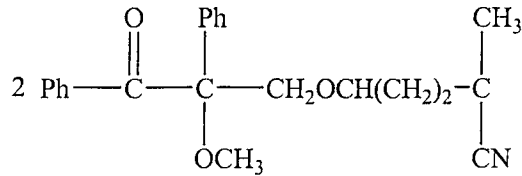


Şema 35

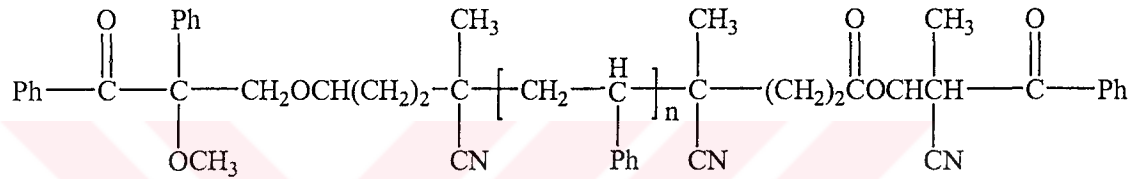
2-Bromopropanoil bromür ile 2-hidroksi-2-metil-1-fenil propan-1-on (HMPP) ve 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil propan-1-on (HE-HMPP) kondenzasyonu yoluyla yeni mono- ve bifonksiyonel, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) başlatıcıları sentezlenmiştir. Sentezlenen mono- ve bifonksiyonel başlatıcılar olarak Br-HMPP ve Br-HE-HMPP-Br kullanılarak stirenin (St) ATRP'si gerçekleştirilmiştir. [18].



1

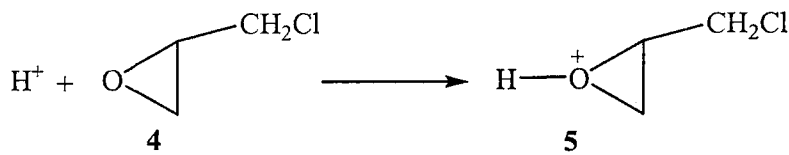


2



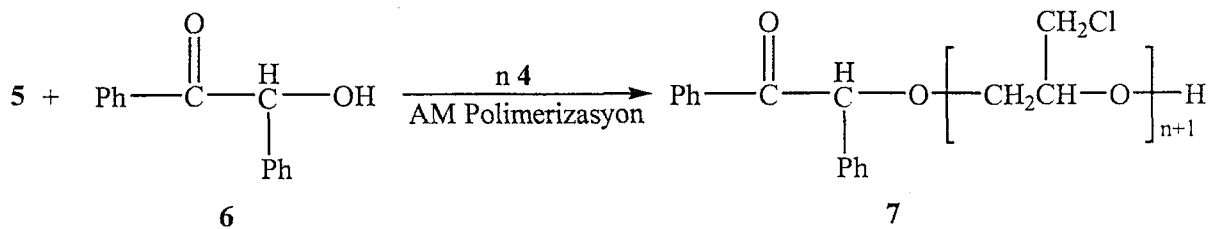
3

Şema 36



4

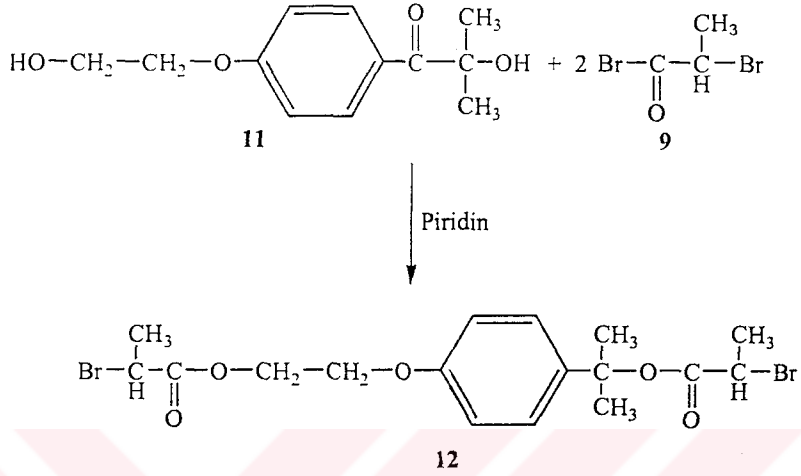
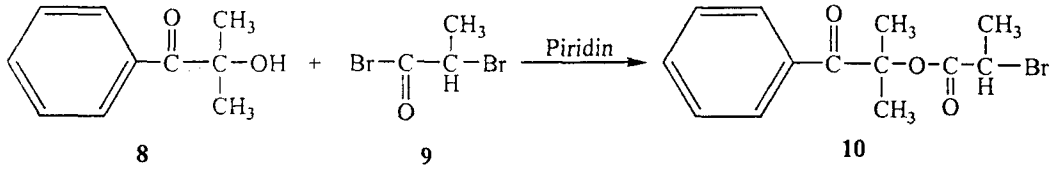
5



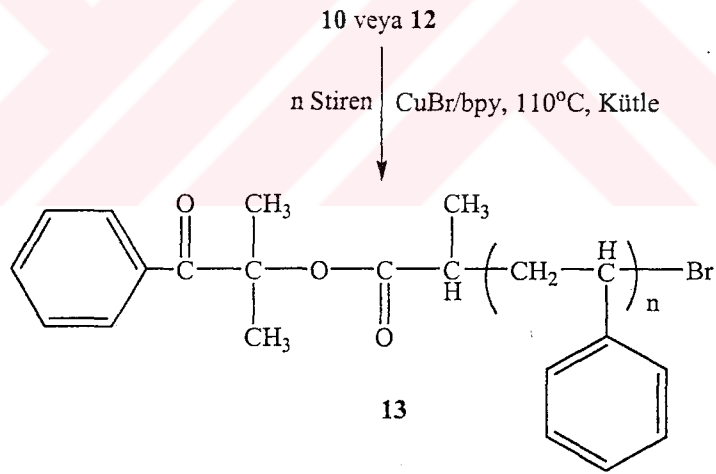
6

7

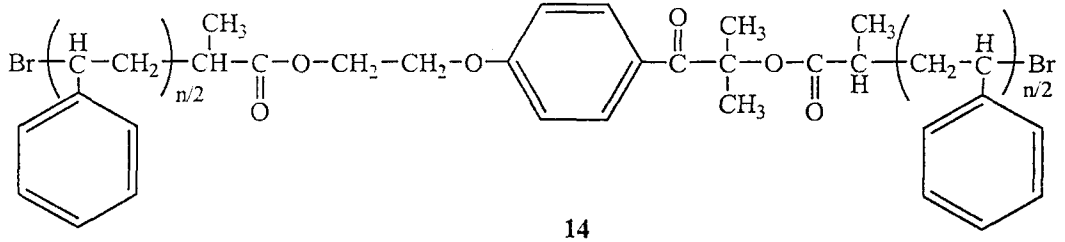
Şema 37



Şema 38



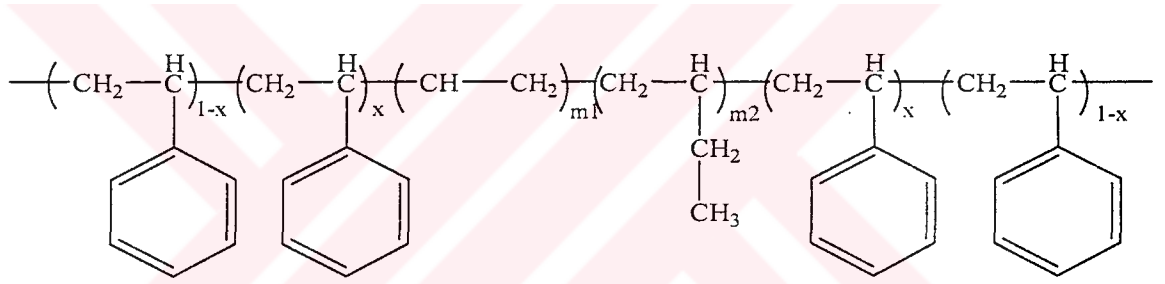
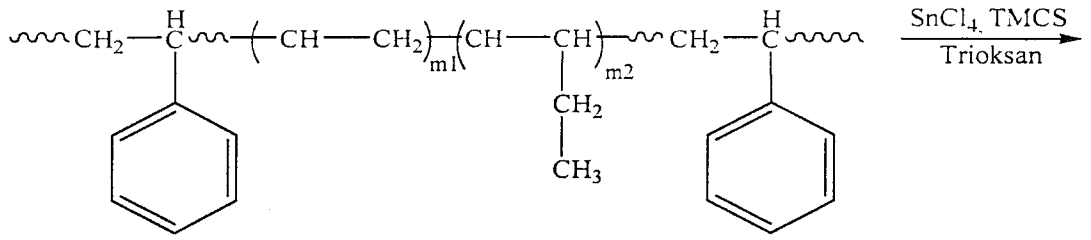
veya



Şema 39

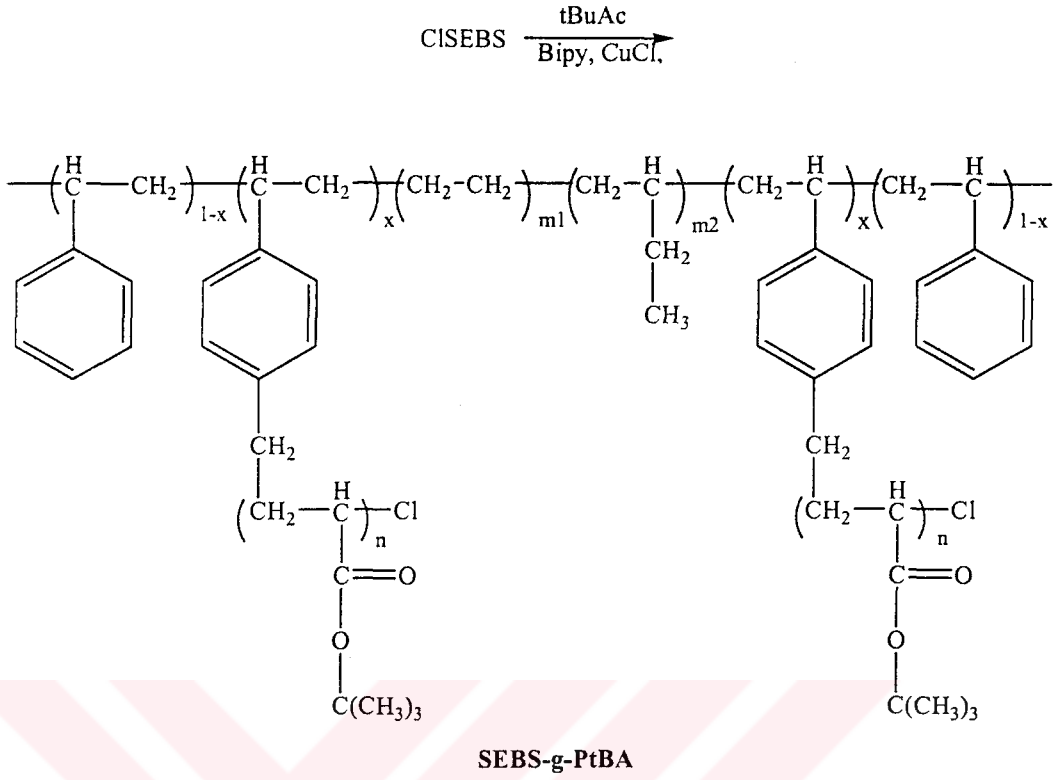
Bir makrobaşlatıcı olarak klorometillenmiş poli(stiren-b-etilen-co-butilen-b-stiren (SEBS) ile tert-butil akrilat'ın (tBA) atom transfer radikal polimerizasyonu yardımıyla, [poli(stiren-b-etilen-co-butilen-stiren)-g-poli(ter-butil akrilat)] tipli yeni blok-graft kopolimerleri sentezlenmiştir [19].

SEBS'nin klorometilenmesi,



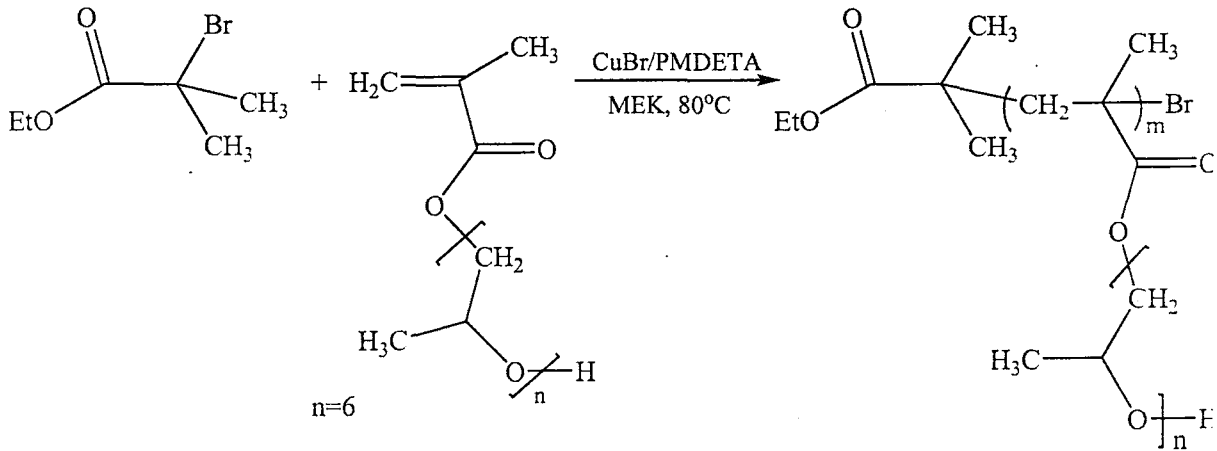
şema 40

ClSEBS'nin tBA ile graft kopolimerizasyonu,

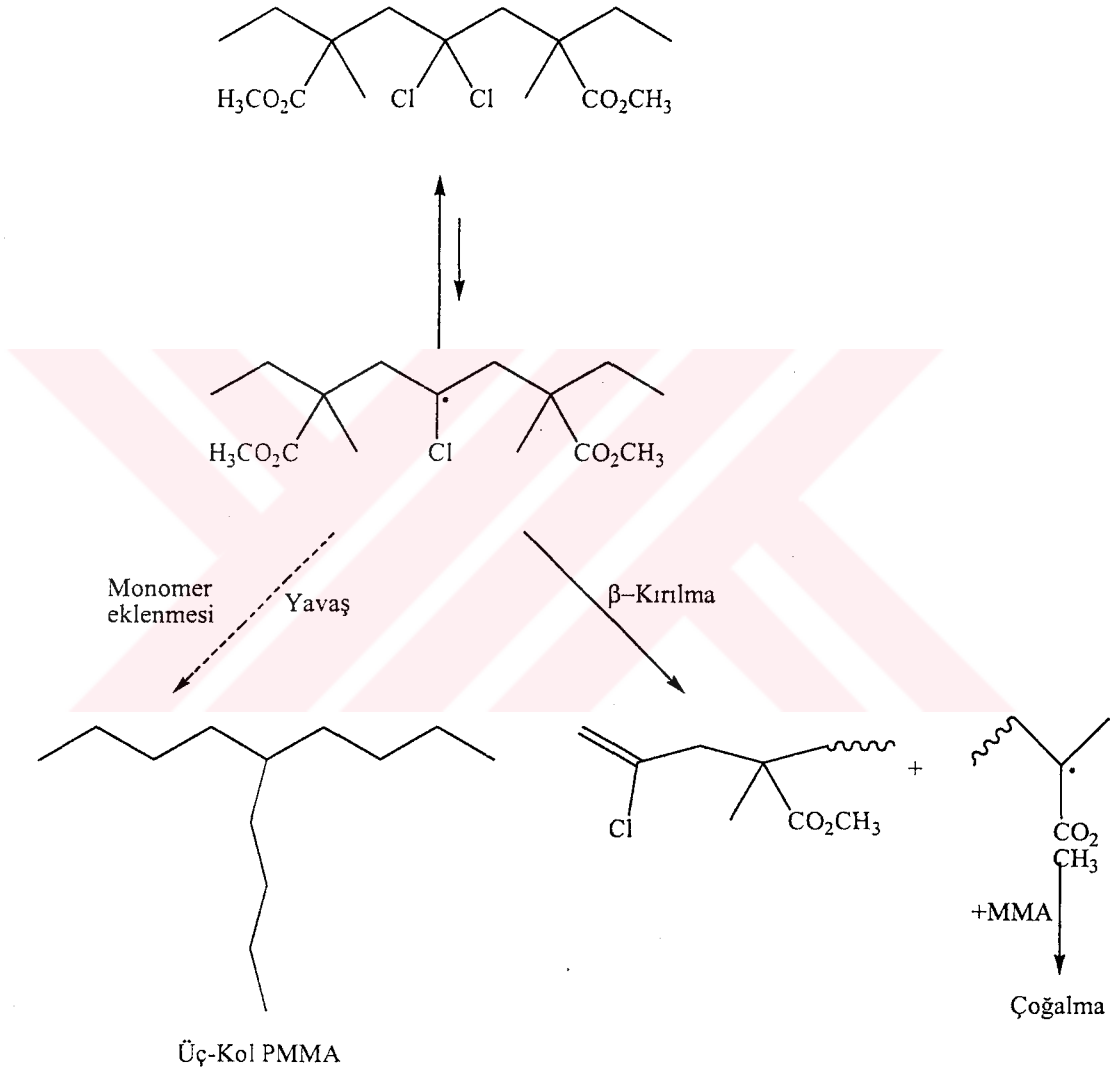


Şema 41

Çözücü olarak metiletil keton (MEK) kullanılarak ve 80 °C’de poli(propilen glikol) metakrilat (PPGM)’nin lineer (doğrusal) ve yıldız benzeri polimerler üretmek üzere bakır katalizli atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılmıştır Şema 42’de lineer PPGM’nin ATRP ile polimerizasyonu gösterilmiştir. [20].



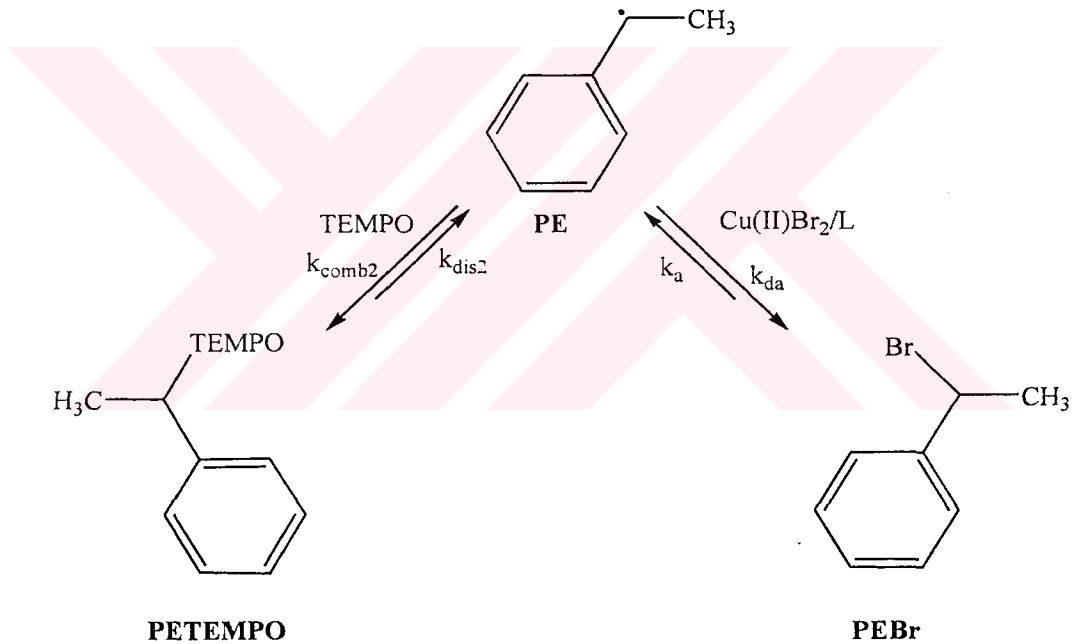
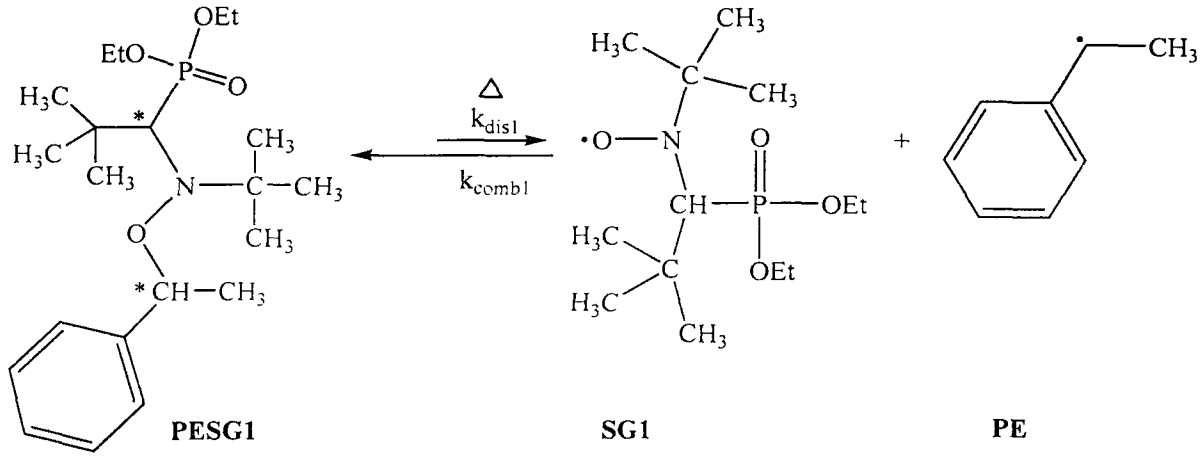
CuCl/2,2'-bipiridin katalizör olarak kullanılarak, bir seri polikloroalkanlar (CCl_nR_{4-n}) ($n=2,3$ veya 4), metil metakrilat (MMA) ve metil akrilat (MA)'nın atom transfer radikal polimerizasyonu için başlatıcı olarak test edilmiştir. 2,2-dikloropropan ve 2,2-dikloroetanol metil metakrilat (MMA)'ın ATRP'sini çok yavaş başlatmıştır. 1,1,1-trikloroalkanların ($RCCL_3$), iyi başlatıcılar olduğu bulunmuştur [21].



Şema 43

Atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) kinetiği, aktivasyon ve deaktivasyon dinamikleri üzerine özel vurgulamalar ile ele alınmıştır. ATRP'nin çeşitli mekanistik özellikleri elektron transfer prosesi (süreci) ile ilişkilendirilerek ele

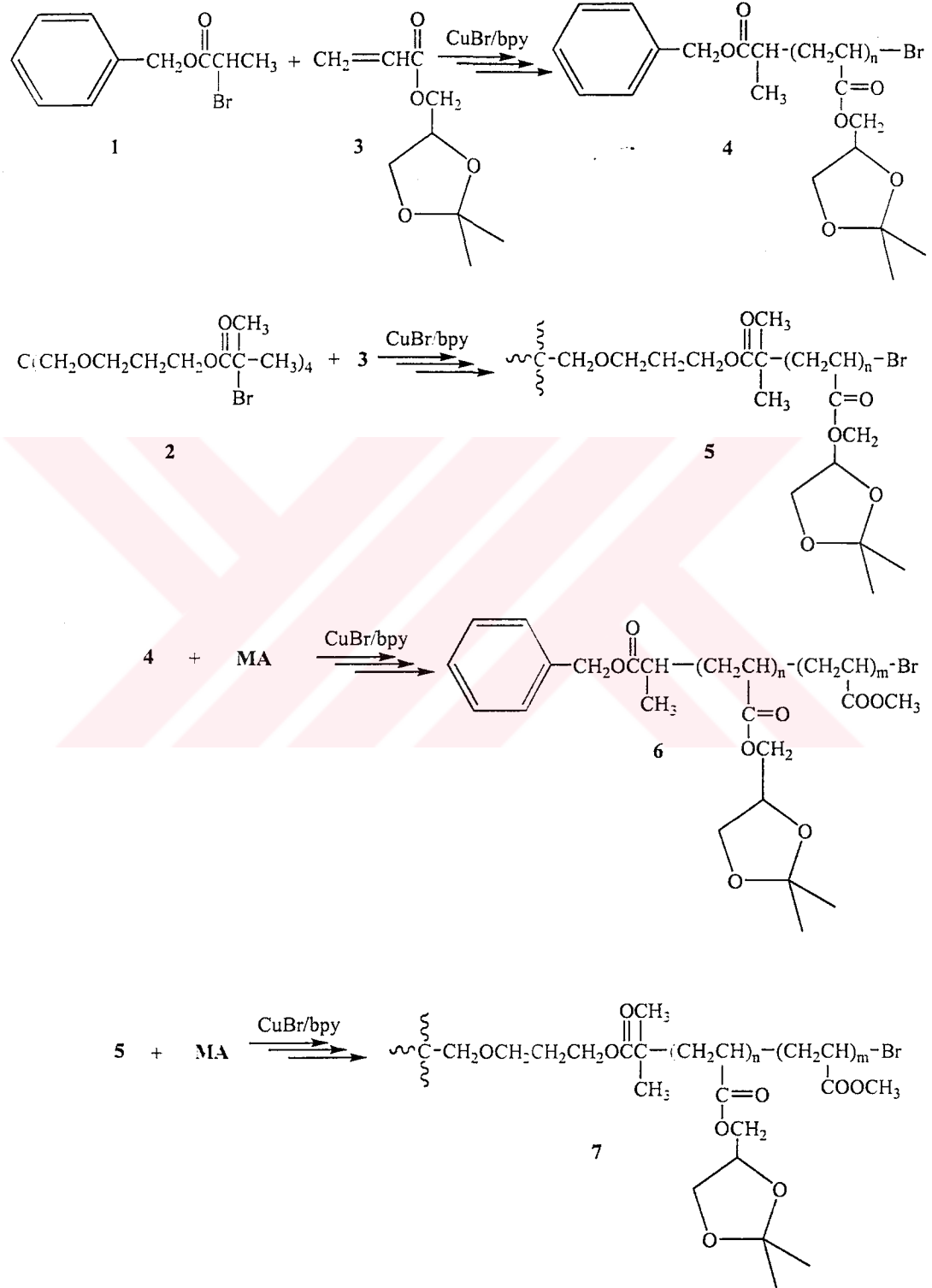
alınmıştır. Monomer olarak 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) kullanılmıştır [21].



Şema 44

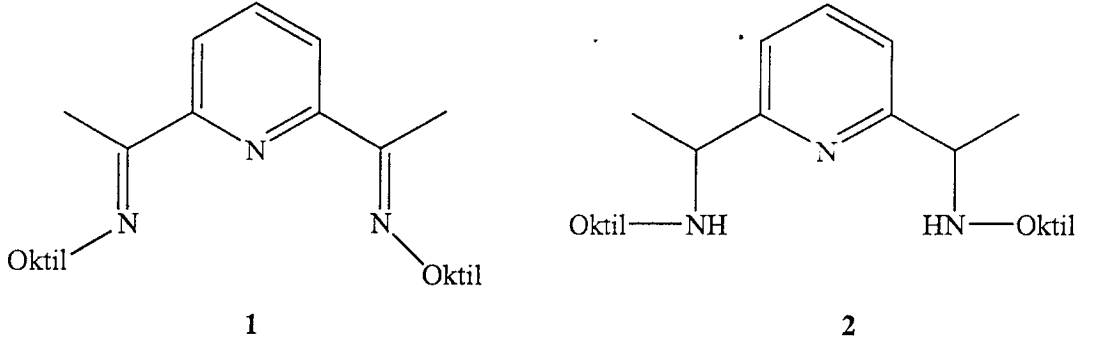
Poli[(2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat] (PDMDMA) ve dört kollu PDMDMA polimerleri (2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat (DMDMA)'ın bir atom tansfer radikal polimerizasyon (ATRP) başlatıcı sistemi varlığında polimerleştirilmesi yoluyla hazırlanmışlardır. Benzil α -bromopropiyonat (BBP) %76 verimle α -bromopropiyonik asit ile benzil alkol arasındaki reaksiyondan elde edilmiştir. (2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat (DMDMA)'ın polimerizasyonunda tipik

polimerizasyon işlemi izlenmiştir. Benzil α -bromopropiyonat (BBP), CuBr ve bipiridin (Bpy) alınıp cam bir tüpe konulduktan sonra (2,2-dimetil-1,3-diokzolan-4-il) metil akrilat (DMDMA) eklenip ortamdaki gazlar uzaklaştırılarak polimerleştirilmiştir [22].



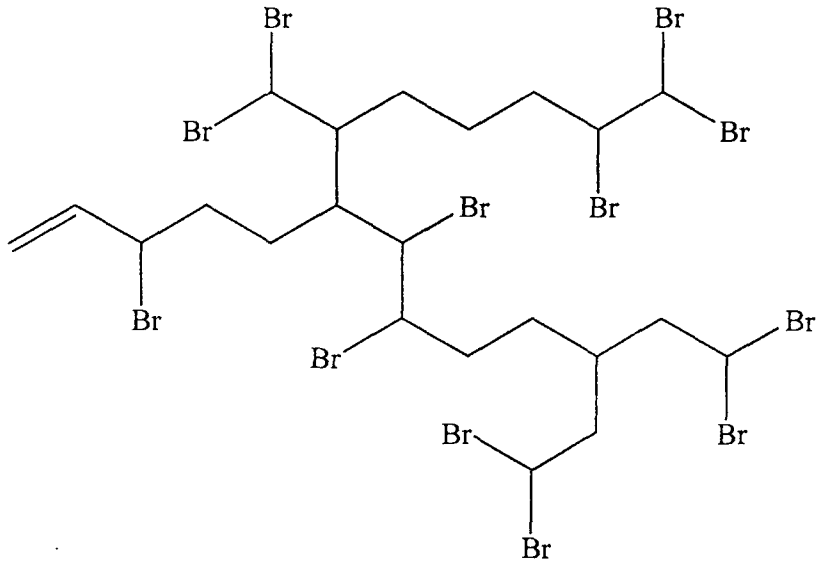
Şema 45

Dialkiliminopiridin ve dialkilaminopiridin kompleksleri metil metakrilat, stiren ve metilakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmışlardır. Diiminopiridin ligandı CuBr ve FeBr₂ ile dimainopiridin ligandı ise CuBr ile aktif bir katalizör oluşturmuştur [23].

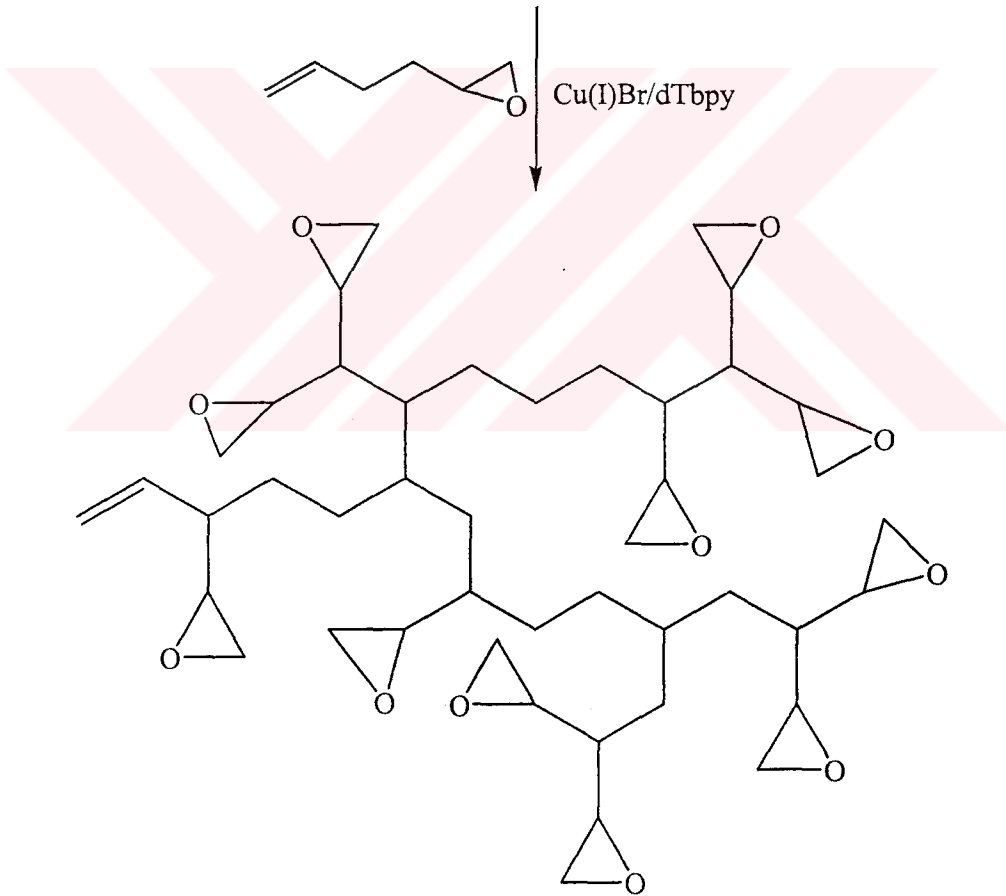


Sema 46: Diiminopiridin ligand 1 ve diaminopiridin ligand 2 Metil metakrilat (MMA), stiren (St) ve akrilat (MA)'ın polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmıştır.

Düşük molekül ağırlıklı doğrusal poli(metil akrilat), yıldız ve aşırı dallanmış polimerler, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlenmiştir. Şema 41.'de verilen reaksiyonun gerçekleştirilmesi için, gazı uzaklaştırılmış 4,4'-di-tert-butil-2,2'-bipiridin (dTbpy, 0,0145, 0,171 mmol), poli(2,2-bromopropionil)etil akrilat (P(BPEA), 0,32 gr) ve CuBr (0,057mg, 0,057 mmol) karışımına, gazı uzaklaştırılmış 1,2-epoksi-5-hekzen (1 ml) eklenmiş ve 70 °C'de 24 saatlik karıştırılmadan sonra elde edilen polimer hekzan içinde çöktürülmüştür [24].

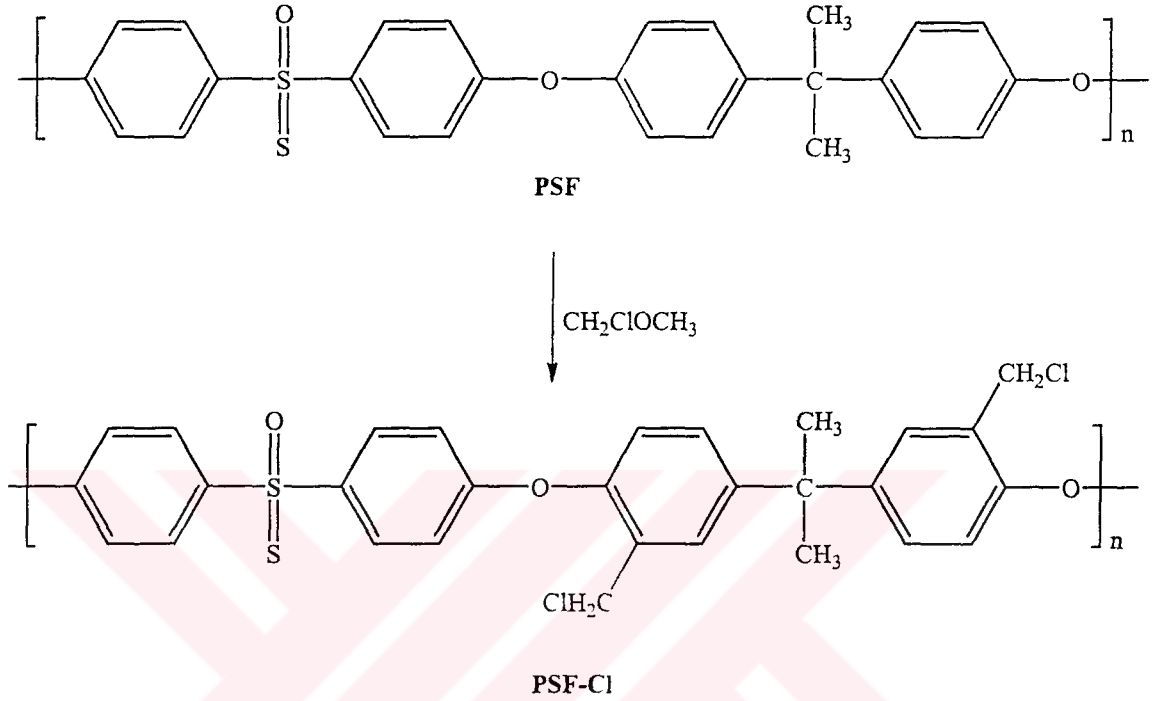


Fazla dallanmis Poli(MPEA)

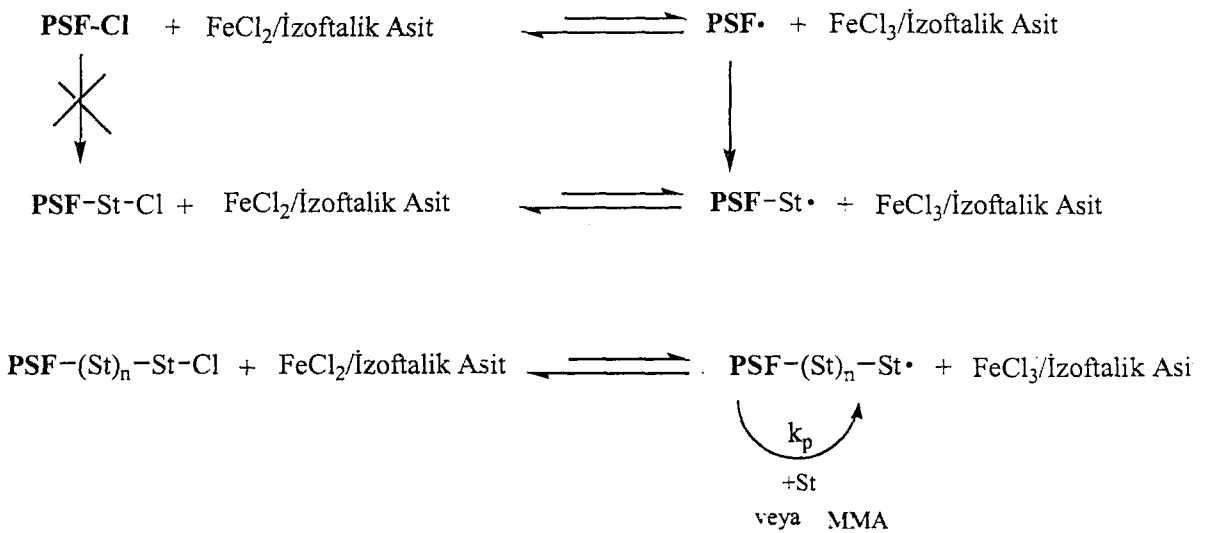


Sema 47: 1,2-epoksi-5-hekzenin fazla dallanmis poli(2,2-bromopropiyonil)etil akrilata eklenmes

Poli(aril eter sulfon)-graft-polistiren (PSF-g-PS) ve Poli(aril eter sulfon)-graft-[polistiren-blok-poli(metil metakrilat)] (PSF-g-(PS-b-PMMA)) polimerleri N,N-dimetil formamid içinde FeCl₂/izoftalik asit ile katalizlenmiş ATRP yardımıyla başarılı bir şekilde hazırlanmıştır [25].



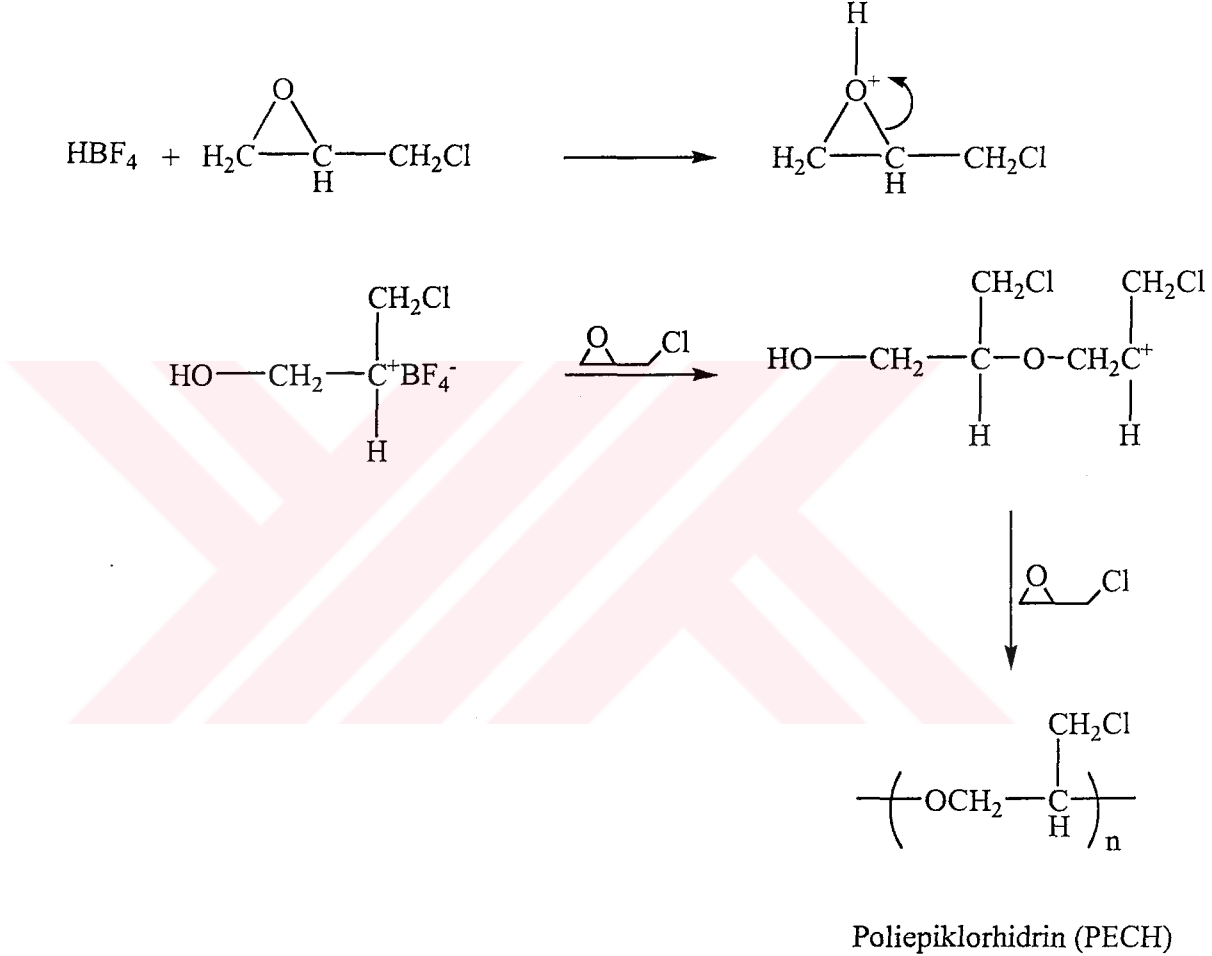
Şema 48: Poli(aril eter sulfon) (PSF)'un klorometilasyonu



Şema 49: ATRP yardımıyla graft ve blok kopolimerlerin sentezi.

1.4.1. Katyonik Polimerizasyon ve Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Poli(epiklorhidrin-graft-stiren) Kopolimerlerinin Sentezi

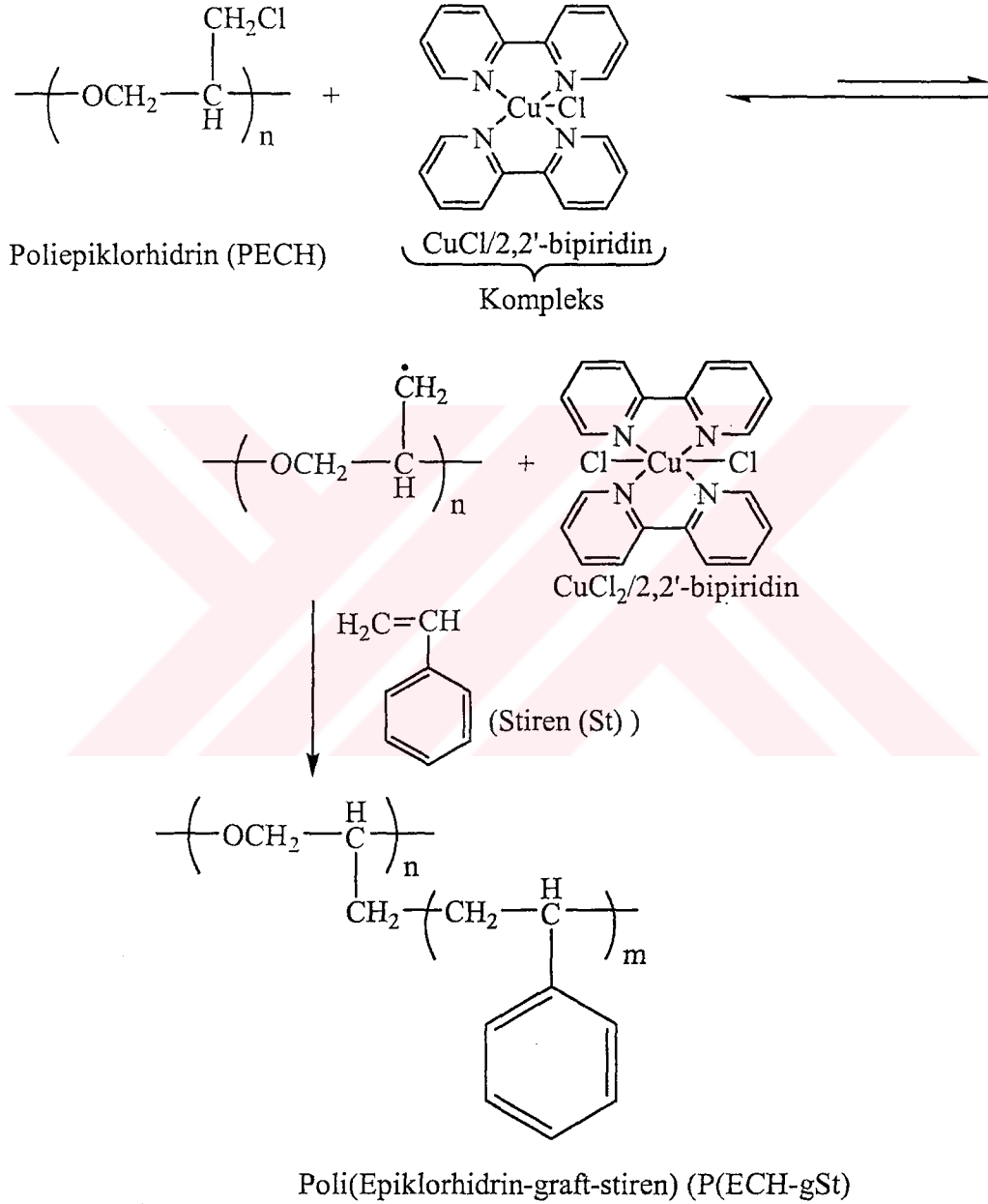
Belirli miktarlarda epiklorhidrin alınarak HBF_4 ile katyonik olarak aşağıdaki reaksiyona göre polimerleştirildi. Açık kahverengi ve viskoz sıvı halde poliepioklorhidrin (PECH) elde edildi.



Şema 50: Epiklorhidrinin katyonik olarak HBF_4 ile polimerleştirilmesi.

Elde edilen poliepioklorhidrinden belirli bir miktar alınarak stiren içerisinde çözünmesi sağlandı. Daha sonra bu çözelti bir Schlenk tüpüne alınarak ATRP başlatıcısı (CuCl/Bpy) eklenerek tüpe vakum uygulandı ve çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı. Tüp ve muhteviyatı silikon yağı banyosunda 110°C 'de Tablo 1'de verilen süreler boyunca

polimerleşmeye bırakıldı. Elde edilen polimerler metanolden çöktürüldükten sonra CuCl'den kaynaklanan maviliği gidermek için THF'de çözülüp birkaç kez metanolden tekrar çöktürüldü. Daha sonra maviliği giderilmiş polimerler 50°C'de vakum etüvünde tamamen kurutuldu. Polimerizasyon reaksiyonu Şema 51'de gösterilmiştir.

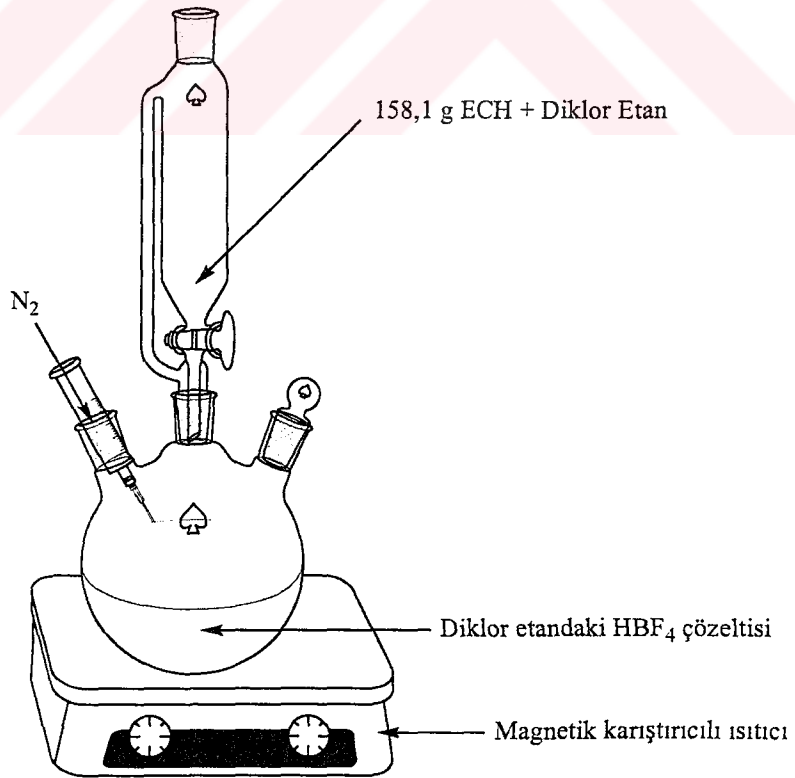


Şema 51: Poli(epi(klor)hidrin-graft-stiren) (P(ECH-g-St) polimerinin ATRP ile sentezi

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. PECH Polimerinin Katyonik Polimerizasyon ile Sentezi

Yapılan çalışmada önce epiklorhidrin [26]'e göre HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştirildi. Bunun için 1 litrelik dibi yuvarlak üç boyunlu balonda 11,5 g HBF_4 'ün dikloretanda çözünmesi sağlandı. Bu sisteme 158,1g epiklorhidrinin 50 ml diklorestandaki çözeltisi 4 saat süre ile damla damla ilave edildi. Daha sonra reaktantlar 1 gün süre ile buz banyosunda magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Deney Şekil 1'de gösterildiği gibi içinden sürekli azot gazı geçirilen bir üç boyunlu balonda gerçekleştirildi. Balon muhteviyatı 500 ml saf su içine dökülerek karıştırılmak suretiyle inorganik bileşikler uzaklaştırıldı. Organik faz olan dikloretan ayırma hunisinden ayrıldıktan sonra Na_2SO_4 ve CaCl_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 poliepioklorhidrin elde edildi. GPC yöntemi ile sayıca molekül ağırlığı $M_n=1322\text{ g/mol}$ ve heterojenlik indeksi 1.06 olarak tayin edildi.

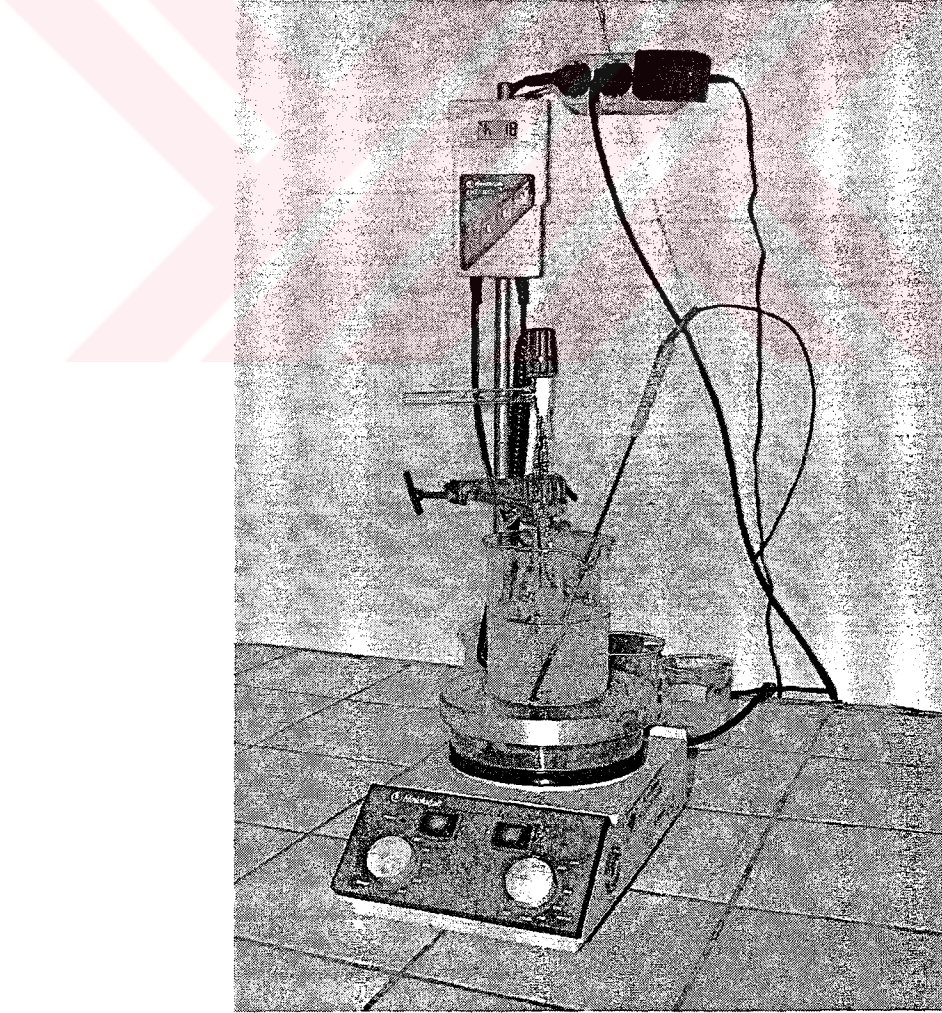


Şekil 1: ECH'nın HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştirilmesi için kullanılan düzenek.

2.2. Poli(epiklorhidrin-g-Stiren) Graft Kopolimerlerinin Sentezi

Bir Schlenk tüpü içerisinde, belli miktarda poliepioklorhidrin stiren monomeri içinde çözüldü. Üzerine katı halde CuCl ve bipiridin ilave edildi. Tüp -30 °C ye kadar soğutulurak vakum pompası ile vakum uygulandı ve çözünmüş oksijen sistemden uzaklaştırıldı. Schlenk tüpünün kapağı tamamen açıldıktan sonra tüpe girecek kadar iğne yardımıyla azot gazı geçirildi ve tüpün ağzı kapatıldı. Tüp ve muhteviyatı 110 ° C deki silikon yağı banyosunda belli sürelerde polimerleşmeye bırakıldı. Polimerleşme tamamlandıktan sonra oluşan polimer metanolden çöktürüldü. CuCl den meydana gelen mavi rengi gidermek için birkaç kez metanolden yıkandı. Polimerler THF de çözüldükten sonra tekrar metanolden çöktürüldü. Deney şartları ve verimler Tablo 1 de toplu olarak gösterilmiştir.

Deney düzeneği Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2: Poli(epiklorhidrin)-graft-poli(stiren) sentezi için kullanılan düzenek.

2.3. Poli(epiklorhidrin-g-stiren) Graft (Aşı) Kopolimerlerin ve Poliepioklorhidrin Polimerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu

50 ml'lik beherlere Tablo 5.'te verilen miktarlarda ayrı ayrı poliepioklorhidrin ve poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft kopolimerleri alınarak bunların çözünmesi sağlandı. Daha sonra bir bürete petrol eteri konulup damla damla THF içindeki polimer çözeltileri çöktürmeye tabi tutuldu. Bulanıklığın başladığı yani ilk 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 değerler Tablo 5'te gösterilmiştir.

2.4. Metod

2.4.1. Kullanılan Malzemeler

Epiklorhidrin (ECH): Merck firmasından temin edildi ve saflaştırılmadan kullanıldı.

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

Metanol: Yerli olup çöktürme işlemlerinde doğrudan kullanıldı.

Stiren (St): Merck firmasından temin edildi. %10'luk NaOH çözeltisi ve su ile çalkalandıktan sonra CaCl_2 üzerinden kurutuldu ve CaH_2 üzerinden destillendi.

Tetrahidrofuran (THF): Merck firmasından temin edilerek saflaştırılmadan kullanıldı.

CuCl: Yerli olup alındığı gibi kullanıldı.

2,2'-Bipiridin: Aldrich firmasından temin edilerek alındığı gibi kullanıldı

Petrol Eteri: Riedel-de Haen firmasından temin edilerek saflaştırılmaksızın kullanıldı.

2.4.2. Kullanılan Araçlar

$^1\text{H-NMR}$ Spektrofotometresi: NMR spektrumları Sakarya Üniversitesinde yaptırıldı. Cihazın markası Varian Mercury Plus 300 MHz'dir.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi: Polimerlerin molekül ağırlığı Waters 410 Jel Geçirgenlik kromatografisi ile TÜBİTAK-MAM Gebze laboratuvarlarında tayin ettirildi.

Sistemde mobil faz olarak THF kullanıldı. Sistem ile ilgili diğer şartlar aşağıda verilmiştir.

HT 6E= Etkin molekül ağırlığı $5000-1 \times 10^7$

HR2= Etkin molekül ağırlığı aralığı 500-20000

Kolon dolgu maddesi: Yüksek oranda çapraz bağlı Stiren-divinilbenzen kopolimer partikülleri.

Standart: Poli(stiren)

Dedektör: RI, Waters410 Model

GPC cihazı: Waters 510 HPLC pump

İntegratör: Waters 746

Waters 410 model GPC

Sıcaklık: +40°C

Çözücü: THF

Yazıcı Hızı: 0.5 cm/dakika

Kolon tipi: Waters Stragel Column HT6E + HR2

Döner Buharlaştırıcı: Heidolph Laborata 4000 marka idi.

Soğutucu: Bosch marka.

Azot Tüpü: İçerisinde basınçla azot sıkıştırılmış bir tip olup polimerleştirme reaksiyonlarını başlatmadan önce ortamda çözünmüş olabilecek oksijeni uzaklaştırmak için kullanıldı.

Kontak Termometreli Magnetik Karıştırıcılı Isıtıcı: Heidolph MR 3001 K Marka idi.

Vakum Etüvü: Heraeus Vacutherm T16A marka idi.

3. BULGULAR

3.1. Poliepiklorhidrinin Katyonik olarak Polimerleştirilmesi

Epiklorhidrin (ECH) HBF_4 ile katyonik olarak polimerleştirildi. Sentezle ilgili reaksiyon şartları Tablo 1.'de, $^1\text{H-NMR}$ sonuçları ise Tablo 2 ve sayfa 49'da verilmiştir.

Tablo 1. Poliepiklorhidrin sentezine ilişkin reaksiyon şartları.

ECH(g)	Dikloreten(ml)	%52'lik HBF_4 (g)	Verim(g)	M_n	M_w/M_n
158.1	200	11.5	123.05	1322	1.06

Tablo 2. Poliepiklorhidrin polimerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu sonuçları

Polimer Kodu	$^1\text{H NMR}$ Sonuçları
PECH (Sayfa 49)	δ 1.4 (m, -CH-), δ 4.1-3.7 (m, -OCH ₂ - ve -CH ₂ Cl)

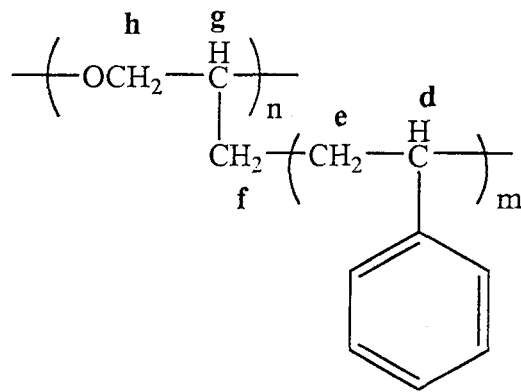
3.2. Poli(epiklorhidrin-g-stiren) Graft (Aşı) Kopolimerlerinin Sentezi

Poliepiklorhidrinin, 1/2 mol oranında CuCl /bipiridin, stiren içinde $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile poliepiklorhidrin-graft-stiren graft kopolimerleri sentezlendi. Elde edilen polimerleri karakterize etmek için $^1\text{H-NMR}$ ve GPC teknikleri kullanıldı. Reaksiyon şartları ve GPC sonuçları Tablo 3'te, $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo.3. PECH-g-PSt Polimerlerinin sentezi için kullanılan başlatıcı, katalizör ve elde edilen deneysel sonuçlarla ilgili bulgular.

Deney No	Başlatıcı/Katalizör			Süre (Saat)	Monomer (Stiren) (g)	T (°C)	Graft Polimerler		
	PECH(g)	CuCl	Bpy				Verim(g)	Mn	Mw/Mn
HPP-1	0,488	0.04	0.12	24	2.86	110	-	-	-
HPP-2	0.850	0.04	0.12	24	2.86	110	2.93	33549	1.36
HPP-3	0.489	0.04	0.12	24	2.86	110	0.55	45728	1.25
HPP-4	0.608	0.04	0.12	24	2.86	110	0.402	10425	1.22
HPP-5	1.220	0.04	0.12	24	2.86	110	0.74	17483	1.54
HPP-6	0.200	0.04	0.12	24	2.86	110	-	-	-
HPP-7	0.500	0.04	0.12	15	2.86	110	0.163	10732	1.58
HPP-8	0.500	0.04	0.12	18	2.86	110	0.73	39280	1.46
HPP-9	0.500	0.04	0.12	12	2.86	110	0.405	25767	1.28
HPP-10	0.500	0.04	0.12	21	2.86	110	0.56	9941	2.18
HPP-11	0.500	0.04	0.12	24	2.86	110	0.403	7852	2.15

Poli(epiklorhidrin)-graft-stiren (P(ECH-g-St)) kopolimerlerinin ¹H-NMR sonuçları Tablo 4.'de gösterilmiştir. ¹H-NMR sonuçları gösterilen graft kopolimerin genel formülü aşağıdaki gibidir.



Şema 52. Poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft kopolimerinin genel formülü.

Tablo 4. P(ECH-g-St) Graft kopolimerlerin ¹H-NMR Spektum Sonuçları

Graft Polimer Kodu	¹ H-NMR Sonuçları	
HPP-2 (Sayfa 50)	δ 7.260-6.466 (m, Aromatik H) δ 1.423-1.254 (q, -CH-) (d)	δ 2.188-2.165 (m, -CH-) (g) δ 1.848-1.254 (q, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f)
HPP-3 (Sayfa 51)	δ 7.259-6.471 (m, Aromatik H) δ 1.585-1.257 (t, -CH ₂ -) (d)	δ 1.848 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 2.179-2.045 (d, -CH-) (g)
HPP-4 (Sayfa 52)	δ 7.259-6.471 (m, Aromatik H) δ 3.718-3.629 (d, -OCH ₂ -) δ 1.575-1.257 (t, -CH-) (d)	δ 1.849 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 2.180 (s, -CH-) (g)
HPP-5 (Sayfa 53)	δ 7.260-6.471 (m, Aromatik H) δ 3.721-3.635 (d, -OCH ₂ -) δ 1.578-1.234 (q, -CH-) (d)	δ 1.848 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 2.192-2.053 (q, -CH-) (g)
HPP-7 (Sayfa 54)	δ 7.260-6.509 (m, Aromatik H) δ 3.720-3.632 (d, -OCH ₂ -) δ 2.180-2.058 (d, -CH-) (g)	δ 1.839 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 1.575-1.257 (t, -CH-) (d)
HPP-8 (Sayfa 55)	δ 7.416-6.525 (m, Aromatik H) δ 3.727-3.643 (d, -OCH ₂ -) δ 2.180 (s, -CH-) (g)	δ 1.859 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 1.574-1.437 (d, -CH-) (d)
HPP-9 (Sayfa 56)	δ 7.259-6.515 (m, Aromatik H) δ 3.727-3.642 (d, -OCH ₂ -) δ 2.180-2.043 (d, -CH-) (g)	δ 1.843 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 1.563-1.266 (t, -CH-) (d)
HPP-10 (Sayfa 57)	δ 7.259-6.525 (m, Aromatik H) δ 3.734-3.645 (d, -OCH ₂ -) δ 2.187 (s, -CH-) (g)	δ 1.859 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 1.572-1.442 (d, -CH ₂ -) (d)
HPP-11 (Sayfa 58)	δ 7.339-6.552 (m, Aromatik H) δ 3.727-3.639 (d, -OCH ₂ -) δ 2.183 (s, -CH-) (g)	δ 1.849 (s, -CH ₂ CH ₂ -) (e+f) δ 1.584-1.263 (q, -CH ₂ -) (d)

3.3. Poli(epiklorhidrin-g-Stiren) Graft (Aşı) Kopolimerlerinin Fraksiyonlu Çöktürmeyle Karakterizasyonu

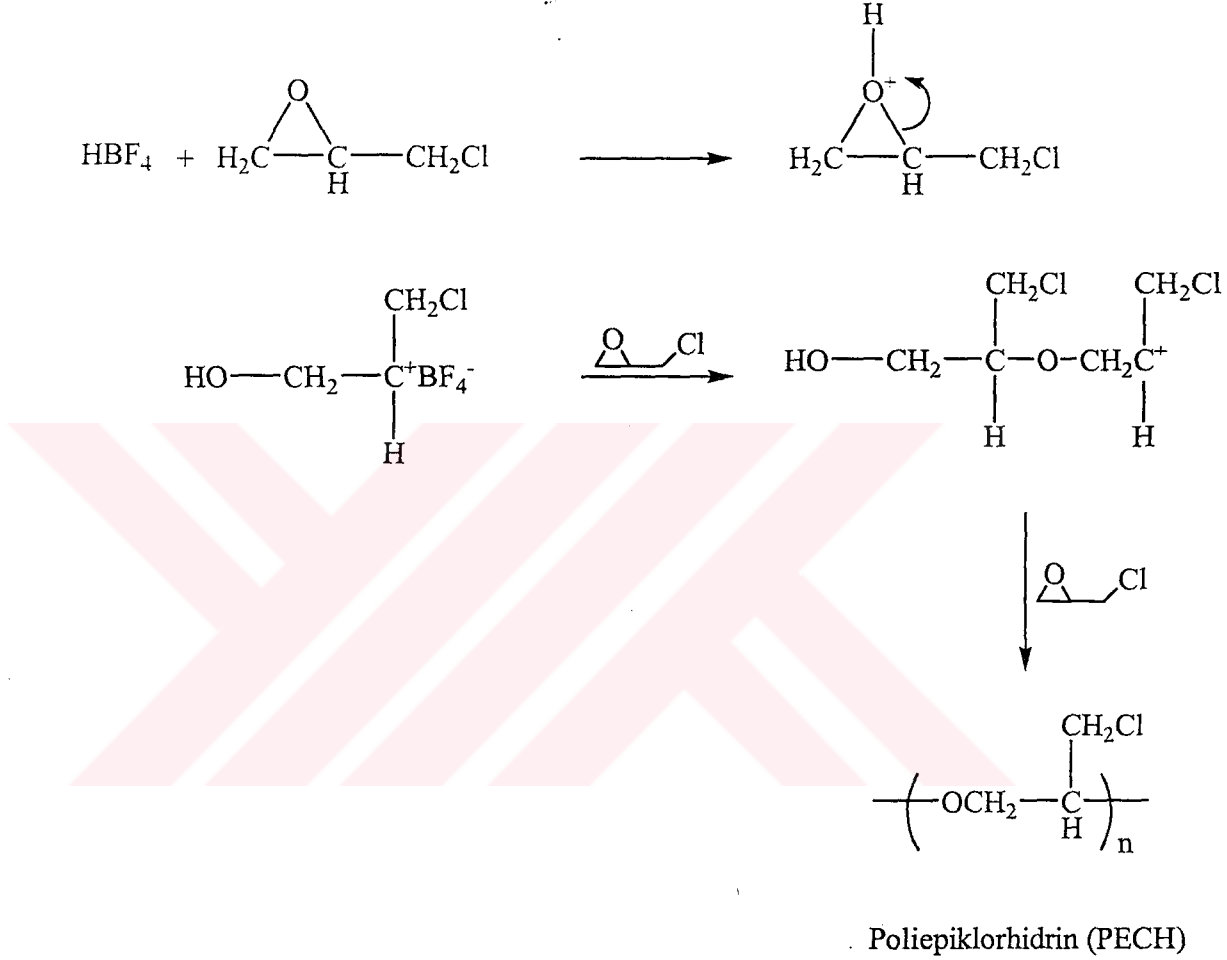
Elde edilen polimerlerin çözücü/çöktürücü (γ) değerleri hesaplanmıştır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ve çöktürücü olarak petrol eteri kullanılmış olup graft kopolimerler standart olarak 2.5 ml tetrahidrofuran içerisinde çözülerek damla damla petrol eteri ile çöktürme işlemi yapılmış olup harcanan petrol ile çözücü (tetrahidrofuran) değerleri oranlanarak çözücü/çöktürücü (γ) değerleri hesaplandı. Deneysel veriler Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. P(ECH-g-St) Graft kopolimerlerin çözücü çöktürücü (γ) oranları.

Polimer Kodu/ Miktar (g)	Çözücü (ml)	Çöktürücü (ml)	γ
PECH/0.5	THF	Petrol Eteri	4.6
HPP-2/0.05	THF	Petrol Eteri	2.2
HPP-3/0.05	THF	Petrol Eteri	2.2
HPP-4/0.05	THF	Petrol Eteri	2.8
HPP-5/0.05	THF	Petrol Eteri	2.4
HPP-7/0.05	THF	Petrol Eteri	2.2
HPP-8/0.05	THF	Petrol Eteri	1.8
HPP-9/0.05	THF	Petrol Eteri	2.2
HPP-10/0.05	THF	Petrol Eteri	2.4
HPP-11/0.05	THF	Petrol Eteri	2.6

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada katyonik polimerleşme sonucu elde edilen poliepiklorhidrin klorometil uçlarına ATRP yöntemiyle stiren aşılacak suretiyle poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft (aşı) kopolimerleri sentezlendi. Poliepiklorhidrin (PECH) eldesi ile ilgili reaksiyon aşağıdaki şekilde beklenmektedir.



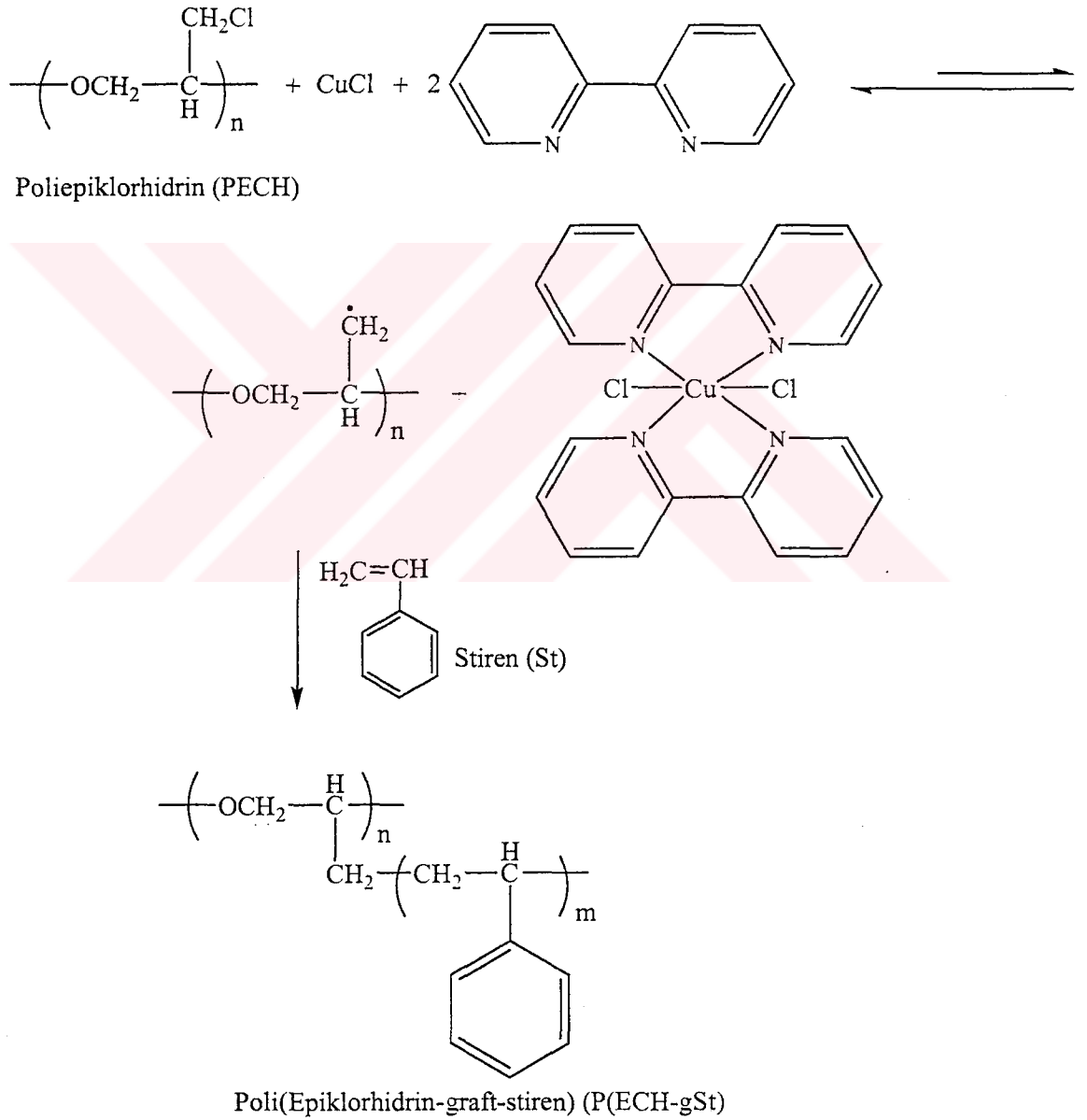
Şema 53: Epiklorhidrinin katyonik olarak HBF_4 ile polimerleştirilmesi.

Poliepiklorhidrin (PECH) için $^1\text{H-NMR}$ sonuçları Tablo 2.'de ve EK 1'de verilmiştir. $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarına göre 4.0-3.8 ppm- OCH_2 , 3.7 ppm- $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ve 1.44 ppm- $-\text{CH}-$ protonları görülmektedir. Bu değerler yapıyı doğrulamaktadır. Elde edilen poliepiklorhidrinin molekül ağırlığı GPC yöntemi ile tayin edildi. Sayıca molekül ağırlığı $M_n=1322$ g/mol ve M_w/M_n oranı 1.06 olarak bulundu. Katyonik polimerleşme ile elde edilen polimerlerde genelde bu değer 1'e yakın çıkmaktadır [27]. Bunun

yanında epoksitlerin kationik polimerleşmesi sonucunda düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edildiği literatürde belirtilmiştir [27]. Bu çalışmada elde edilen PECH'nin molekül ağırlığı dağılımının düşük olması polimerizasyon işleminin gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

Poliepiklorhidrin (PECH) polimerinde bulunan klorometil gruplarında klor atomunun CuCl/Bpy kompleksi ile koparılabilir radikal oluşumu sağlandı. Bu işlem stiren monomeri içinde gerçekleştiğinden graft (aşı) polimerin oluşmasına neden oldu.

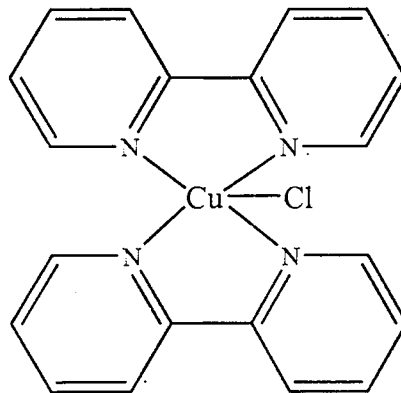
Reaksiyon aşamalarının aşağıdaki şekilde olduğu beklenmektedir.



Şema 54: Poli(epiklorhidrin-graft-stiren) (P(ECH-gSt) polimerinin ATRP ile sentezi

Klorometil grubundan CuCl-Bpy kompleksi ile klor atomunun koparılması reaksiyonu iki yönlü olup geriye doğru olan reaksiyon hızı ileri doğru olan reaksiyon hızından daha fazladır. Bu tür reaksiyonlarda hız oranları literatürde detaylı olarak incelenmiştir [28]. Geriye doğru olan reaksiyon hızının ileriye doğru reaksiyon hızından daha fazla olması birim zamanda oluşan radikal konsantrasyonunun az olmasına neden olmaktadır. Radikal konsantrasyonunun az olması polimer molekül ağırlığı dağılımının (M_w/M_n) düşük olmasını sağlamaktadır. Bu da polimerlerin mekanik özellikleri için istenen bir durumdur. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile elde edilen polimerleşme reaksiyonlarında M_w/M_n değerlerinin 1.0-1.5 arasında değiştiği belirtilmektedir [28]. Bu çalışmada elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımları Tablo 3'te gösterildiği gibi HPP-2, HPP-3, HPP-4, HPP-5, HPP-7, HPP-8, HPP-9 nolu graft kopolimerlerde M_w/M_n oranı 1.22-158 arasında olduğu gözlenmiştir. Radikal başlatıcılar ile elde edilen graft polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını daha yüksek olmasına karşılık ATRP ile elde edilen graft polimerleri literatürde belirtilen değerler ile uyum göstermektedir. Ancak Tablo 3'te verilen HPP-10 ve HPP-11 nolu polimerlerde M_w/M_n oranları sırasıyla 2.18 ve 2.15 olarak tayin edildi. Bu sapmanın nedeni deney hatasından kaynaklanabileceği tahmin edilmektedir. Ayrıca bu adımlarda molekül ağırlıkları diğer adımlara nazaran daha az çıkmıştır. Ayrıca bu sapmanın nedeni molekül ağırlığı ölçümlerinden de kaynaklanabilir.

ATRP polimerleşmesi için alınan CuCl mol miktarının iki katı kadar bipiridin aşağıdaki kompleksin reaksiyon ortamında oluşması sağlanmıştır.



Şema 55. ATRP'de kullanılan CuCl/Bipiridin kompleksi

Bu kompleksin yaklaşık 110 °C civarında klorometil grubundaki Cl atomu kopardığı ve bu sayede radikal oluştuğu beklenmektedir. Literatürde klor ihtiva eden bileşikler kullanılarak ATRP'nin benzer mekanizma ile gerçekleştiği açıklanmıştır [7,14,28].

Bu çalışmada elde edilen polimerlerin ¹H-NMR kayma değerleri Tablo 4'te topluca gösterilmiştir. Ayrıca EK:2-10'da ¹H-NMR spektrumları verilmiştir. EK:4-10 arasındaki spektrumlarda 3.7-3.6 ppm arasındaki spektrumlarda ana zincirde -OCH₂-CH- olduğunu açıkça göstermektedir. Bu spektrum 3.7-3.6 ppm arasında poli(epiklorhidrin) ana zincirine ait -OCH₂- protonları görülmektedir. HPP-2 ve HPP-3 nolu polimerlerde -OCH₂ protonlarına ait sinyaller çok düşük gözlenmiştir. Bu polimerlerde yan zincir olan stiren molekül ağırlığı diğerlerine oranla daha fazladır. -OCH₂ grubuna ait sinyalin gözlenmemesinin veya çok az olmasının nedeni PECH polimerinin molekül ağırlığının aşıl原因an polistirenin molekül ağırlığına göre az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft kopolimerlerine EK:2-10 arasında verilen spektrumlarda 7.2-6.4 ppm arasında aromatik protonlar, 2.1 ppm'de polistirene (PSt) ait -CH₂ protonları ve 1.5-1.2 ppm arasında PECH'a ait -CH₂ protonlar ve 1.8 ppm civarında ise PECH'a ait -CH protonları görülmektedir.

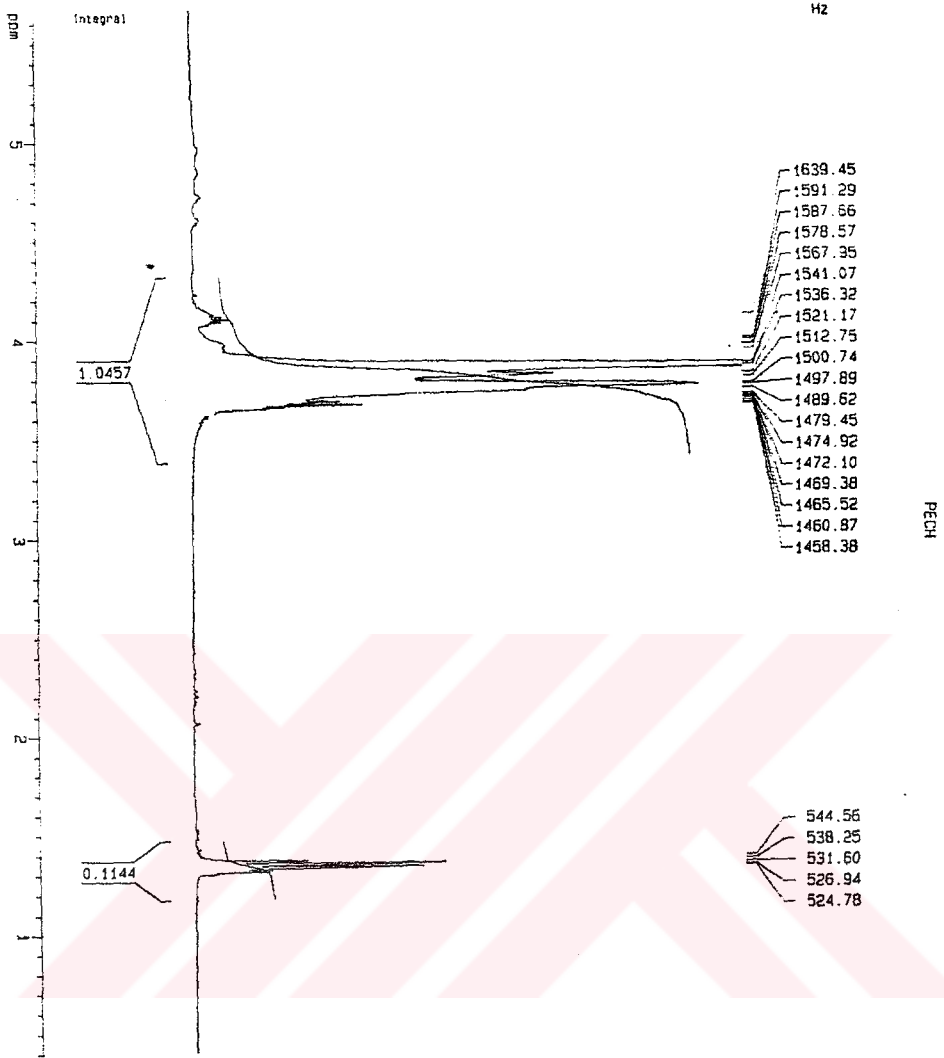
Bu sinyaller Şema 54'te yapısı verilen poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft kopolimerinin oluşumunu doğrulamaktadır.

Graft (aşı) kopolimer oluşumunu doğrulamak için NMR ve GPC teknikleri yanında fraksiyonlu çöktürme deneyleri yapıldı ve sonuçlar Tablo 5'te gösterilmiştir. Fraksiyonlu çöktürme yöntemi blok kopolimerlerin karakterizasyonunda başarı ile kullanılmıştır [29]. Literatürde [30] çöktürücü/çözücü oranı (γ) polistiren için 2.5-3.2 arasında olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan deneyle PECH için γ değeri 4.6 olarak tayin edildi. Bu çalışmada graft kopolimerlerin çözücü/çöktürücü oranı (γ) 1.8-2.8 arasında bulundu. Burada graft kopolimer için bulunan γ değerlerinin graft kopolimeri oluşturan PECH ve PSt homopolimerlerinin γ değerlerinden farklı olması graft kopolimer oluşumunu doğrulamaktadır. Graft kopolimerlerinin γ değerlerinin PSt'nin γ değerlerine yakın çıkması graft kopolimerde PSt zincir uzunluğunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada CuCl/Bpy, stiren miktarları ve sıcaklık sabit tutuldu. Bu değişkenlerin polimerleşme verimi ve molekül ağırlığına etkisi incelenmemiştir. Bu çalışmada atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile poli(epiklorhidrin-g-stiren) graft (aşı) kopolimerlerinin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaçla katyonik polimerleşme ve atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)'den beraber yararlanılmıştır. Çünkü her iki metod ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı dağılımı düşük çıkmaktadır.



5. EKLER



Current Data Parameters
 NAME 15sk02
 EXPO 7
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20021019
 Time 12.06
 INSTRM spect
 PROBD 5 mm QNP 1H
 PULPROG zg30
 TO 60036
 SOLVENT CDCl3
 NS 200
 DS 2
 SWH 8278.146 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.396423 sec
 RG 64
 DR 60.400 uspc
 DE 19.50 uspc
 TE 300.0 K
 D1 1.00000000 sec

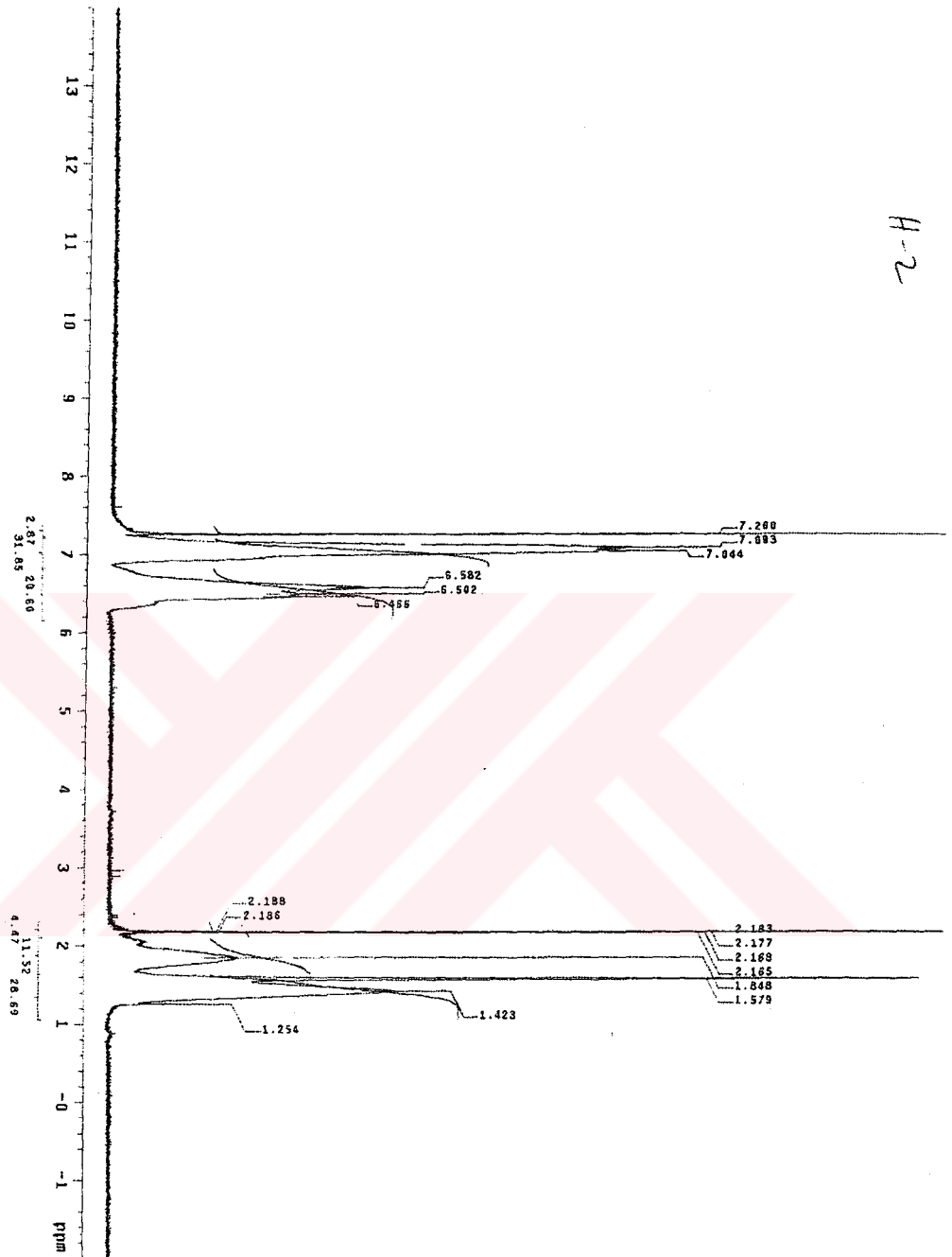
***** CHANNEL f1 *****
 NUC1 1H
 P1 10.70 uspc
 PL1 -6.00 dB
 SF01 400.132410 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 400.129560 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

10 MHz digit parameters
 CN 20.00 cm
 F1P 5.761 ppm
 F1 2267.54 Hz
 F2P 0.397 ppm
 F2 158.58 Hz
 PPMCK 0.26350 ppm/cm
 HZCK 105.43253 Hz/cm

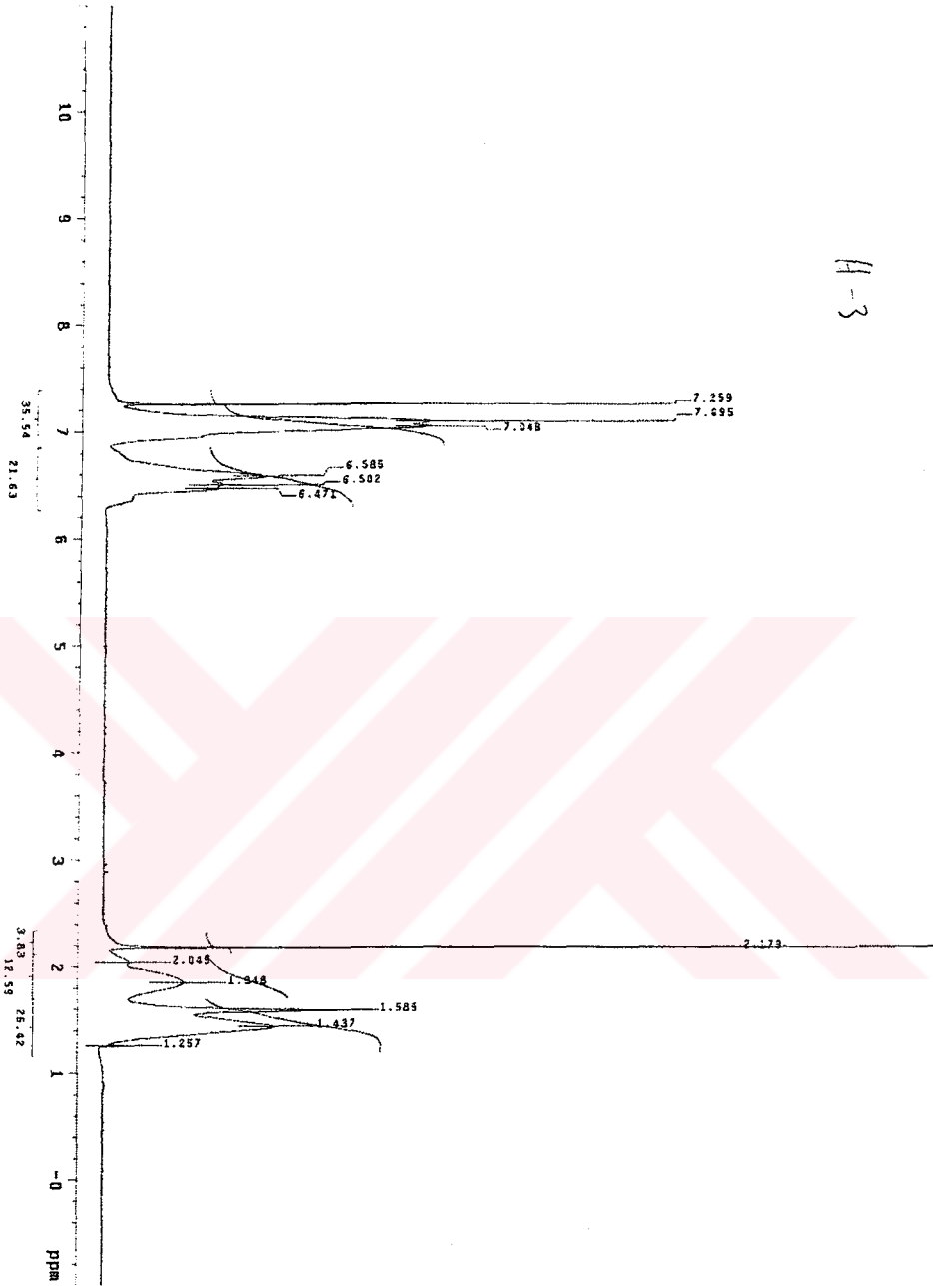
EK1. Poli(epiklorhidrin) PECH polimerine ilişkin NMR spektrumu.

H-2

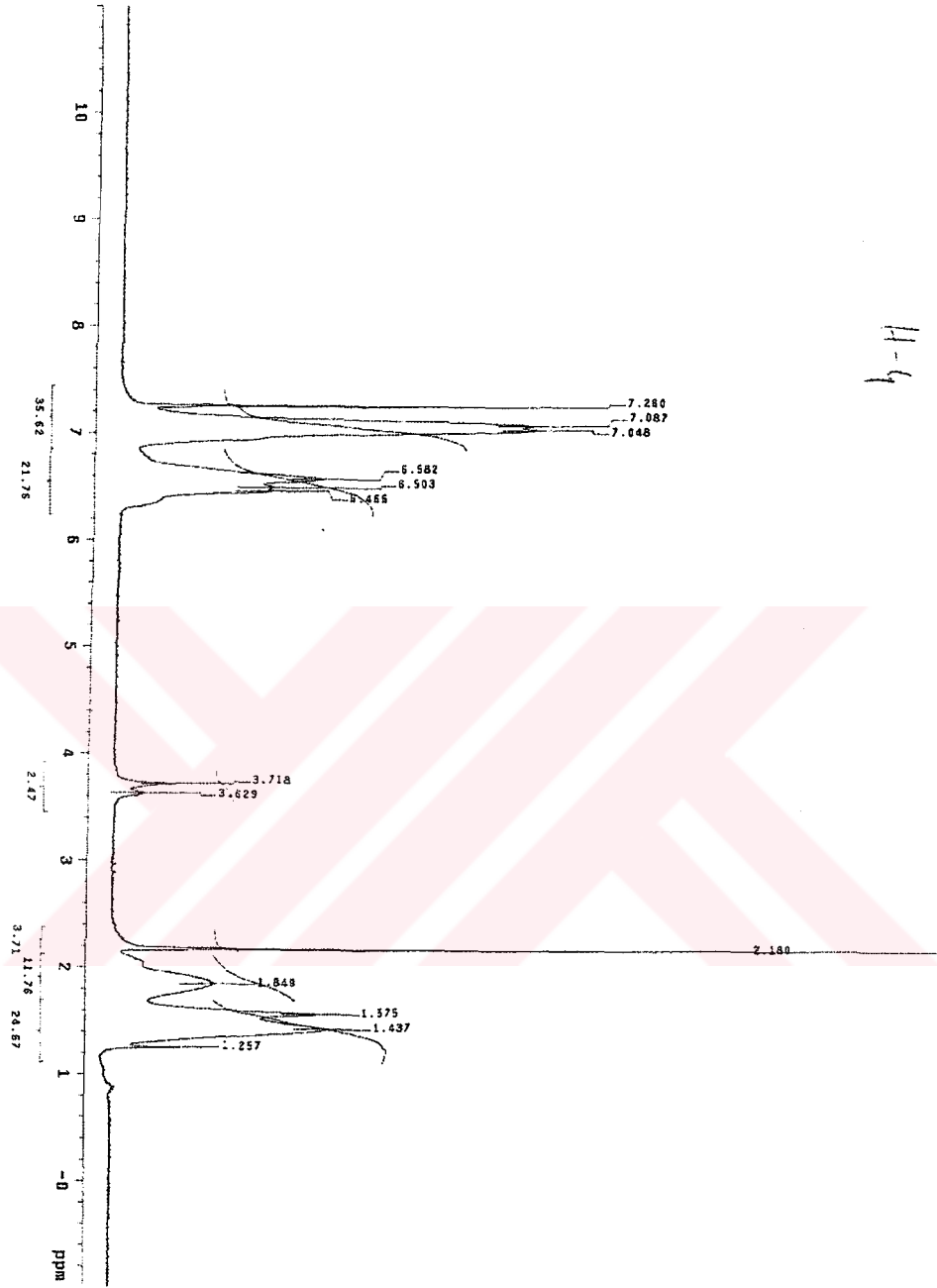


EK 2 . HPP-2, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

H-3

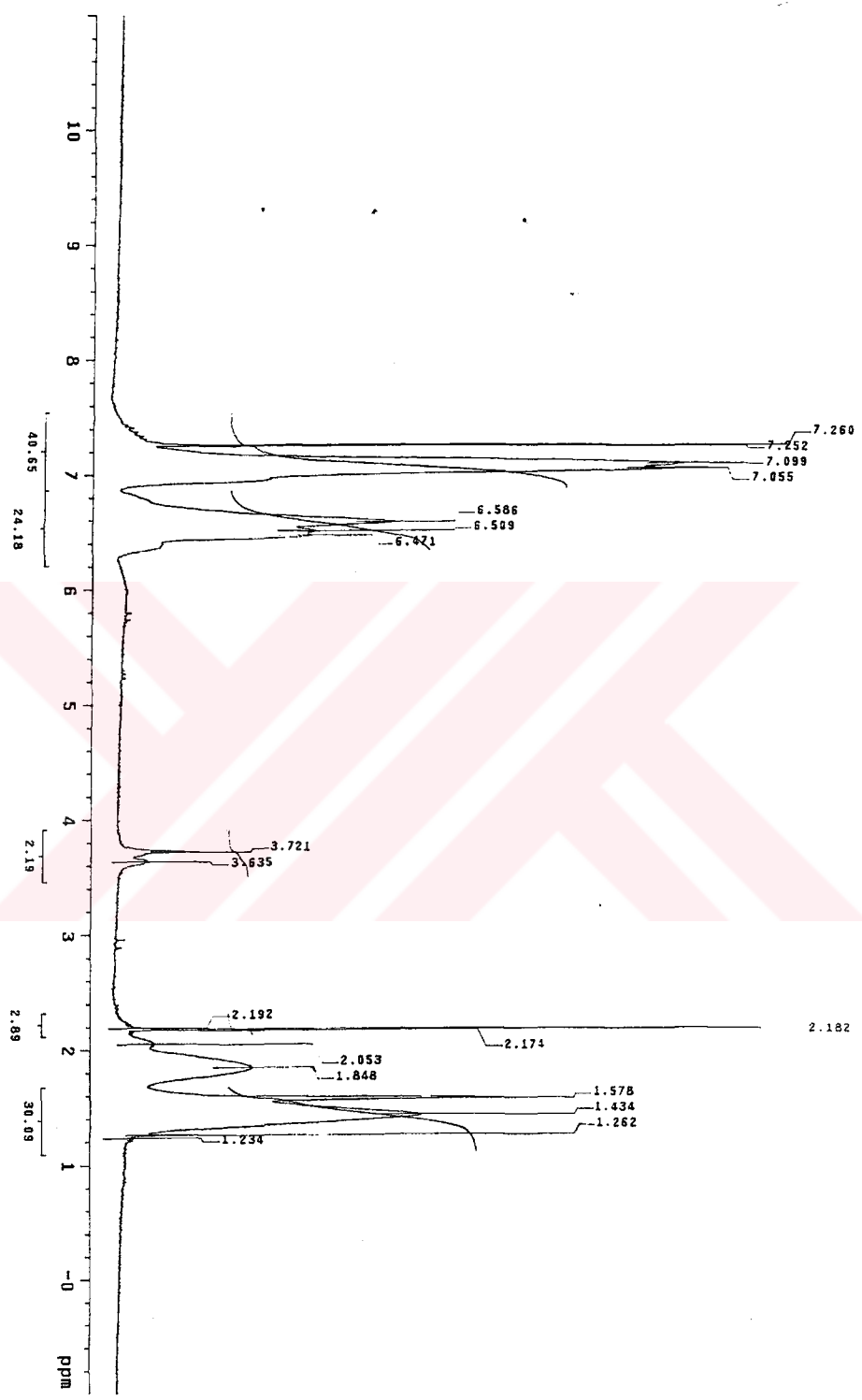


EK 3. HPP-3, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

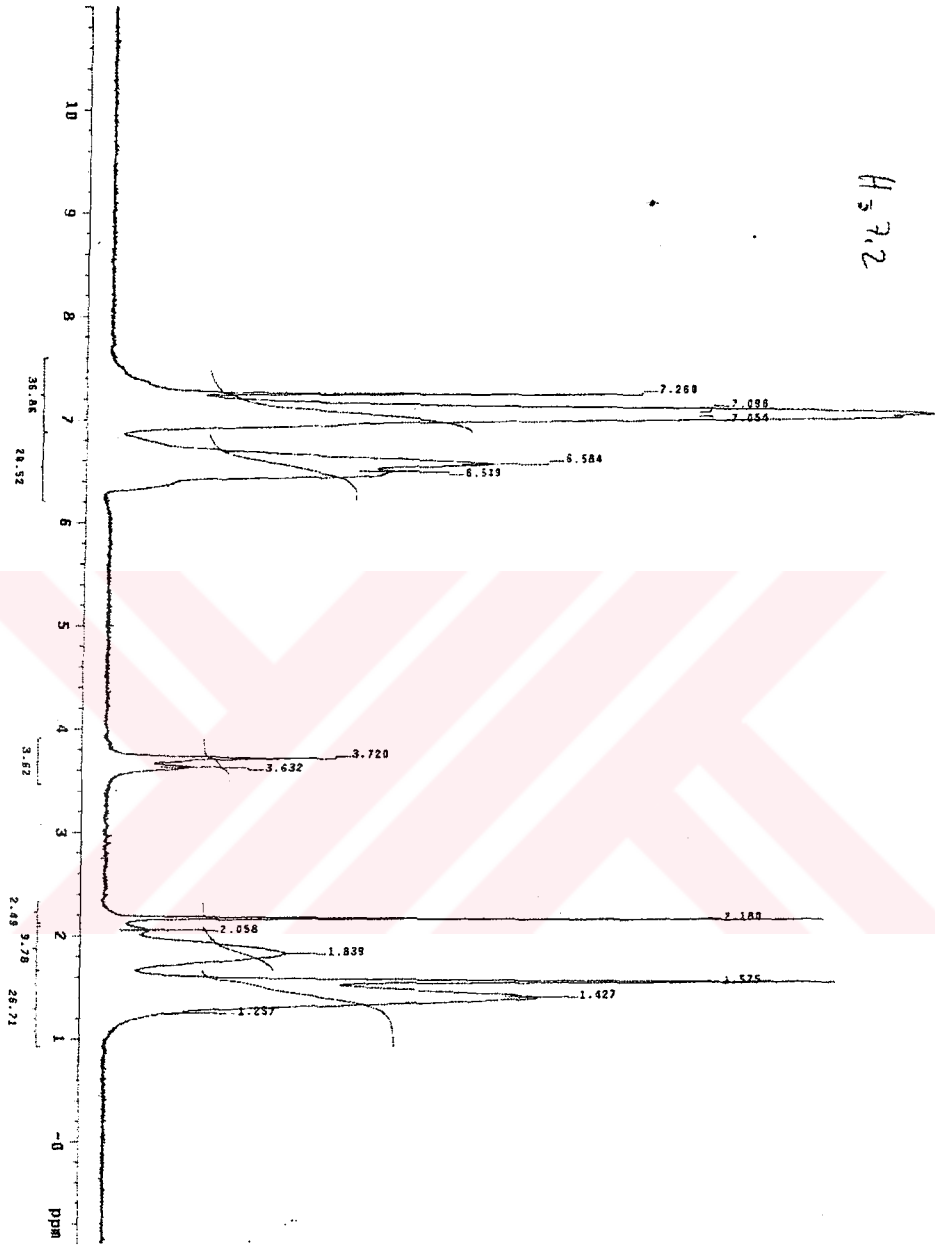


EK 4. HPP-4, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

H-5

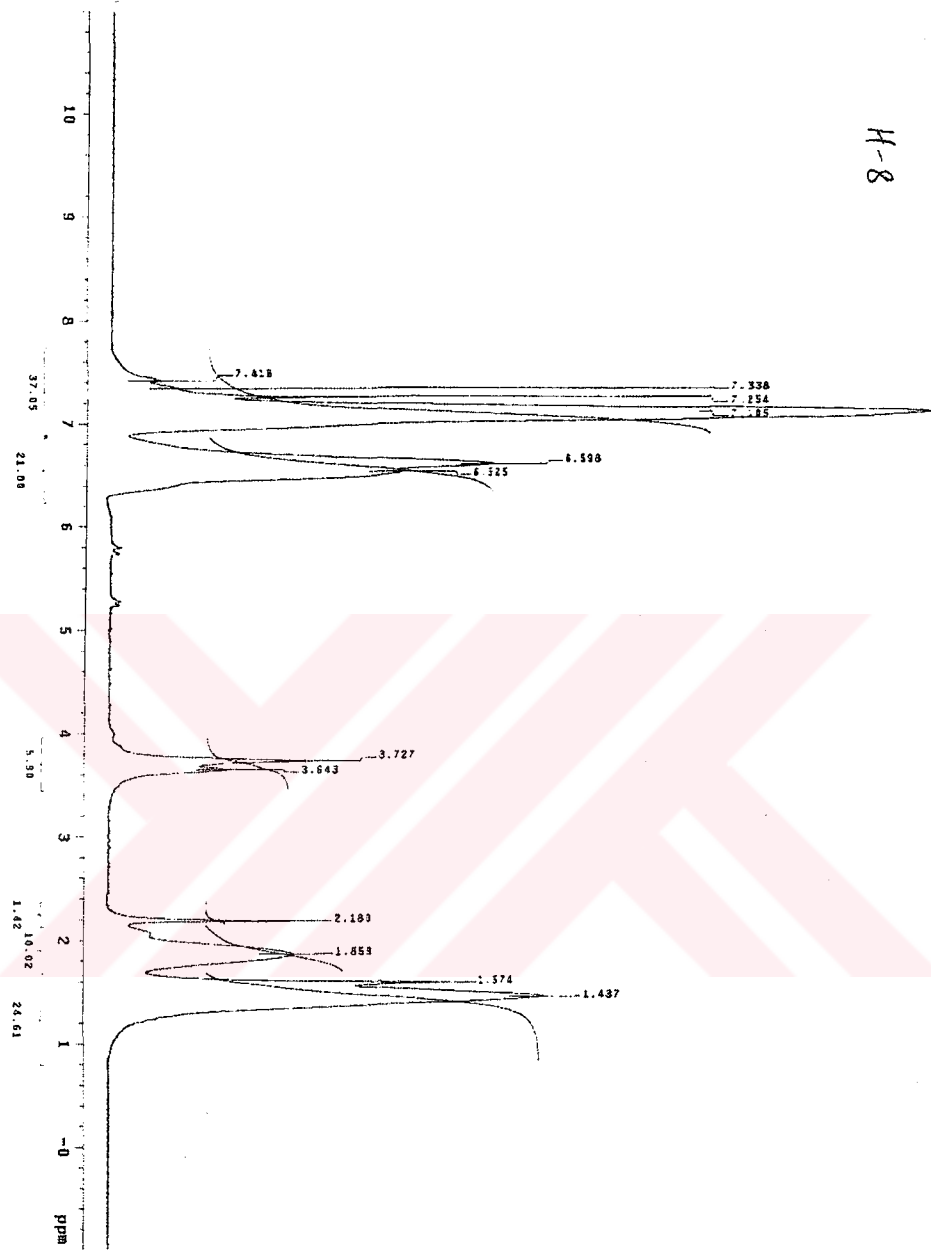


EK 5. HPP-5' P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.



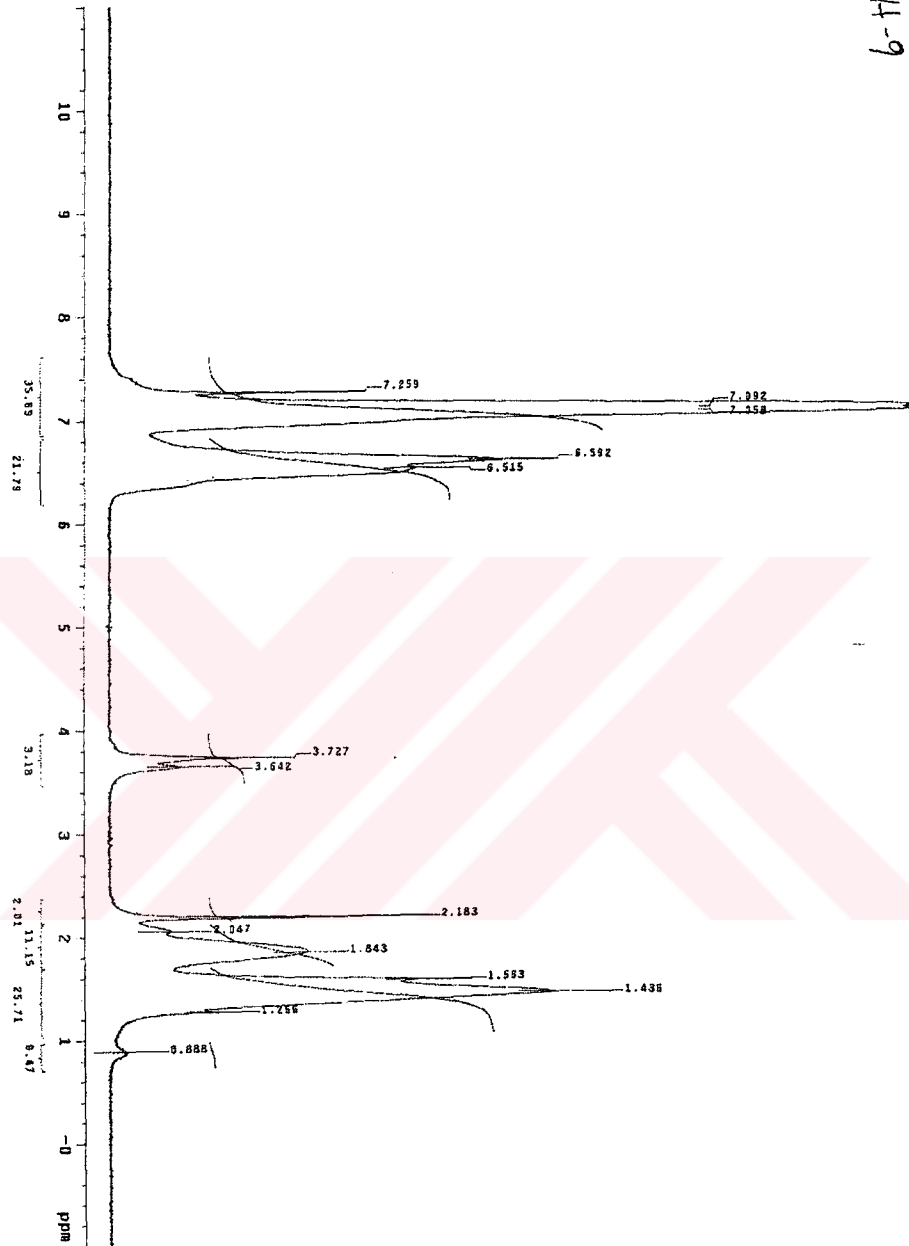
EK 6. HPP-7, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

H-8

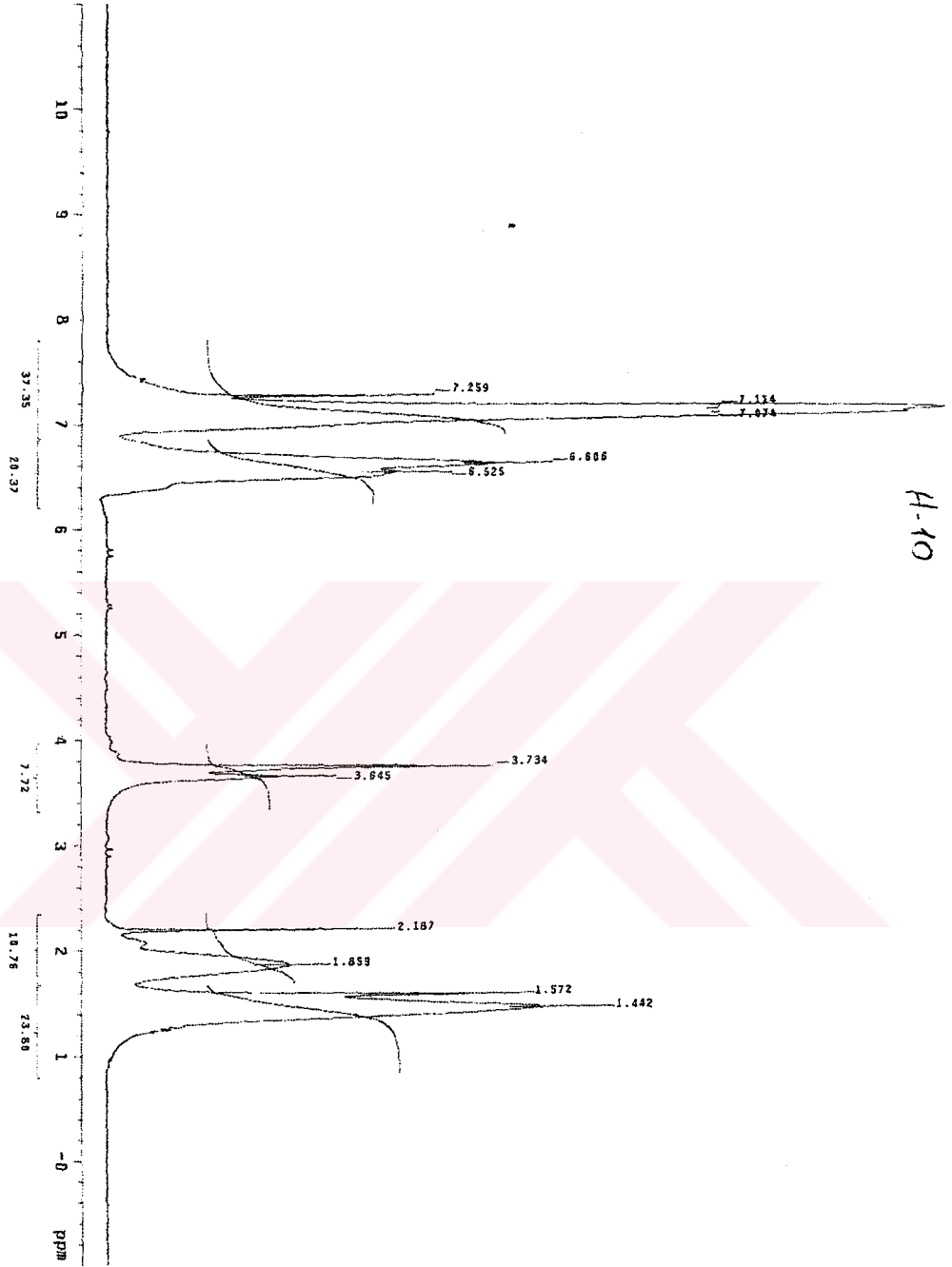


EK 7. HPP-8, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

6-H

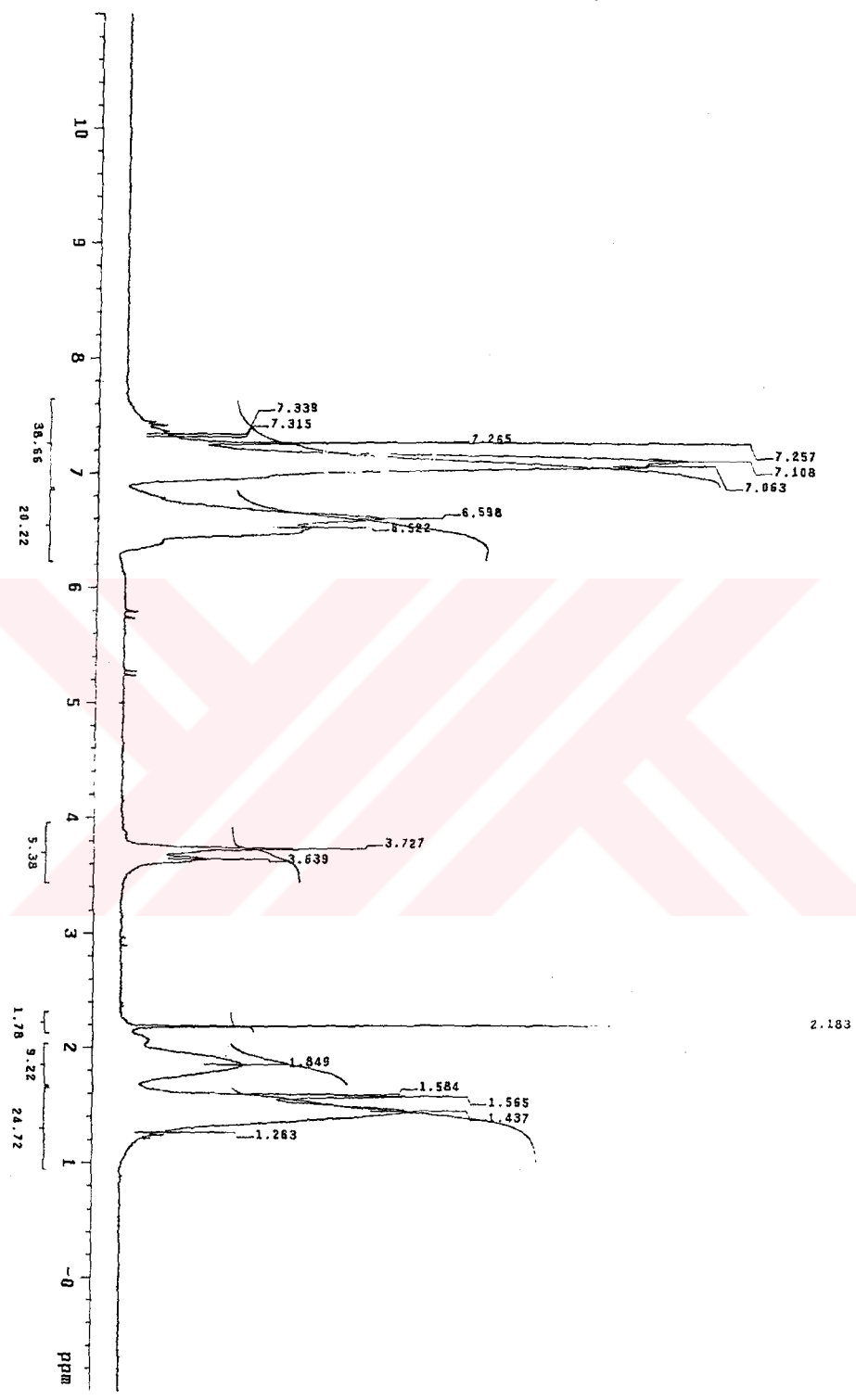


EK 8. HPP-9, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

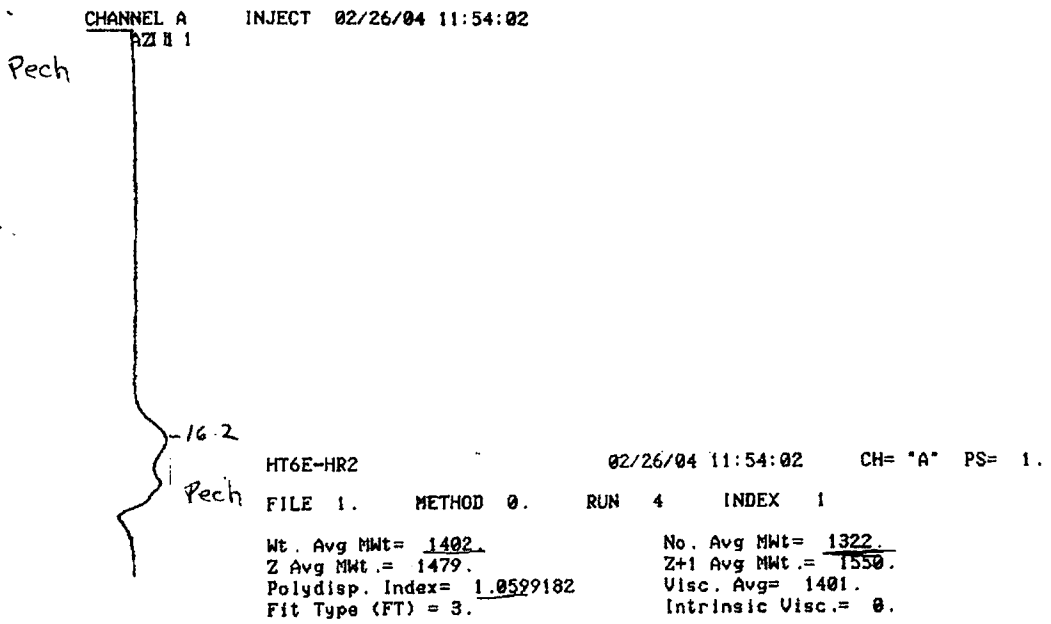


EK 9. HPP-10, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.

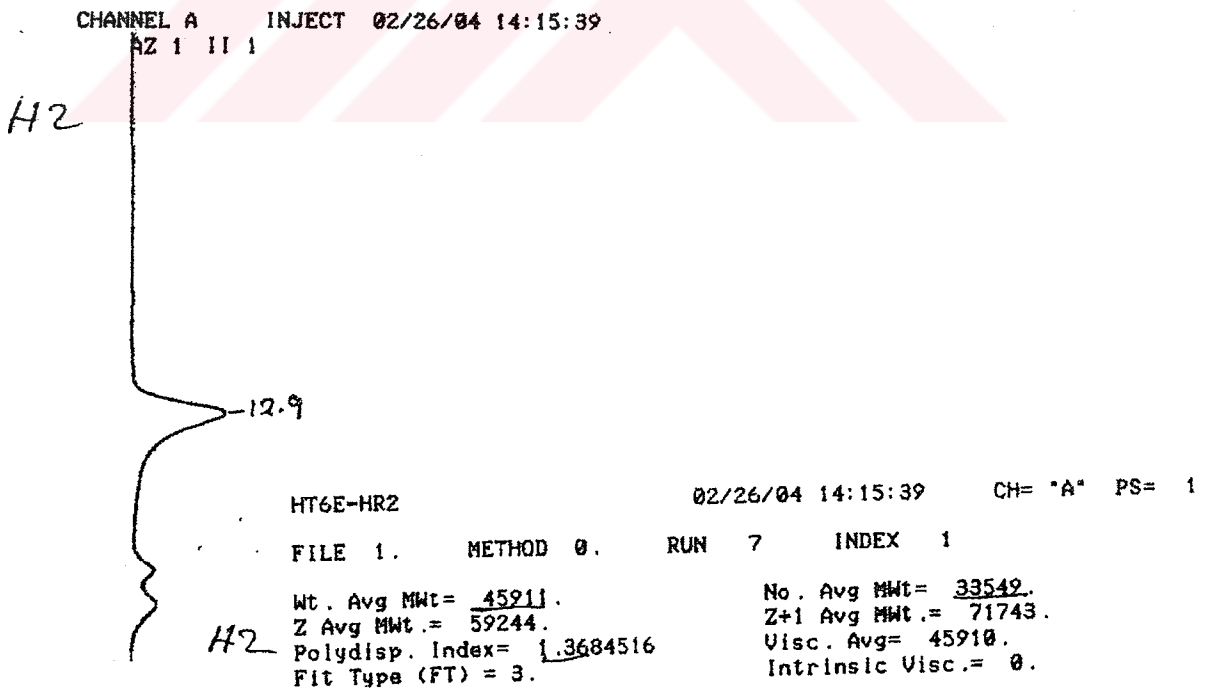
H-11



EK 10. HPP-11, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin NMR spektrumu.



EK 11. Poli(epiklorhidrin) polimerine ilişkin GPC kromatogramı.



EK 12. HPP-2, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.

H3

CHANNEL A INJECT 02/18/04 15:31:22

AZ 1 11 1

12.4

HT6E-HR2 02/18/04 15:31:22 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 8 INDEX 1

H3

Wt. Avg Mwt = 57239
Z Avg Mwt = 69051.
Polydisp. Index = 1.2517366
Fit Type (FT) = 3.

No. Avg Mwt = 45728.
Z+1 Avg Mwt = 79378.
Visc. Avg = 57238.
Intrinsic Visc. = 0.

EK 13. HPP-3, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.

CHANNEL A INJECT 02/18/04 16:18:36

AZ 1

H4

HT6E-HR2 02/18/04 16:18:36 CH= "A" PS= 1.

H4

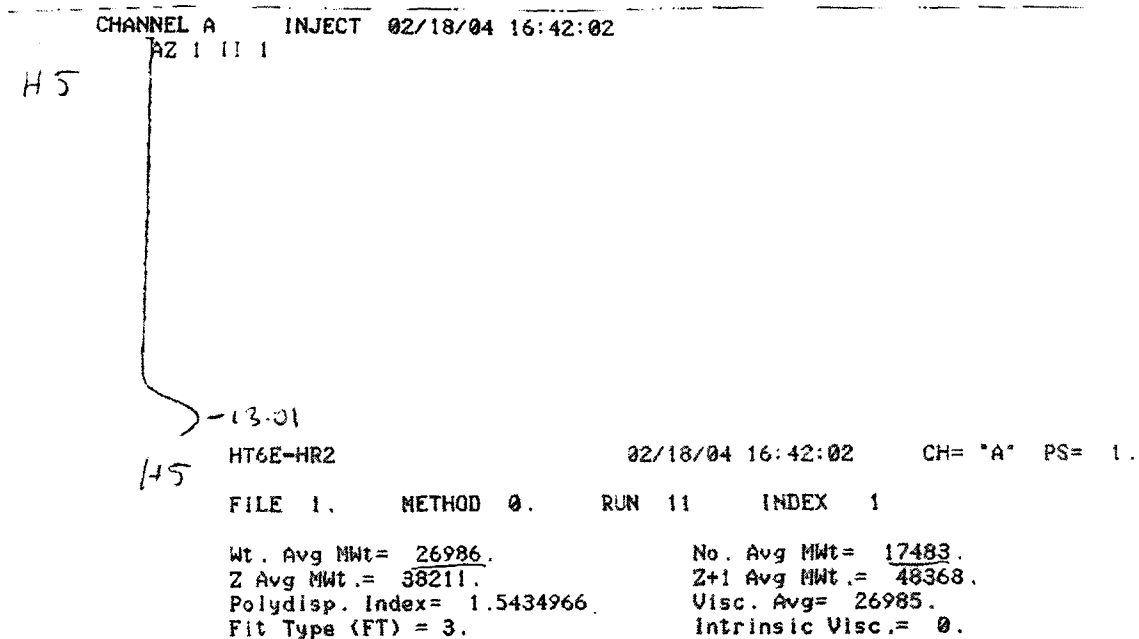
FILE 1. METHOD 0. RUN 10 INDEX 1

Wt. Avg Mwt = 12814.
Z Avg Mwt = 15425.
Polydisp. Index = 1.2291413
Fit Type (FT) = 3.

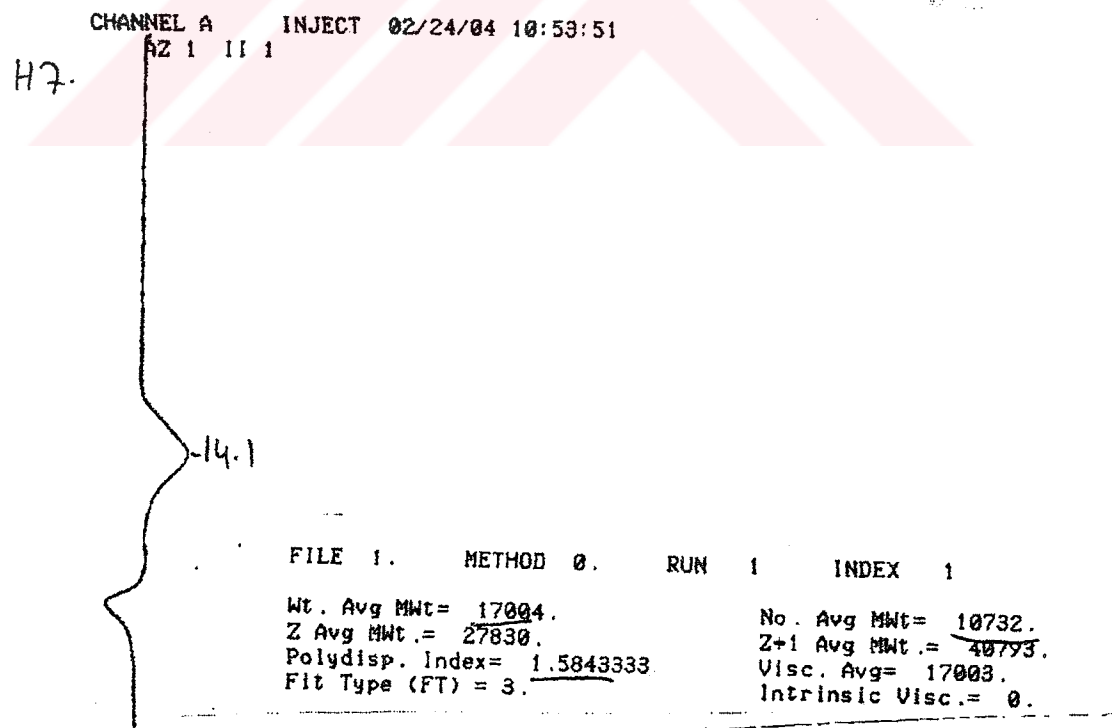
No. Avg Mwt = 10425.
Z+1 Avg Mwt = 17895.
Visc. Avg = 12813.
Intrinsic Visc. = 0.

13.6

EK 14. HPP-4, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.



EK 15. HPP-5, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.



EK 16. HPP-7, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.

CHANNEL A INJECT 02/24/04 10:26:04
AZ 1 II 1

H8



12.6

Wt. Avg Mwt = 57648.
Z Avg Mwt. = 78898.
Polydisp. Index = 1.4676039
Fit Type (FT) = 3.

No. Avg Mwt = 39280.
Z+1 Avg Mwt. = 99220.
Visc. Avg = 57647.
Intrinsic Visc. = 0.

EK 17. HPP-8, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.

CHANNEL A INJECT 02/26/04 10:39:49
AZ 1 II 1

H9
A668



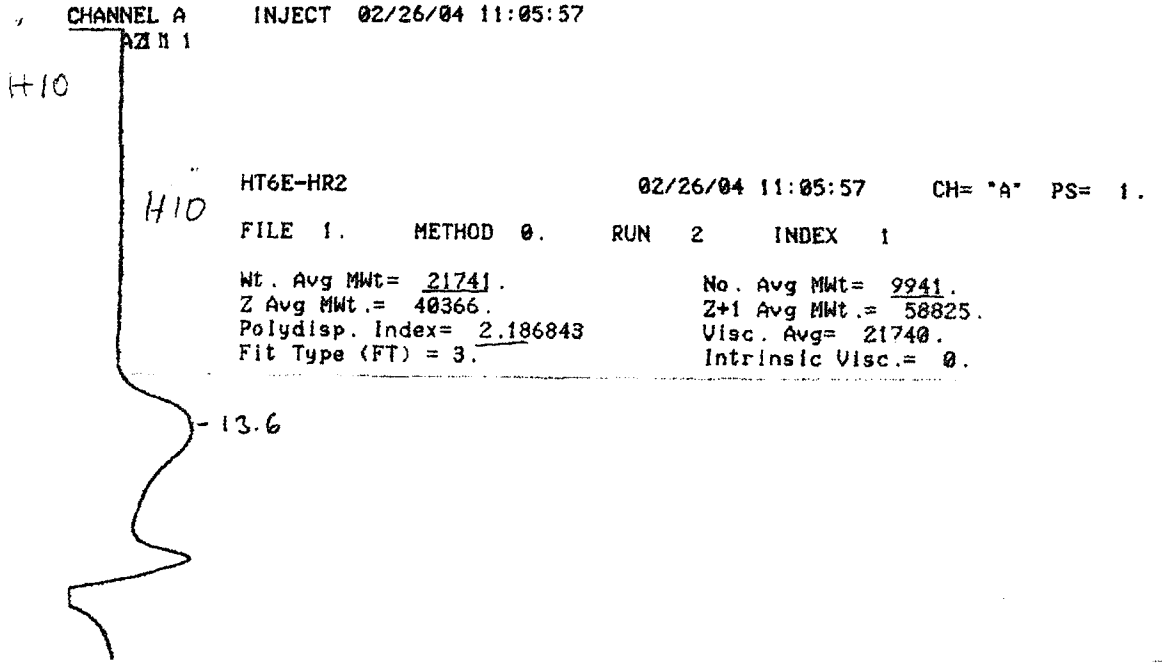
13.1

HT6E-HR2
FILE 1. METHOD 0. RUN 1 INDEX 1
Wt. Avg Mwt = 33067.
Z Avg Mwt. = 41321.
Polydisp. Index = 1.2833117
Fit Type (FT) = 3.

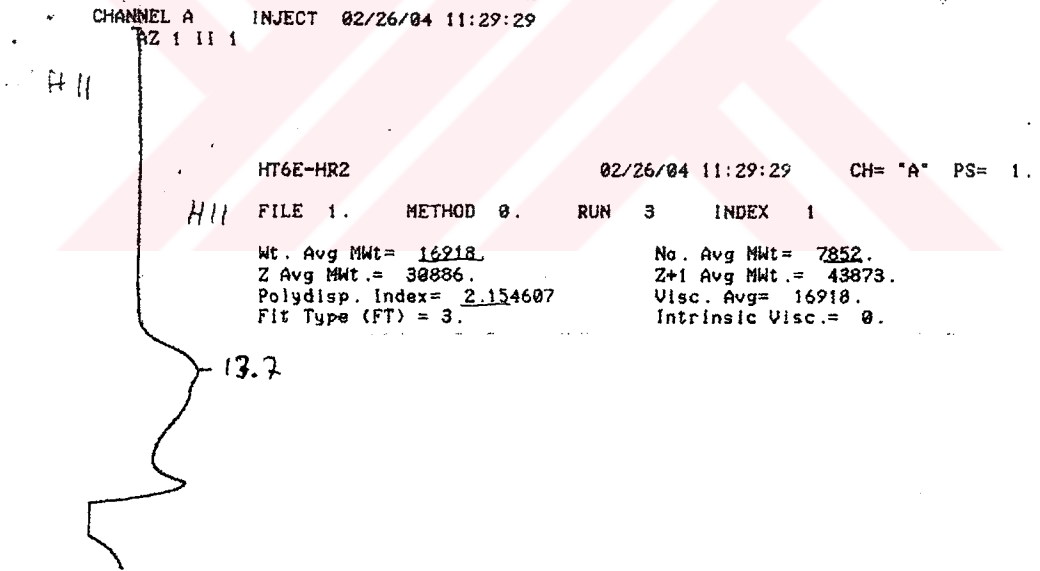
02/26/04 10:39:49 CH = "A" PS = 1.

No. Avg Mwt = 25762.
Z+1 Avg Mwt. = 49193.
Visc. Avg = 33066.
Intrinsic Visc. = 0.

EK 18. HPP-9, P(ECH-g-St) graft kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.



EK 19. HPP-10 P(ECH-g-St) grafit kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.



EK 20. HPP-11 P(ECH-g-St) grafit kopolimerine ilişkin GPC kromatogramı.

KAYNAKLAR

- [1] Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, Anka Ofset A.Ş. İstanbul, 199s.
- [2] Baysal, B., 1994, Polimer Kimyası, ODTU Basım İşliği. Ankara, 442s.
- [3] Akovalı, G., 1984, Temel ve Uygulamalı Polimer (Polimer Yaz Okulu Ders Notları), A.Ü.F.F. Basımevi. Ankara, 442s.
- [4] Hızal, G., XVI. Ulusal Kimya Kongresi, s:778, 2002. Konya
- [5] Erel, İ., Cianga, I., Serhatlı, E. and Yağcı, Y., 2002, Synthesis of block copolymers by combination of photoinduced and atom transfer radical polymerization routes, *European Polymer Journal*, 38:1409-1415
- [6] Sönmez, H. B., Şenkal, B. F., Sherrington, D.C., and Bıçak, N., 2002, Atom Transfer Radikal Graft Polymerization of Acrylamide from N-chlorosulfonamidated Polystyrene resin, and Use of the Resin in Selective Mercury Removal, *Reactive&Functional Polymers* (in pres).
- [7] Holmberg, S., Holmlund P., Wile'n C.E., Kallio, T., Sundholm, G., and Sundholm, F., 2001, Synthesis of Proton-Conducting Membranes by the Utilization of Preirradiation Grafting and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques, *Journal of Polymer Science*, 40: 591-600.
- [8] Clercq, B. D., and Verpoort F., 2002, Radical reactions catalysed by homobimetallic ruthenium(II) complexes bearing Schiff base ligands: atom transfer radical addition and controlled polymerization, *Tetrahedron Letters*, 43: 4687-4690.
- [9] Stoffelbacha, F., Claverieb, J., and Poli, R., 2002, Atom transfer radical polymerisation of styrene controlled by phosphine-containing coordination compounds of Mo(III)/Mo(IV), *C.R. Chimie*, 5:37-42.
- [10] Tunca, U., Karlıga, B., Ertekin, S., Uğur, A.L., Sirkecioglu, O. and Hizal, G., 2001, Syntesis and asymmetric difunctional initiators and their use in the preparation block copolymers via ATRP and SFRP, *Polymer*, 42:8489-8493.
- [11] Ejaz, M., Tsujii, Y. and Fukuda, T., 2001, Controlled grafting of a well-defined polymer on a porous glass filter by surface-initiated atom transfer radical polymerization, *Polymer*, 42:6811-6815.

- [12] Zhanga, Z.-B., Yinga, S.-K. and Shi, Z.-Q., 1999, Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP 2. Synthesis and characterization of semifluorinated di- and triblock copolymers, *Polymer*, 40:5439-5444.
- [13] Wang, X.-S., Luo, N. and Ying, S.-K., 1999, Synthesis of EPDM-g-PMMA through atom transfer radical polymerization, *Polymer*, 40:4515-4520.
- [14] Zhang, Z., Ying, S. and Shi, Z., 1999, Synthesis of fluorine-containing block copolymers via ATRP 1. Synthesis and characterization of PSt-b-PVDF-bPSt triblock copolymers, *Polymer*, 40:1341-1345.
- [15] Louie, J. and Grubbs, R. H., 2000, Highly active iron imidazolylidene catalysts for atom transfer radical polymerization, *Chem. Commun.* 1479-1480.
- [16] Tunca, U., Erdogan, T. and Hizal G., 2002, Synthesis and characterization of well-defined ABC-type triblock copolymers via atom transfer radical polymerization and stable free-radical polymerization, *Journal of Polymer Science*, 40:2025-2032.
- [17] Truelsen, J. H., Kops, J., Batsberg, W., and Armes S. P., 2002, Novel Polymeric Surfactants: Synthesis of Semi-Branched, Non-Ionic Triblock Copolymers Using ATRP, *Macromol. Chem. Phys.*, 203:2124-2131.
- [18] Degirmenci, M., Cianga, I., Yagci Y., 2002, Synthesis of Well-Defined Polystyrene Macrophotoinitiators by Atom-Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 1279-1284
- [19] Fanglin, N., Ming, J., Minfang, M., Hongwei, D., Jingwei, X., 2002, Synthesis of Amphiphilic Block-Graft Copolymers [Poly(styrene-*b*-ethylene-*co*-butylene-*b*-styrene)-*g*-Poly(acrylic acid)] and Their Aggregation in Water, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 1253-1266
- [20] Shemper, B. S., A., Acar, E., Mathias, L. J., 2002, Synthesis of Linear and Starlike Polymers from Poly(propylene glycol) Methacrylate Using Controlled Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 334-343.
- [21] Destarac, M., Matyjaszewski, K., Boutevin, B., 2000, Polychloroalkane initiators in copper-catalyzed atom transfer radical polymerization of (meth)acrylates, *Macromol. Chem. Phys.* 201, 265-272.

- [22] Cai-Yuan, P., Lei, T., De-Cheng, W., 2001, Synthesis and Characterizations of the Four-Armed Amphiphilic Block Copolymer S[poly(2,3-dihydroxypropyl acrylate)- block-poly(methyl acrylate)]₄, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 3062–3072.
- [23] Göbelt, B., Matyjaszewski, K., 2000, Diimino- and diaminopyridine complexes of CuBr and FeBr₂ as catalysts in atom transfer radical polymerization (ATRP), *Macromol. Chem. Phys.*, 201, 1619–1624.
- [24] Coessens, V., Pyun J., Miller, P. J., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K., 2000, Functionalization of polymers prepared by ATRP using radical addition reactions, *Macromol. Rapid Commun.* 21, 103–109.
- [25] Xiao, G., Zhu, S., Yan, D., Xu, J., 2002, Synthesis of poly(aryl ether sulfone)-graft- polystyrene and poly(aryl ether sulfone)-graft-[polystyrene-block-poly(methyl methacrylate)] through atom transfer radical polymerization, *Polym. Int.* 51: 673-679.
- [26] Morse, S. D., Wilson, T. D, Merrill, C. I., 1984, Modification of an Epichlorohydrin Polymerization, *Journal of Polym Sci: Polymymer Chem. Edition.*, Vol.22, 645-656.
- [27] Plesh, P. S., 1963, *The chemistry of cationic polymerization*, The Mcmillan company, New York, 728p.
- [28] Patent, E. and Matyjaszewski, K., 1998, Atom transfer radical polymerization and syntesis of polymeric materials, *Adv. Mater.* 10(12), 901-915.
- [29] Bazer, B., Çakmak, İ., Küçükyavuz, İ. and Nugay, T., 1992, Syntesis of block copolymers via anion-to-radical transformation, *Eur. Polym. J.*, 28(10), 1295-1297.
- [30] Çakmak, İ, Öztürk, T., 2004, Syntesis of triblock copolymers via photopolymerization of styren and methyl methacrylate using macrophotoinitiators possessing poly(ethylene glycol) units, *Journal of Polymer Research (Baskıda)*

ÖZGEÇMİŞ

10.12.1979 yılında Siirt'in Eruh ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Siirt'te tamamladı. 1998 yılında girdiği Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünden 2002 yılında birincilikle mezun oldu. Aynı yıl Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen Kafkas Üniversitesinde görevini sürdürmekte olan Hacı BAYKARA'nın yabancı dili İngilizce'dir.

