

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**TERSİNİR KATILMALI/AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER VE HALKA
AÇILMA POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ İLE SICAKLIĞA DUYARLI
BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Berivan OLGUN
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Ü. Melahat GÖKTAŞ

VAN-2019

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**TERSİNİR KATILMALI/AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER VE HALKA
AÇILMA POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ İLE SICAKLIĞA DUYARLI
BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Berivan OLGUN

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından 5036 No'lu proje
ile desteklenmiştir

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr.Öğr.Ü. Melahat GÖKTAŞ danışmanlığında, Berivan OLGUN tarafından sunulan “ **Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemleri ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 24/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **ay. birliği**.... ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Ü. Melahat GÖKTAŞ

İmza:



Üye:Dr. Öğr. Ü. Zeki YALÇINKAYA

İmza:



Üye:Dr. Öğr. Ü. Ümit YILDIKO

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

(İmza)

BERİVAN OLGUN

ÖZET

TERSİNİR KATILMALI/AYRIŞMALI ZİNCİR TRANSFER VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ İLE SICAKLIĞA DUYARLI BLOK KOPOLİMER SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

OLGUN, Berivan

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Ü. Melahat GÖKTAŞ

Temmuz 2019, 73 sayfa

Bu çalışmada, tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) ve halka açılma polimerizasyon (ROP) yöntemleri ile sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak aynı anda ϵ -kaprolaktonun ROP ve *N*-izopropilakrilamid'in RAFT polimerizasyonu tek basamakta gerçekleştirilerek poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerin sentezi yapıldı. Bunun için hem halka açılma polimerizasyonuna hem de tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonuna aynı anda ve tek basamakta olanak sağlayan, iki fonksiyonlu 3-klor-1,2-prapandiol başlatıcısı ile potasyum etil ksantat reaksiyona sokularak iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak poli (NIPAM-*b*-CL) blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı vb.) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin blok uzunlukları ¹H-NMR yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Blok kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, GPC, TGA, DSC, UV-vis ve fraksiyonlu çöktürme teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen kopolimerizasyon, Blok uzunluğu, Halka açılma polimerizasyonu (ROP), İki kollu blok kopolimer, Tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).



ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMO-RESPONSIVE BLOCK COPOLYMERS BY REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER AND RING-OPENING POLYMERIZATION

OLGUN, Berivan

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Thesis Advisor : Assist. Prof. Dr. Melahat GÖKTAŞ

July 2019, 73 pages

In this study, well-defined thermo-responsive block copolymers of ϵ -caprolactone (ϵ -CL) and *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) [poly(CL-*b*-NIPAM)] with narrow molecular weight distribution were synthesized in one-step via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization and ring-opening polymerization (ROP) methods using dual initiator RAFT-ROP initiator which was obtained via the reaction of 3-chloro-1,2-propanediol with the potassium salt of ethyl xanthogenate. Thermo-responsive block copolymers were obtained in high yield and high molecular weight. The block lengths of the thermo-responsive block copolymers could be adjusted by changing various parameters such as monomer and initiator concentrations and the polymerization time. The characterization of products was accomplished by using various instruments and methods such as nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H -NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC). Furthermore, thermo-responsive properties of the copolymers were verified by UV-vis, and fractional precipitation techniques.

Keywords: One-step copolymerization, Block length, Ring-opening polymerization (ROP), Diblock copolymer, Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT).



ÖN SÖZ

“Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemleri ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Kimya Laboratuvarında yapılmıştır. Bu amaç için RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak aynı anda *N*-izopropilakrilamid’in RAFT polimerizasyonu ve ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açılması polimerizasyonu (ROP) tek basamakta gerçekleştirilerek poli(NIPAM-*b*-CL) iki kollu sıcaklığa duyarlı blok kopolimeri sentezi yapıldı. RAFT-ROP başlatıcısı, 3-klor-1,2-prapandiol ve potasyum etil ksantat’ın reaksiyonu ile sentezlendi. Blok kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, GPC, TGA, DSC, UV ve fraksiyonlu çöktürme teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın Dr. Öğr. Ü. Melahat GÖKTAŞ’a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında UV-vis çekimleri için desteklerinden dolayı Arş. Gör. İlyas GENEL’e teşekkür ederim.

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

2019

Berivan OLGUN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
EKLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
1. GİRİŞ VE KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	1
1.1. Polimerizasyon Teknikleri	3
1.1.1. Kondenzasyon polimerizasyonu	3
1.1.2. Katılma polimerizasyonu	4
1.1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu	5
1.1.2.2. İyonik polimerizasyon	8
1.2. Yaşayan Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleri	14
1.2.1. Kontrollü radikal polimerizasyonun özellikleri	16
1.2.2. Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonu (NMP)	16
1.2.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	18
1.2.3.1. ATRP mekanizması	20
1.2.4. Tersinir katımlı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)	22
1.2.4.1. RAFT'ın mekanizması	22
1.2.4.2. RAFT ajanları	24
1.2.4.3. RAFT'da kullanılan monomerler	29
1.2.4.4. RAFT polimerizasyonunun koşulları	30
1.2.5. NMP, ATRP ve RAFT yöntemlerinin karşılaştırılması	31
1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu	33
1.3.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması	34
1.4. Blok Kopolimer	35
1.5. Akıllı Polimerler	38
1.5.1. Hidrojeller	39
1.5.1.1. Sıcaklık duyarlı hidrojeller	39
1.5.1.2. pH - duyarlı hidrojeller	41

	Sayfa
1.5.1.3. Elektriksel alan duyarlı hidrojeller.....	41
1.5.1.4. Manyetik alana duyarlı jeller.....	42
2. MATERYAL VE YÖNTEM	43
2.1. Materyal	43
2.2. Kullanılan Aletler.....	43
2.2.1. Rotary evaporator	43
2.2.2. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı.....	43
2.2.3. Vakumlu etüv.....	44
2.2.4. Yağ banyosu.....	44
2.2.5. FT-IR spektrofotometre	44
2.2.6. NMR spektrofotometre	44
2.2.7. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	44
2.2.8. Diferansiyel gravimetrik analiz (TGA).....	44
2.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	45
2.2.10. UV.....	45
2.3. Yöntem.....	45
2.3.1. İki kollu RAFT-ROP ajanının sentezi	45
2.3.2. Halka açılma polimerizasyon ve tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyon yöntemleri ile sıcaklığa duyarlı blok kopolimer sentezi...46	
2.3.3. Poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) blok kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı özellikleri	47
2.3.4. Sıcaklığa duyarlı poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) blok kopolimerlerin fraksiyonlu çöktürme deneyleri	47
3. BULGULAR	49
3.1. İki Kollu RAFT-ROP Ajanının Sentezi.....	49
3.2. Halka Açılma Polimerizasyon ve Tersinir Katılmalı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyon Yöntemleri ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi	50
3.3. Poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) Blok Kopolimerlerin Sıcaklığa Duyarlı Özellikleri	51
3.4. Sıcaklığa Duyarlı Poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) Blok Kopolimerlerin Kinetik Çalışmaları	52
3.5. Sıcaklığa Duyarlı Poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	53

	Sayfa
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	57
EKLER	65
ÖZ GEÇMİŞ.....	75



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu.....	3
Şekil 1.2. Trifenilmetil radikalının oluşumu	5
Şekil 1.3. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı	6
Şekil 1.4. Serbest radikal polimerizasyon çoğalma basamağı.....	6
Şekil 1.5. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma.....	7
Şekil 1.6. Serbest radikal polimerizasyonda ayrı ayrı sonlanma	7
Şekil 1.7. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi.....	8
Şekil 1.8. Anyonik Polimerizasyonla Polimerleştirilen Monomerler.....	9
Şekil 1.9. Stirenin Potasyum Amitle Anyonla Polimerizasyonu.....	10
Şekil 1.10. Katyonik Polimerizasyon Monomerleri	11
Şekil 1.11. Kuvvetli Protonik Asitlerin İyonlarına Ayrışması	12
Şekil 1.12. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu.	12
Şekil 1.13. H ₂ SO ₄ için genel tepkime.....	12
Şekil 1.14. BF ₃ ve H ₂ O'nun verdiği katalizör/kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi	13
Şekil 1.15. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı.....	13
Şekil 1.16. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması	14
Şekil 1.17. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması	14
Şekil 1.18. Genel Mekanizma ve Üç Tersinir Mekanizma.....	15
Şekil 1.19. NMP Yöntemi İçin Bazı Nitroksit Bileşikleri.....	17
Şekil 1.20. NMP Mekanizması.....	18
Şekil 1.21. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması	20
Şekil 1.22. Cu'X / 2,2-bipiridin (X: Br yada Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.	21

Şekil	Sayfa
Şekil 1.23. ATRP'deki temel reaksiyonlar	21
Şekil 1.24. RAFT polimerizasyon mekanizması	23
Şekil 1.25. P(MMA- <i>b</i> -PEG- <i>b</i> -MMA) üç kollu blok kopolimerlerin raft yöntemi ile sentezi.....	24
Şekil 1.26. Zincir transfer maddesinin genel yapısı	25
Şekil 1.27. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler.....	27
Şekil 1.28. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar)	27
Şekil 1.29. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler.....	28
Şekil 1.30. Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzatin sentezi	29
Şekil 1.31. RAFT'ta kullanılan monomerler	29
Şekil 1.32. RAFT'ta kullanılan katyonik monomerler.....	30
Şekil 1.33. RAFT'ta kullanılan anyonik monomerler	30
Şekil 1.34. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	34
Şekil 1.35. Mekanizma A	35
Şekil 1.36. Mekanizma B	35
Şekil 1.37. Blok Kopolimer.....	35
Şekil 1.38. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	36
Şekil 1.39. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.....	36
Şekil 1.40. Poli (Etilen oksit- <i>b</i> -propilen oksit) blok kopolimeri	37
Şekil 1.41. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.....	37
Şekil 2.1. İki Fonksiyonlu RAFT-ROP ajanının kimyasal sentez mekanizması.....	46
Şekil 2.2. Poli (NIPAM- <i>b</i> -CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin kimyasal sentez mekanizması.	47

EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
Ek 1. 3-kloro 1,2-propandiol başlatıcı (a), İki kollu RAFT-ROP başlatıcı (b) ve poli (NİPAM- <i>b</i> -CL) Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri (c) FT-IR spektrumları.	65
Ek 2. 3-kloro 1,2-propandiol başlatıcısı, İki kollu RAFT-ROP başlatıcı ¹ H-NMR spektrumları.	66
Ek 3. Poli(NİPAM- <i>b</i> -CL) Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin ¹ H-NMR spektrumları.	67
Ek 4. Poli(CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için polimerizasyon süresinin moleküler ağırlığı (Mn) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.	67
Ek 5. Poli(CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için monomer miktarının moleküler ağırlığı (Mn) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.	68
Ek 6. Poli(CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için RAFT-ROP başlatıcısının moleküler ağırlığı (Mn) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.	68
Ek 7. Poli(CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin TGA eğrileri (Tablo 1'de BA-6).	69
Ek 8. Poli(CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerin DSC eğrisi (Tablo 1'de BA-5).	69
Ek 9. 600 nm dalga boyunda poli (CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinin T % değerleri.	70
Ek 10. Poli (CL- <i>b</i> -NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin polimerizasyonu için ln(Mo/M) değerinin zamana bağlılığını gösteren grafik.	70
Ek 11. Polimerizasyon süresinin kopolimerizasyon üzerine etkisi.	71
Ek 12. Monomer miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.	72
Ek 13. RAFT-ROP başlatıcısının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.	72



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar	Açıklamalar
AIBN	2,2'-azobisisobutironitril
CL	ϵ -kaprolakton
PCL	Poli (ϵ -kaprolakton)
NIPAM	<i>N</i> -izopropilakrilamid
PNIPAM	Poli(<i>N</i> -izopropilakrilamid)
THF	Tetrahidrofuran
DBTDL	Dibutyltin dilaurate
I	Başlatıcı
M	Monomer
B	Blok
M_n	Sayıca-ortalama molekül ağırlığı
M_v	Viskozite-ortalama molekül ağırlığı
M_w	Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı
H.I	Heterojenlik indisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
¹H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi



1. GİRİŞ VE KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Polimer teriminin kökenini araştırmak için yapay polimerlerin geçmişine bakmak yararlı olacaktır. 1826 yılında Faraday'ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında bir bileşik olduğu görülmüştür. Bu durum, bir maddenin elementel bileşimi ile tanımlandığına inanıldığından, şaşırtıcı olmuştur. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütün adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin “polimer” terimiyle tanımlanabileceğini belirtmiştir (Beşergil, 2008).

Yunanca’ da çok anlamına gelen ‘poly’ sözcüğü ile parça anlamına gelen ‘meros’ sözcüğünü birleştiren İsveçli Kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius çok parçalı anlamına gelen ‘polimer’ sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur (Göktaş, 2010; Öztürk ve ark., 2016).

Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekeland, 1907’de, tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başardı. Bakalit adıyla anılan bu polimer ilk yıllarda telefon ahizeleri gibi birçok ürünün üretiminde değerlendirildi. Hermann Staudinger’in 1924 yılında Makromolekül Hipotezi’ni ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1927 yılında selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 yılında polimetil metakrilat, 1929 yılında polistiren ilk defa üretildi. Bu yapay polimerler ve sonraki yıllarda, özellikle II. Dünya Savaşında önem kazanan SBR sentetik kauçuğu (stiren-butadien kopolimeri) polimer teknolojisinde önemli ürünler oldular. 1931 yılında yine bir sentetik kauçuk olan Neopren (Dupren) üretimi başladı (Baysal, 1994).

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları plastik poşet, plastik tabak, sentetik kumaş, suni deri türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya

başlanmıştır. Sözü edilen yollarla elde edilen polimerlerden yapılır. Yün, pamuk, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir. Polimerler, iri molekülü kimyasallardır (Saçak, 2005).

1930’lardan başlamak üzere, özellikle 2. Dünya Savaşı’ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Örneğin, Charles Goodyear ve Nelson Goodyear yapışkan karakterli doğal kauçuğu, az miktarda kükürtle ısıtarak (vulkanizasyon işlemi) kullanılabilir elastomere veya daha fazla kükürtle ısıtarak sert termoset polimere (ebonit) çevirmeyi başarmıştır. 1988 yılında ise John Dunlop kauçuğun otomobil lastiği olarak kullanılmasında öncülük yapmıştır. J. Mercer 1844’de pamuğu (selüloz), bazla etkileştirerek (mercerizasyon) endüstriyel kullanıma uygun kristalitesi yüksek ve iyi boyanabilen merserize pamuğu geliştirmiştir. Schönbein daha sonraları 1947’ de, pamuğu nitrik asitle etkileştirerek yüksek oranda nitrolanmış selülozu elde etmiştir (nitro selüloz veya selüloz nitrat). İlk yarı-sentetik polimer kabul edilen selüloz nitrat; uzun yıllar patlayıcı olarak kullanılmış, ayrıca sinema filmleri, bilardo topu, golf topu, otomobil emniyet camları gibi ürünlerin yapımında da kullanılmıştır (Atar, 2006).

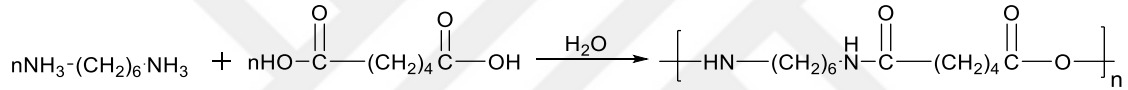
Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, farklı amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, yalıtkan, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Köroğlu, 2006).

Polikarbonat bir CD ile verilerimizi kolaylıkla depolarken, bozulan sağlığımızı yeniden kazanmak için yapılan tüm tedavilerde bir enjektör, bir röntgen filmi ve hatta suni bir organ olarak karşımıza polimerik malzemeler çıkmaktadır (Özcan, 2008). Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmemektedir (Saçak, 2006).

1.1. Polimerizasyon Teknikleri

1.1.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 1.1'deki tepkime, kondenzasyon tepkimelerine örnek verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H_2O başta olmak üzere HCl , NH_3 , CH_2COOH , NaBr , CO_2 gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 1.1. Hekzametilendiamin ile adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonu.

Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır (Göktaş, 2014). Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da kendisi gibi bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer reaksiyonlarla zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar (Allcock, 1981). Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondenzasyon ürünleri ortamdan iyice uzaklaştırılmalıdır (Baysal, 1994). Reaksiyonda bulunabilecek az miktardaki safsızlık, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozarak zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açar ve zincir büyümesini engeller.

1.1.2. Katılma polimerizasyonu

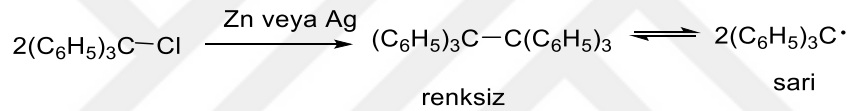
1920’li yıllarda Staudinger, katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgileri verirken, monomerlerin polimere çevrilme işleminin hızla büyüyen radikallerin katıldığı, yaşama sürelerinin az olduğu, durağan olmadıkları ve durağan bir formda ayrılmalarının da mümkün olmadığı düşüncesini ortaya attı (Tsuruta, 2001). Katılma polimerizasyonu için kullanılan en uygun monomerler vinil ve dien monomerleridir. Çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluşturur (Matyjaszewski ve Xia 2001). Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak için başlatıcı katalizör kullanılır. Polimerleşme ısı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile başlar.



Burada, I başlatıcıyı, R. aktif merkezi göstermektedir. Aktif merkezin özelliğine göre katılma polimerizasyonunu, serbest radikalik, koordinasyon, katyonik ve anyonik polimerleşme olarak dört kısma ayırmak mümkündür (Billmeyer, 1984). Kullanılan başlatıcıların dissosyasyon enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu değerlerin üstünde ya da altında dissosyasyon enerjisine sahip olan başlatıcılar ya çok ağır ya da çok hızlı ayrışırlar. O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşikler bu aralığa düşen dissosyasyon enerjilerine sahiptirler. Katılma polimerleşmesinde radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler kullanılır. Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri büyüme basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluşur. Polimerleşme zamanının uzun tutulması ile polimer verimi artar. Polimerizasyon süresince monomer konsantrasyonu giderek azalır ve monomer-polimer dönüşümü artar (Misra, 1982 ; Hazer, 1978).

1.1.2.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilir. 1890 yılında M. Gomberg, hekzafeniletanın benzendeki çözeltisinin ısıtıldığında sarı renge dönüştüğünü ve yüksek bir reaksiyona girme yeteneği kazandığını keşfetti. Bu reaksiyonda hekzafeniletan, trifenilmetil radikalleri oluşturarak parçalanır. Bu reaksiyon normal atmosfer şartlarında gerçekleştirildiğinde trifenilmetil radikalleri havanın oksijeni ile birleşerek peroksit oluşturur. Trifenilmetil radikali gibi uzun yaşama süreli radikallere ender rastlanır, genellikle kimyasal reaksiyonlarda kısa yaşama süreli radikaller oluşur (Şekil 1.2) (Tsuruta, 2001).



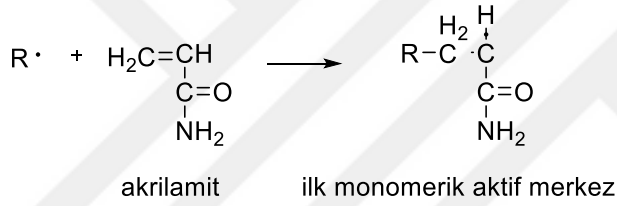
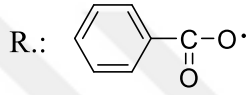
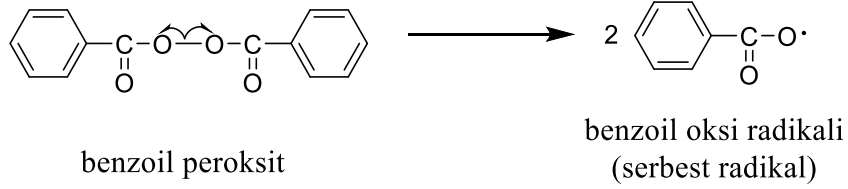
Şekil 1.2. Trifenilmetil radikalının oluşumu.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikler, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Isı etkisiyle parçalanan ve serbest radikal verebilecek bileşiklerin, başlatıcı olarak kullanılmaları için, tepkimenin yürütülebildiği sıcaklık aralığında yeterli sayıda radikal üretmeleri gerekir. Bu nedenle, bir başlatıcının uygun kullanım sıcaklık aralığı bilinmelidir. Başlatıcının bozunma hızının sıcaklığa bağlılığı, sıcaklık aralığını belirler. Sıcaklığın yükseltilmesi de başlatıcının bozunma hızını artırarak polimerizasyonu hızlandırır. Ancak, sıcaklık ve başlatıcı derişimi artışı polimerizasyonu hızlandırırken elde edilecek polimerin mol kütlelerini düşürür. UV (ultraviyole), γ (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınlandırmada dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışınlandırma o dalga boyunda

yapılır. Başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur (Mishra, 1998; Carraher, 1996).

a) Başlama basamağı:

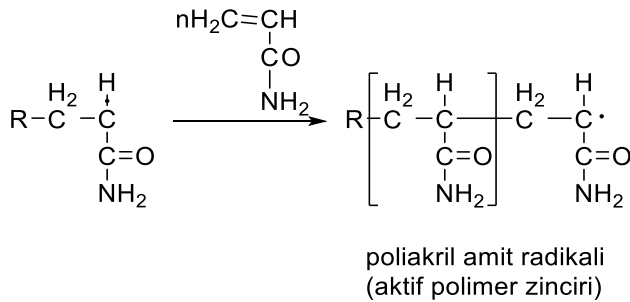
Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı.

b) Çoğalma basamağı:

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Şekil 1.4).

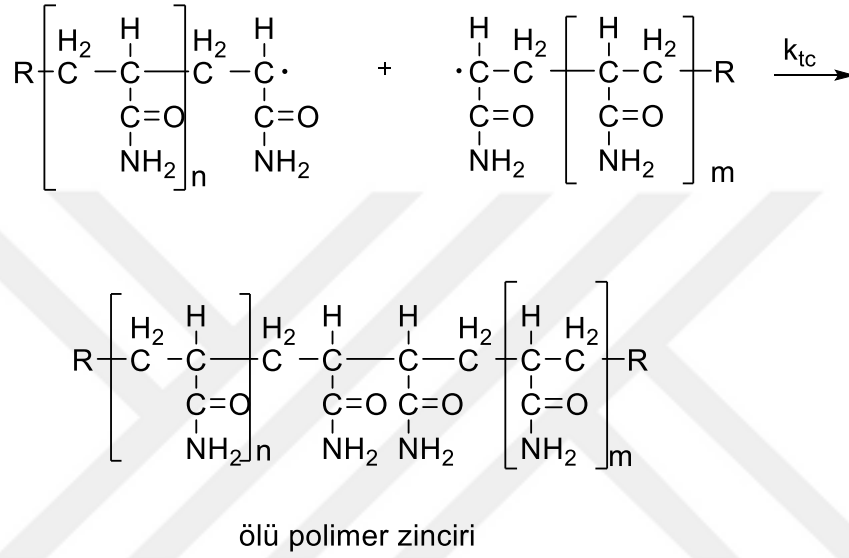


Şekil 1.4. Serbest radikal polimerizasyon çoğalma basamağı.

c) Sonlanma basamağı:

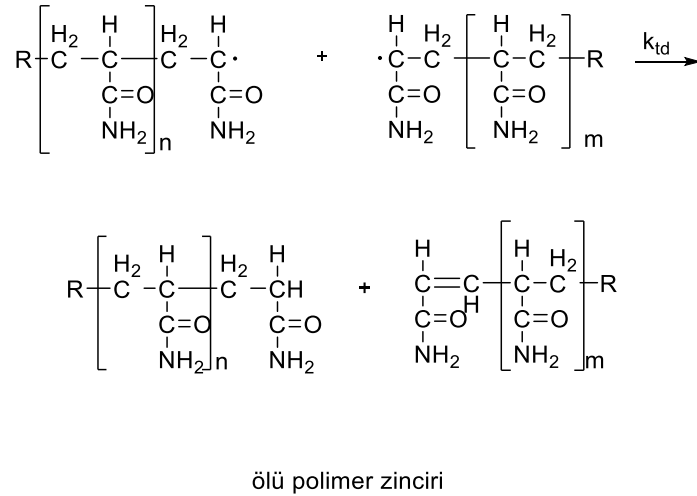
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Şekil 1.5) ve ayrı ayrı sonlanma (Şekil 1.6) olarak ikiye ayrılır.

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



Şekil 1.5. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma.

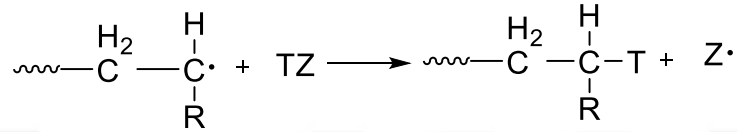
ii. Ayrı-ayrı sonlanma: Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 1.6. Serbest radikal polimerizasyonda ayrı ayrı sonlanma.

d) Zincir transferi:

Polimerizasyon ortamındaki aktif polimer zincirleri büyüme ya da sonlanma tepkimeleri dışında bazı yan tepkimelerle karşılaşılır. Flory, 1933’de aktif bir polimer zincirinin aktifliğini polimerizasyon ortamında bulunan başka bir moleküle aktarılabilceğini (zincir transfer tepkimesini) öne sürdü. Aktif bir polimer zinciri ve polimerizasyon ortamındaki TZ ile gösterilen bir molekül arasında gerçekleşen zincir transfer tepkimesi genel olarak Şekil 1.7’de verildi.



Şekil 1.7. Zincir transfer tepkimesinin genel gösterimi.

TZ molekülü polimerizasyon ortamında bulunan monomer, başlatıcı, çözücü, polimer ya da dışarıdan sisteme katılmış herhangi bir maddenin molekülü olabilir. Zincir transfer tepkimesi sonucu oluşan Z. türü radikaller çoğu kez monomerle etkileşerek yeni bir zinciri başlatma yeteneğine sahiptir (Mishra, 1998). Bu nedenle, zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon hızını değiştirmez. Z. radikallerin monomer katma istekleri aktif polimer zincirinden düşük ise, başka moleküllerle tepkimeye girerek polimerizasyon hızını azaltırlar (Saçak, 2000).

1.1.2.2. İyonik polimerizasyon

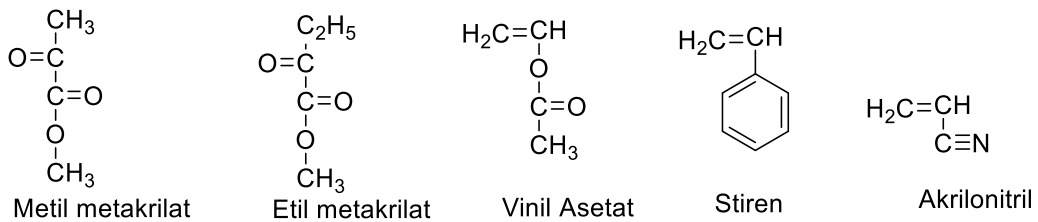
Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir. İyonik polimerizasyonda anyon ya da katyon üretici katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin etkisi serbest radikal polimerizasyonundan farklı olarak sadece monomer moleküllerinin aktifleşmesi ile sınırlı kalmaz, diğer basit tepkimelerin gidişini de etkilerler.

Tepkime ortamında heterojen inorganik katalizörlerin ve diğer safsızlıkların bulunması, çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonun ilerleme koşullarını zorlaştırır.

Oluşan aktif merkez yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerizasyon türü vardır. Bunlardan biri, pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik, diğeri ise negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik polimerizasyondur. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil (ester, keton, asit ya da aldehit) gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon vermeye yatkındır. İyonik polimerizasyon, pentan, nitrobenzen gibi polarlığı düşük çözücülerde yapılır. Bu tür çözücülerde iyonlar birbirine kuvvetle bağlı iyon çiftleri oluşturur ve polimerizasyon bu iyon çiftleri üzerinden ilerler. Sonlanma genelde büyüyen zincirin ya monomere ya da çözücüye transferi ile gerçekleşir (Billmeyer, 1984; Göktaş, 2014; Allcock, 1981).

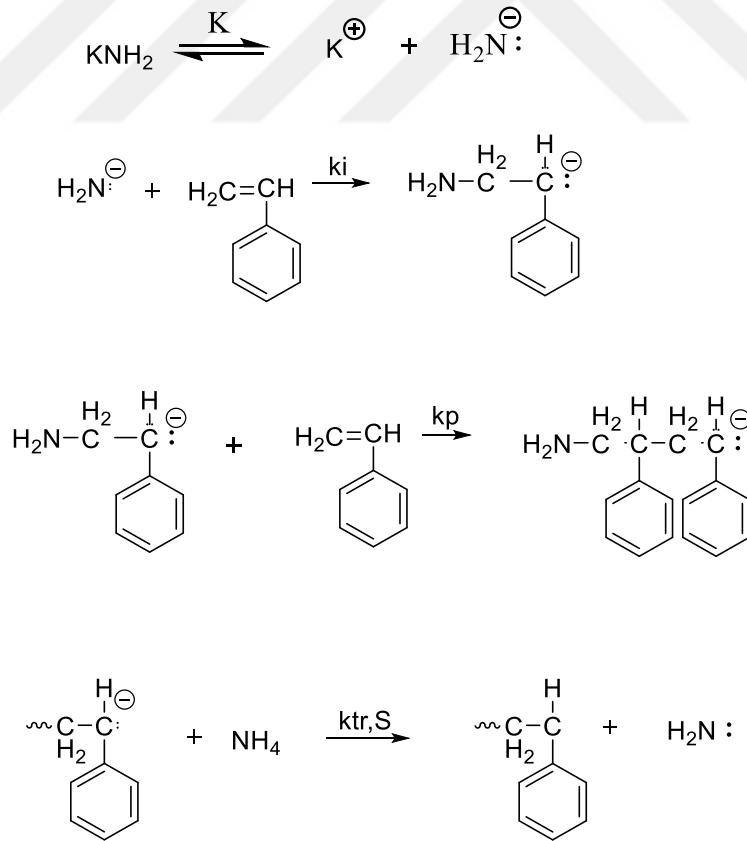
a) Anyonik polimerizasyon:

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğeri bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkollerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir (Ođian, 1974). Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomerlere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir. Akrilamit, metakrilamit, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler. Şekil 1.8’de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



Şekil 1.8. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler.

Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur. Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır (monodispers, $M_n = M_w$). Çünkü başlama reaksiyonu yeterince hızlı ise, bütün aktif merkezler aynı anda çoğalmaya başlayacaklardır. Anyonik polimerizasyon, polarlığı düşük olan metil klorür, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi çözücülerde çok düşük sıcaklıklarda yapılır (Allcock, 1981; Tsuruta, 2001). Aslında bir zincir tepkimesi olması nedeniyle, anyonik polimerizasyonda da başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç basamak vardır. Anyonik polimerizasyona örnek olarak, stirenin potasyumamit ile polimerizasyonu Şekil 1.9'da verildi.

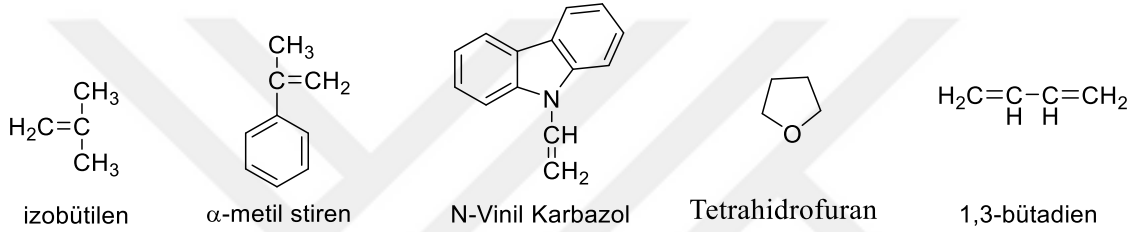


Şekil 1.9. Stirenin potasyum amit ile anyonik polimerizasyonu.

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

b) Katyonik polimerizasyon:

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 1.10'da katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 1.10. Katyonik polimerizasyon monomerleri.

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır (Young, 1997).

1. Kuvvetli (protonik) asitler: H_2SO_4 , HClO_4 , Cl_3CCOOH , H_3PO_4 v.b.
2. Lewis asitleri: BF_3 , TiCl_4 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_4 v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I₂ çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırıcı ışınlar v.b.

Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte 'kokatalizör' denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır (Kumar, 1998). Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir (Carraher, 1996; Allcock, 1981; Saçak, 2000). Katyonik

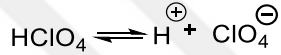
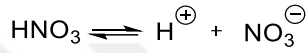
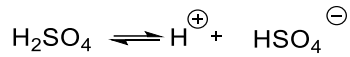
polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır (Kul ve ark., 2006; Mısır ve ark., 2004, 2010).

1) Başlama adımı:

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

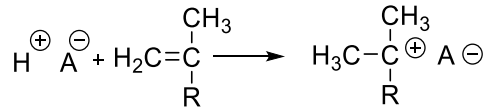
- Kuvvetli protonik asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 1.11’de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



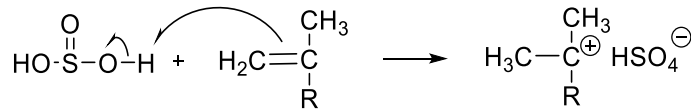
Şekil 1.11. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması.

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 1.12’ deki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 1.12. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu.

Şekil 1.12’ deki katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur. Bu genel tepkime H_2SO_4 için şekil 1.13’ te gösterilmiştir.



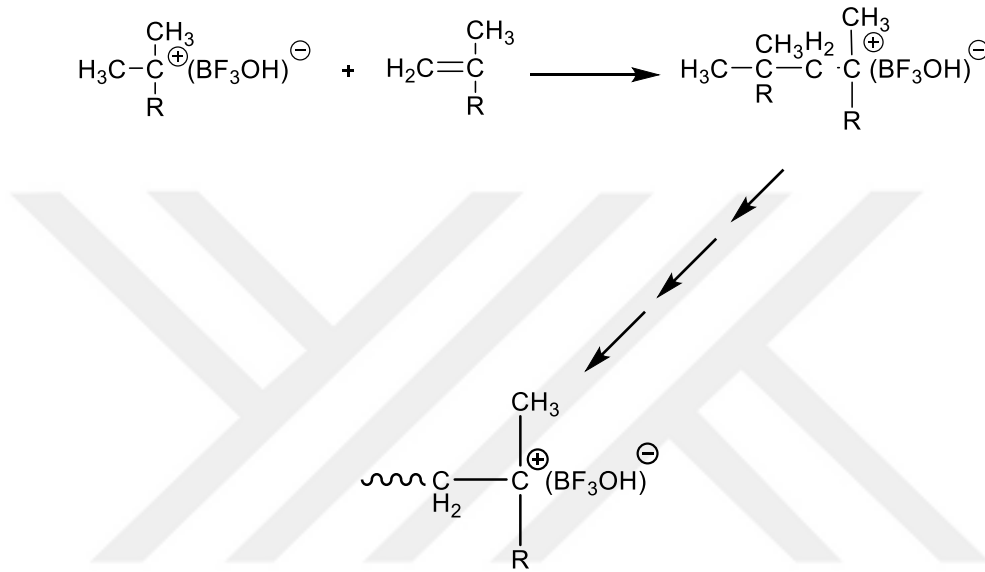
Şekil 1.13. H_2SO_4 için genel tepkime.

Nükleofilik özeliği yüksek asitlerin anyonları, protonlaşmış monomerle birleşir ve polimerizasyon ilerlemez. Bu nedenle, nükleofilik özelliği yüksek halojen anyonları veren HCl gibi halojenür asitleri katyonik polimerizasyonu başlatmada etkin değildir.

Anyonu daha az nükleofilik olan perklorik, sülfürik ve fosforik asit türü kuvvetli asitler bazı monomerlerin katyonik mekanizmayla polimerleşmesini sağlayabilirler.

2) Çoğalma adımı:

Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak $\text{BF}_3 / \text{H}_2\text{O}$ (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 1.14' teki gibi ilerler.

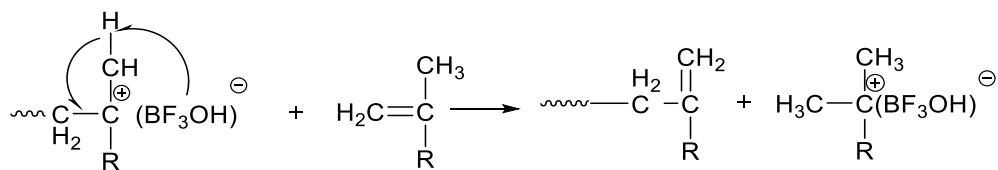


Şekil 1.14. BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör/kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi.

İlk katılımla dimer oluşur ve benzer katılımlarla polimer zinciri büyür. Büyüme adımı, zincir transfer tepkimeleri hızının düşük olduğu düşük sıcaklıklarda hızla ilerler.

3) Zincir transferi:

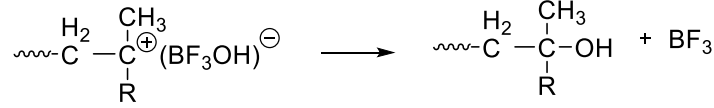
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 1.15'de görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 1.15. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı.

4) Sonlanma adımı:

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 1.16' da verildi.



Şekil 1.16. Sonlanma adımı katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 1.17).

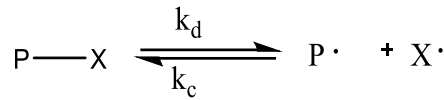
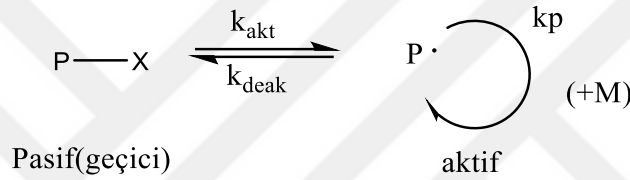


Şekil 1.17. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması.

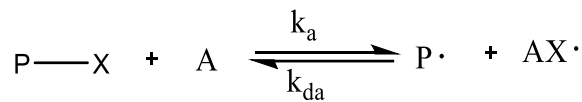
1.2. Yaşayan Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleri

Son yıllarda moleküler mimarisi denetlenebilen, molekül ağırlığı kontrol edilebilen ve düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersite) sahip polimerlerin üretimi, kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile mümkün olmuştur (Hong ve ark., 2006 ; Öztürk ve ark., 2010). Bu araştırmaların yoğun bir şekilde odaklandığı ve yakın zamanda birçok araştırma grubunun çalıştığı Yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri (Living/controlled Radical polymerization Techniques): Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP). Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical polymerization, ATRP) ve Tersinir Katımlı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition fragmentation Chain Transfer Polimerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır (Zheng ve Stöver, 2002; Quinn ve ark., 2002).

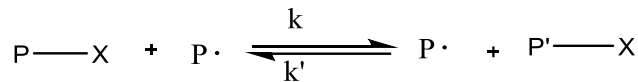
1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir (Tseng ve ark., 1986) Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu (Kato ve ark., 1994) ile Matyjaszewski ve grubu (Wang ve ark., 1994) birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir. Bu teknik olağan üstü bir buluş olarak kabul görmüş ve birçok grup tarafından bu yıllardan itibaren çeşitli monomerlerin polimerizasyonunda kullanılmıştır. Çok yakın bir zamanda Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri yeni bir tekniği rapor etmişlerdir (Chieffari ve ark., 1998). En başarılı şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar (a) ayrışma-birleşme (DC), (b) atom transfer (AT) ve (c) zincir transfer (DT) mekanizmalarıdır. P-X, pasif bir polimerik alkil molekülü olmak üzere, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar Şekil 1.18'de verilmektedir (Goto ve Fukuda, 2004).



(a) Ayrışma – Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)

Şekil 1.18. Genel mekanizma ve üç tersinir mekanizma.

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok

makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler (Matyjaszewski, 2003).

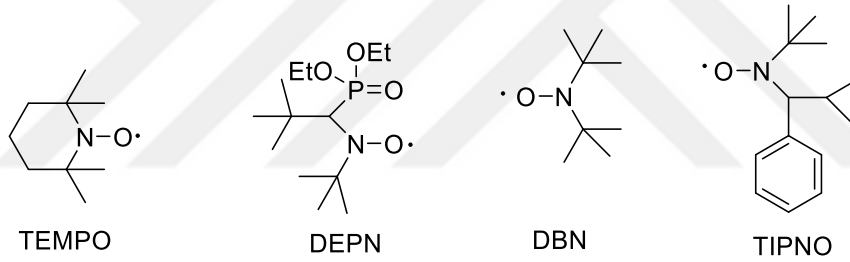
1.2.1. Kontrollü radikal polimerizasyonun özellikleri

Geleneksel ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu arasındaki belkide en büyük fark ortalama bir zincirin yaşama süresidir. Geleneksel sistemlerde zincir oluşur, çoğalır ve yaklaşık olarak bir saat içinde sonlanır. Bu süre içerisinde zincir büyütme, son grup fonksiyonelliği veya monomer ilavesi gibi herhangi bir müdahale mümkün değildir. Diğer yandan, kontrollü şartlar altında, zincirin büyümesi saatlerce devam eder ve bu da makromoleküler mühendisliğe olanak sağlar. Yeterince düşük makroradikal derişimi ve yeterince yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşama süresinin uzun olmasını sağlar. Bu da aktif serbest radikaller ile değişik geçici tür zincirler arasındaki denge ile mümkündür. Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Buna karşılık, kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür. (genellikle $< 10\%$). Sonuç olarak, çoğu zincir pasif (geçici) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı zamanda büyümeye başlar. Böylece zincirlerin, iyi-tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye imkân verecek şekilde büyümesi mümkündür (Kul, 2006).

1.2.2. Nitroksit-merkezli radikal polimerizasyonu (NMP)

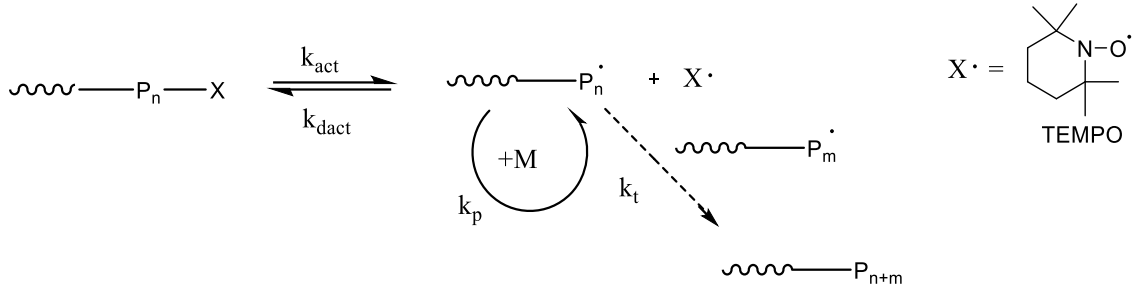
Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminde çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu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

gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı (kt) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. NMP genellikle stiren ve türevlerine uygulanan bir polimerizasyon yöntemidir. Fakat şimdilerde, akrilatlar, 3-dienler ve akrilonitril gibi birçok monomere uygulanabilmekte ve böylece kontrollü bir molekül ağırlığı ile düşük heterojenlik indisine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Değişik yapıdaki başlatıcıların kullanılması ile farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Örneğin, multi-reaktif başlatıcılar yıldız ve graft polimerler, çok-dallı polimerler gibi karmaşık yapılara sahip moleküler yapıların sentezine olanak sağlar. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), N-t-butil-N-(1-dietil fosfono2,2-dimetil)propil nitroksit (DEPN), di-t-butil nitroksit (DBN) ve 2,2,5-trimetil-4-fenil3-azohegzan-3-oksi (TIPNO) (Şekil 1.19) gibi nitroksitlerdir (Georges ve ark., 1993).



Şekil 1.19. NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri.

Kütle (bulk) ya da çözelti polimerizasyonu gibi homojen şartların yanı sıra, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonu gibi heterojen şartlar altında da NMP reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Ayrıca NMP, ATRP için gerekli olan ilave metal kompleksler kullanılmadığı için basit bir tekniktir. Bu nedenle ürünlerin saflaştırılması da kolaydır. NMP'nin en yaygın örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) olup büyüyen zincirin sonunda sıcaklık etkisiyle kopabilen bir uç grup meydana getirir ve polimerizasyonun kontrollü polimerizasyona neden olmaktadır. Reaksiyonun mekanizması aşağıda Şekil 1.20'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.20. NMP mekanizması.

Bu mekanizmada $\text{P}_n\text{-X}$ bağı ısısal veya fotokimyasal olarak karalı veya geçişi $\text{X}^\bullet$ alkil radikali ile P_n polimer radikali oluşur. $\text{X}^\bullet$ alkil radikali, P_n ile ve eğer varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyon vermeyecek kadar kararlıdır. Yani ideal bir kararl serbest radikal, birbiriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P_n ile olan reaksiyonunu orantısız şekilde gerçekleştirmez (Georges ve ark., 1993). Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Polymerization-NMP). Bu proseste büyüyen tür (P_n), serbest (dirençli) radikal ($\text{X}^\bullet$) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan (P_nX) ürünü bölünerek tekrar serbest radikal oluşturmakta, oluşan P_n formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam etmektedir. Nitroksitler, havada, ılımlı sıcaklıklara kadar elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararl bileşiklerdir.

1.2.3. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Organik kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma (atom transfer radikal addition-ATRA) reaksiyonları 1950'li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır. Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük moleköl ağırlığı dağılımında, moleköl ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Kontrollü mimari denilince, moleköl ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünölmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal

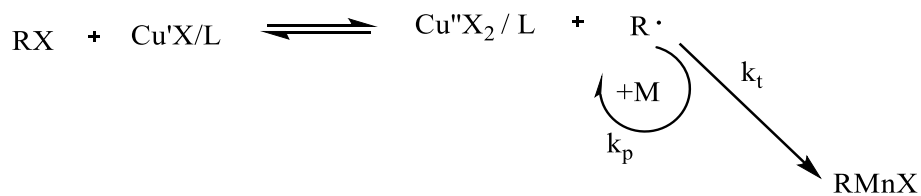
polimerizasyon, kontrollü/yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer/başlatıcı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

Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı. ATRP reaksiyonlarında oksijen, difüzyon kontrollü radikal oksijen reaksiyonlarına ek olarak katalizör olarak kullanılan Cu (I)'i Cu (II)'ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (redoks

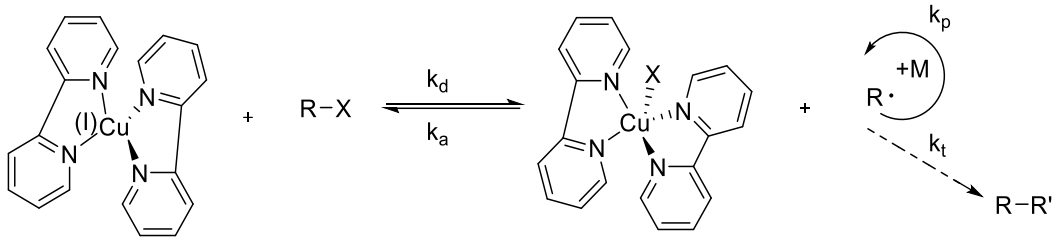
birleşmesiyle oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolması sonucu polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır. Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır. ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır. Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP'nin önemli avantajlarından. 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 (Göktaş, 2010; Göktaş ve Deng, 2018).

1.2.3.1. ATRP mekanizması

ATRP'de polimerizasyon kontrolü bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla sağlanır. ATRP geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak verir. Bakır (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır ve bu sırada aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi tarafından halojen soyutlanma yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır. Şekil 1.21 ve Şekil 1.22'de ATRP için önerilen mekanizmalar görülmektedir. Tersine çevrilebilir ve tekrarlanabilir bu reaksiyon yoluyla, dönüşümlü ve düşük polidispersiteli ilerleyerek artan moleküler ağırlıklara sahip polimerler oluşur. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcılarının kullanımı ile ve $\text{CuX} / 2,2\text{'-bipyridin (bpy)}$ gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP'leri kontrollü bir 'yaşayan' durum gösterir.



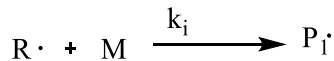
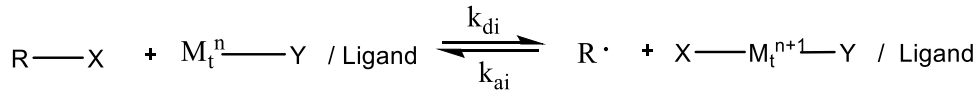
Şekil 1.21. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması.



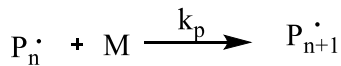
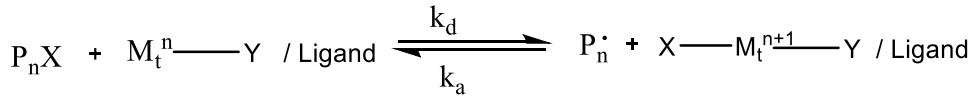
Şekil 1.22. Cu'X / 2,2-bipiridin (X: Br yada Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma.

Alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu basamağa aktivasyon basamağı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Bu monomerik radikalin, birkaç monomer kattıktan sonra, $[X-Cu-II/L]^+X^-$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybettiği bu basamağa da deaktivleşme basamağı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek $[Cu-I/L]^+X^-$ kompleksine dönüşür. $[Cu-I/L]^+X^-$ kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifleştirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifleşme, deaktivleşme ve monomer katma basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir (Şekil 1.23) (Göktaş, 2010).

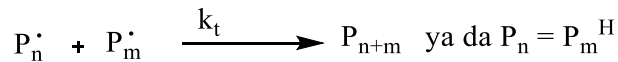
Başlama:



Çoğalma:



Sonlanma:



Şekil 1.23. ATRP'deki temel reaksiyonlar.

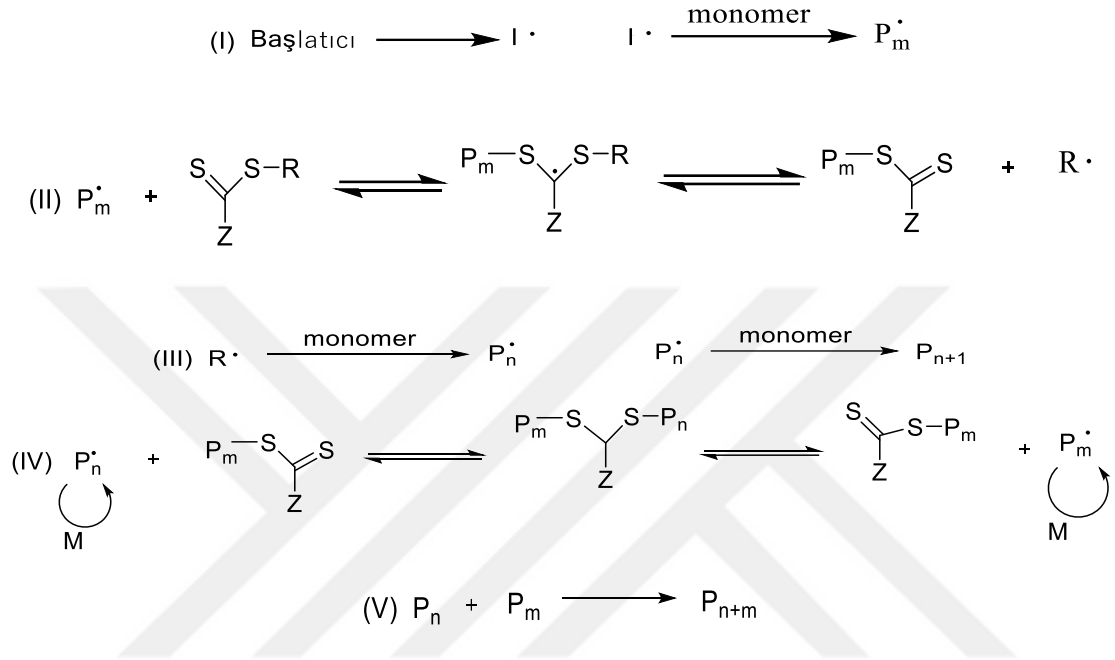
1.2.4. Tersinir katılnalı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir Katılnalı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Fragmentation Chain Transfer Polymerization, RAFT) yaşayan-kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri arasında en son bulunan, yakın bir geçmişe sahip tekniktir. RAFT yöntemi, dönüşümle orantılı şekilde artan molekül ağırlığına, düşük heterojenlik indislerine ve birinci mertebeden kinetik denklemine sahip tipik bir yaşayan radikal polimerizasyonu yöntemidir. 1998 yılında Rizzardo ve grubu RAFT adını verdikleri polimerizasyon tekniğini rapor etmişlerdir (Öztürk ve ark., 2016; Chiefari ve ark. 1998). RAFT ve tekniği ATRP ve NMP'ye göre daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer spekturumuna sahiptir (Zhu ve ark., 2004; Vasilieva ve ark., 2005; Georges ve ark., 1993; Quinn ve ark. 2001). ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması, NMP'ye gerekli olan yüksek sıcaklık RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın tercih edilmesine neden olmuştur (Chiefari ve ark., 1998; Garnier ve Laschewsky 2005; Biasutti ve ark., 2005). ATRP sonucunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenmesi günler sürebilmektedir. Ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken RAFT ile başarılı bir şekilde polimerleştirilebilmektedir. (Biasutti ve ark., 2005). Kontrollü radikal polimerizasyonların genel avantajları olan polimer mimarisinin ve molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile düşük molekül ağırlığı dağılımına (polidispersiteye) sahip polimerlerin üretimi RAFT 'ın da önemli avantajları arasındadır (Göktaş, 2019; Göktaş ve ark., 2014; Zhu ve ark., 2004; Vasilieva ve ark., 2005; Convertine ve ark., 2005; Chiefari ve ark. 1998; Mitsukami ve ark., 2001; Biasutti ve ark., 2005).

1.2.4.1. RAFT'ın mekanizması

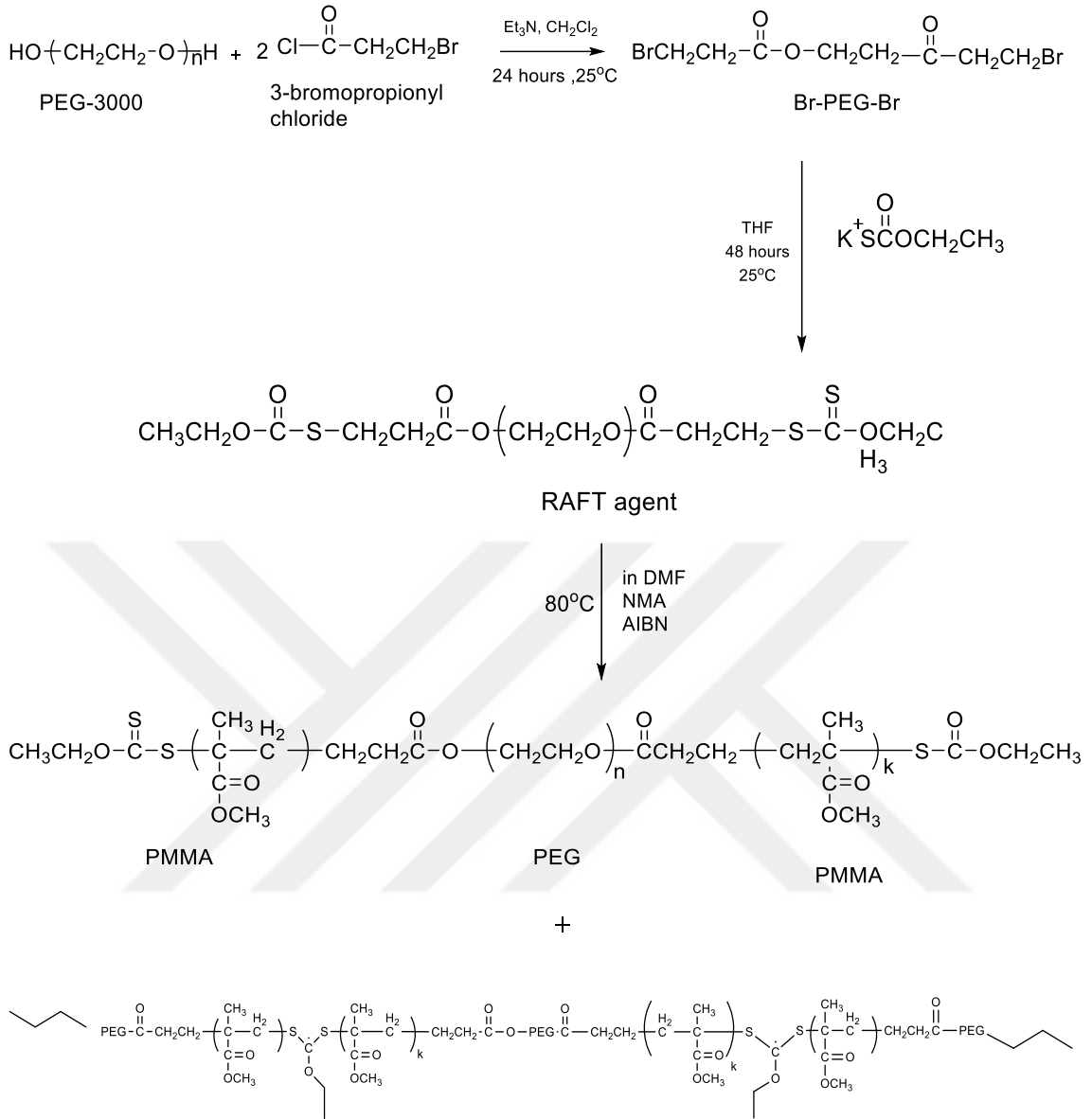
Rizzardo ve ekibi tarafından önerilen RAFT mekanizması Şekil 1.24'te verilmektedir (Chiefari ve ark., 1998). Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyarak polimerizasyonu başlatmaktadır (1. Basamak). Ortamda büyüyen radikal (Pm) ile CTA (RAFT ajanı) arasındaki reaksiyon, makro-CTA adı verilen yapıyı katılnalı ayrışmalı (addition-fragmentation) proses ile oluşturmaktadır (2.Basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrar ortamdaki monomer ile reaksiyona girerek

yeni büyüyen radikal (P_n) oluşturmaktadır (3. Basamak). Ardından oluşan bu yeni radikal ile macro CTA üzerinde büyüyen eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışmalı ve katılamalı proses ile yer değiştirmektedir (4. Basamak). CTA üzerindeki bu tersinir proses tüm polimer zincirlerinin aynı hızda büyümesini ve dolayısı ile aynı boyda olmasını sağlamaktadır (Lansalot ve ark.,2002; Vasilieva ve ark., 2005; Quinn ve ark., 2002).



Şekil 1.24. RAFT polimerizasyon mekanizması.

Öztürk ve çalışma arkadaşları (2011), şekilde görüldüğü gibi 3-brompropionil klorür' ün PEG-3000 ile reaksiyonu ile Br-PEG-Br sentezlemeyi başardıktan sonra Br-PEG-Br ve RAFT ajanı olarak alınan potasyum etilksantatın reaksiyonu ile macroRAFT ajanını sentezleyerek RAFT yöntemiyle polietilen glikol ve metil metakrilat'ın üç kollu blok kopolimerlerini P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) sentezlediler (Şekil 1.25) (Öztürk ve ark., 2011).

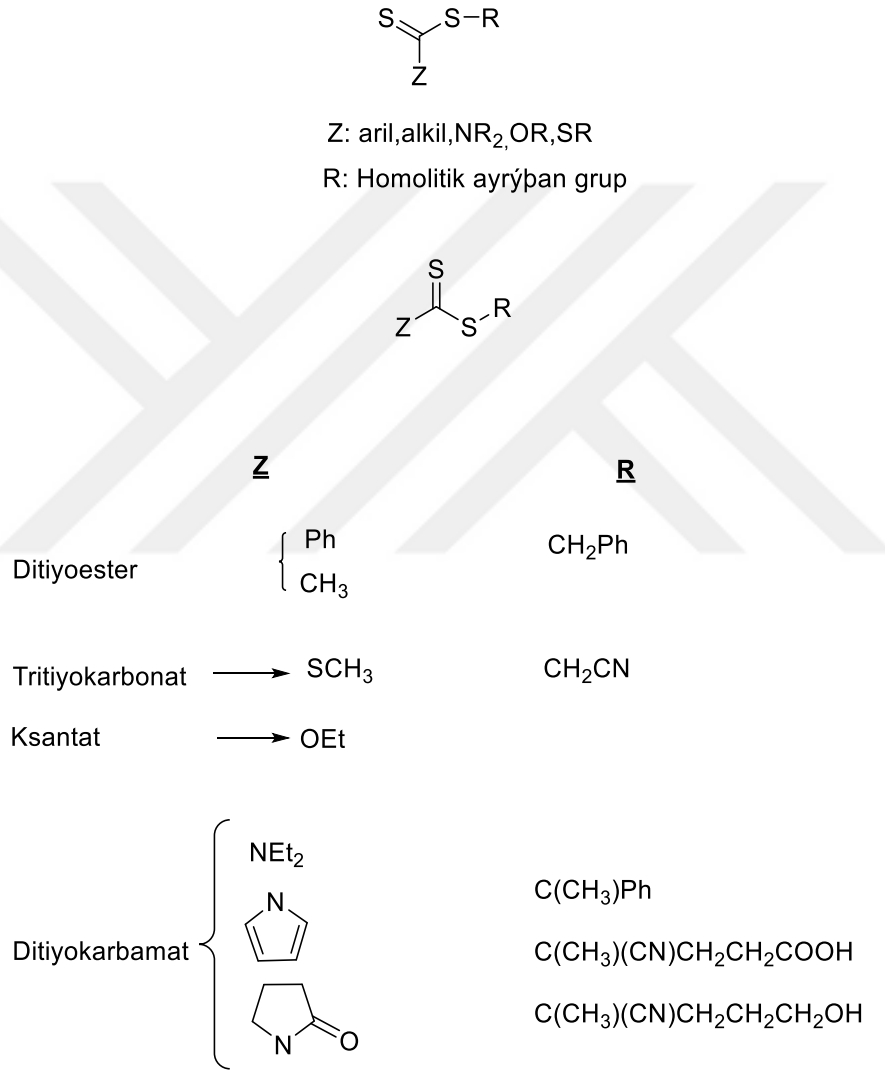


Şekil 1.25. P(MMA-*b*-PEG-*b*-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin RAFT yöntemi ile sentezi.

1.2.4.2. RAFT ajanları

RAFT tekniğinde moleküler kontrol, zincir transfer ajanı (Chain transfer agent, CTA) kullanılarak yapılmaktadır. En çok kullanılan CTAlar “S=C(Z)-SR” yapısı ile gösterilen ditiyoester türevleridir. Bu tür CTA’lar polimerizasyon sırasında ya başlatıcı tarafından oluşturulan ilk radikal ile ya da uzayan polimer zinciri ile reaksiyona girerler. Bu prosesinde kontrollü polimerizasyon, CTA’nın aktivasyon ve deaktivasyon konumunun değişmesi ile sağlanır (Shim ve ark., 2004). Sentezlenen makromolekülün son uç grubu

CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Bu grupların farklı formlarının RAFT üzerindeki etkileri incelenmiştir (Quinn ve ark., 2001; Shim ve ark., 2004). Ditiyoester, tritiyokarbonatlar ve bazı aromatik ditiyokarbamatlar gibi ditiyokarbonil bileşikleri RAFT yönteminde zincir transfer maddesi olarak kullanılır. Şekil 1.26'da zincir transfer maddesinin genel yapısı gösterilmektedir. Z, fenil veya metil gibi bir gruptur ve radikal ilavesi ile C=S'nin reaktivitesini yönetir. R, polimerizasyonu tekrar sağlayan radikal, homolitik olarak ayrışan bir gruptur.

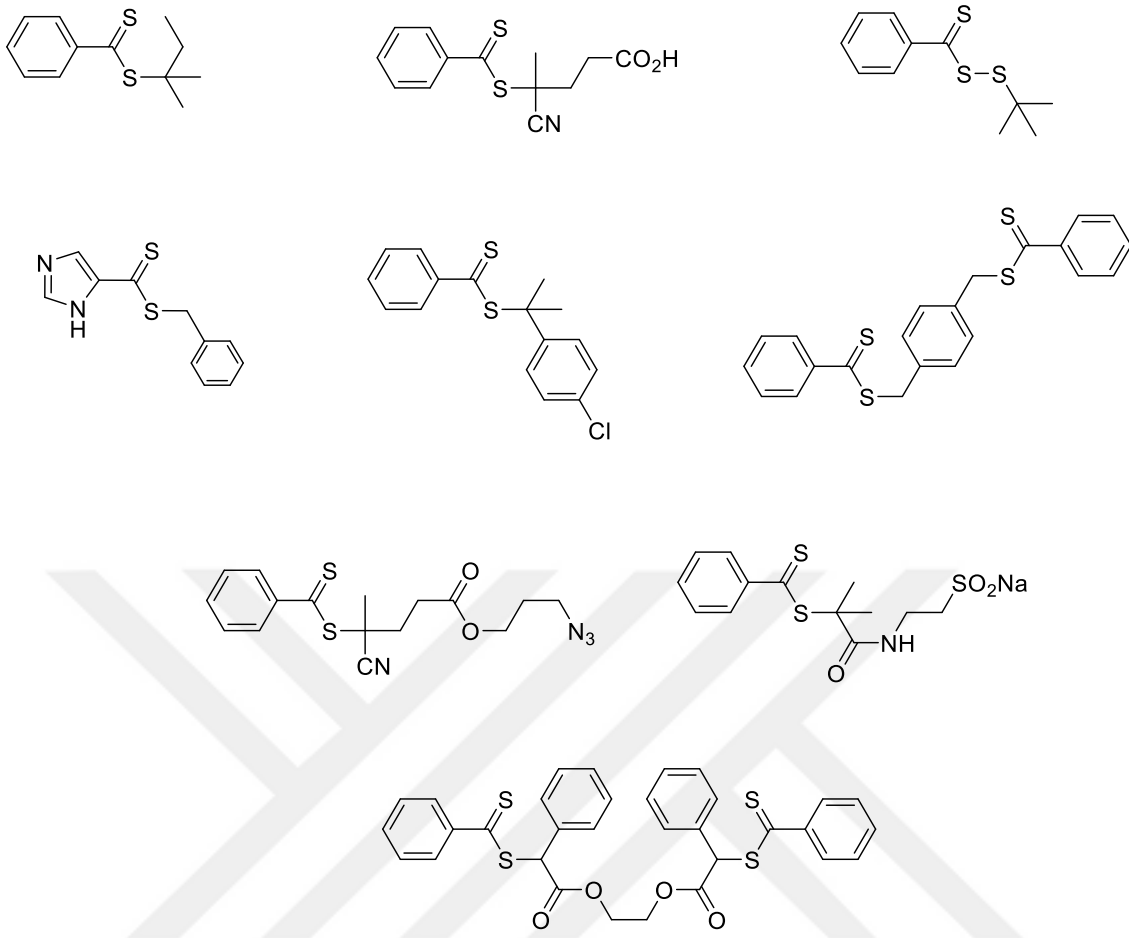


Şekil 1.26. Zincir transfer maddesinin genel yapısı.

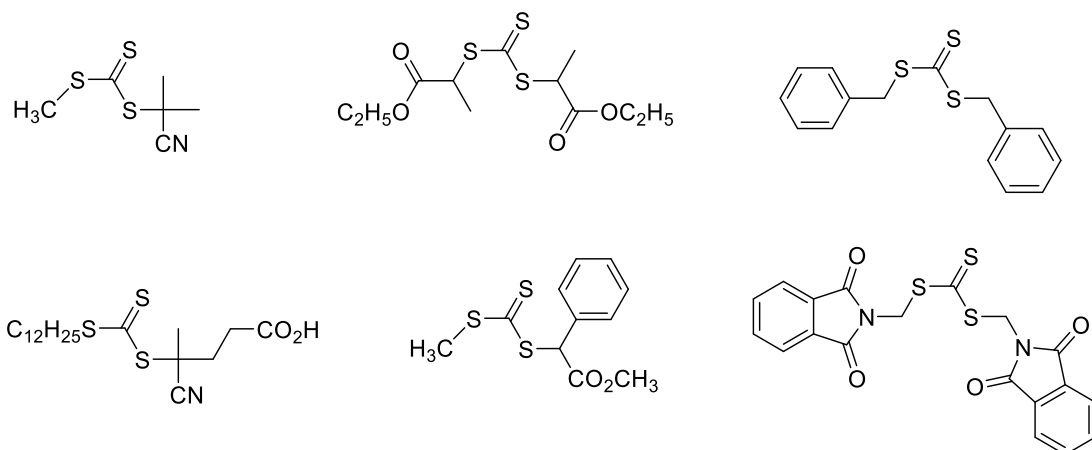
RAFT için kullanılan ayrışan R grubu genellikle, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph} - \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})$, $-\text{CH}_2(\text{Ph})\text{COOH}$, gibi gruplar olabilmektedir. R grubunun ayrışabilirliği kararlılığın ve R. radikallerinin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

transfer maddesi ksantatlardır. Özellikle stren, alkil akrilatlar ve vinil asetatın serbest radikal polimerizasyonu için kullanılır. Bu teknik, aynı zamanda akrilik asit ve akrilamid monomer birimlerine sahip iyi-tanımlanmış kopolimerlerin sentezinde de başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Uygun bir zincir transfer maddesinin seçilmesi ile önceden belirlenmiş molekül ağırlığına ve düşük heterojenliğe sahip çeşitli polimerlerin sentezi mümkündür. Fakat her durumda her zincir transfer maddesi elverişli değildir. Her bir yeni sistem yan reaksiyonların azaltılabilmesi ve RAFT yönteminin yaşayan yapısının maksimum seviyeye çıkarılması için optimize edilmelidir. RAFT yöntemi kontrollü radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilmesi zor olan (met)akrilik asitler, akrilamidler ve vinil asetat gibi değişik monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılabilir. Oldukça geniş polimerizasyon şartları kullanılabilir. 150 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, birçok farklı çözücü ile (su da olabilir) ve kütle (bulk), emülsiyon ve süspansiyon gibi farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Buna karşılık, çoğalan türler ile etkin olmayan zincir transfer molekülüleri arasındaki zincir transferinden dolayı polimerizasyon hızı fazla değildir. Ayrıca zincir transfer maddeleri zehirlidir ve kırmızı renklidir (Matyjaszewski, 2003).

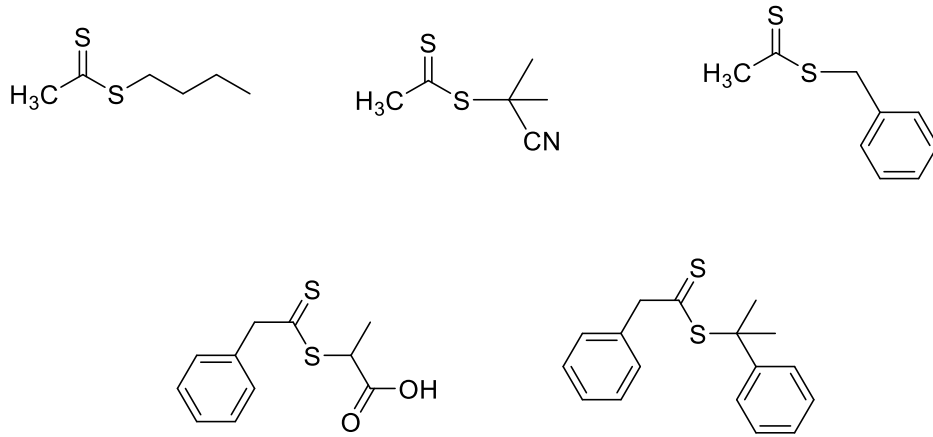
RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler ve ksantatlar'ın kimyasal yapıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.27) (Şekil 1.28) (Şekil 1.29).



Şekil 1.27. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler.



Şekil 1.28. RAFT ajanı olarak kullanılan ksantatlar (ditiyokarbonatlar).

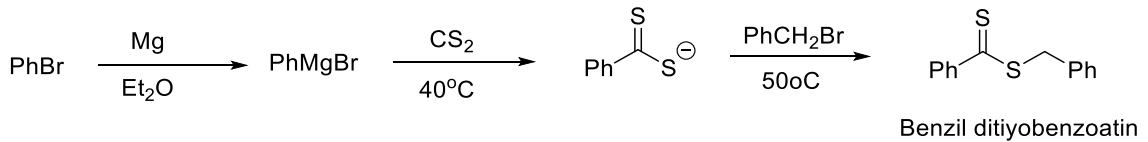


Şekil 1.29. RAFT ajanı olarak kullanılan ditiyoesterler.

a) RAFT ajanı sentezi:

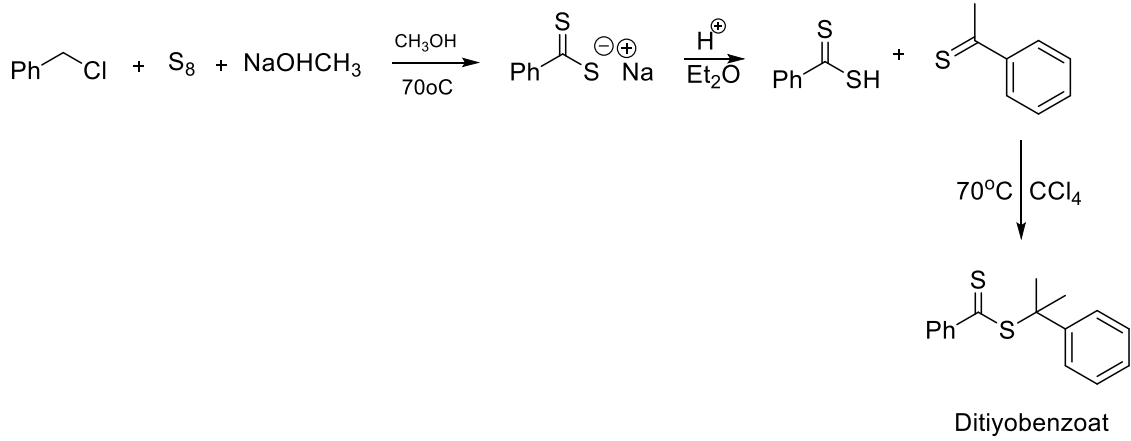
RAFT ajanı, ticari olarak çok az elde edilebilir. Bununla birlikte RAFT ajanları yüksek verimde birçok yöntemle sentezlenebilirler ve sentezler genellikle kolaydır. En yaygın kullanılan olarak metotlar;

1. Alkillemeye aracıyla karboditiyoat tuzunun reaksiyonu (Chiefari ve ark., 2003; Chernikova ve ark., 2003). Bu anyonik türlerle karbon disülfidin ve alkillemeye ajanının ardışık muamelesini içermektedir. Örneğin, bu yöntem benzil ditiyobenzoat, (etoksikarbonil)prop-2-il ditiyobenzoat (Chernikova ve ark., 2003) ve 2-siyanoprop-2-il ditiyobenzoat (Moad ve ark., 2005) sentezinde kullanılmıştır(Şekil 1.30).



Şekil 1.30. Karboditiyoat tuzunun alkillemeye ajanı ile reaksiyonuyla benzil ditiyobenzoatin sentezi.

2. Ditiyoasitin olefinik çift bağa katılması (Chong ve ark., 2003) Bu yöntem kümül ditiyobenzoat hazırlamada kullanılmıştır (Şekil 1.31) (Moad ve ark., 2005) Elektronca zengin olefinler (stiren, AMS, VAc) Markownikov katılması verirler (kükürt süstitüe olmuş durumda). Bununla birlikte elektronca yetersiz olefinler (MMA, MA, AN) Michael-like katılması verirler (kükürt süstitüe olmayan konumda) bu yüzden kullanışlı RAFT ajanları vermezler.

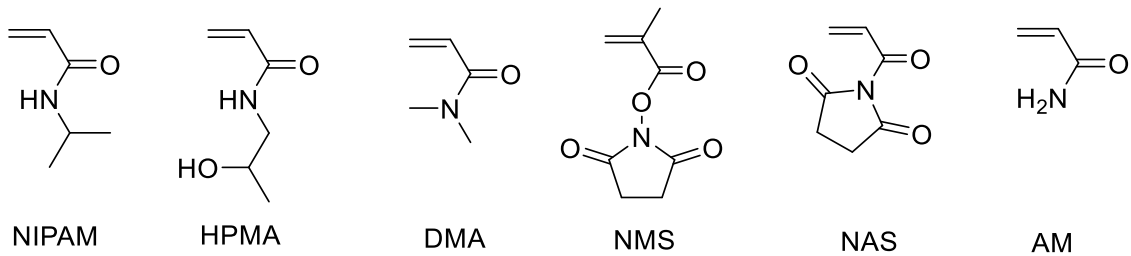


Şekil 1.31. Çift bağa ditiyoasitin katılmasıyla kümül ditiyobenzatin sentezi.

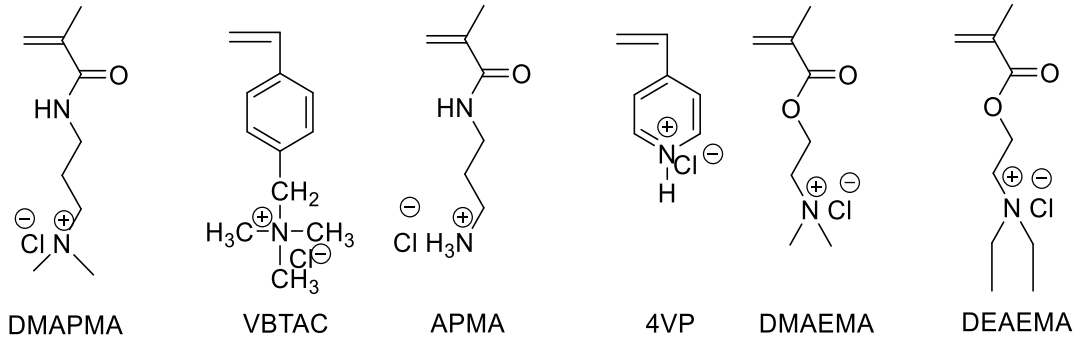
1.2.4.3. RAFT'da kullanılan monomerler

RAFT, Tiyokarboniltiyo bileşiklerinin varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonundan daha farklı olmadığı için geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun bütün özelliklerine sahiptir. RAFT aynı zamanda bu özellikleri kontrollü yaşayan polimerizasyonla birleştirerek verir. RAFT' ın avantajlarından birisi de geniş bir fonksiyonel grup aralığı içeren çok sayıda monomer arasından seçim yapılabilir olmasıdır. RAFT şimdiye kadar Stirenik, Metakrilat ve Metakrilamit gibi monomer türleri için başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte RAFT yöntemi ile nötral (Lai ve ark., 2002; Pai ve ark., 2004) anyonik (Sumerlin ve ark., 2001; Li ve ark., 2006) ve katyonik (Vasilieva ve ark., 2005; Wang ve Lowe, 2007; Vasilieva ve ark., 2004) monomerleri içeren geniş bir monomer aralığı polimerleştirilebilir.

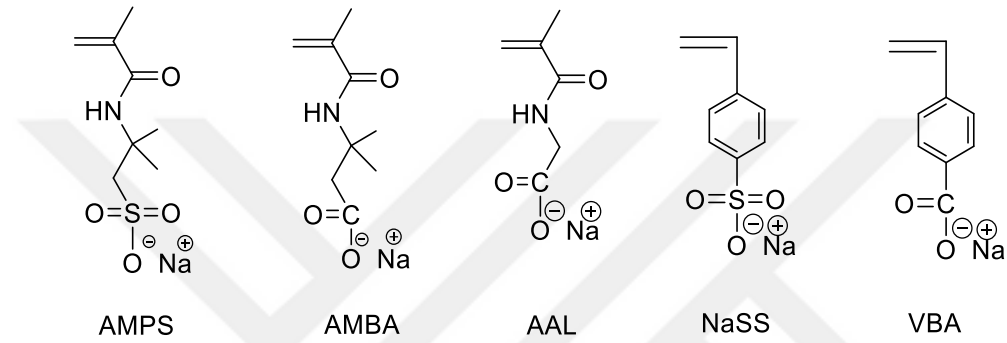
RAFT'da kullanılan bu monomerlerin bazılarının kimyasal yapıları aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.32) (Şekil 1.33) (Şekil 1.34).



Şekil 1.32. RAFT'ta kullanılan monomerler.



Şekil 1.33. RAFT'ta kullanılan katyonik monomerler.



Şekil 1.34. RAFT'ta kullanılan anyonik monomerler.

1.2.4.4. RAFT polimerizasyonunun koşulları

Sıcaklık, literatürde RAFT polimerizasyonu için oda sıcaklığından 140°C' ye kadar geniş bir sıcaklık aralığı rapor edilmiştir. Ditiyobenzoatlar ile ilgili yüksek sıcaklıklarda engellenmenin daha az olduğu şeklinde bulgular ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda dar molekül ağırlığı dağılımının gerçekleştirilebileceğini gösteren bazı veriler vardır (Chiefari ve Rizzardo, 2002). Bununla birlikte 60°C ve 90°C'de tritiyokarbonat ile MMA'ın polimerizasyonu için sıcaklığın molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı üzerinde beklenen önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Moad ve ark., 2005). Yüksek sıcaklıklar daha yüksek polimerizasyon hızına ve daha kısa reaksiyon süresinde beklenen dönüşümün gerçekleşmesine imkan verir. Basınç, literatürde yüksek basınç (5kbar) altında kümül ditiyobenzoat ile RAFT polimerizasyonu yer almaktadır (Monteiro ve ark., 2002). Çok yüksek basınç, radikal-radikal sonlanmasını yavaşlatır ve bu ortam basıncında gerçekleştirilenden daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin ve daha yüksek polimerizasyon hızının oluşmasına imkan verir. Çözelti seçimi, genellikle çözelti veya bulk RAFT polimerizasyonu için polimerizasyon koşulları

klasik serbest radikal polimerizasyonundaki ile aynıdır. RAFT yöntemi bütün yaygın organik çözücüler, alkoller ve su (Wang ve Lowe, 2007) gibi protonik çözücüler, daha az sayıda iyonik sıvılar (Arita ve ark., 2004) gibi klasik çözücüler ve süperkritik karbondioksit gibi geniş bir reaksiyon ortamı aralığı ile uyumludur. Reaksiyon ortamında çözünebilen RAFT ajanlarının seçilmesi önemlidir. Polar ortamlarda ve Lewis asitlerinin varlığında RAFT ajanları hidrolitik duyarlılık gösterebilirler (Albertin ve ark., 2006; Mertoglu ve ark., 2005). Başlatıcı seçimi, RAFT yönteminin optimal kontrolü için başlatıcı konsantrasyonu ve seçimi gibi bazı faktörlere dikkat etmek önemlidir (Moad ve ark., 2005). RAFT polimerizasyonu klasik radikal başlatıcıları ile gerçekleştirilir. Prensipte herhangi bir serbest radikal kaynağı kullanılabilir fakat daha çok azo esaslı başlatıcılar gibi ısısal başlatıcılar (AIBN, ACP, $K_2S_2O_8$) kullanılır. Stirenin polimerizasyonu ısısal olarak 100-120°C arasında başlatılabilir. Literatürde UV ışınıyla (Quinn ve ark., 2002), gama ışınıyla ya da plazma ortamında başlatılan polimerizasyonlar da yer almaktadır (Bai ve ark., 2002).

1.2.5. NMP, ATRP ve RAFT yöntemlerinin karşılaştırılması

Son zamanlarda ticari olarak da önem kazanan kontrollü radikal polimerizasyonun en önemli üç yöntemi olan NMP, ATRP ve RAFT 'ın bazı avantajları ve sınırları vardır. Her bir metodun avantajları ve sınırları dört temel özelliklerinin incelenmesiyle belirlenebilir. Bu özellikler, polimerleşebilen monomerin çeşidi, reaksiyon şartları (sıcaklık, zaman, safsızlıklara karşı hassasiyet, v.b.), yer değiştirebilen uç grup / atomlar ve katalizör ve hızlandırıcı gibi çeşitli ilave maddelerin yapısıdır. NMP yöntemi söz konusu olduğunda, kullanılan en etkili katalizör TEMPO'dur. TEMPO diğer katalizörlere oranla kısmen daha küçük denge sabitine sahip olduğundan stiren ve kopolimerlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bunun dışında akrilatlar ve metakrilatlar için sonuçta ya doymamış oligomerler/polimerler ya da az kontrollü polimerler elde edilir. Düşük ısısal kararlılığa sahip nitroksitler (4-oksi TEMPO) kullanıldığında ise akrilatların polimerizasyonunda bazı gelişmeler söz konusu olmuştur. Son zamanlarda sterik olarak daha büyük nitroksitler kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şekilde daha büyük denge sabitinden dolayı akrilatların ve akrilamidlerin polimerizasyonu başarılı olmuştur. NMP için TEMPO kullanıldığında, reaksiyon yüksek sıcaklıklarda (>120 °C) kütle polimerizasyonu şeklinde gerçekleşir, çünkü şeker ve asit türevi maddelerin

varlığında reaksiyonda hızlanma söz konusu olmasına rağmen polimerizasyon oldukça yavaştır. ATRP, vinil asetatın homopolimerizasyonu dışında birçok monomer için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda yapılan araştırmalarda reaksiyon ortamının pH değerine dikkat edildiğinde ATRP başlatıcı sistemlerinin metakrilik asitin kontrollü polimerizasyonuna olanak verdiği bulunmuştur. ATRP, kütle, çözelti ortamı, süspansiyon, dispersiyon ve emülsiyon reaksiyonları şeklinde -20 °C ile 130 °C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir. Sıfır derecede metallerin varlığında oksijen ve inhibitörlere (önleyici) karşı biraz tolerans söz konusudur ve bu da ATRP'nin en güçlü kontrollü radikal polimerizasyon metodu olduğuna işaret eder (Shipp ve ark., 1998). Kullanılan katalizör reaksiyon için uygun olmalıdır ve reaksiyon ortamında yeterince aktif olmalıdır. Katalizör polimerizasyon hızını ve heterojenliği düzenleyen bir geçiş metali üzerine kuruludur. Zor elde edilen blok kopolimerlerin (örneğin, poliakrilatlar ve polimetakrilatlar) sentezinde çapraz-çoğalmaya imkân tanıyabilir ve az miktardaki oksijene karşı tolerans gösterebilir, fakat katalizör son polimerizasyon ürünüde uzaklaştırılmalı ya da geri dönüşümü yapılmalıdır. ATRP'nin belki de en büyük avantajı basit halojenlerden ibaret olan ucuz uç gruplarıdır. Kısa zincirler için uç grup miktarının daha fazla olduğu düşünüldüğünde bu gerçekten önemlidir. Zincirlerin ucundaki halojen daha sonra diğer radikalik yöntemlerle ya da başka kimyasal reaksiyonlarla diğer yararlı fonksiyonel gruplarla kolayca yer değiştirebilir. ATRP ile ilgili gelecekte yapılabilecek çalışmalar; katalizörün polimer ürünüden en iyi şekilde uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması, daha az aktif olan (oligomerler gibi) monomerlere kadar geniş aralıkta monomerleri polimerleştirebilen yeni katalizör sistemlerinin bulunması ve alkil halojenürlerle geçiş metal komplekslerinin yapıreaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır (Qui ve ark., 2014; Matyjaszewski, 2000).

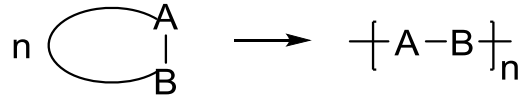
RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların (>140 °C) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipte bütün klasik radikal sistemleri RAFT'a veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen

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

Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için kullanılabilecek en iyi yöntemdir. Aynı zamanda zor sentezlenebilen kopolimerlerin sentezinde de ATRP başarılı olmaktadır. Bunların dışında reaksiyon sonunda katalizörün uzaklaştırılması ya da geri dönüşümünün yapılması gereklidir ve az miktardaki oksijen, önleyici ve safsızlıklara karşı tolerans gösterir. RAFT ise, daha az reaktif olan monomerlerin polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilmesine rağmen hemen hemen bütün vinil monomerlerine uygulanabilir oluşu bu tekniğin öteki yöntemlerden üstünlüğünü gösterir. Sülfür içeren bileşiklerin bazı sınırları olmasına rağmen, yeni transfer olabilen etkin grupların araştırılmasına devam edilmektedir (Kul, 2006; Saçak, 2002).

1.3. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler (Şekil 1.35).



Şekil 1.35. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi.

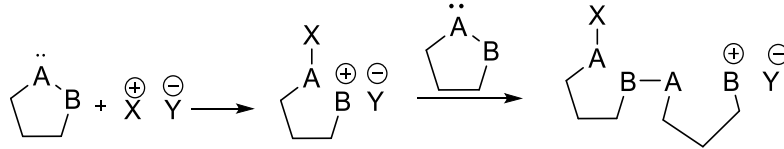
Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli (etilen oksit) , poli(etilen imin) , polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonu ile üretilen bazı ticari polimerlerdir. Halka açılması polimerizasyonu ile radikal polimerizasyonlarının aynı anda ve tek basamakta yapıldığına dair çalışmalar literatürde mevcuttur (Zhang ve ark., 2012; Öztürk, 2008; 2009; 2010). Genel gösterimden anlaşılabileceği gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez. Bu özellikleri açısından halka-açılma polimerizasyonu katılma polimerizasyonuna benzemektedir. Ancak, halka-açılma polimerizasyonu aşağıda sıralanan bazı noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılır (Cheng ve ark., 2007).

1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.
2. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.
3. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi söz konusu değildir, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler.

1.3.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması

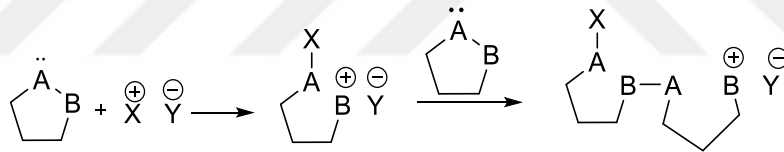
Halkalı bileşiklerin bazıları metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de, halka-açılma polimerizasyonu genelde

anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (mekanizma A), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1.36).



Şekil 1.36. Mekanizma A.

Önerilen diğer mekanizmada (mekanizma B), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, bir başka monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir (Şekil 1.36) (Saçak, 2002).



Şekil 1.37. Mekanizma B.

1.4. Blok Kopolimer

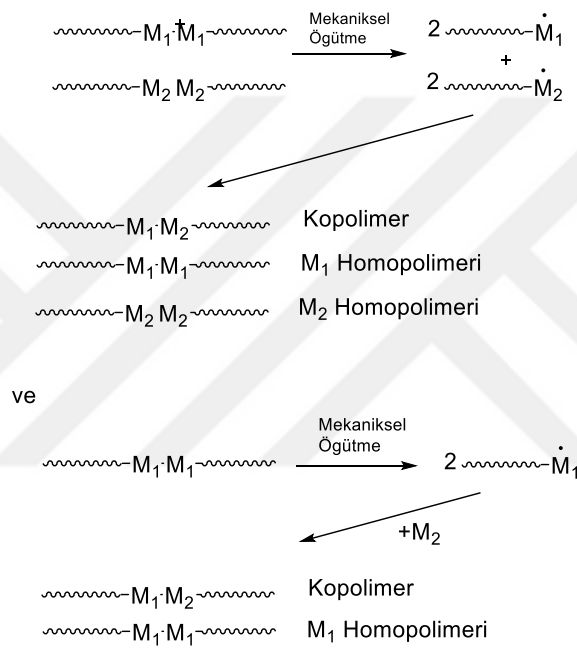
Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir (Li ve ark., 2004; Hazer, 1978). Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 1.38). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılanır (Set ve ark., 2002).



Şekil 1.38. Blok kopolimer.

Blok kopolimerlerin özellikleri, her iki homopolimerin veya rasgele kopolimerlerin özelliklerinden oldukça farklı olabileceğinden, bu tür polimerlerin

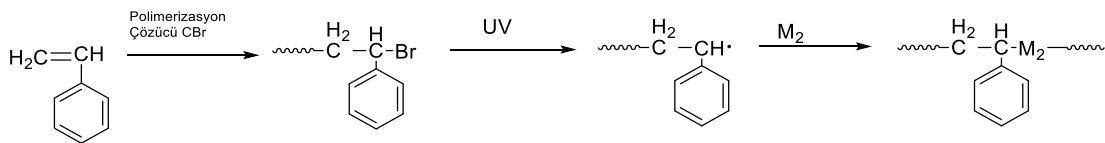
hazırlanma yöntemleri ilgi çekicidir. Bu nedenle, yapılan kopolimerlerde homopolimer veya başka maddelerin bulunmaması istenir. Yapılan çalışmalar sonucunda çok sayıda blok kopolimer sentezi yapılmıştır (Hazer, 1989; Saçak, 2000; Allport ve Janes, 1973; Jerome ve ark., 1984; Cakmak ve Öztürk, 2005; Yılmaz ve ark., 2006; Öztürk, 2001; 2002; 2007). İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar (Şekil 1.39).



Şekil 1.39. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu.

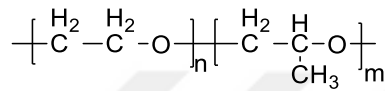
Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 1.40'taki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



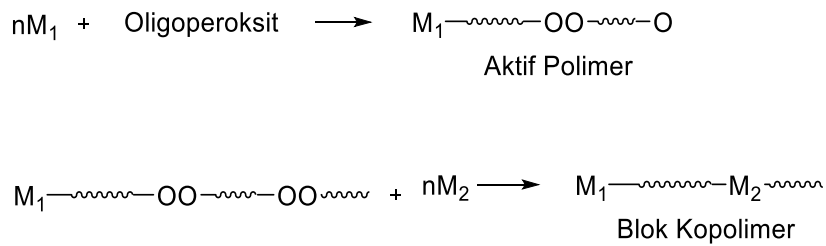
Şekil 1.40. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi.

Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu “yaşayan” polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Hala aktif olan polimere ikinci bir monomerin eklenmesi homopolimer ile kirlenmemiş, uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer bloğuna yol açar. Birçok ticari polimer bu yolla elde edilir. Şekil 1.41’de gösterilen ilk ticari blok kopolimer olan propilen oksit - etilen oksit kopolimerleri (Pluronic) etilen oksit polikarbanyonların bulunduğu anyonik polimerizasyon ortamına propilen oksit katılarak sentezlendi.



Şekil 1.41. Poli (Etilen oksit-*b*-propilen oksit) blok kopolimeri.

Oligoperoksitler ile blok kopolimer sentezi yapmak mümkündür. Birden fazla peroksijen grubu içeren bileşiklerle iki adımda blok kopolimer elde edilebilir. Birinci adımda, vinil monomerleri ile oligoperoksit polimerleştirilir ve ayrılmamış peroksijen grubuna sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise, başka bir monomer bu aktif polimer ile polimerleştirilip Şekil 1.42’deki gibi blok kopolimer elde edilir (Volga ve ark., 1997).



Şekil 1.42. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi.

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanımı uygundur (Hazer, 1991). Makrobaşlatıcılar serbest radikal gruplarına göre makroazo başlatıcılar ve makroperoksi başlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Örneğin diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütül hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir. Makroazo başlatıcılar, azobissiyonopentanol ve izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde

edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu başlatabilir ve bir basamakta blok kopolimer oluşumunu sağlayabilir.

1.5. Akıllı Polimerler

Hidrojeller, suda çözünmeyip kendi kuru kütesinin en az % 20 den fazlası miktarlarda su absorplayabilen, çapraz bağlı, üç boyutlu, hidrofilik polimerik yapılardır (Bryne ve ark., 2002). Homopolimer veya kopolimerlerden oluşabilirler ve kimyasal (kovalent veya iyonik) veya fiziksel çapraz bağların (kristalinite) varlığı nedeniyle çözünmezdirler. Hidrojellerin üç boyutlu yapısı kimyasal bağlar yada iyonik etkileşim, hidrojen bağı, fiziksel etkileşimler, Van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etkileşimler gibi kohezyon kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir (Cao ve ark., 2014; Duran ve ark., 2000).

Hidrojeller, biyouyumluluklarının yanı sıra sahip oldukları su içeriği, doğal dokulara benzer kauçuğumsu yapıları ve düşük yüzey gerilimlerinden dolayı insan dokusuna benzer yapıda olmaları nedeniyle tıpta ve farmasötik alanda pek çok uygulama alanı bulmuşturlar (Taşdelen ve ark., 2005; Karadağ ve ark., 1996). Kontak lens, biyosensörler için membran, yapay kalp, kas ve deri materyalleri, kontrollü ilaç salım sistemleri ve enzim immobilizasyonları için destek materyal olarak kullanımları bu uygulamalardan bazılarıdır (Peppas ve Wright, 1998; Roseman ve Carderelli, 2001). Çapraz bağlı iki ayrı sentetik veya doğal polimerin fiziksel olarak birleşerek içiçe geçmesiyle oluşan ağ yapılı polimerler (Interpenetrating Polymer Network, IPN) tipi hidrojeller olarak tanımlanırlar. Bu yapılardan en az biri diğerrinin varlığında sentezlenir ve/veya çapraz bağlanır (Zhang ve Peppas, 2000). Yarı-IPN tipi hidrojellerde ise polimerlerden biri çapraz bağ içerirken diğeri doğrusal yapıdadır (Park ve ark., 1993; Alvarez-Lorenzo ve ark., 2005). Bu tür hidrojellerde misafir polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapının içinde kovalent bağlı veya kovalent bağısız olarak yer alabilirler.

Hidrojeller dış çevreye bağlı olarak “şişme-büzüşme” davranışı gösterebilirler. Dış çevrede meydana gelen pH, sıcaklık, iyonik güç, çözücü bileşimi ve elektromanyetik radyasyon değişimlerine karşı şişme oranlarında büyük değişimler gösteren bu hidrojeller “uyarı-cevap hidrojelleri” olarak adlandırılırlar (Peppas ve ark., 2000).

Günümüzde biyoteknolojik alanda üzerinde en çok durulan konulardan biri hidrojellerin enzim ve hücre immobilizasyonunda taşıyıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalardır (Roseman ve Carderelli, 2001). Enzim immobilizasyonu, katalitik

proseslerde enzim moleküllerinin katalitik aktifliğini koruyarak tekrar ve sürekli kullanımını sağlamak amacıyla bir destek maddesine fiziksel ve kimyasal tutulması olarak tanımlanabilir (Allı ve ark., 2012; Worsfold, 1995).

Akrilamid (AAm) ve akrilik asit (AA) monomerleri hidrojel üretiminde sık kullanılan monomerlerdir (Karadağ ve ark., 1997; Rodriguez ve Katime, 2003). Kolayca polimerleşebilmeleri, kopolimer oluşturabilmeleri, biyouyumlulukları bu polimerlerin tercih edilmesine yol açmaktadır. AA yapısındaki karboksil grubu bu monomerin hidrofilik ve iyonik hidrojel üretiminde kullanılmasını sağlamaktadır. Poli (vinil alkol) (PVA), biyoteknik ve biyomedikal alanda IPN materyallerinin dizaynında kullanılan hidrofilik bir polimerdir. Toksik olmaması, kanserojen olmaması, biyouyumluluğunun iyi olması ve sulu çözeltilerde yüksek derecede şişebilmesi ve elastik olması gibi arzu edilen fiziksel özelliklerinden dolayı biyomedikal uygulamalar da ana materyal olarak kullanılabilir (Hassan ve Peppas, 2000).

1.5.1. Hidrojeller

Çeşitli uygulamalarda kullanılacak polimerlerin, gerçek sistemlere benzer olarak dış ortamdan gelebilecek uyarılara cevap verebilecek özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu amaçla hazırlanan ve dış ortamdan gelen herhangi bir uyarı sonucunda yapısal değişime uğrayarak tersinir fiziksel veya kimyasal özellikler gösteren polimerlere “uyarı-cevap polimerleri ya da akıllı polimerler” adı verilmektedir (Nuntahirun ve ark., 2018; Kim ve ark., 2004; Bajpai ve Giri 2002). Polimerlerden üretilen uyarı-cevap polimerleri uyarı türüne göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilirler:

- Sıcaklık-duyarlı hidrojeller
- pH-duyarlı hidrojeller
- Elektrik alanı-duyarlı hidrojeller
- Işık-duyarlı hidrojeller
- Manyetik alana duyarlı hidrojeller

1.5.1.1. Sıcaklık duyarlı hidrojeller

Sıcaklık jellerin faz davranışını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık-duyarlı hidrojeller ilaç serbestleştirme araştırmalarında çevre-duyarlı polimer

sistemlerinin en çok çalışılan sınıfıdır (Göktaş ve Olgun, 2019; Arı, 1998; Bromberg ve Ron, 1998). Sıcaklık duyarlı hidrojeller, sıcaklık duyarlı çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılarak da yapılabilir. Sıcaklık değişimi ile hidrofilik ve hidrofobik gruplar arasındaki dengenin değişmesiyle hidrojelleri oluşturan hidrofilik ve hidrofobik grupların su ile etkileşimi sıcaklığa bağlı olarak hacim-faz değişmelerine sebep olmaktadır. Bu hidrojellerin genel özelliği; metil, etil ve propil grupları gibi hidrofobik grupların varlığıdır (Kalva ve Ambadea, 2017; Qui ve Park, 2001).

Sıcaklıkla şişen hidrojeller AAm, AA, ve MAA gibi hidrofilik monomerler kullanılarak da elde edilirler. Bunun yanı sıra, ısısal olarak büzülen hidrojeller N-metilakrilamit, N,N'-dimetilakrilamit gibi monomerler kullanılarak da sentezlenebilir (Bulut, 2005). Sıcaklık duyarlı hidrojellerde; polimer sistemini oluşturan bileşenlerden en az biri çözücü ortamında (genelde su) sıcaklığa bağlı bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Sudaki şişme derecesinde belirgin bir değişiklik gösteren sıcaklığa duyarlı bir hidrojel elde etmek için, bu jeli oluşturan bileşenlerin belli bir sıcaklığın altında veya üstünde çözünmez olmaları gerekir. Bu sıcaklıkta görülen hacim değişimi polimer zincirinin bileşenlerine ve hidrojin iyonizasyon derecesine bağlı olarak geri dönüşümlüdür. Sıcaklık kritik bir değere ulaştıkça polimerde faz değişimi olur ve polimeri çözen bu en düşük çözücü sıcaklığına “Alt Kritik Çözünme Sıcaklığı, AKÇS” (Lower Critical Solution Temperature, LCST) ve en yüksek çözücü sıcaklığına ise “Üst Kritik Çözünme Sıcaklığı, ÜKÇS” (Upper Critical Solution Temperature, UCST) denir (Bromberg ve Ron, 2003).

İlaç salımı uygulamalarında kullanılan polimerler AKÇS değerinin altında çözünürler. AKÇS değeri, sıcaklığa duyarlı ve yan zincirlerinde iyonize gruplar olan polimerlerde pH ya da bağlıdır. Ayrıca polimerin hidrofilik/hidrofobik dengesi de AKÇS değerini etkiler (Bae, 1997). Birçok polimerin suda çözünürlüğü sıcaklık artmasıyla artar. AKÇS gösteren polimerlerin sıcaklık arttıkça suda çözünürlükleri azalır. Bu özelliğe sahip polimerlerden yapılmış hidrojeller AKÇS'nin üstünde sıcaklık artmasıyla büzüşürler. Bu tür şişme davranışı karışık sıcaklık-bağımlılığı olarak bilinir. Düşük sıcaklıklarda, polimer zincirinin hidrofilik halkaları arasındaki hidrojen bağı ve su molekülleri suda çözünmeyi iyileştirmeye yardımcı olur. Sıcaklık artarken hidrofobik halkalar arasındaki hidrofobik etkileşimler; hidrojen bağları zayıflarken kuvvetlenir.

Kesin sonuç hidrofobik etkileşimlerle polimerler arası zincir ayrışmasından ötürü hidrojellerin büzüşmesidir (Qui ve Park, 2001; Göktaş ve Olgun, 2018).

1.5.1.2. pH - duyarlı hidrojeller

Eğer bir jel iyonlaşabilen grup içeriyorsa pH-duyarlı jel olarak adlandırılır, çünkü iyonlaşma pH tarafından belirlenir (Arı, 1998). pH-duyarlı hidrojeller, pH değişimine karşı iyonlaşmayı ve bu sebeple jelin özelliklerini değiştiren karboksilik asit ve primer aminler gibi asılı (pendant) asidik veya bazik gruplar veya sülfonik asit ve kuarternar amonyum tuzları gibi güçlü asit ve bazları içerirler (Qui ve Park, 2001). Uygun pH ve iyonik şiddetli sulu ortamda, asılı gruplar iyonlaşır ve polimer ağında sabit yükler ortaya çıkmaya başlar. Böylece elektrostatik itici güç oluşturarak, hidrojelin şişmesine veya büzüşmesine neden olur. Bunun sonucunda da ilaç salımını kontrol eder (Gupta ve ark., 2002; Kesgin, 2004; Rubinstein ve ark., 1996). pH-duyarlı hidrojeller, polielektrolit yapısında olup, ortam pH'sına bağlı olarak tersinir iyonlaşma özelliği gösterirler. İyonlaşma polimerin polaritesini ve fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşimleri değiştirir, dolayısıyla polimer özellikleri değişir (Bulut, 2005; Orhan, 2004; Siegel ve Firestone, 1988). Bununla birlikte, polielektrolitlerde iyonlaşma diğer bitişik iyonlaşmış gruplarla kullanılan elektrostatik etkileri yüzünden daha zordur. Bu eğilim görünen ayrışma sabitini (K_a); karşılık gelen monoasit veya monobazdan farklı yapmak içindir (Qui ve Park, 2001). Anyonik hidrojellerin asılı grupları, polimerik ağın pK_a sınırının altında iyonlaşmaz üstünde iyonlaşır. İyonların varlığıyla yüksek ozmotik şişme gücü yüzünden polimer pK_a sınırının üstündeki pH da hidrojelin şişmesine yol açar. Katyonik hidrojeller için ise tam tersi olur, polimerik ağın pK_a sınırından daha düşük pH da şişme söz konusudur.

1.5.1.3. Elektriksel alan duyarlı hidrojeller

Jel gözenekli zar (membran) şeklinde hazırlanır ve kenarlarındaki bir desteğe tutturulur. Elektrik akımı uygulayarak jel büzüşmesi veya şişmesi sağlanabilir. Jel büzüştüğünde zardaki gözenekler zorunlu olarak genişleyerek sıvıların ve çözünmüş moleküllerin zardan geçişine izin verirler. Jel şiştiği zaman gözenekler büzüşür ve akış durur. Akımı orta değerlerde tutarak gözenek boyutunu kontrol edebilmektedir. Böylelikle hangi akım değerlerinde hangi moleküllerin zardan geçebileceğinin tayini

mümkün olmaktadır. Özellikle bu tür sistemler değişik boyuttaki molekülleri içeren karışımların ayrılmasında kullanılıyor. Zayıf çapraz bağlı polielektrolit jelden oluşan sisteme elektrik akımı verildiğinde jel insülinin dışarı sızmasına izin veriyor. Fakat akım kesildiğinde akışı durduruyor. Aseton su karışımına batırılmış poliakrilamid jelde yarım voltluk elektriksel alan uygulanmasıyla milimetreye uygulanan 5 voltluk elektrik akımı jel partiküllerini bürer ve 1 mikron çapındaki partiküller 1 milisaniyede orijinal hacimlerinin %4'üne bürüşürler. Bu hızlı cevap, robotlar veya diğer mekanik aygıtlarda ya da insan protezlerinde kas olarak kullanılmasını sağlar.

1.5.1.4. Manyetik alana duyarlı jeller

Kolloidal haldeki manyetik parçacıkların çapraz bağlı hidrojenlerin içine yerleştirilmesiyle oluşur. Jel manyetik alana girdiğinde ısınırken manyetik alan kaldırıldığında jel soğuyarak başlangıç haline gelmiştir. İlaç salımında manyetik alan sağlayan bir bobin kullanılmaktadır. Bobin hastanın vücuduna yerleştirilerek jel bu cihazın üzerine geldiğinde cihazın düğmesine basarak manyetik alanı harekete geçirecek ve jel ilacı salar.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

1. Petrol eteri, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
2. Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, CaCl_2 ile destillenerek kullanıldı.
3. Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.
4. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
5. 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), Aldrich ürünü olup, saflaştırma işleminden geçirilmeden kullanıldı.
6. Tetrahidrofuran, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
7. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
8. Dibutiltin dilaurat (DBTDL), Merck ürünü idi.
9. 3-klor-1,2-propandiol, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
10. Potasyum etil ksantat Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
11. ϵ -kaprolakton Merck ürünü idi.
12. NIPAM Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
13. Benzen Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Rotary evaporator

IKA RV 10 temel model olup, çözücüü çözeltilerden buharlaştırmak için kullanıldı.

2.2.2. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı

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

2.2.3. Vakumlu etüv

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

2.2.4. Yağ banyosu

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

2.2.5. FT-IR spektrofotometre

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

2.2.6. NMR spektrofotometre

Bruker DPX-400, 400 MHz high performance digital model olup, sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.7. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

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

2.2.8. Diferansiyel gravimetrik analiz (TGA)

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

2.2.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

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

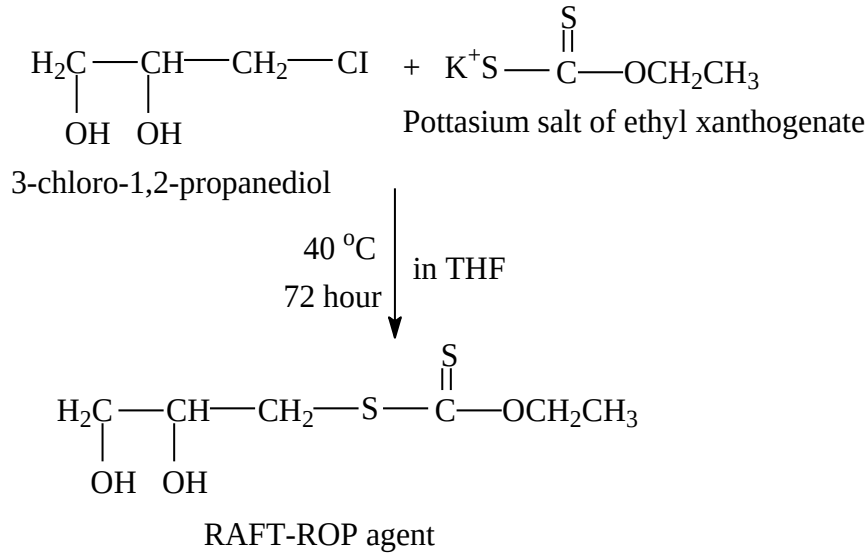
2.2.10. UV

Blok kopolimerlerin yüzey geçirgenlikleri (%T) Perkin Elmer UV-Vis cihazı kullanılarak kaydedildi.

2.3. Yöntem

2.3.1. İki kollu RAFT-ROP ajanının sentezi

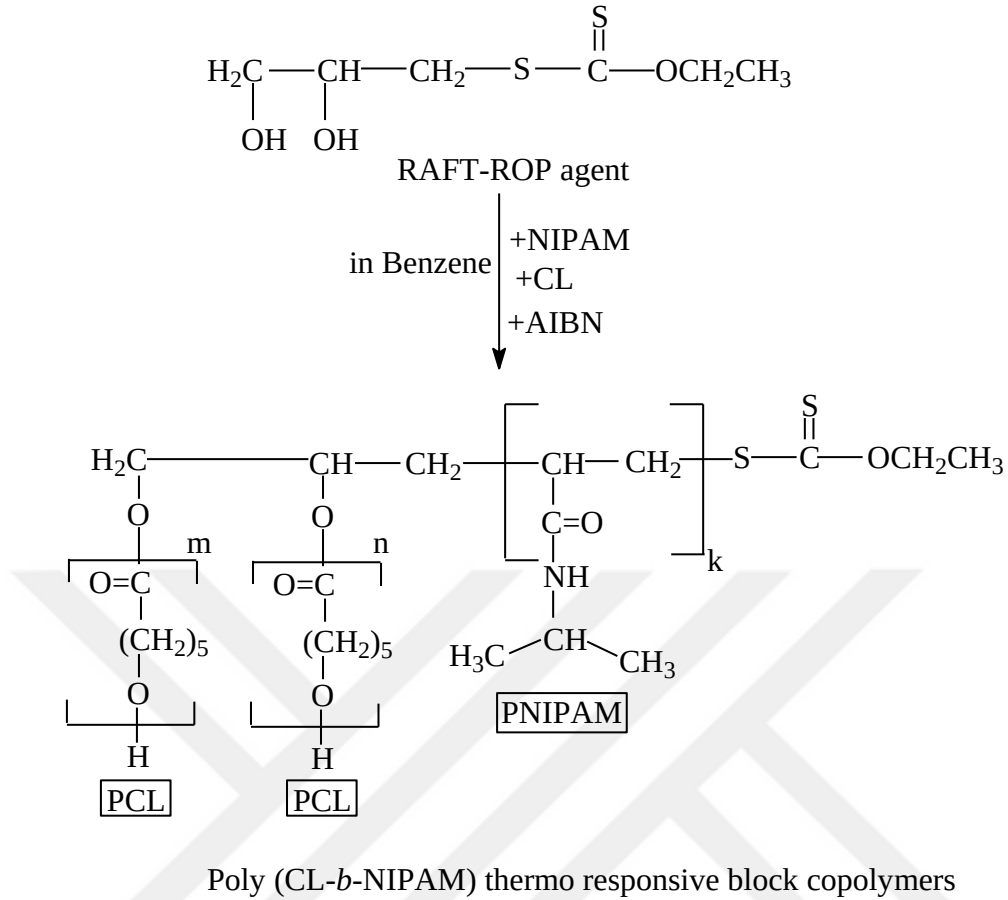
250 ml'lik bir balon jode çözücü olarak 30 ml THF içerisinde 2.0 g 3-klor-1,2-prapandiol ile 5.0 g potasyum etil ksantat 40 °C'de 72 saat magnetik karıştırıcı üzerinde muamele edildi. Bu süre sonunda balon muhteviyatı süzülerek reaksiyona girmeyen potasyum etil ksantat uzaklaştırıldı. Süzüntüdeki çözücü düşük sıcaklıkta (<30 °C) rotary evaporatör kullanılarak uzaklaştırıldı ve balon muhteviyatı dietil eter ve petrol eteri (1:1) karışımında çöktürüldü. Bu karışım, bir gece buzdolabında bekletildikten sonra süzüldü. Oda sıcaklığında vakum etüvünde 3 gün kurutuldu. Sentezlenen ürün tartılarak verim hesaplandı. Bu safhadaki verim ağırlıkça %76 olarak hesaplandı. Reaksiyon aşamaları Şekil 2.1'de gösterildi.



Şekil 2.1. İki fonksiyonlu RAFT-ROP ajanının kimyasal sentez mekanizması.

2.3.2. Halka açılma polimerizasyon ve tersinir katılamalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyon yöntemleri ile sıcaklığa duyarlı blok kopolimer sentezi

RAFT ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki NIPAM, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), RAFT-ROP ajanı, ε-kaprolakton (ε-CL), dibutiltin dilaurate (DBDTL) [CL'nin halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] ve çözücü olarak benzen bir schlenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra çözelti içerisinde argon gazı geçirildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Halka açılması çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya ardarda katılması ile gerçekleşir. Bu sentezde RAFT-ROP ajanı/AIBN oranı literatüre uygun olarak 10/1(mol/mol) alındı. (Jeon, 2008). Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp belirli sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı metanol içerisine dökülerek poli(NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler çöktürüldü. Dekantasyon işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında vakum etüvünde üç gün süreyle kuruması sağlandı. Oluşan blok kopolimerler tartılarak pakettendi. Reaksiyon aşamaları Şekil 2.2'de gösterildi.



Şekil 2.2. Poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin kimyasal sentez mekanizması.

2.3.3. Poli (NIPAM-*b*-CL) blok kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı özellikleri

Bir deney tüpü içerisine 2 mg blok kopolimer örneği alınarak üzerine 10 ml su eklendi ve sırasıyla 4 °C, 25 °C, 32 °C, 42 °C sıcaklıklarda 24 saat süreyle ayrı ayrı bekletildi. Bu süreler sonunda UV cihazı ile 600 nm’de yüzey geçirgenlikleri kaydedildi.

2.3.4. Sıcaklığa duyarlı poli (NIPAM-*b*-CL) blok kopolimerlerin fraksiyonlu çöktürme deneyleri

Elde edilen poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde tetrahidrofuran (THF) çözücü ve petroleteri çöktürücü olarak kullanıldı (Hazer ve ark., 1989). Belirli miktarda (yaklaşık 0,1 g) polimer örneği 10 ml THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 mL’si üzerine bir büret yardımıyla damla damla petrol eteri dökülerek çökmelerin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çöktürücü (petrol eteri) mL/çözücü (THF)

mL hacim oranından γ değerleri bulundu. γ ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir.

$$\gamma_{\text{value}} = \frac{\text{Volume of Nonsolvent, mL (petroleum ether)}}{\text{Volume of Solvent, mL (THF)}} \quad (2.1)$$



3. BULGULAR

3.1. İki Kollu RAFT-ROP Ajanının Sentezi

RAFT-ROP başlatıcısının sentezi, Bölüm 2.3.1’de anlatıldığı gibi, hem ROP hem de RAFT polimerizasyonlarına aynı anda ve tek basamakta olanak sağlayan 3-klor-1,2-prapandiol başlatıcısı ile zincir transfer ajanı olan potasyum etil ksantat kullanılarak 40 °C ve 72 saatte ile sentezlendi.

Başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-prapandiol ve RAFT-ROP başlatıcısı FT-IR (infrared spektroskopisi) ve ¹H-NMR (proton nükleer magnetik rezonans spektroskopileri) ile karakterize edildi. Ek 1a’da başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-prapandiol’ün FT-IR, Ek 1b’de RAFT-ROP ajanının FT-IR ve Ek 2a’da 3-klor-1,2-prapandiol ¹H-NMR, Ek 2b’de RAFT-ROP ajanının ¹H-NMR spektrumları görülmektedir.

Başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-prapandiol’ün başlatıcısının FT-IR spektrumlarına göre;

3434 cm⁻¹: –OH grubunun,
2890 cm⁻¹: –CH₂, –CH grubunun,
1060 cm⁻¹: –O-C grubunun piklerini göstermektedir.

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

δ: 3.5 ppm -OH grubunun,
δ: 3.7 ppm –Cl grubuna bağlı –CH₂ protonlarının,
δ: 3.9 ppm –CH ve –CH₂ protonlarının, pikleri görülmektedir.

RAFT-ROP makro başlatıcısının FT-IR spektrumlarına göre;

3434 cm⁻¹: –OH grubunun,
2829 cm⁻¹: –CH₂, –CH grubunun
1600 cm⁻¹: –C=S grubunun pikleri görülmektedir.

RAFT-ROP başlatıcısının $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre;

δ : 1.1 ppm potasyum etil ksantat grubuna bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarının,

δ : 1.6 ppm 3-klor-1,2-prapandiol grubuna bağlı $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 2.2 ppm 3-klor-1,2-prapandiol grubuna bağlı $-\text{OH}$ protonlarının,

δ : 3.7 ppm 3-klor-1,2-prapandiol grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 3.9 ppm potasyum etil ksantat grubuna bağlı $-\text{OCH}_2$ protonlarının, pikleri görülmektedir.

3.2. Halka Açılma Polimerizasyon ve Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyon Yöntemleri ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi

Aynı anda ve tek basamakta RAFT-ROP başlatıcısı ile belirli miktarlardaki NIPAM'ın RAFT ve $\epsilon\text{-CL}$ 'nin ROP polimerizasyonu ile elde edilen poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.2'de açıklandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek 11-13'te verildi. Polimerizasyon reaksiyon şartlarının polidispersiteye ve blok kopolimer molekül ağırlığına olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Sentezlenen sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, TGA, DSC, GPC, UV-vis ve fraksiyonlu çöktürme deneyleri ile karakterize edildi. Ek 1c'de ve Ek 3'te sırasıyla sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları gösterildi.

Poli(NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri polimerizasyon süresi, monomer miktarları ve başlatıcı miktarları değiştirilerek RAFT-ROP başlatıcısı varlığında aynı anda ve tek basamakta sentezlendi. Kopolimerizasyon sonuçları Ek 11-13'te gösterildi. Elde edilen sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin kütlece yüzde dönüşümleri %31.86 - %92.94 olarak bulundu. Polimerizasyon zamanını kopolimerizasyon üzerine etkisi Ek 11 ve Ek 4 'te gösterildi. Polimerizasyon süresinin artırılması ile yüksek molekül ağırlıklarında blok kopolimerler sentezlendiği gözlemlendi. Fakat 3.5 saatin sonunda molekül ağırlığının ilginç bir şekilde azaldığı görüldü. Bu durum RAFT polimerizasyonu ile uyumludur (Heidenreich ve Puskas, 2008). Aynı zamanda polimerizasyon süresinin artmasıyla kütlece yüzde dönüşümlerin de buna bağlı olarak arttığı gözlemlendi. Kopolimerizasyon ortamında monomer miktarının artırılmasıyla da hem molekül ağırlığı, hem de kütlece yüzde dönüşümlerin beklenildiği

gibi arttığı gözlemlendi (Ek 12). Monomer miktarının kopolimerizasyon üzerine etkisi Ek 12 ve Ek 5'te gösterildi. Başlatıcı miktarının arttırılmasıyla reaksiyon ortamında çok sayıda aktif merkezin oluşmasına neden olduğu için elde edilen blok kopolimerlerin molekül ağırlığında bir azalma olduğu görüldü ve sonuçlar Ek 13 ve Ek 6'da gösterildi. Başlatıcı miktarının artmasıyla kütlece yüzde dönüşümün arttığı görüldü.

Poli(NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin M_w/M_n değerleri 1.06-3.14 arasındadır (Ek 11-13). Blok kopolimerlerin M_w/M_n değerleri umulandan daha büyük bulunmuştur.

Sentezlenen sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin blok uzunlukları $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak hesaplandı. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları sonuçları Ek 11-13'te verildi. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları poli(NIPAM) (δ : 4.2 ppm) –NH grubunun, poli(CL) (δ : 2.7 ppm) –OCH₂ piklerinin integral oranı kullanılarak hesaplandı.

3.3. Poli (NIPAM-*b*-CL) Blok Kopolimerlerin Sıcaklığa Duyarlı Özellikleri

Sentezlenen poli(NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin termal özellikleri Termo Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve UV-vis cihazları kullanılarak belirlendi. Ek 7'de blok kopolimerlere ait TGA diyagramı görülmektedir. TGA eğrileri PCL ve PNIPAM blokları için sırasıyla 220 °C ve 380 °C' da bozunma sıcaklıkları gösterdi. Ek 8'de sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin DSC analizi görülmektedir. Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri homopolimerlere yakın değildir. Çünkü literatürde camsı geçiş sıcaklıkları homopoli-CL için -72 °C ve homopoli-NIPAM içinse 135 °C olarak rapor edilmiştir. Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için (BA-5), Ek 8'de camsı geçiş sıcaklığı değerleri 12.7 °C ve 81.6 °C olarak bulunması homopolimerlerin blok kopolimer oluşturmak için iyi bir oranda karıştığının göstergesidir. Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin termal özellikleri aynı zamanda UV-vis yüzey geçirgenlik ölçümleri 600 nm'de alınarak da belirlendi. Ek 9'da sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin çeşitli sıcaklıklardaki yüzey geçirgenlikleri (%T) diyagramı görülmektedir. Homopoli-NIPAM'ın alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) literatürde 32 °C olduğu bilinmektedir. Sentezlenen poli(NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin (BB-3, BB-4, BB-5, Ek 12) alt kritik çözünme sıcaklığı ise 31-33 °C olarak bulundu. Bilindiği gibi homopoli-NIPAM'ın yapısında sırasıyla hidrofilik (-CONH-) ve hidrofobik (-CH(CH₃)₂)

grupları bulunmaktadır (Göktaş ve Olgun 2019). Bu iki grubun artışı ya da azalışı LCST değerlerini değiştirmektedir. Hidrofilik özelliğin artması kopolimer jellerde çözünürlüğü artırır. Daha önce hazırladığımız çözeltilerin çeşitli sıcaklıklardaki yüzey geçirgenliklerini (4 °C, 25 °C, 32 °C, 42 °C) 31-33 °C olarak bulduk.

Poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerinin FT-IR spektrumlarına göre;

- 3200 cm⁻¹ : –NH grubunun,
- 2600 cm⁻¹ : Alifatik –CH₂, –CH grubunun
- 1728 cm⁻¹ : –C=O grubunun
- 1060 cm⁻¹ : –O-C grubunun pikleri görülmektedir.

Poli (NIPAM-*b*-CL) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerinin ¹H-NMR spektrumlarına göre;

- δ: 1.1 ppm potasyum etil ksantat ve PNIPAM grubuna bağlı –CH₃ protonlarının,
- δ: 1.8 ppm 3-klor-1,2-prapandiol ve PNIPAM grubuna ait –CH₂ , –CH protonlarının,
- δ: 1.9 ppm PNIPAM grubuna grubuna ait –CH protonlarının,
- δ: 2.7 ppm potasyum etil ksantat ve PCL grubuna ait –OCH₂ protonlarının,
- δ: 4.0 ppm PCL grubuna ait –OH protonlarının,
- δ: 4.2 ppm PNIPAM grubuna ait –NH protonlarının, pikleri görülmektedir.

3.4. Sıcaklığa Duyarlı Poli (NIPAM-*b*-CL) Blok Kopolimerlerin Kinetik Çalışmaları

Sıcaklığa duyarlı kopolimerizasyon için ln(M₀/M) değerinin zamana bağımlılığını gösteren grafik ise Ek 10'da gösterildi. Yaşayan sistemlerde olduğu gibi ln (M₀/M) ile polimerizasyon zamanı grafiği lineerdir. Yaşayan polimerizasyonlarda “k” hız sabitinin tayini için aşağıdaki eşitlik bilinmektedir.

$$\ln \frac{[M_0]}{[M]} = kt \quad (3.1)$$

Bu eşitlikteki $[M_0]$ ve $[M]$ değerleri sırasıyla başlangıçtaki ve t zaman sonraki monomer konsantrasyonlarıdır. Ek 10'daki grafiği kullanılarak k değeri NIPAM için $2.18 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplandı.

3.5. Sıcaklığa Duyarlı Poli (NIPAM-*b*-CL) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Fraksiyonlu çöktürme deneyleri tekniği blok kopolimer oluşumunu doğrulayan eski bir tekniktir. Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için γ değerleri Ek 11'de de görüldüğü gibi 0.50 ve 1.20 arasındadır. Homo-poliCL için γ değeri 0.94 ve 1.00, homo-PNIPAM için ise 0.70 ve 1.40 değerleri arasında bulunmuştur. Poli (NIPAM-*b*-CL) blok kopolimerlerin γ değerleri homo-PCL ve homoPNIPAM'ın γ değerleri arasında bulunmuştur.



4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sıcaklık değişimlerine karşı duyarlı olan ısıcılığa duyarlı polimerler akıllı materyaller olarak bilinirler ve biyomedikal alanındaki algılama ve diğer uygulamalar gibi çeşitli uygulamalara sahiptir.

Bu çalışmada, ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve N-izopropilakrilamid'in (NIPAM) tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış poli(ϵ -kaprolakton)-*b*-poli(N-izopropilakrilamid) [poli(CL-*b*-poli(NIPAM))] sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri dar molekül ağırlığı ile sentezlendi. Bu amaç için, hem ROP hem de RAFT polimerizasyonuna aynı anda ve adımda olanak sağlayan iki fonksiyonlu 3-klor-1,2-propandiol ile RAFT polimerizasyonunda çok sık kullanılan bir zincir transfer ajanı olan potasyum etil ksantogenat reaksiyona sokularak RAFT-ROP başlatıcısı sentezlendi. Elde edilen bu RAFT-ROP başlatıcısı kullanılarak poli(CL-*b*-poli(NIPAM))] sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı miktarı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı v.b.) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem geleneksel polimerizasyon yöntemlerine kıyasla basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Sentezlenen sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin blok uzunlukları monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının ve polimerizasyon zamanının değiştirilmesi ile ayarlanabilmektedir. Ayrıca sentezlenen sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin blok uzunlukları ¹H-NMR spektrumlarının integral oranı kullanılarak hesaplandı. Elde edilen iki kollu RAFT-ROP başlatıcısı ve sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterilize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik yöntemler tercih edildi. Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için eski fakat çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar gibi spektroskopik yöntemler ile elde edilen sonuçlar da blok kopolimer yapısını doğrulamaktadır. Sentezlenen blok kopolimerlerin sıcaklığa duyarlı özellikleri TGA ve DSC gibi analizlerin yanı sıra UV-vis cihazı kullanılarak da incelendi. Yaygın olarak çalışılan sıcaklığa duyarlı polimerlerden bir tanesi poli(N-izopropil akrilamid) (PNIPAM)'dır çünkü PNIPAM'ın sudaki alt kritik çözünme sıcaklığı (LCST) 32 °C civarındadır. Bu sıcaklık değeri insan vucut sıcaklığına yakın bir değer olduğundan PNIPAM çeşitli biyomedikal alanlarda kullanılabilir. Sentezlediğimiz sıcaklığa duyarlı

blok kopolimerlerin LCST değerlerini 31-33 °C civarında bulduk. PNIPAM'ın çok yönlülüğü, makroskobik jeller, mikrojeller, membranlar, sensörler, biyosensörler, ince filmler , doku mühendisliği ve ilaç dağıtımında kullanım bulmaya yol açmıştır. PNIPAM'ın sulu çözeltilerinin hidrofobik moleküllerin varlığında viskozite de artma eğilimi, üçüncül yağ geri kazanımı için mükemmel hale getirmiştir.

Günümüzde, polimer malzeme bilimi karmaşık mimari ve gelişmiş özellikleri ile polimerlerin sentezi ve tasarımı alanına hâkim durumda. Blok, graft, yıldız ve fırça yapılarına sahip fonksiyonel kopolimerler kontrollü radikal polimerizasyon teknikleriyle hazırlanabilir. Özellikle kontrollü radikal polimerizasyon ve farklı polimerizasyon tekniklerin birarada kullanılarak kopolimer sentezi son zamanlarda önemli olmuştur. Çünkü böyle farklı tekniklerin birleşimi ile blok kopoimer sentezinde homopolimer oluşumu minimize edilir.

Bu çalışmada, RAFT ve ROP tekniklerinin birarada kullanılarak sıcaklığa duyarlı blok kopolimer sentezinin geleneksel polimerizasyon yöntemlerine göre daha üstün özelliklere sahip olduğu vurgulandı. Çünkü multi sentez yöntemleri ile kopolimer sentezinde farklı monomerlerin aynı polimer zincirinde biraraya getirilmesi polimer malzeme bilimine olumlu katkı sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Allport, D. C., Janes, W. H., (1973). **Block Copolymers**, Applied Science Publishers Ltd., London.
- Albertin, L., Stenzel, M.H., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., (2006). Effect of an Added Base on (4-Cyanopentanoic Acid)-4-Dithiobenzoate Mediated RAFT Polymerization in Water, **Polymer**, **47**: 1011-1019.
- Allcock, H. R., Lampe, F. W., (1981). **Contemporary Polymer Chemistry**, PrenticeHall Inc. New Jersey.
- Allı S, Allı A, Hazer B, (2012) Hyperbranched Homo and Thermoresponsive Graft Copolymers by Using ATRP-Macromonomer Initiator. **Journal of Applied Polymer Science** **124**(1): 536-548.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y., (2005). Temperature-Sensitive Chitosan-Poly(Nisopropylacrylamide) Interpenetrated Networks with Enhanced Loading Capacity and Controlled Release Properties, **J. Control. Release**, **102**: 629-641.
- Arı, A., (1998). **Sıcaklık ve pH Duyarlı Poli(vinil eter) Hidrojellerinin Sentezi ve Biyolojik Karakterizasyonu**, (Yüksek Mühendislik Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-12, 19-22.
- Arita, T., Beuermann, S., Buback, M., Vana, P., (2004). Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of Styrene in Fluid CO₂, **ePolymers**, **3**: 1020-1021.
- Atar, N., 2006, **Suda Çözünen Polimerlerin Çimento ve Beton Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi**, (Yüksek Lisans Tezi), Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Bae, Y.H., (1997). **Stimuli-Sensitive Drug Delivery, Controlled Drug Delivery Challenges and Strategies**, ed: K. Park., Chem. Soc., Washington D.C., 147-162.
- Bai, R.K., You, Y.Z, Pan, C.Y., (2001). 60Co γ -Irradiation-Initiated "Living" Free-Radical Polymerization in The Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate, **Macromol. Rapid Commun.**, **22**: 315-319.
- Bajpai, A.K., Giri, A., (2002). Swelling Dynamics of a Macromolecular Hydrophilic Network and Evaluation of Its Potential for Controlled Release of Agrochemicals , **React. Funct. Polym.**, **53**: 125-141.
- Baysal, B., (1994). **Polimer Kimyası**, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara.
- Beşergil, B., (2008). **Polimer Kimyası**, İkinci Baskı , Gazi Kitabevi Ankara.
- Biasutti J., Davis T., Lucien F., Heuts J., (2005). Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate in Suspension, **Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry**, **43**, 2001-2012.
- Billmeyer, F. W., (1984). **Textbook of Polymer Science**, 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York.
- Bromberg, L.E., Ron, E.S., (1998). Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery, **Adv. Drug Deliver. Rev.**, **31**: 197-221.
- Bromberg, L.E., Ron, E.S., (2003). Temperature-Responsive Gels and Thermogelling Polymer Matrices for Protein and Peptide Delivery, **Medicine** **39**(2): 19-24.
- Bryne, M.E., Park, K., Peppas, N.A., (2002). Molecular Imprinting with in Hydrogels, **Adv. Drug Deliver. Rev.**, **54**: 149-161.

- Bulut, M., (2005). *Makrogözenekli Poli(Akril Amit) Hidrojellerinin Hazırlanması ve Farklı Ortamlardaki Şişme Davranışlarının İncelenmesi*, (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-14, 16-19.
- Cakmak, I., T. Ozturk., (2005). Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units, *J. Polym. Res.*, **12**, 121-126.
- Cao Z, Wu H, Dong J, Wang G (2014). Quadruple-Stimuli-Sensitive Polymeric Nanocarriers for Controlled Release under Combined Stimulation. *Macromolecules* **47**(24): 8777–8783.
- Carraher, C. E., (1996). *Polymer Chemistry* 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s.
- Cheng C, Khoshdel E, Wooley KL (2007). One-Pot Tandem Synthesis of a Core – Shell Brush Copolymer from Small Molecule Reactants By Ring-Opening Metathesis and Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (Co)Polymerizations. *Macromolecules* **40**(7): 2289-2292.
- Chernikova, E., Terpugova, P., Bui, C.O., Charleux, B., (2003). Effect of Comonomer Composition on the Controlled Free-Radical Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT), *Polymer*, **44**: 4101-4107.
- Chiefari J., Chong Y., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T., Mayadunne R., Meijs G., Moad C., Moad G., Rizzardo R., Thang S., *Macromolecules*, **31**, 5559 (1998).
- Chiefari, J., Mayadunne, R.T.A., Moad, C.L., Moad, G., Rizzardo, E., Postma, A., Skidmore, M.A., (2003). Thang, S.H., Thiocarbonylthio Compounds (S:C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z, *Macromolecules*, **36**: 2273-2283.
- Chiefari, J., Rizzardo, E., (2002). *In Handbook of Radical Polymerization*, Çeviri Editörleri, T. P. Davis, K. Matyjaszewski, New York, 263-300.
- Chong, Y.K., Krstina, J., Le, T.P.T., Moad, G., Postma, A., Rizzardo, E., Thang, S.H., (2003). Thiocarbonylthio Compounds [S:C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R), *Macromolecules*, **(36)**: 2256-2272.
- Convertine A., Lokitz B., Lowe A., Scales C., Myrick L., McCormick C., (2005). Aqueous RAFT Polymerization of Acrylamide and N,N-Dimethylacrylamide at Room Temperature, *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 791-795.
- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O., (2000). *Synthesis and Characterization of Acrylamide Acrylic Acid Hydrogels and Adsorption of Some Textile Dyes* , (A Thesis of Master of Science), The Institute for Graduated Studies in Pure and Applied Sciences of Hacettepe University, Ankara, 6-8.
- Garnier S., Laschewsky A., (2005). Synthesis of New Amphiphilic Diblock Copolymers and Their Self Assembly in Aqueous Solution, *Macromolecules* **38**, 7580-7592.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K., (1993). Narrow Molecular Weights Resins by a Free-Radical Polymerization Process, *Macromolecules*, **26**, 2987-2988.
- Goto, A., Fukuda, T., (2004). Kinetics of Living Radical Polymerization, *Prog. Polym.Sci.*, **29**, 329-385.

- Göktaş M, (2010). *Synthesis of Three-Arm Block Copolymers at the Same Time and at One Step by Reversible Joining/Disconnecting Chain Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization.*
- Göktaş M, (2014). *Synthesis of Triblok Copolymers in One Step at the Same Time by Polymerization of Chain Transfer and Ring Opening Polymerization Using Reversible Join /Dissociation Using a New Macro Raft-Rop Initiator Based Polyethylene Glycol Containing Two Functional Groups.*
- Göktaş M., Deng G., (2018). Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(*N*-isopropylacrylamide) Block Copolymer by Redox Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *Indones J Chem* **18**: 537–543.
- Göktaş M, Öztürk T, Atalar MN, Tekeş AT, Hazer B (2014). One-Step Synthesis of Triblock Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Ring-Opening Polymerization Using a Novel Difunctional Macro-RAFT Agent Based on Polyethylene Glycol. *J Macromol Sci Part A-Pure and Appl Chem* **51**: 854-863.
- Göktaş, M. (2019) Synthesis and Characterization of Poly (Styrene-*B*-Methyl Methacrylate) Block Copolymers via ATRP and RAFT, *Journal of the Institute of Science and Technology*, **9**(1):139-149.
- Göktaş, M., B. Olgun. (2018). Synthesis and Characterization of Poly(ϵ -caprolacton)-*b*-Poly(*N*-isopropylacrylamide) Thermo-Responsive Triarm Block Copolymers by Simultaneous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization, *Mas Intenational European Congress On Applied Sciences*, Paris SS:3-4.
- Göktaş, M., B. Olgun. **2019**, One-Step Synthesis and Characterization of Poly(ϵ -Caprolactone)-*B*-Poly(*N*-İsopropylacrylamide) Thermo-Responsive Block Copolymers Via RAFT and ROP Techniques, *Polymer Science, Series B sa (accepted)*.
- Gupta, P., Vermani, K., Garg, S., (2002). Hydrogels From Controlled Release to Ph Responsive Drug Delivery, *Drug Discov. Today*, **7**: 569-578.
- Hassan, C.M., Peppas, N.A., (2000). Cellular PVA Hydrogels Produced by Freze/Thawing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**: 2075-2079.
- Hazer, B., (1989). Synthesis and Characterization of Block Copolymers, *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York.
- Hazer, B., (1978). *Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi*, (Doktora Tezi), KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon.
- Hazer, B., (1991). Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Macromol. Reports*, **A28**, 47-51.
- Hazer, B., Besirli, N., Ayas, A., Baysal, B. M., (1989). *Makromol Chem Phys*, **190**, 1987.
- Heidenreich AJ, Puskas JE (2008) Synthesis of Arborescent (Dendritic) Polystyrenes via Controlled Inimer-Type Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem* **46** **23**: 7621-7627.
- Hong. J., Wang. Q., Fan. Z., (2006). Synthesis of Multiblock Polymer Containing Narrow Polydispersity Blocks, *Macromol. Rapid Commun*, **27**, 57–62.
- Jeon, H. J., Goa, D. H., Choi, S-Y, Kima, K. M., Lee, J. Y., Chooa, D. J., Yoo, H-O., Kim J. M., Kima, J., (2008). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*; **31**:496–503.

- Jerome, R., Tayt, T., Quhadi, T., (1984). Developments in Block Copolymerization Prog. **Polym. Sci.**, **10**, 87-170.
- Kalva N, Ambadea AV (2017) Synthesis and Tunable Thermoresponsive Solution Morphologies of 2,2-Bis-Methylolpropionic Acid Dendron–Azobenzene–Poly(*N*-İsopropyl Acrylamide) Copolymers. **Polym Int** **66**(7):1084–1093.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Güven, O., (1997). Interaction of Nicotine and Its Pharmaceutical Derivatives with Acrylamide/İtaconic Acid Hydrogels, **J. Appl. Polym. Sci.**, **66**: 733-739.
- Karadağ, E., Saraydın, D., Çetinkaya, S., Güven, O., (1996). In Vitro Swelling Studies and Preliminary Biocompatibility Evaluation of Acrylamide-Based Hydrogels, **Biomaterials**, **17**: 67-70.
- Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., (1994). **Polym. Prepr. Jpn.** **43**, 1792.
- Kesgin D., (2004). **pH'a Duyarlı Poli(Vinileter) Bazlı Amfifilik Hidrojellerden Protein Salım Kinetiğinin İncelenmesi**, (Yüksek Mühendislik Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 5-7.
- Kim, S.J., Park, S.J., Kim, S.I., (2004). Properties of Smart Hydrogels Composed of Poly(Acrylic Acid)/Poly(Vinyl Sulfonic Acid) Responsive to External Stimuli, **Smart Mater. and Struct.**, **13**: 317-322.
- Köroğlu, A.M. (2006). **Yan Dalda Oksim Esteri Taşıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu**, (Yüksek Lisans Tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kul, D., (2006). **Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrlat) Kabuklu YıldızŞekli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi**, (Doktora Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Kul, D., S.S. Yılmaz., T. Öztürk., A. Usta, M. Mısıır., (2006). Synthesis of Novel Macromonomeric Peroxy Initiators of Styrene with the Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of the Initiation System Effects, **J. Appl. Polym. Sci.**, **102**, 348-357.
- Kumar, A., Gupta, R. K., (1998). **Fundamentals of Polymers**, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Lai, J.T., Filla, D., Shea, R., (2002). Functional Polymers from Novel Carboxylterminated Trithiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents, **Macromolecules**, **(35)**: 6754-6756.
- Lansalot M., Davis T., Heuts J., (2002). RAFT Miniemulsion Polymerization: Influence of the Structure of the RAFT Agent, **Macromolecules** **35**, 7582-7591.
- Li Z, Hillmyer MA, Lodge TP (2004). Synthesis and Characterization of Triptych Mu-ABC Star Triblock Copolymers. **Macromolecules** **37**(24): 8933–8940.
- Li, Y., Lokitz, B.S., McCormick, C.L., (2006). Thermally Responsive Vesicles and Their Structural “Locking” via Polyelectrolyte Complex Formation, **Angew. Chem.**, **118**: 5924-5927.
- Matyjaszewski Xia 2001, Hawker et al. 2001, Mayadunne et al. 1999.
- Matyjaszewski, K., (2003). **Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)**, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C.
- Matyjaszewski, K., (2000). **Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)**, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.

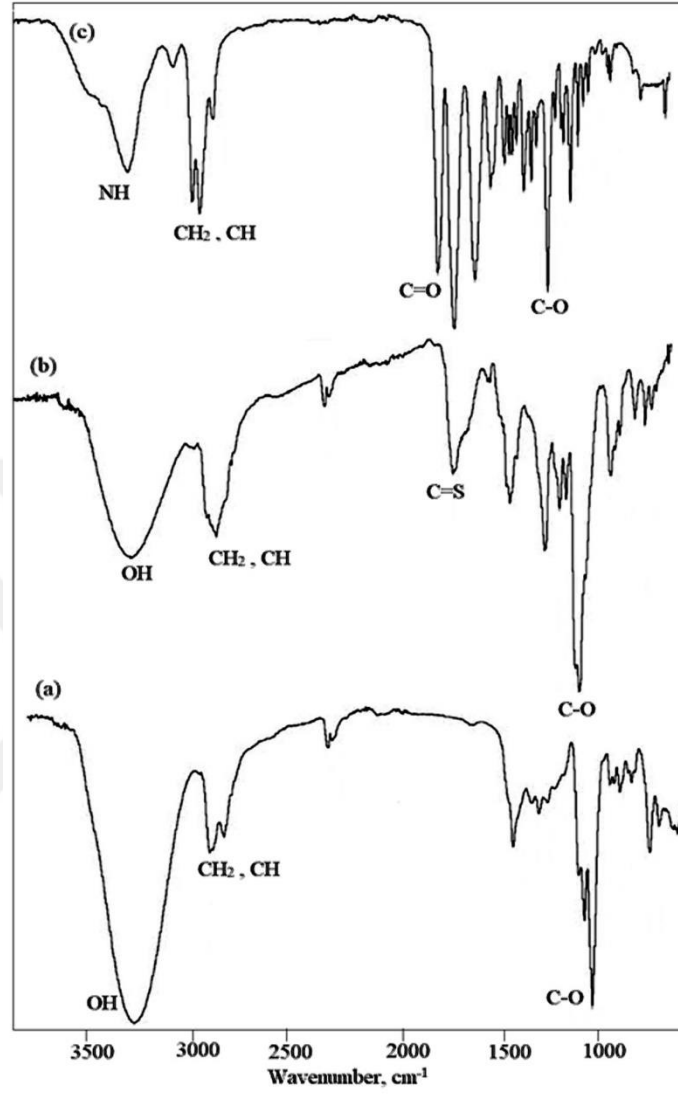
- Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K., Wieland, C., (2005). New Water Soluble Agents for Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Application in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **38**: 3601-3614.
- Mısır, M., T. Öztürk., C. Volga., D. Kul., S. Yılmaz, B. Hazer., (2004). *Katyonik Polimerizasyon ile Poli-THF-EPH İçeren Makroperoksi İnimerlerin Sentezi*, XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, PK-1073, Kars.
- Mishra, M. K., Yagci, Y., (1998). *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*, Marcel Dekker Inc. New York.
- Misir, M., T. Ozturk., M. Emirik., S.S. Yılmaz., (2010). Synthesis of Novel Tetrahydrofuran-Epichlorohydrin [Poly (THF-*b*-ECH)] Macromonomeric Peroxy Initiators by Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of Initiation System Effects, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (Yayın için kabul edildi).
- Misra, G.S., Bajpai. (1982). U.D.N., Redox Polymerization *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 61131.
- Mitsukami Y., Donovan M., Lowe A., McCormick C., (2001). Water-Soluble Polymers. 81. "Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT, *Macromolecules* **34**, 2248-2256.
- Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S.H., (2005). Living Radical Polymerization by the RAFT Process, *Aust. J. Chem.*, (**58**): 379-410.
- Monteiro, M.J. , Bussels, R., Beuermann, S., Buback, M., (2002). High-Pressure Living Free-Radical Polymerization of Styrene in the Presence of RAFT, *Aust. J. Chem.*, **55**: 433-437.
- Nuntahirun P, Yamamoto O, Paoprasert P (2018). Temperature-Responsive N-isopropylacrylamidegrafted Natural Rubber. *Polym Bull* **75**:1387–1401.
- Odian, G., (1974). *Principles of Polymerization*, Mc. Graw-Hill Book Co., New York.
- Orhan, E., (2004). *Poli(Vinil Alkol) / Poli(Vinil Prolidon) ve (PVA-Aştı-1-Vinil-2 Prolidon) Salisilik Asitin Kontrollü Salımı*, (Yüksek Lisans Tezi), Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 16-18.
- Ozturk, T., I. Cakmak., (2008). One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group, *J. Macromol. Sci. PartA*, **45**, 572-577.
- Ozturk, T., I. Cakmak., (2009). One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter, *J. Appl. Polym. Sci.*
- Ozturk, T., I. Cakmak., (2007). Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review, *Iranian Polym. J.*, **16**, 561-581.
- Özcan Y., (2008), *Çevresel Etkilere Duyarlı Blok Kopolimerlerinin Yapılarının SAXS Yöntem ile İncelenmesi*, (Doktora Tezi), Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Öztürk T, Yavuz M, Göktaş M, Hazer B (2016). One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers by Simultaneous Atom Transfer Radical and Ring-Opening Polymerization. *Polym Bull* (**73**):1497–1513.
- Öztürk, T., M. Göktaş., M. Işıklar., M.N. Atalar, B. Hazer., 2010. *Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme*, XXIV.Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak.

- Öztürk, T., I. Çakmak, B. Set., (2002). **Polietilengikol Fenil Metilen Benamid Klorür Makrofotobaşlatıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi**, XVI.Ulusal Kimya Kongresi, PEK-P94, 913, Konya.
- Öztürk, T., M. Göktaş, B. Hazer., (2010). One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization, **Journal of Applied Polymer Science**, **117**, 1638–1645.
- Öztürk, T., M. Göktaş, B. Hazer., (2011). Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-blockethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, **Journal of Macromolecular Science, Part A**, **48**: 1, 65-70.
- Öztürk, T., M. Göktaş, B. Hazer., (2009). **Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu**, XXIII.Ulusal Kimya Kongresi, PP-081, Sivas.
- Öztürk, T., M. Göktaş., M.N. Atalar, B. Hazer., (2010). **Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katımlı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok-Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**. XXIV. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak.
- Öztürk, T., I. Çakmak., (2001). **Poliepioklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklü Kopolimerlerin Sentezi**, XV.Ulusal Kimya Kongresi, PK-P44, İstanbul.
- Pai, T.C., Barner-Kowollik, C., Davis, T.P., Stenzel, M.H., (2004). Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based On Poly(Dimethylsiloxane) via Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, **Polymer**, **45**: 4383-4389.
- Park, K., Shalaby, S.W.W., Park, H., (1993). **Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery**, Technomic Publishing Co. Inc., 1-12, 35-66.
- Peppas, A.N., Wright, S.L., (1998). Drug Dissolution and Binding in Ionizable Interpenetrating Networks from Poly(Vinyl Alcohol) and Poly(Acrylic Acid), **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, **46**: 15-29.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H., (2000). Hydrogels in Pharmaceutical Formulations , **Eur. J. Pharm. Biopharm.**, **50**: 27-46.
- Qiu Nannan, Li Y, Han S, Cui G, Satoh T, Kakuchi T, Duan Q (2014). Synthesis Of Star Poly (N-Isopropylacrylamide) With End-Group Of Zinc-Porphyrin Via ATRP And Its Photocatalytic Activity Under Visible Light. **J of photochem and photobio A Chem** **283**: 38-44.
- Qui, Y., Park, K., (2001). Environment-Sensitive Hydrogels for Drug Delivery , **Adv. Drug Deliv. Rev.**, **53**: 321-339.
- Quinn F., Rizzardo E., Davis T., (2001). Ambient Temperature Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, **Chemical Communication**, 1044-1045.
- Quinn J., Chaplin R., Davis T., (2002). Facile Synthesis of Comb, Star and Graft Polymers via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, **Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry**, **40**, 2956-2966.
- Rodriguez, E., Katime, I., (2003). Behaviour of Acrylic Acid-Itaconic Acid Hydrogels in Swelling, Shrinking and Uptakes of Some Metal Ions From Aqueous Solution, **J. Appl. Polym. Sci.**, **90**: 530-536.

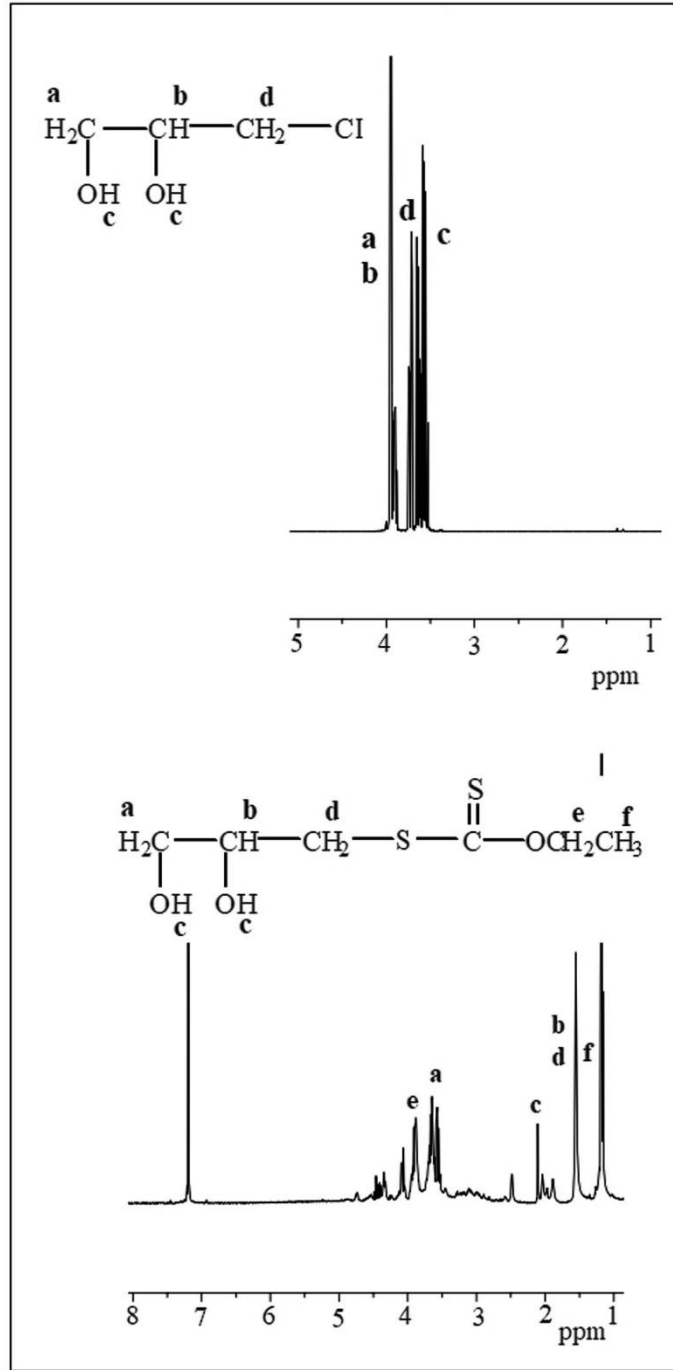
- Roseman, T.J., Carderelli, N.F., (2001). Monolithic polymer Devices, **Control. Release Tech., Florida**, **11**: 46-49.
- Rubinstein, C.R.H., Dobrynin, A.V., Joanny, J.F., (1996). Elastic Modulus and Equilibrium Swelling of Polyelectrolyte Gels, **Macromolecules**, **(29)**: 398-426.
- Saçak M., (2006). **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, 3.Baskı.
- Saçak, M., (2005). **Polimer Teknolojisi**, Gazi Kitabevi.
- Saçak, M., (2002). **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M., (2000). **Polimer Kimyası**, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., (2002). **Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi**, XVI.Ulusal Kimya Kongresi, PEK-P95, 914, Konya.
- Shim S., Lee H., Choe S., (2004). Synthesis of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nanoparticles by a RAFT Agent Carrying Carboxyl End Group, **Macromolecules** **37**, 5565-5571.
- Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., (1998). Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, **Macromolecules**, **(31)**: 8005-8008.
- Siegel, R.A., Firestone, B.A., (1988). pH-Dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Gels, **Macromolecules**, **(21)**: 3254-3259.
- Sumerlin, B.S., Donovan, M.S., Mitsukami, Y., Lowe, A.B., McCormick, C.L., (2001). Water-Soluble Polymers. 84. Controlled Polymerization in Aqueous Media of Anionic Acrylamido Monomers via RAFT, **Macromolecules**, **34**: 6561-6564.
- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B.M., (2005). Anticancer Drug Release Poly(N-Isopropylacrylamide/Itaconic Acid) Copolymeric Hydrogels, **Radiat. Phys. Chem.**, **73**: 340-345.
- Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., (1986). **Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.**, **24**, 2995.
- Tsuruta, T., (2001). **Polimer Kimyası**, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul.
- Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres, N., McCormick, C., (2005). Controlled/Living Polymerization of Methacrylamide in Aqueous Media via the RAFT Process, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, **43**: 3141-3152.
- Vasilieva, Y.A., Thomas, D.B., Scales, C.W., McCormick, C.L., (2004). Direct Controlled Polymerization of a Cationic methacrylamide monomer in Aqueous Media via the RAFT Process, **Macromolecules**, **(37)**: 2728-2737.
- Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., (1997). Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators, **J. Eur. Polym.**, **A28**, 907-912.
- Wang j., Matyjaszewski K., (1995). **Macromolecules**, **28**, 7572.
- Wang, R., Lowe, A.B., (2007). RAFT Polymerization of Styrenic-Based Phosphonium Monomers and a New Family of Well-Defined Statistical and Block Polyampholytes, **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, **45**: 2468-2483.
- Worsfold, P.J., (1995). Classifications and Chemical Characteristics of Immobilized Enzymes, **Pure & Appl. Chem.**, **67**(4): 597-600.
- Yılmaz, S.S., D. Kul, A. Usta, T. Öztürk ve M. Mısırlı, (2006). Viscosity Behaviour of Poly(Caprolactone Dimethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Blends in Various Solvents, **Indian J. Chem., Section A**, **45A**, 2031-2034.
- Young, R. J., Lovell, P. A., (1997). **Introduction to Polymers**, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.

- Zhang WA, Wang SH, Li XH, Yuan JY, Wang SL (2012). Organic/Inorganic Hybrid Star-Shaped Block Copolymers of Poly(L-Lactide) and Poly(N-Isopropylacrylamide) with a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Core: Synthesis and Self-Assembly. ***European polymer Journal*** **48**(4): 720-729.
- Zhang, J., Peppas, N.A., (2000). Synthesis and Characterization of pH-And Temperature-Sensitive Poly(Methacrylic Acid)/Poly(N-Isopropylamide) Interpenetrating Polymeric Networks, ***Macromolecules***, **33**: 102-107.
- Zheng G., Stöver H., (2002). Grafting of Poly(Alkylmethacrylates) from Swellable Poly(DVB80-Co-HEMA) Microspheres by Atom Transfer Radical Polymerization, ***Macromolecules***, **35** (20), 7612-7619.
- Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., (2004). Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Glycidyl Methacrylate with 2-Cyanoprop-2-Yl 1Dithionaphthalate as a Chain Transfer Agent, ***Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry***, **42**, 2558-2565.

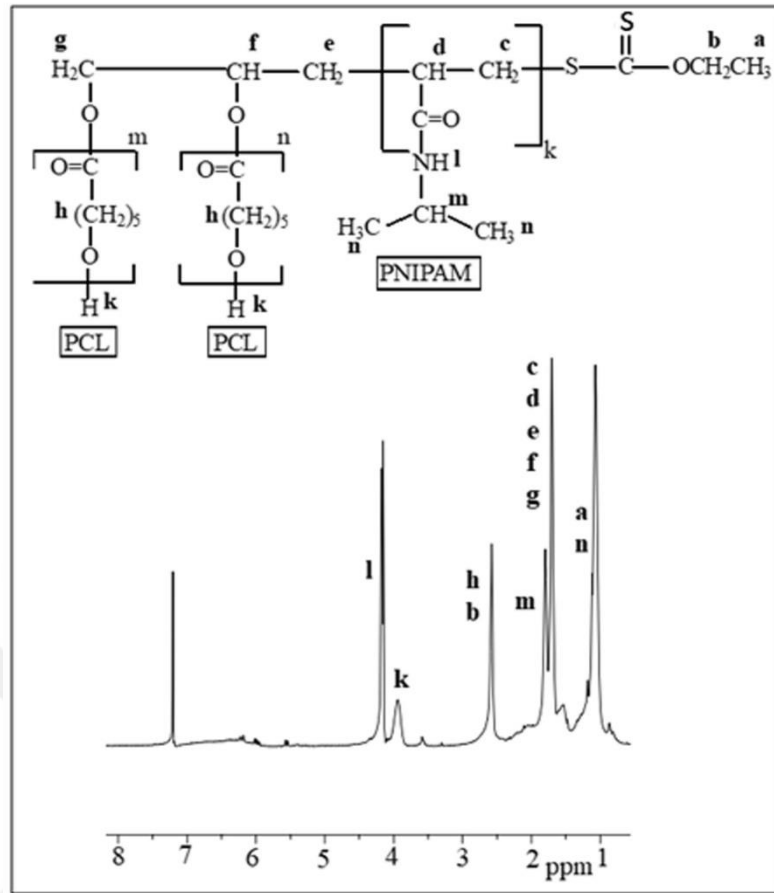
EKLER



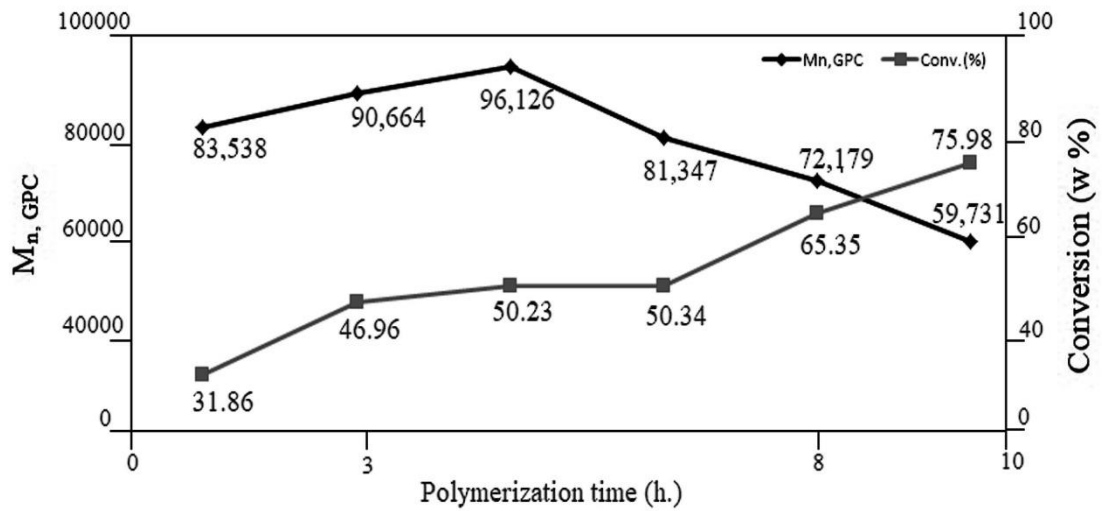
Ek 1. 3-kloro 1,2-propandiol başlatıcı (a), İki kollu RAFT-ROP başlatıcı (b) ve poli (NİPAM-*b*-CL) Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri (c) FT-IR spektrumları.



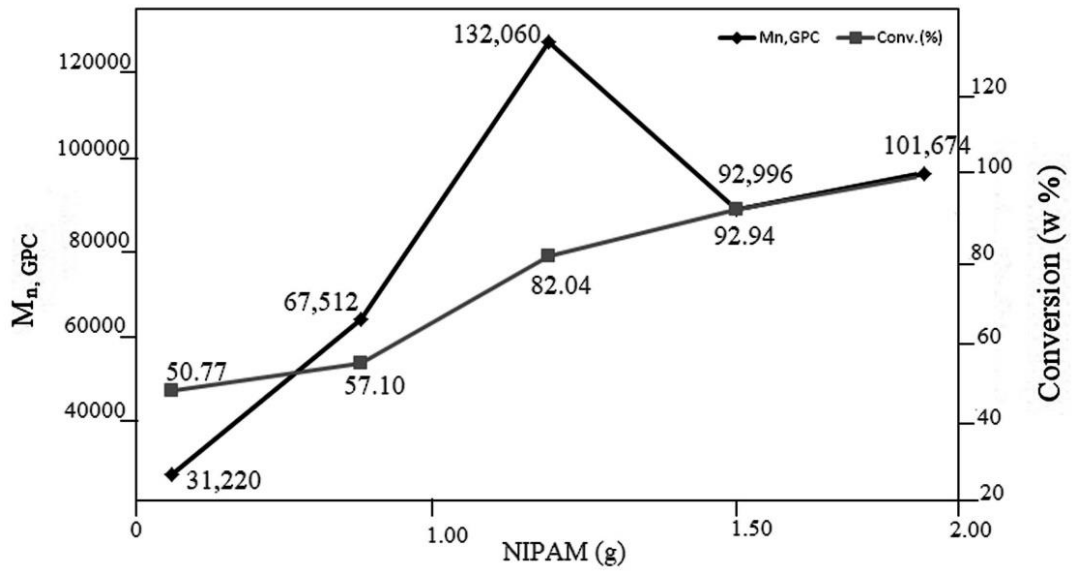
Ek 2. 3-kloro 1,2-propandiol başlatıcısı, İki kollu RAFT-ROP başlatıcı ^1H -NMR spektrumları.



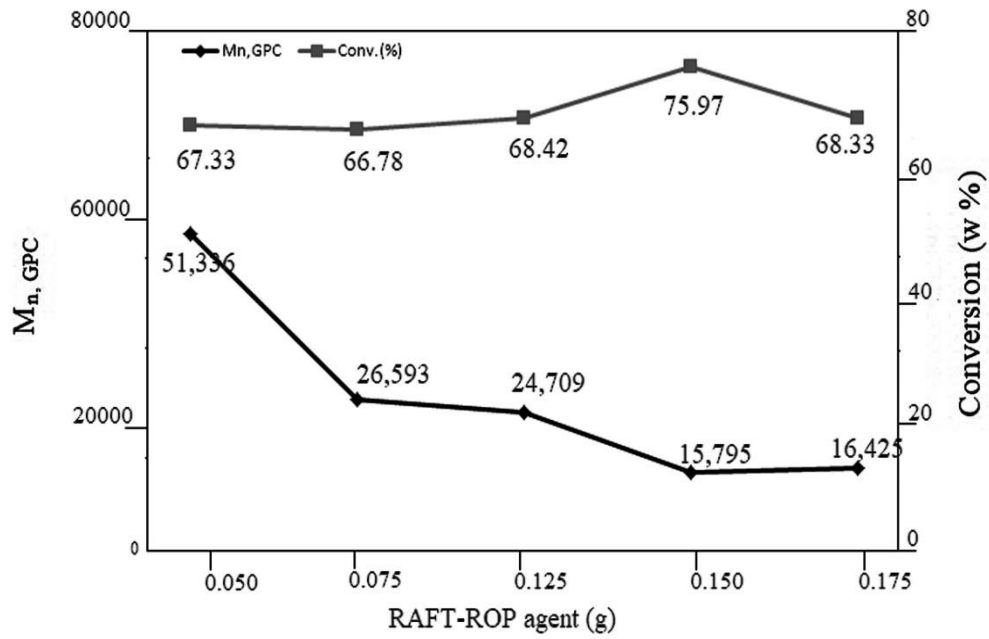
Ek 3. Poli (NIPAM-*b*-CL) Sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin ^1H -NMR spektrumları.



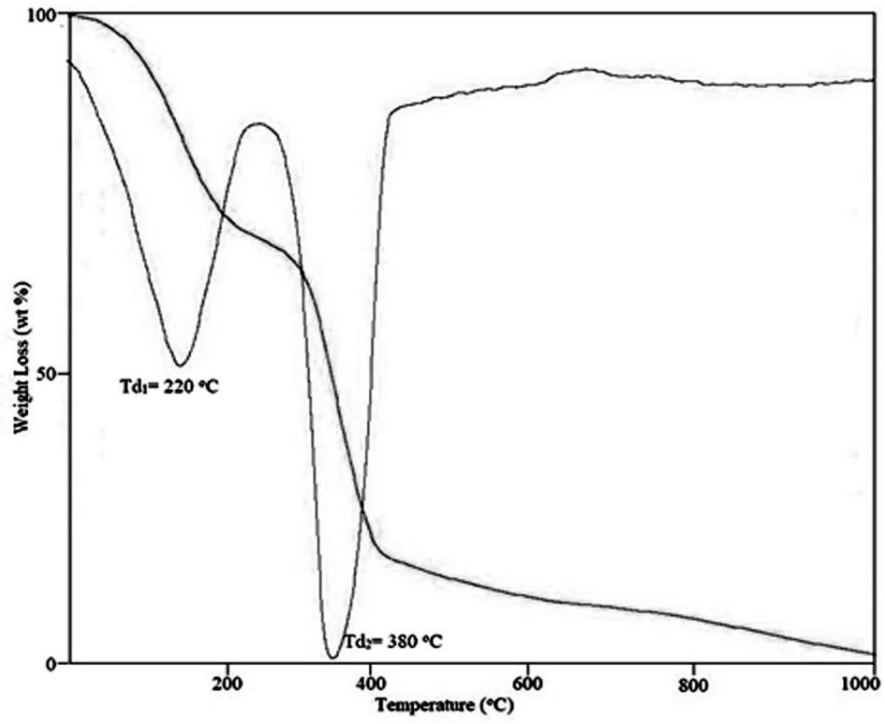
Ek 4. Poli (CL-*b*-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için polimerizasyon süresinin moleküler ağırlığı (M_n) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.



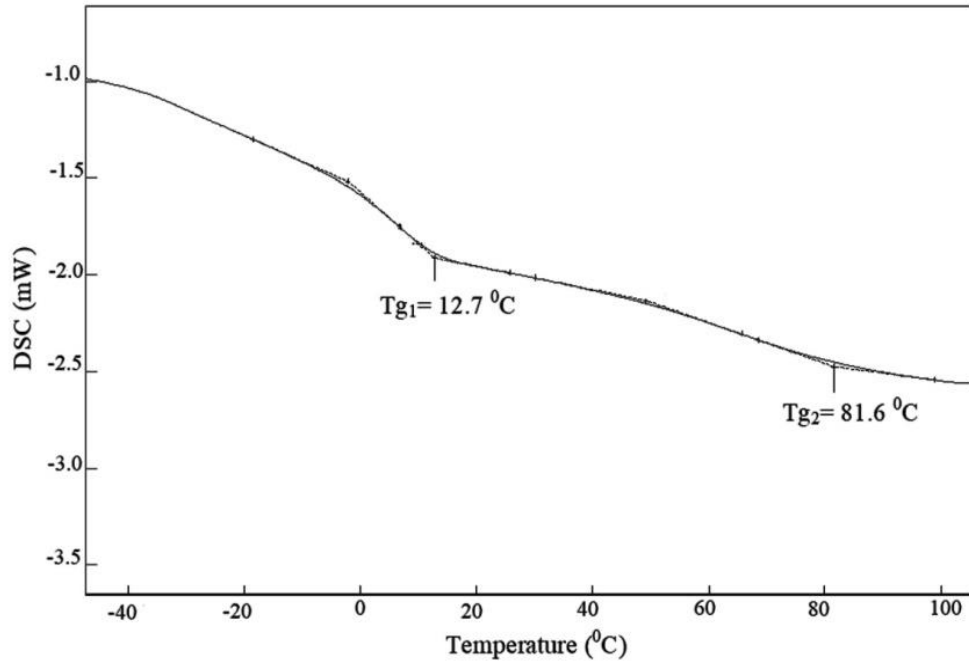
Ek 5. Poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için monomer miktarının moleküler ağırlığı (M_n) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.



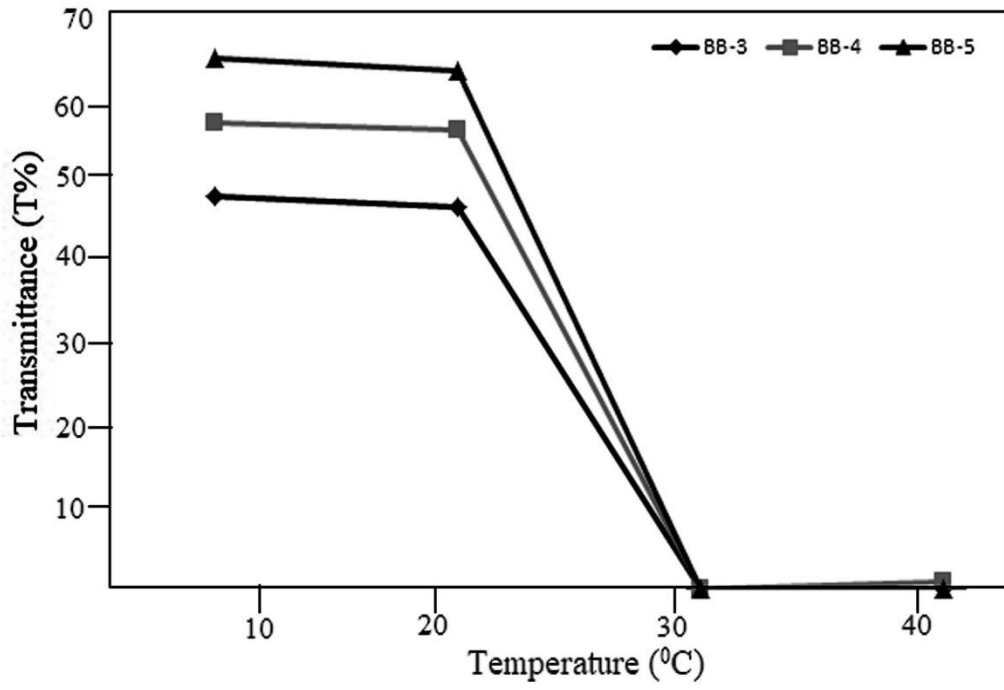
Ek 6. Poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerler için RAFT-ROP başlatıcısının moleküler ağırlığı (M_n) ve dönüşüm (%) üzerine etkisi.



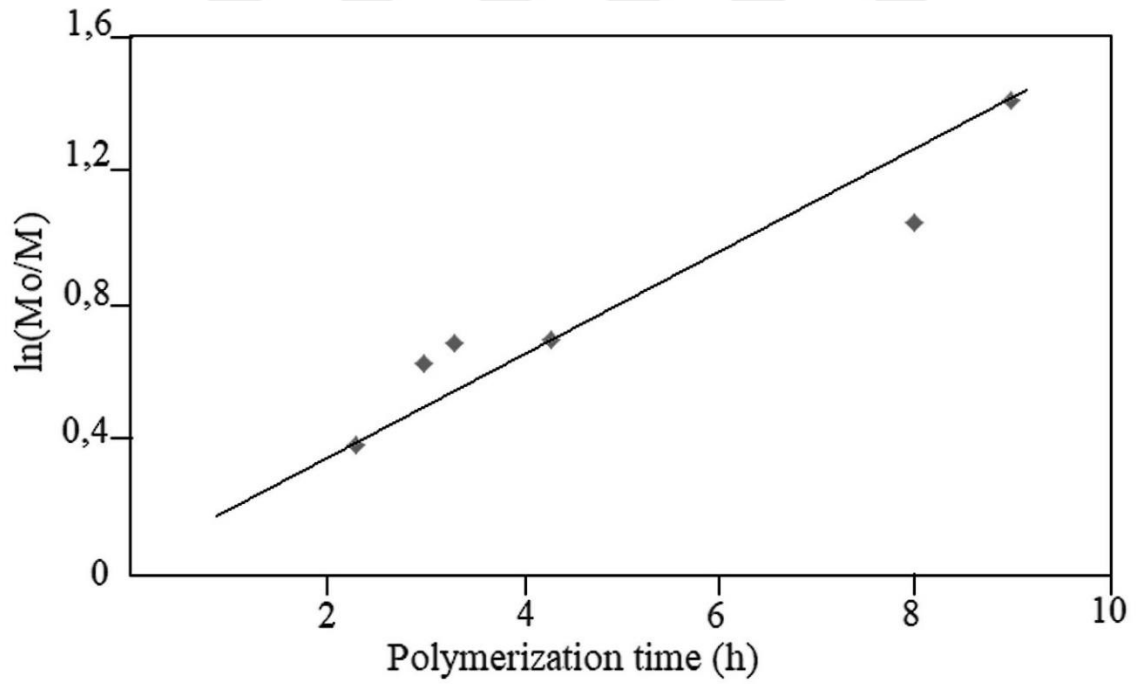
Ek 7. Poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin TGA eğrileri (Tablo 1'de BA-6).



Ek 8. Poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerin DSC eğrisi (Tablo 1'de BA-5).



Ek 9. 600 nm dalga boyunda poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin sulu çözeltilerinin T % değerleri.



Ek 10. Poli (CL-*b*-NİPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerin polimerizasyonu için ln (Mo/M) değerinin zamana bağlılığını gösteren grafik.

Ek 11. Polimerizasyon süresinin kopolimerizasyon üzerine etkisi.

Kod	RAFT- ROP ajanı (mmol)	NIPAM (mmol)	CL (mmol)	Zaman (h)	Verim (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	Mn,GPC	Mw/Mn	Poly-NIPAM/poly-CL blok oranı (mol/mol)
BA-2	0.51	8.85	13.16	2.30	0.8284	31.86	1.20	83,538	1.15	0.30/0.36
BA-3	0.51	8.85	13.16	3.00	1.2210	46.96	1.00	90,664	1.09	-
BA-4	0.51	8.85	13.16	3.30	1.3061	50.23	1.00	96,126	1.19	0.78/0.54
BA-5	0.51	8.85	13.16	4.30	1.3090	50.34	1.10	81,347	1.12	0.39/0.39
BA-6	0.51	8.85	13.16	8.00	1.6993	65.35	0.50	72,179	1.18	0.60/0.43
BA-7	0.51	8.85	13.16	9.00	1.9756	75.98	0.50	59,731	1.29	0.36/0.36

AIBN = 0.01 g için BA serileri ; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); polim. sıcaklık = 80 °C için BA serileri; *çöktürücü(petrol eteri, mL)/çözücü (THF, mL); Benzen = 3 mL.

Ek 12. Monomer miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.

Kod	RAFT-ROP ajanı(mmol)	NIPAM (mmol)	CL (mmol)	Verim (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	Mn,GPC	Mw/Mn	Poly-NIPAM/poly-CL blok oranı (mol/mol)
BB-1	0.51	4.42	13.16	1.0662	50.77	1.00	31,220	1.60	0.81/0.36
BB-2	0.51	6.64	13.16	1.3419	57.10	1.00	67,512	1.43	0.72/0.42
BB-3	0.51	11.06	13.16	2.3384	82.04	1.10	132,060	1.06	-
BB-4	0.51	13.27	13.16	2.8814	92.94	1.10	92,996	1.13	1.26/0.39
BB-5	0.51	15.49	13.16	3.3853	-	0.90	101,674	1.20	0.57/0.51

Polim. zamanı: 3 saat; AIBN = 0.01 g için BB serileri; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); polim. sıcaklık = 80°C ; * çöktürücü (petrol eteri, mL)/çözücü (THF, mL); Benzen = 3 mL.

Ek 13. RAFT-ROP başlatıcısının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.

Kod	RAFT-ROP ajanı(mmol)	NIPAM (mmol)	CL (mmol)	AIBN (mmol)	Verim (g)	Dönüşüm (%)	γ^*	Mn _{GPC}	Mw/Mn	Poly-NIPAM/poly- CL blok oranı (mol/mol)
BC-1	0.26	8.85	13.16	0.025	1.7171	67.33	1.00	51,336	1.64	0.30/0.36
BC-2	0.38	8.85	13.16	0.038	1.7198	66.78	1.00	26,593	2.56	0.54/0.63
BC-3	0.64	8.85	13.16	0.063	1.7962	68.42	1.00	24,709	2.20	0.21/0.36
BC-4	0.77	8.85	13.16	0.076	2.0134	75.97	0.90	15,795	3.14	0.42/0.45
BC-5	0.89	8.85	13.16	0.089	1.8279	68.33	1.00	16,425	2,54	0.33/0.48

Polim. zamanı = 5 saat; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); polim. sıcaklığı = 80 °C; * çöktürücü (petrol eteri, mL)/çözücü (THF, mL); Benzen = 3 mL.



ÖZ GEÇMİŞ

Berivan OLGUN, 1990 yılının Nisan ayında Batman ilinde doğdu. İlkokulu Silopi Koç İlköğretim Okulu'nda, liseyi Silopi Lisesi'nde okudu. 2015 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'nden lisans eğitimini tamamladı. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 03/07/2019

Tez Başlığı / Konusu:

“Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer ve Halka Açılma Polimerizasyon Yöntemleri ile Sıcaklığa Duyarlı Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu”

Yukarıda başlığı belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 6 sayfalık kısmına ilişkin, 03/07/2019 tarihinde şahsım tarafından yapılan intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 2 dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Berivan OLGUN
03/07/2019

Adı Soyadı: Berivan OLGUN

Öğrenci No: 16940001081

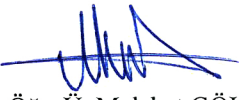
Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans ☒

Doktora ☐

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR


Dr. Öğr. Ü. Melahat GÖKTAŞ

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR