

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

AYNI ANDA GERÇEKLEŞTİRİLEN ATOM TRANSFER RADİKAL VE HALKA
AÇILMASI POLİMERİZASYONLARI İLE BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

MAHMUT YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK

OCAK – 2013

KARS

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

AYNI ANDA GERÇEKLEŞTİRİLEN ATOM TRANSFER RADİKAL VE HALKA
AÇILMASI POLİMERİZASYONLARI İLE BLOK KOPOLİMERLERİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

MAHMUT YAVUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. TEMEL ÖZTÜRK

OCAK– 2013

KARS

T.C. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Öğrencisi Mahmut YAVUZ'un Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK'ün danışmanlığında yüksek lisans tezi olarak hazırladığı 'Aynı Anda Gerçekleştirilen Atom Transfer Radikal ve Halka Açılması Polimerizasyonları ile Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu' adlı bu çalışma yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisans Üstü Eğitim Öğretim Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oy birliği ile kabul edilmiştir.

18.01.2013

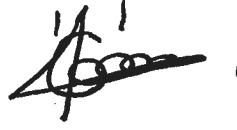
Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof. Dr. İsmail ÇAKMAK



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



Üye : Yrd. Doç. Dr. Güventürk UĞURLU



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 2013 gün ve / sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Muzaffer ALKAN

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Aynı Anda Gerçekleştirilen Atom Transfer Radikal ve Halka Açılması Polimerizasyonları ile Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya-Polimer Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı kullanılarak aynı anda metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve ϵ -kaprolaktonun (CL) halka açılması polimerizasyonu (ROP) tek basamakta gerçekleştirilerek blok kopolimerin sentezi yapıldı. 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı kullanılarak ATRP-ROP mekanizmasına uygun olarak poli (MMA-b-CL) üç kollu blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Elde edilen blok kopolimerler ^1H -NMR, FT-IR, DSC, GPC, TGA ve fraksiyonlu çöktürme (γ değerleri) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde kıymetli bilgi birikimini, vaktini ve sabrını esirgemeyen, kendisiyle çalışmaktan büyük onur duyduğum, çalışmalarım konusunda kazandığım tüm bilgi ve birikimin kaynağı değerli tez danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK 'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım boyunca desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Baki HAZER'e saygı ve şükranlarımı sunarım. Yardımlarından dolayı değerli çalışma arkadaşım doktora öğrencisi Melahat GÖKTAŞ' a şükranlarımı bildiriyorum. GPC analizlerini almamızda yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Olgu ORUÇ' a teşekkür ederim.

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

MAHMUT YAVUZ

Kars 2013

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Poli	4
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı	6
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)	6
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)	6
1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)	7
1. 4. Polimerizasyon Yöntemleri	7
1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu	7
1.4.2. Katılma Polimerizasyonu	8
1.4.2.1. Koordinasyon Polimerizasyonu	9
1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon	10
1.4.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon	10
1.4.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon	12
1.4.2.2.2.1. Başlama Adımı	14
1.4.2.2.2.2. Çoğalma Adımı	16
1.4.2.2.2.3. Zincir Transferi	17
1.4.2.2.2.4. Sonlanma Adımı	17
1.5. Yaşayan/Kontröllü Radikal Polimerizasyon	19
1.5.1. Kontrollü Radikal Polimerizasyonun Özellikleri	21
1.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon reaksiyonları (ATRP)	21
1.6.1. ATRP Mekanizması	26

1.6.2. ATRP’de Kullanılan Monomerler	29
1.6.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar	30
1.6.4 ATRP’de Kullanılan Katalizörler	33
1.6.5. ATRP’de Kullanılan Ligantlar	34
1.6.6. ATRP’de Kullanılan Çözücüler	36
1.6.7. ATRP’de Halojen Değişimi	37
1.6.8. ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri	38
1.6.8.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi	38
1.6.8.2. Çöktürme Yöntemi	38
1.7. ATRP, NMP ve RAFT Yöntemlerinin Karşılaştırılması	38
1.8. Halka-Açılma Polimerizasyonu	41
1.8.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	43
1.8.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler	44
1.8.2.1. Halkalı Eterler	44
1.8.2.2. Laktonlar	45
1.8.2.3. Halkalı Anhidritler	46
1.9. Blok Kopolimer	46
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	51
2.1. Kullanılan Maddeler	51
2.2. Kullanılan Aletler	51
2.2.1. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	51
2.2.2. Vakumlu Etüv	52
2.2.3. Yağ Banyosu	52
2.2.4. FT-IR Spektrofotometre	52
2.2.5. NMR Spektrofotometre	52
2.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	52
2.2.7. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)	53
2.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	53
2.3. Deneylerin Yapılışı	53
2.3.1. 3-klor-1,2-propandiol Başlatıcısı ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Yapılan ATRP ve ROP Polimerizasyonu	53
2.3.2 Poli (CL-b-MMA Çöktürme Deneyleri) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonları	54

3.BULGULAR	56
3.1.Poli (CL-b-MMA) Üç Kollu Blok Kopolimerler Sentezi	56
3.2.Poli (CL-b-MMA) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri	57
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	58
5. KAYNAKLAR	59
6. EKLER	76
ÖZGEÇMİŞ	122

ÖZET

Bu çalışmada 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı kullanılarak ϵ -kaprolaktonun (CL) halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve metil metakrilatın (MMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilerek blok kopolimer sentezi yapıldı. 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı ile ATRP-ROP mekanizmasına uygun olarak poli (MMA-b-CL) üç kollu blok kopolimerleri çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Bu parametrelerin sentez üzerine etkileri ayrıca araştırıldı. Reaksiyon şartlarının molekül ağırlığına ve polidispersiteye olan etkisi de aynı zamanda incelendi. Blok kopolimerlerin blok uzunlukları $^1\text{H-NMR}$ yardımıyla hesaplandı. Sentezlenen blok kopolimerlerin blok uzunlukları, monomer ve başlatıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabilmektedir. Elde edilen blok kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DSC, GPC, TGA ve fraksiyonlu çöktürme (γ değerleri) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

2013, 133 sayfa

Anahtar Kelimeler: Atom transfer radikal polimerizasyonu, halka açılma polimerizasyonu, aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen blok kopolimerizasyon, blok kopolimer, blok uzunluğu.

ABSTRACT

In this study, one-step synthesis of block copolymer was carried out atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl methacrylate (MMA) and ring-opening polymerization (ROP) of ϵ -caprolacton (CL) using 3-cholor-1,2-propiondiol initiator. Poly (MMA-b-CL) triarm block copolymers were synthesized by changing some polymerization conditions such as monomer/initiator concentration, polymerization time. The effect of the reactions conditions on the parameters was also investigated. The effect of the reactions conditions on the polydispersity and molecular weights was also investigated. The block lengths of the block copolymers were calculated by using $^1\text{H-NMR}$ spectrum. The block length could be adjusted by varying the monomer and initiator concentrations. Block copolymers was characterized GPC, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, DSC, TGA and γ [solvent (THF-mL)/non-solvent (petroleum ether-mL)] values.

2013, 133 pages

Key Words: atom transfer radical polymerization, ring-opening polymerization, one-step copolymerizasyon, block copolymer, block length.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1: Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu	8
Şekil 2: Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler	11
Şekil 3: Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu	12
Şekil 4: Katyonik polimerizasyon monomerleri	13
Şekil 5: Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması	14
Şekil 6: HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez Oluşumu	14
Şekil 7: H ₂ SO ₄ için genel tepkime	15
Şekil 8: Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri	15
Şekil 9: H ⁺ (BF ₃ OH) ⁻ kompleksinin başlama tepkimesi	16
Şekil 10: BF ₃ ve H ₂ O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi	16
Şekil 11: Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı	17
Şekil 12: Sonlanma adımı katalizörün ayrılması	17
Şekil 13: Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması	18
Şekil 14: Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma	20
Şekil 15: ATRP reaksiyonu ile polistiren ve poli (S-b-MMA) sentezi	25
Şekil 16: ATRP reaksiyonu ile PEVA-PMMA graft kopolimer sentezi	26
Şekil 17: Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması	27
Şekil 18: Cu ^I X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma	27
Şekil 19: ATRP'deki temel reaksiyonlar	28
Şekil 20: ATRP'de kullanılan bazı monomerler	30
Şekil 21: ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar	31
Şekil 22: [Cu ^I (bpy)X] (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı	30
Şekil 23: ATRP'de kullanılan bazı ligantlar	35
Şekil 24: PS'nin CuBr / 2,2'-bipridin katalizörlüğünde ATRP ile sentezi	36
Şekil 25: ATRP'de halojen değişimi	37
Şekil 26: Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	41

Şekil 27: Halk Açılması polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler	42
Şekil 28: Mekanizma A	43
Şekil 29: Mekanizma B	44
Şekil 30: Etilen oksitin polimerleşme reaksiyonu	44
Şekil 31: Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi	45
Şekil 32 : Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi	45
Şekil 33: δ - Valerolaktonun polimerleşme reaksiyonu	46
Şekil 34: Adipik anhidritin polimerleşme reaksiyonu	46
Şekil 35: Blok kopolimer zinciri	47
Şekil 36: Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu	48
Şekil 37: Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi	49
Şekil 38: Poli (etilen oksit-b-propilen oksit) blok kopolimeri	49
Şekil 39: Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi	50
Şekil 40: Poli (CL-b-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin sentez rotası	54
Ek Şekil 1: 3-klor-1,2-propandiolün FT-IR spektrumu	80
Ek Şekil 2: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin FT-IR spektrumu	81
Ek Şekil 3: 3-klor-1,2-propandiolün ^1H -NMR spektrumu	82
Ek Şekil 4: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) ^1H -NMR spektrumu	83
Ek Şekil 5: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) için TGA eğrisi	84
Ek Şekil 6: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-1) için TGA eğrisi	85
Ek Şekil 7: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) için TGA eğrisi	86
Ek Şekil 8: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) DSC eğrisi	87
Ek Şekil 9: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-2) ^1H -NMR spektrumu	88
Ek Şekil 10: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-3) ^1H -NMR spektrumu	89
Ek Şekil 11: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-4) ^1H -NMR spektrumu	90
Ek Şekil 12: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-5) ^1H -NMR spektrumu	91
Ek Şekil 13: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) ^1H -NMR spektrumu	92
Ek Şekil 14: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-1) ^1H -NMR spektrumu	93
Ek Şekil 15: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-2) ^1H -NMR spektrumu	94
Ek Şekil 16: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-3) ^1H -NMR spektrumu	95
Ek Şekil 17: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-4) ^1H -NMR spektrumu	96
Ek Şekil 18: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-5) ^1H -NMR spektrumu	97
Ek Şekil 19: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-6) ^1H -NMR spektrumu	98

Ek Şekil 20: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-7) ^1H -NMR spektrumu	99
Ek Şekil 21: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) ^1H -NMR spektrumu	100
Ek Şekil 22: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-2) ^1H -NMR spektrumu	101
Ek Şekil 23: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-3) ^1H -NMR spektrumu	102
Ek Şekil 24: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-4) ^1H -NMR spektrumu	103
Ek Şekil 25: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-5) ^1H -NMR spektrumu	104
Ek Şekil 26: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-1) GPC analizleri	105
Ek Şekil 27: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-2) GPC analizleri	106
Ek Şekil 28: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-4) GPC analizleri	107
Ek Şekil 29: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-5) GPC analizleri	108
Ek Şekil 30: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) GPC analizleri	109
Ek Şekil 31: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-1) GPC analizleri	110
Ek Şekil 32: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-2) GPC analizleri	111
Ek Şekil 33: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-3) GPC analizleri	112
Ek Şekil 34: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-4) GPC analizleri	113
Ek Şekil 35: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-5) GPC analizleri	114
Ek Şekil 36: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-7) GPC analizleri	115
Ek Şekil 37: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) GPC analizleri	116
Ek Şekil 38: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-1) GPC analizleri	117
Ek Şekil 39: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-2) GPC analizleri	118
Ek Şekil 40: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-3) GPC analizleri	119
Ek Şekil 41: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-4) GPC analizleri	120
Ek Şekil 42: Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-5) GPC analizleri	121

TABLO DİZİNİ

	Sayfa
Ek Tablo 1: Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	77
Ek Tablo 2: Monomer miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	78
Ek Tablo 3: RAFT-ROP ajanı miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok-graft kopolimerizasyonu üzerine etkisi.	79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CL	ϵ -kaprolakton
poli-CL	Poli- ϵ -kaprolakton
poli-MMA	Polimetil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
THF	Tetrahidrofuran
DBTDL	Dibutylkalay dilaurat
C_6H_6	Benzen
R	Alkil grupları
R.	Serbest radikal
I	Başlatıcı
M	Monomer
b	Blok
M_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M_v	Molekül ağırlığı viskozite ortalaması
M_w	Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
HI	Heterojenlik indisi
TGA	Diferansiyel gravimetrik analiz
FT-IR	Fourier transform infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
^1H -NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
γ	Çöktürücü hacmi / çözücü hacmi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

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 [1].

Polimer büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir [2]. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabil en küçük mol kütleli kimyasal parçasına "mer", polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da "polimerizasyon derecesi" denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir [3]. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinde yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuvar da gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5,000-250,000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur [1].

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler, çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi [2]. Günlük hayatımızda çok çeşitli kullanım alanlarına sahip polimerler artık yaşantımızın vazgeçilmez parçası oldu. Poliüretan yataktan polivinilklorür (PVC) pencere çerçevelerine ve polistiren diş fırçalarına, akrilik ya da polietilen tereftalat (poliester) gömleklerden Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yeleklere kadar çeşitli örnekler verilebilmekte ve bu örneklerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıları değil; makine, kimya,

tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir [4]. Polimerlerin büyük bir grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 yılında Amerika’da John Wesley Hyatt tarafından üretilen selüloiddir. Yeryüzünde önemli bir rezerv sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Buekland, 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.

Fiber teknolojisinde kullanılan ilk sentetik fiber Nylon ’dur. Wallace Carothers 1935 yılında Nylon 6,6’yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya’da P. Schlack kaprolaktamdan halka-açılmasıyla Nylon 6’yı sentez etti, bu da 1939’da I. G. Farben tarafından Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1941-1946 yılları arasında stiren-butadien kauçuğu üretimi 0’dan 700000 ton üzerine çıktı. Savaş sonrası yeni polimerlerin sentezi hızlandı. 1947’de epoksi reçineleri, 1948’de ABS (akrilonitril-butadien-stiren) kopolimeri sentezlendi. Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip, poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütireftalat v.b. önemli plastikler geliştirildi. Tarihsel gelişimi içerisinde polimerler metalik malzemelere rakip olarak düşünülmekte, polimer malzemelerin üretim ve kullanımları devamlı olarak artmaktadır. 1979’da ABD’de yıllık plastik üretim miktarı 19 milyon ton değerini aşmış, çelik üretim miktarını geçti. 1980 yılında ise hacimce toplam polimer malzeme üretim miktarı dünya metalik malzeme üretim miktarını aştı. Bu olay, plastik çağının başlangıcı olarak kabul edildi ve bu yıla da dünya plastik yılı denildi. Günümüzde, geliştirilen polimer malzemeler pek çok metal malzeme yerine tercihen kullanılır hale geldi ve geleceğe ilişkin tahminler, bu

‘yerine kullanılabilirliğin’ daha da büyük bir hızla devam edeceğini göstermektedir [2, 5-7].

Genel olarak polimerler, sentez yöntemine bağlı olarak kondenzasyon ve katılma polimerleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Kondenzasyon polimerleri, hidroksil, karboksilli asit ve türevleri, amin vb. en az iki farklı fonksiyonlu grup taşıyan bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak elde edilirler. Kondenzasyon polimerinin tekrarlayan birimlerindeki atom sayısı, polimeri oluşturan monomer(ler)inkinden azdır. Buna karşılık, katılma polimerlerin demonomer(ler)in ve polimerdeki tekrarlayan birimlerin molekül formülleri aynıdır. Dolayısıyla bu tip polimerlerin molekül ağırlığı, kendisini oluşturan monomerlerin toplam ağırlığı kadardır. Katılma polimerleri, çoğunlukla doymamış bağlar içeren ya da halkalı monomerlerden başlanarak sentezlenirler. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirlerini oluştururlar. Oluşan aktif merkezin cinsine göre de; serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak sınıflandırılırlar [8]. Serbest radikal polimerizasyon yönteminde başlıca azo ve peroksit başlatıcıların yanında, kontrollü yasayan polimerizasyon yöntemleride öne çıkmaktadır [9]. Polimerler zincir yapılarına göre; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı yapılar olarak sınıflandırılırlar. Doğrusal polimerler de ana zincirler üzerindeki atomlarda yalnız yan gruplar bulunur. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler. Dallanmış polimerler; ana zincirleri kendi kimyasal yapısına özdeş başka zincir yapılara kovalent bağlarla bağlanmış dal görünümünde yapılardır. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabileceği gibi üzerinde başka dallarda bulunabilir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genel olarak doğrusal polimerlere yakındır. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır [4].

Polimerler monomer çeşitlerine göre, homopolimerler ve kopolimerler olarak iki gruba ayrılırlar. Homopolimerler tek cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilir. Kopolimerler iki ya da daha fazla monomer biriminden oluşmuş polimerlerdir. Kopolimerler zincir boyunca tekrarlayan birimlerin dağılımına göre sınıflandırılırlar. Kopolimerler; gelişigüzel, ardarda, blok ve graft kopolimerler olmak üzere dört kısma

ayrılırlar. Polimer zincirleri üzerindeki monomerler zincir boyunca dağılmışlarsa bu tür polimerlere gelişigüzel polimerler denir. Polimer zincirinde eşdeğer miktardaki iki farklı monomer ardı ardına dizilmişlerse bu tür polimerlere ardarda polimerler denir. Blok kopolimerler, iki ya da daha fazla polimerin (monomer blokların) ucuca bağlanmasıyla oluşan yapılardır. Graft kopolimerler, aynı tür monomer içeren polimer zincirinin bir veya daha fazla yerinden dallanma yaparak polimerleşmesiyle oluşurlar [10].

1.2. Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler

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

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

-AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA-

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

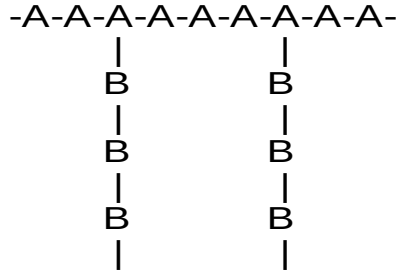
i. Gelişigüzel kopolimer: A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer molekülü içinde rasgele dağılmışlardır:

-ABAABBBABAAABABBBAA-

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

-ABABABABABABABABABABA-

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



iv. Blok kopolimerler: Bu tür kopolimerler herhangi bir A monomerinden oluşan polimer bloklarının herhangi bir B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen polimerlerdir. Blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler $(AB)_n$, ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılmaktadır.

(AB) _n tipi blok kopolimer;	-AAABBBAAABBB-
ABA tipi blok kopolimer;	-AAABBBAAA-
Yıldız blok kopolimerler;	$ \begin{array}{ccc} AAAABBBB & & BBBBAAAA \\ & \times & \\ AAAABBBB & & BBBBAAAA \end{array} $

1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin fiziksel özellikleri molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Bu nedenle polimerlerden beklenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekir. Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım yerlerini belirleyen önemli bir kısıttır. Genelde mol kütleleri 5000-10000 sınırını geçmeyen polimerler şekillendirilmiş sert malzemelerin yapımında kullanılamaz. Bu nedenle, bir polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütlelerinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu

olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük molekülü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütlesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve bu da polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), viskozimetrik ölçüm, ozmotik basınç, son grup analizi, ultrasantrifüz ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Polimerler farklı uzunluktaki zincirlerden oluşmuşlardır. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir. Çoğunlukla dört çeşit ortalama molekül ağırlığı tanımlanır. Bunlar sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), vizkosite ölçülerek bulunan ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z-ortalama molekül ağırlığıdır (M_z) [1, 2, 7, 11].

1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (M_n)

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

$$M_n = \frac{\sum W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (1)$$

Burada N_x , ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısıdır.

1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (M_w)

Işık saçılması, ultrasantrifüz ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \sum W_x M_x \quad (2)$$

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

1.3.3. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması (M_v)

Viskozite ölçümlerinden elde edilir.

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

3 nolu denklemde α bir sabittir. $\alpha = 1$ için molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ile viskozite ortalaması birbirine eşittir. Genellikle, $\alpha = 0.5 - 0.9$ arasında değerler aldığından, $M_v < M_w$ olur. Heterojen (polidispers) bir polimer için,

$$M_w > M_v > M_n \quad (4)$$

şeklindedir.

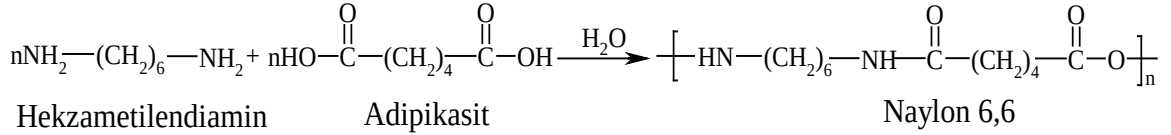
Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi (HI), M_w / M_n oranı olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değer büyük olması, polimer zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir [1].

1.4. Polimerizasyon Yöntemleri

1.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

İki ya da daha fazla fonksiyonel grup içeren moleküllerin kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu denir. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde

edebilmek için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ard arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 1'deki tepkime, kondenzasyon tepkimelerine örnek verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda genellikle H₂O başta olmak üzere HCl, NH₃, CH₃COOH, NaBr, CO₂ gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 1. Hekzametilendiamin ile adipikasıidin kondenzasyon polimerizasyonu

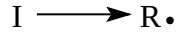
Kondenzasyon polimerizasyonunda monomer olarak glikoller, çok fonksiyonlu asitler, asit anhidritleri, dikarboksilli asitler ve laktonlar kullanılır [12]. Polifonksiyonlu monomerler bir molekülde ikiden fazla fonksiyonlu grup içerirler ve dallanmış ya da çapraz bağlı (üç boyutlu) polimerler oluştururlar. 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 [13]. Tepkime reaktanlardan biri tükeninceye kadar devam eder. İyi bir kondenzasyon polimerizasyonu için, monomerler saf, eşit konsantrasyonda olmalı ve oluşan kondezasyon ürünleri ortamdaki iyice uzaklaştırılmalıdır [2].

1.4.2. 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 [14].

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

oluşturur [15]. 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 [14]. 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 [16, 17].

1.4.2.1. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu, Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_4$, VCl_4 , VCl_3 , $MnCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl_2$ gibi geçiş metali klorürlerinin ve $Al(C_2H_5)_3$, LiC_4H_9 , $Be(C_2H_5)_2$ gibi I-III. grup metal kompleksleri ile propilen, 1-büten gibi α -olefinlerin polimerizasyonudur. Polimer zincirindeki yan grupların zincir üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik ve ataktik polimerler oluşur. Polimer, ataktik olduğunda, yan grup polimer zinciri boyunca altta ve üstte gelişigüzel düzenlenmiştir. İzotaktik durumunda yan grup hep aynı tarafta, altta ya da üstte dizilidir. Sindiyotaktik polimerlerde ise yan grup sırayla bir altta bir üstte dizilidir. Bu düzenlemeler taktisite olarak bilinir ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemiyle taktisitesi belli polimerler (taktik polimerler) sentezlenebilir.

1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon

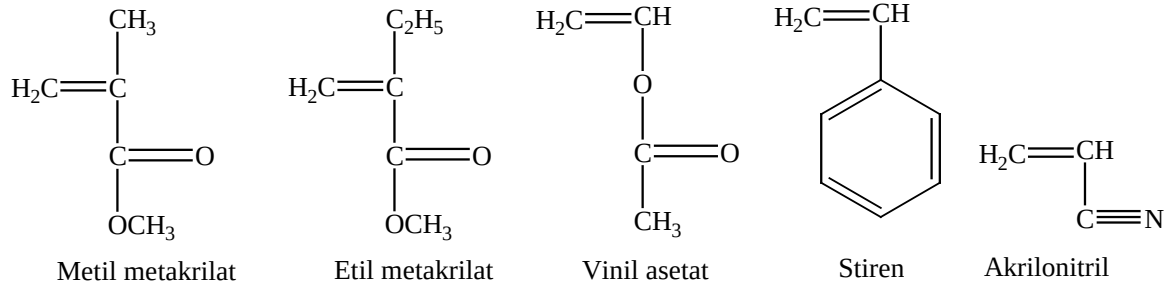
Bu polimerizasyon tipinde aktif merkezler birer iyondur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. Bağın bu şekilde kırılarak bir iyon vermesi için tepkime ortamında elektron alıcı ya da verici bir maddenin bulunması gerekir. Bu tür maddelere iyonik 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. Alkoks, 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 [11, 13, 19].

1.4.2.2.1. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyon olan polimerizasyona verilen addır. Tepkimeyi başlatmak için aktif merkezler olarak ilk önce negatif yüklü karbanyon iyonları meydana gelir. Bu tür aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir

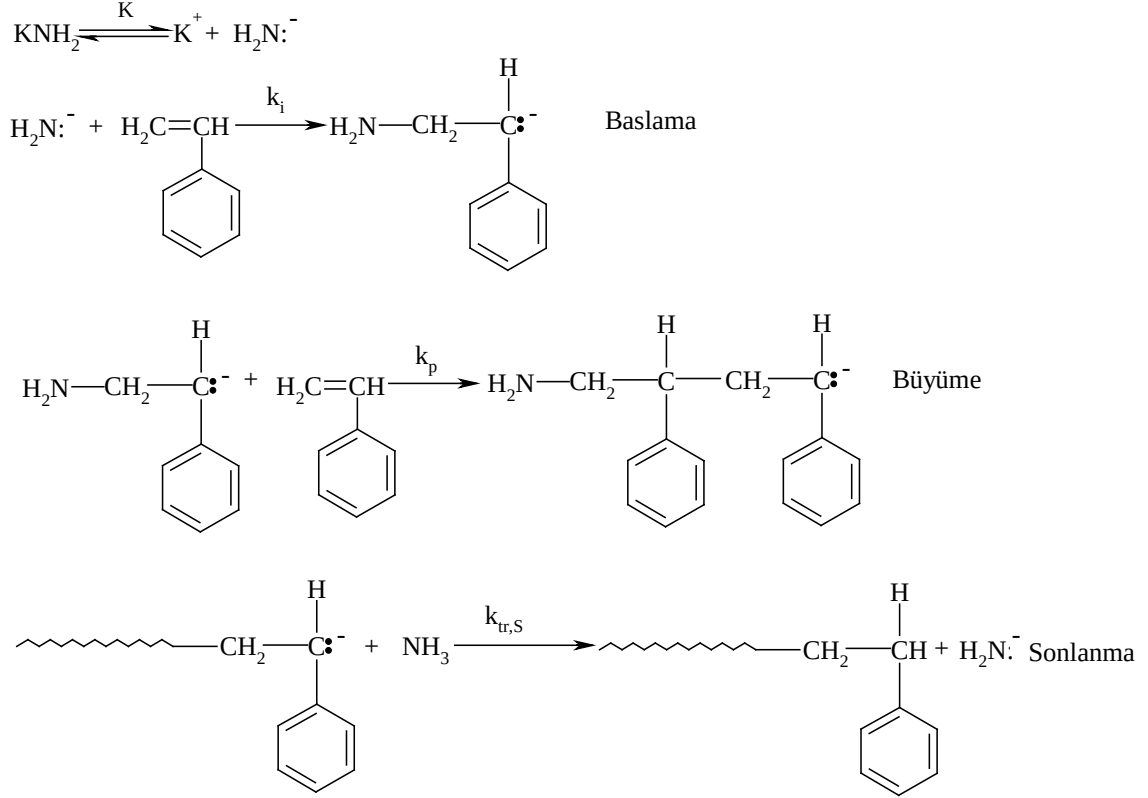
elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğeri bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkillerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir [20]. Amin ve amid gibi gruplarda 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 2’da bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.



şekil 2. Anyonik polimerizasyonda polimerleştirilen monomerler

Diğeri 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 [13,19]. 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 3’da verildi.



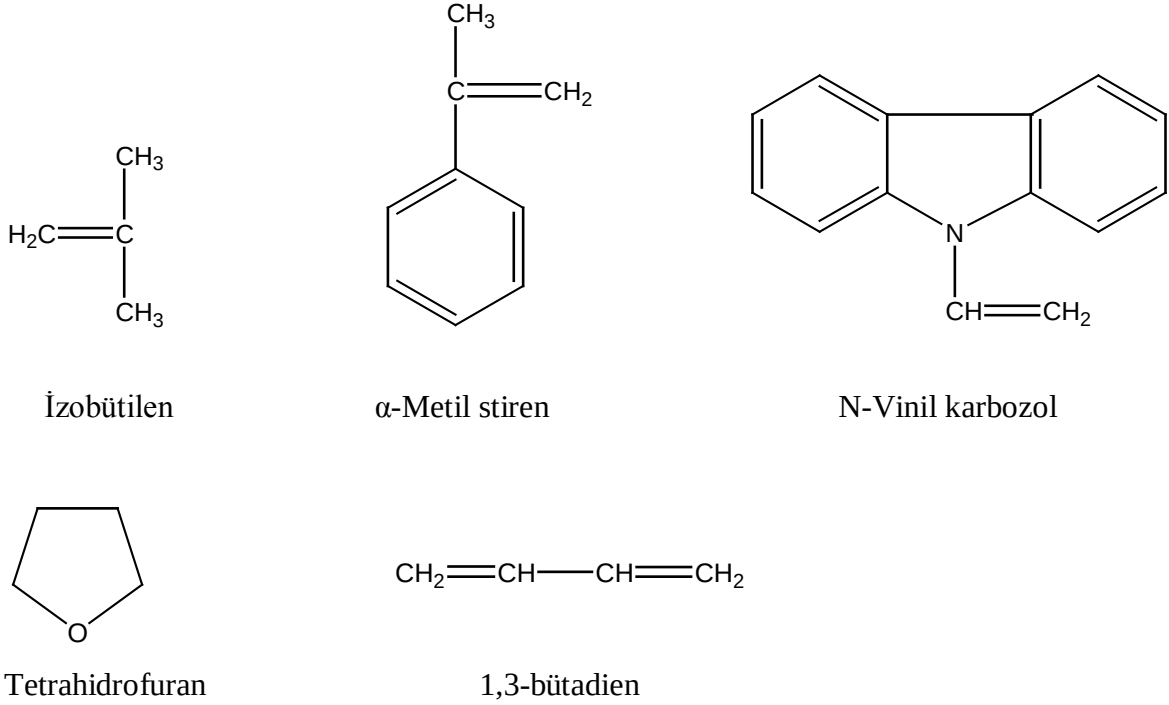
Şekil 3. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

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

1.4.2.2.2. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon, artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, N-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan

monomerler bu yöntemle polimerleşirler. Şekil 4’te katyonik polimerizasyona uğrayan bazı monomerler görülmektedir.



Şekil 4. Katyonik polimerizasyon monomerleri

Katyonik polimerizasyonu başlatmak için kullanılan üç çeşit katalizör sistemi vardır [6].

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_2 v.b.
3. Diğer katalizör: HI / I_2 çifti, trifenil metil halojenürleri, iyonlaştırmacı ışınlar v.b.

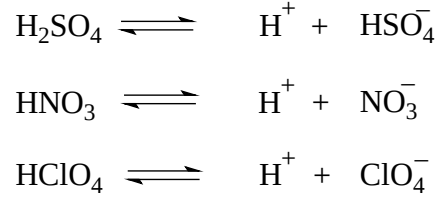
Lewis asitleri katalizör olarak kullanıldığında bunlarla birlikte ‘kokatalizör’ denilen ve katalizörün etkinliğini artıran su, alkol gibi maddeler kullanılır. Kokatalizörlerin aşırısından sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kaçınılır [19]. Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir [7, 13, 18]. Katyonik polimerizasyon tekniği kullanılarak çeşitli blok kopolimer sentezleri yapılmıştır [21-23].

1.4.2.2.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

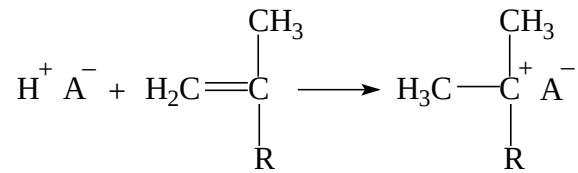
i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 5’de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



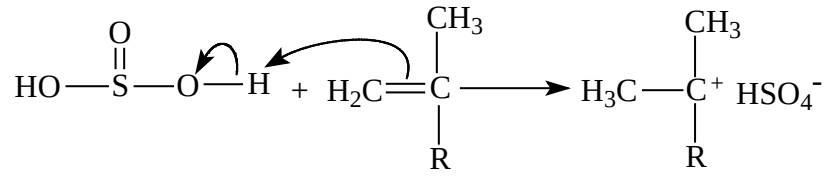
Şekil 5. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 6’teki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 6. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez Oluşumu

Şekil 6’deki katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk katyonik aktif merkezi oluşturur. Bu genel tepkime H_2SO_4 için şekil 7’de gösterilmiştir.

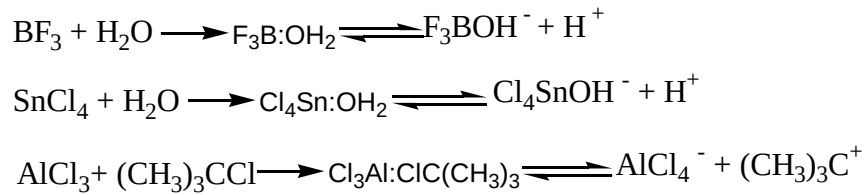


Şekil 7. H₂SO₄ için genel tepkime

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.

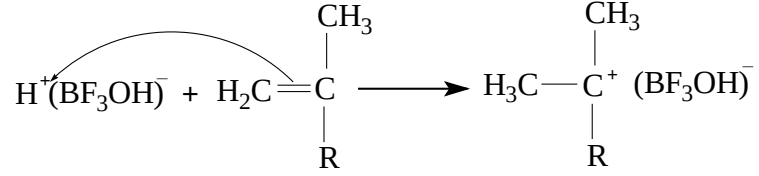
ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, yaygın kullanılan katyonik başlatıcılardır ve AlCl₃, TiCl₃, ZnCl₂, SnCl₄ gibi Lewis asitleri katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonu başlatmada genelde tek başlarına yetersizdirler ancak proton verme özelliğine sahip kokatalizör denilen bileşikler yanında etkindirler. Su, metanol gibi bileşikler Lewis asitleri yanında kokatalizör görevi yaparlar ve Lewis asitleri ile Şekil 8’da gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 8. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

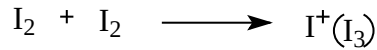
BF₃ ve H₂O'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 9'de verildi.



Şekil 9. H⁺(BF₃OH)⁻ kompleksinin başlama tepkimesi

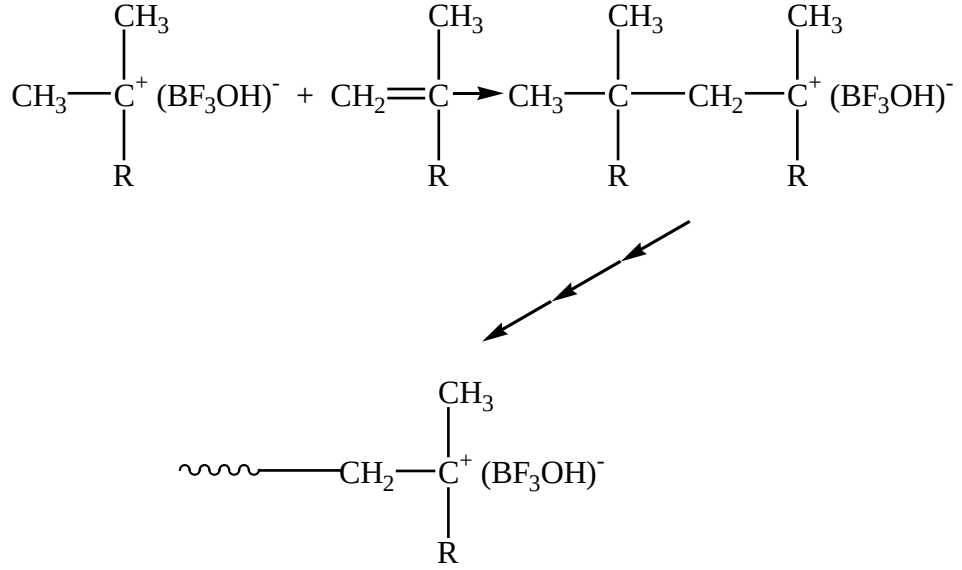
iii) Diğer başlatıcılar

I₂, iyonlaştırıcı ışınlar, Cu⁺ veya oksonyum iyonları katyonik polimerizasyonu başlatabilir. Örneğin, I₂ aşağıdaki tepkimeyle katalizör/kokatalizör kompleksi verir.



1.4.2.2.2. Çoğalma Adımı

Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak BF₃ / H₂O (katalizör / kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 10'deki gibi ilerler.

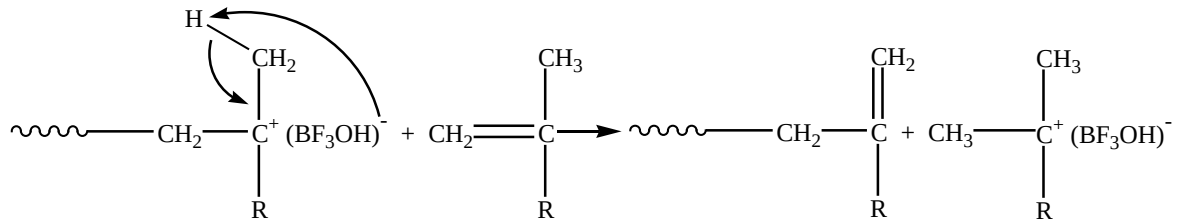


Şekil 10. BF_3 ve H_2O 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

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

1.4.2.2.3. Zincir Transferi

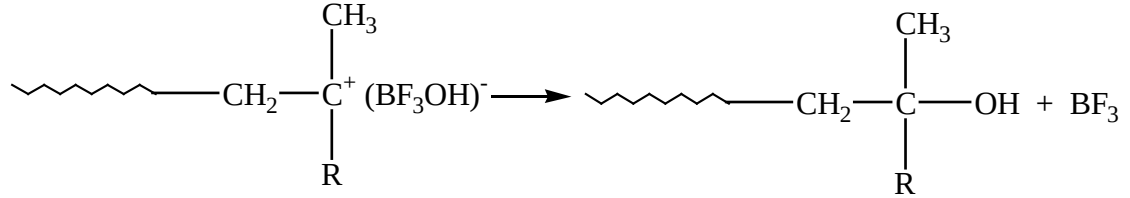
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 11'de görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör / kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 11. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı

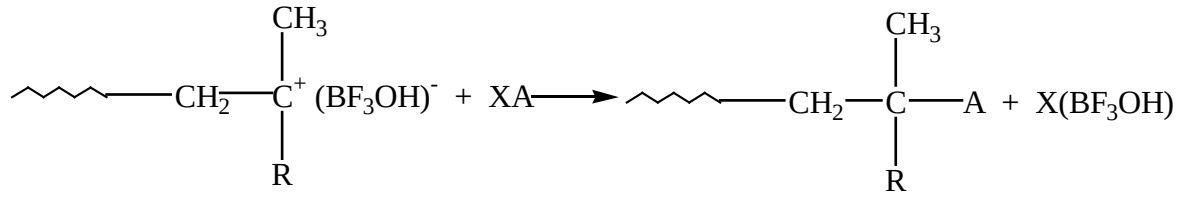
1.4.2.2.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 12’da verildi.



Şekil 12. Sonlanma adımı katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 13).

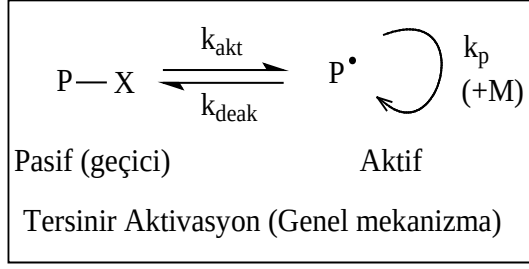


Şekil 13. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması [1].

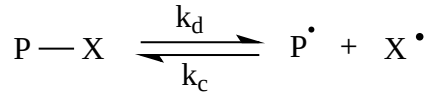
1.5. Yaşayan/Kontrollü Radikal Polimerizasyon Teknikleri

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 [24-41]. 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 Katılmalı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (Reversible Addition fragmentation Chain Transfer Polimerization, RAFT) başlıkları altında toplanabilir. Kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerler istenilen molekül ağırlığında ve istenilen moleküler şekilde kontrollü ve tekrarlanabilir şekilde üretilebilmektedir. Yıldız (star), petek (comb) fırça (brush), kurtçuk (worm) veya graft mimariye sahip polimerlerin sentezinde moleküler yapı ve büyüklük kontrollü radikal polimerizasyon teknikleri ile sağlanmaktadır [32-48].

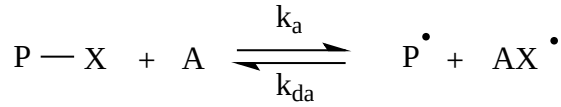
1980'li yılların sonunda stiren bazlı polimerlerin polimerizasyonu için NMP tekniği rapor edilmiştir [28]. Daha sonraki yıllarda Sawamoto ve grubu [49] ile Matyjaszewski ve grubu [29] birbirlerinden bağımsız olarak ATRP tekniğini geliştirmişlerdir. Bu teknik olağan üstü bir buluş olarak kabul görmüş 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 [30]. 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 14'de verilmektedir [50].



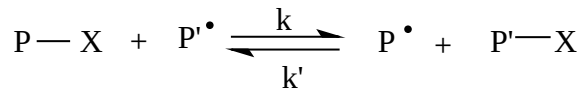
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 14. Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

Kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna, heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi-tanımlanmış birçok makromolekül literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla elde edilmiş değişik yapıda polimerler mevcuttur. Bu değişik sınıf polimerler arasında, özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik ve alternatif kopolimer gibi) sıra dışı özellikler gösterebilir ve yeni materyallerin üretiminde yeni bir yol sunabilirler [51].

1.5.1. 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 [52].

1.6. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonları (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 [53]. Aynı mekanik yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, düşük molekül ağırlığı dağılımında, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Kontrollü mimari denilince, molekül ağırlığı kontrolü, blok kopolimer oluşturabilme ve yaşayan (living) polimer düşünülmektedir. Son zamanlarda iyi tanımlanmış, düşük polidispersiteye sahip polimerlerin sentezinde kontrollü / yaşayan polimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle serbest radikal polimerizasyon, kontrollü / yaşayan sisteme çevrilerek yeni polimerik materyallerin

geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Yaşayan polimerizasyonlar zincir büyüme polimerizasyonlarıdır, tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç monomer / başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir. Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır [54-62]. ATRP yaklaşımını 1995 yılında önerdiler. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerlerin sentezi başarıldı [63-70].

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.

Atom transfer radikal katılması organik sentezlerdeki karbon-karbon bağının oluşumu için etkin bir yöntemdir ve bu yöntemin birçok yönleri yeni yeni tanımlanabilmektedir [60,71,72,57]. Bu reaksiyonların bazısında geçiş metali katalizörleri tersinir bir redoks işleminde halojen atomu taşıyıcısı olarak davranır. Başlangıç olarak, M_t^n geçiş metali türleri organik halojenürler ile $M_t^{n+1}X$ oksitlemiş türlerine dönüşür ve karbon merkezli R. radikali, Y alkenine molekül içi veya moleküller arası radikal katılmasında yer alır. $M_t^{n+1}X$ ve RY arasındaki reaksiyon RYX ürününü verir ve indirgenmiş geçiş metali türleri oluşur. Bu başlatıcı sistemli ATRP ile ticari serbest radikal polimerizasyonla elde edilen polimerlerden daha dar molekül ağırlığı dağılımında ve istenen molekül ağırlığında polimer eldesi gerçekleştirilir. Polimerleşme derecesinin yüksek oranda

olması dar polidispersiteli polimerlerin oluşmasını sağlar. ATRP için reaksiyon sıcaklığı oldukça geniş bir aralıkta seçilebilir.

ATRP reaksiyonları ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir [54].

ATRP, alkil halojenürlerin metal / amin kompleksi katalizörleri ile olefinlere katılma reaksiyonu (atom radikal addition, Kharasch reaksiyonu) üzerine temellendirilir [73]. Serbest radikal polimerizasyonda kontrol edilebilir bir yöntem olarak son yıllarda geliştirildi. Düşük oksidasyon basamağındaki Cu (I), Fe (II), Ni (II) ya da Ru (II) gibi geçiş metalleri ile 2,2'-dipridil gibi bazı amin ligantların oluşturduğu kompleksler katalizörlüğünde aktif halojen bileşikleriyle başlatılan bir redoks tepkimesi ile yürüyen polimerizasyon tekniğidir. Fakat Fe (III) gibi yüksek oksidasyon basamağındaki metallerin alkil halojenürler varlığında ATRP için başlatıcı etkinliği göstermediği görülür.

Metal katkılı kontrollü radikal polimerizasyon detayları birbirinden bağımsız gruplar tarafından meydana çıkarıldı [74-77].Başlatıcı olarak uygun alkil halojenürler, katalizör olarak metal halojenürler ve eş-katalizör olarak da amin içeren ligantlar kullanılmaktadır. Kontrollü bir biçimde düşük molekül ağırlığı dağılımlarında ve istenen molekül ağırlığına sahip moleküllerin eldesine olanak vermekte başka bir deyişle lineer, dallı, çok dallı, fırça gibi çeşitli şekillerde, homo, ko, yıldız, düzenli ağ, jel gibi çeşitli yapılarda polimerizasyona imkan tanımakta ve de çok sayıda monomerlere uygulanmaktadır [78]. Böylece ATRP ile çok sayıda yeni materyallerin sentezi başarıldı [79].

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 [80].Bu yüzden reaksiyonlar inert (azot, argon atmosferleri gibi) ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır.

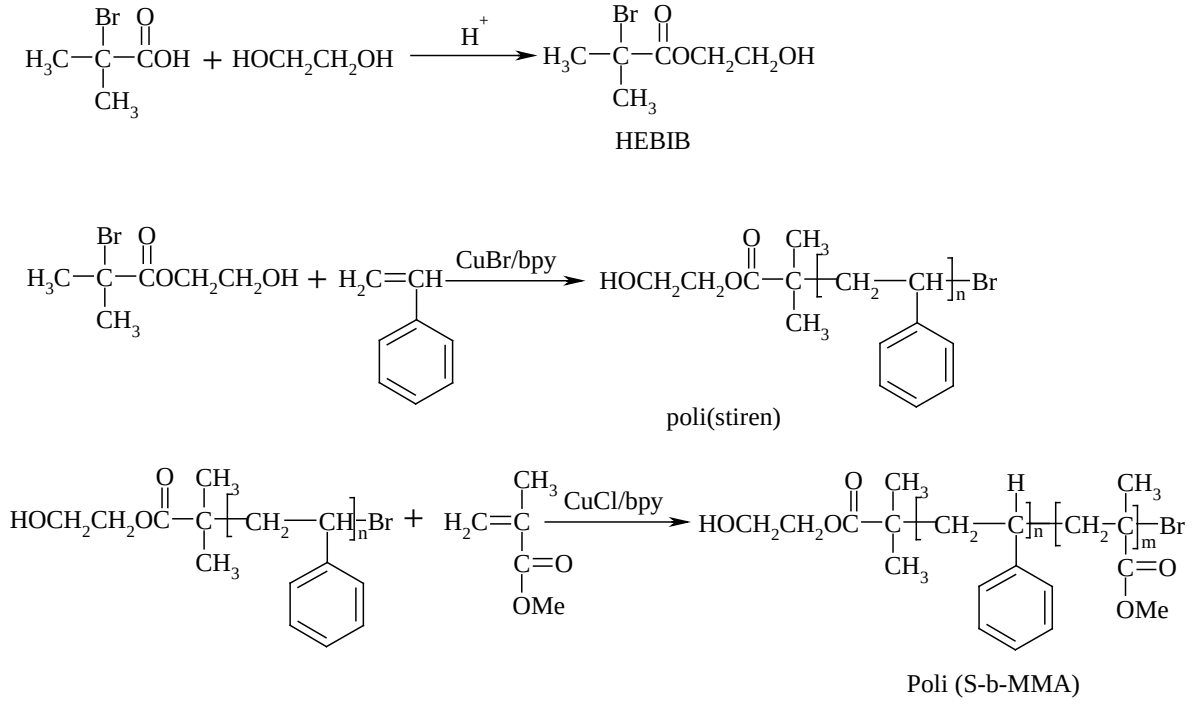
ATRP ile makrobaşlatıcıların sentezini yapmak mümkündür. Literatürde poli (oksietilen) sentezi yapılmış ve blok kopolimerlere dönüştürülmüştür [81].PEG

(polietilen glikol) gibi yaygın kullanılan hidrofilik polimerler değişik alanlardaki potansiyel uygulamalarda örneğin biyolojik, biyomedikal, yüzey kimyası (dispersiyon stabilizörleri, surfaktanlar v.b.), elektrokimya, çözünürlük, esneklik gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar [77,78,82].

ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir [83]. 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 monomere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir. ATRP'de polimerizasyon hızının, başlatıcının yapısına ve aktivitesine, katalizörün aktivitesine, çözücü polaritesine, monomerlerin fonksiyonel gruplarına ve sıcaklığa bağlı olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyon hızı, çoğalma basamağı hız sabiti ve denge sabitindeki artış sebebiyle artmaktadır. ATRP'de ligantların aktivite artışı genel olarak, alkilamin $\cong$ piridin $>$ alkilimin $>>$ arilimin $>$ arilamin sırasını takip etmektedir [72].

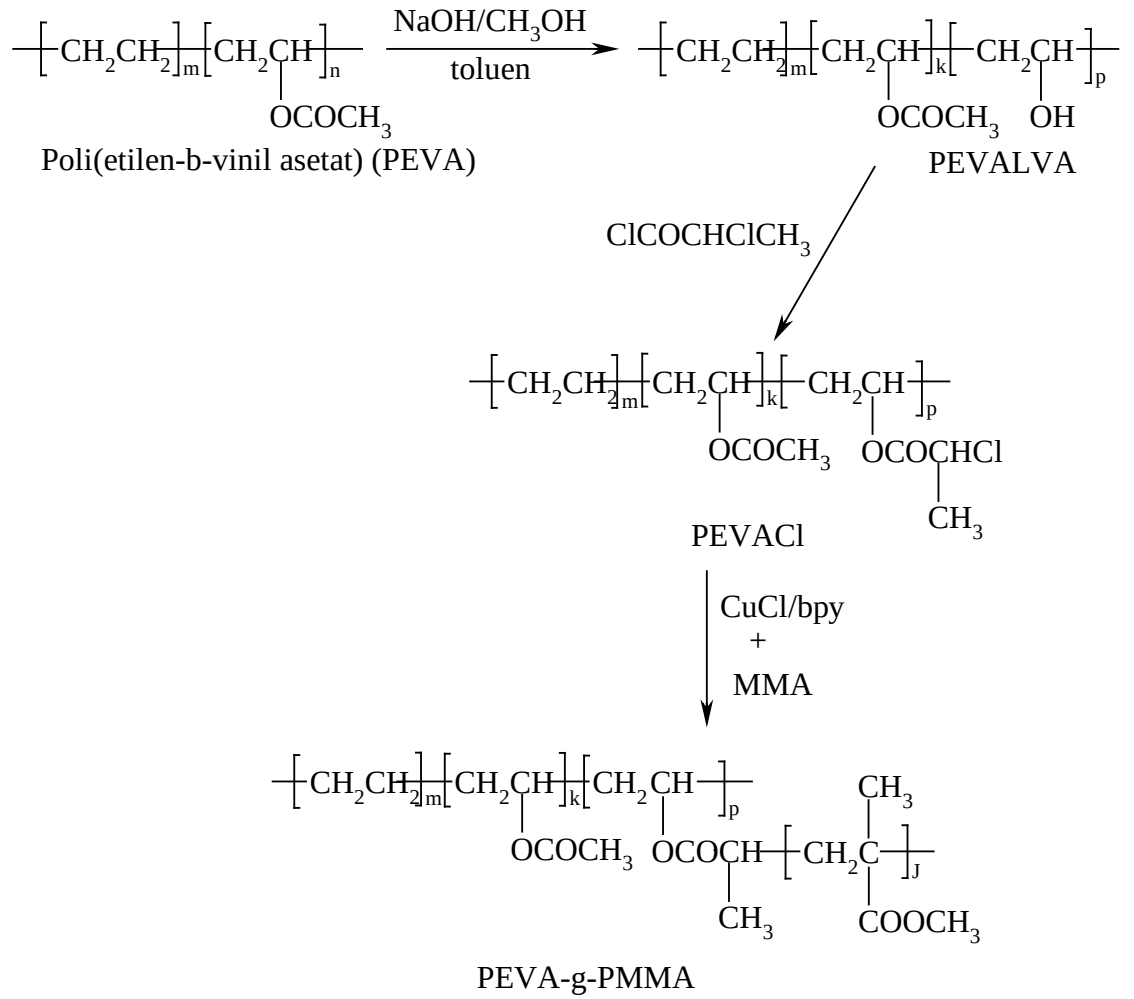
Kontröllü / yaşayan radikal polimerizasyonlar için ATRP etkili bir yoldur. ATRP özellikle yan ve zincir sonu gruplara sahip polimerlerin hazırlanması için uygundur [54]. Böylece ardarda ek monomerler arasındaki zincir uzatma reaksiyonlarının yüksek verimi sağlanarak ve hibrit katalitik sistem kullanılarak, zincirin son gruplarında halojen atomu ihtiva eden polimerler elde edilmektedir [84]. ATRP'de amido, azido, ester, epoksi, siyano, etoksi gruplar içeren pek çok monomerler, halojenlenmiş başlatıcılar ve makrobaşlatıcılar kullanılarak polimerleştirilirler. Zincir sonlarındaki halojen gruplar azido ve amido gibi diğer fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir [54].

[85], Şekil 15'te görüldüğü gibi β -hidroksietil α -bromoizobütirat (HEBIB) başlatıcısını sentezleyerek ATRP reaksiyonu ile S ve MMA'nın blok kopolimerizasyonunda kullandılar.



Şekil 15. ATRP reaksiyonu ile polistiren ve poli (S-b-MMA) sentezi

[86], Şekil 16’da görüldüğü gibi ATRP ile poli (etilen-b-vinil asetat) (PEVA) blok kopolimerinden başlayarak grafit kopolimerler sentezlediler.

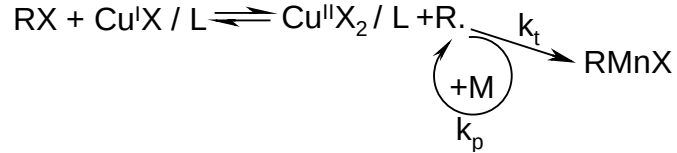


Şekil 16. ATRP reaksiyonu ile PEVA-PMMA graft kopolimer sentezi

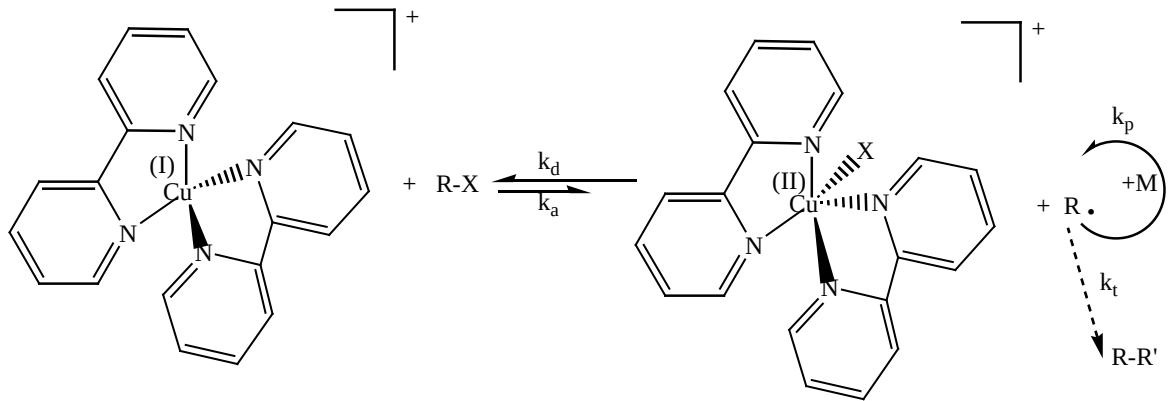
1.6.1. ATRP Mekanizması

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 17’de Şekil 18’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 CuX / 2,2'-bipridin (bpy) gibi azot içeren ligant-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların (MA) ATRP'leri kontrollü bir 'yaşayan' durum gösterir [87].



Şekil 17. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması

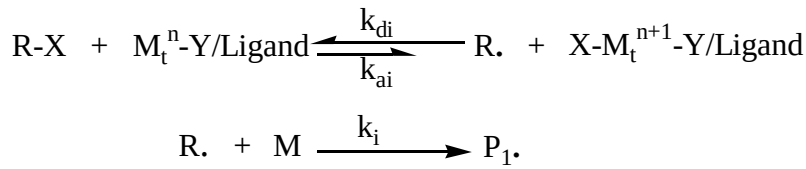


Şekil 18. Cu^IX / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

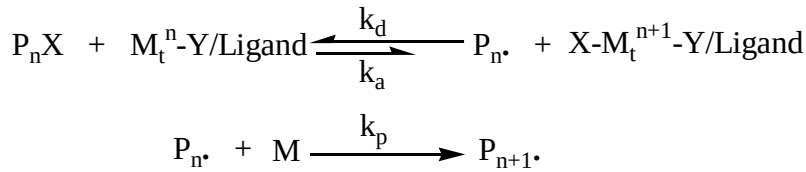
ATRP'nin reaksiyon mekanizmasında, Cu-I / bpy kompleksi, başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağlandığı için kompleksteki metal yükseltgenerek [X-Cu-II/L]⁺X⁻ kompleksini oluşturur (Şekil 18). Halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu basamağa aktivasyon basamağı denilir. Bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Bu monomerik radikalin, bir kaç monomer kattıktan

sonra, $[X-Cu-II/L]^+X^-$ kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybettiği bu basamağa da deaktifleşme basamağı denilir. Halojenini radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu geri aldığı için tekrar indirgenerek $[Cu-I/L]^+X^-$ kompleksine dönüşür. $[Cu-I/L]^+X^-$ kompleksinin polimerden tekrar halojeni önceki gibi kopararak yapının monomerik ucunu aktifleştirmesiyle polimer tekrar monomer katmaya devam eder. Reaksiyon, aktifleşme, deaktifleşme ve monomer katma basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar sürer. ATRP'nin bu mekanizması sayesinde daha fazla kontrollü polimerlerin sentezi yapılabilir [83].

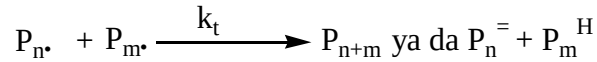
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Şekil 19. ATRP'deki temel reaksiyonlar

Şekil 19'daki aktivasyon sürecinde, düşük aktivasyon seviyesindeki bir geçiş metal kompleksi tarafından katalizlenen bir alkil halojenür bağın (P_n-X) homolitik

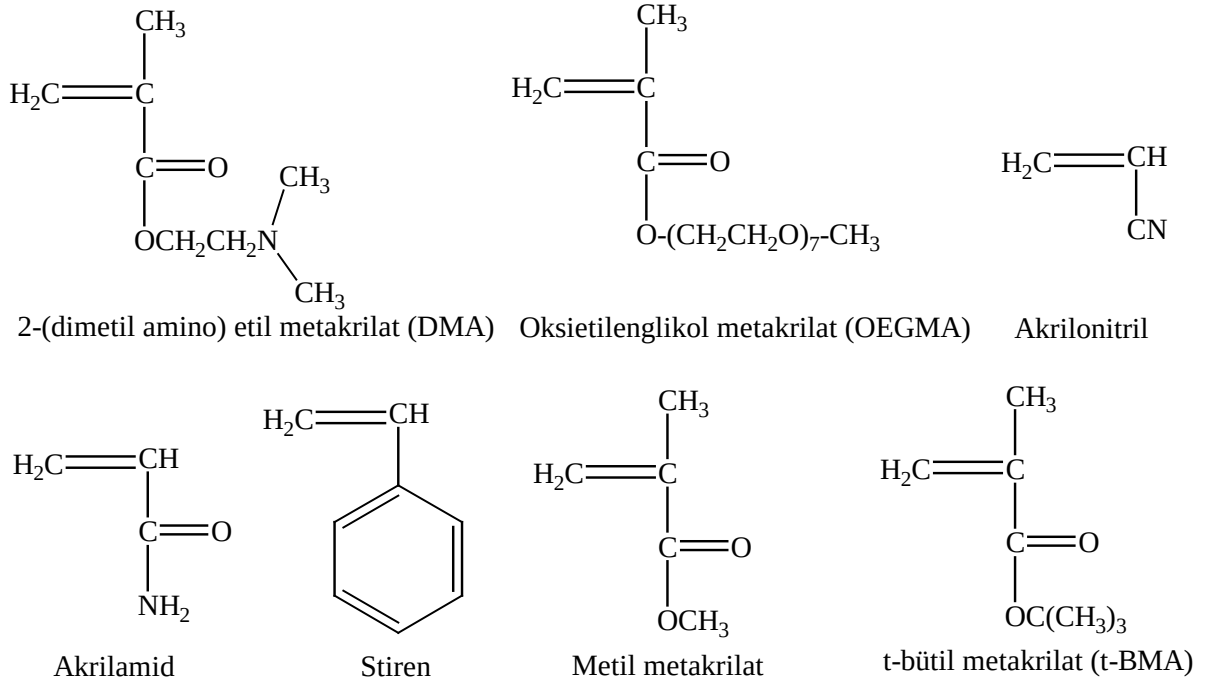
kırılmasıyla, k_a oran sabitli bir alkil radikal ($P_n\cdot$) oluşur. Aynı zamanda alkil radikal deaktivite olmadan önce k_p oran sabitiyle monomere eklenir.

Fenolik polimerizasyon durdurucuların ATRP koşullarını etkilemediği hatta bazı durumlarda polimerizasyon hızını arttırdığının bulunması mekanizmanın radikal olup olmadığı tartışmalarını başlattı. Ancak kararlı radikal tutucular varlığında polimerizasyonun gerçekleşmemesi ve bu yöntem ile elde edilen polimetil metakrilat örneklerinin klasik radikal polimerizasyon ile elde edilen örneklerle aynı taktisite özelliklerine sahip olması radikal mekanizmanın delili olarak kabul edilmesine rağmen fenollerin etkisi açıklanamadı. Bunun yanında Matyjaszewski tarafından ATRP'nin az miktarda oksijen varlığında, fenolik inhibitör içeren saf olmayan monomerler kullanılarak gerçekleştirilebileceği bulundu. ATRP'nin, serbest radikalik mekanizmayı izlediğine yönelik bazı deneysel göstergeler vardır. Bunlar arasında radikalik polimerizasyonu durduran önleyicilerin (inhibitör) ATRP'yi de durdurması ve radikal derişiminin yüksek alınması halinde jellenme gözlenmesi sayılabilir.

1.6.2. ATRP'de Kullanılan Monomerler

Çok çeşitli monomerler ATRP'de kullanılmaktadır. Bunlar arasında stiren [62], akrilatlar [88], metil metakrilat [89,90], vinil pridin [91], akrilamid [92] ve akrilonitril [67] örnek olarak verilebilir. Şekil 20'de ATRP'de kullanılan bazı monomerler gösterildi. Aynı katalizör kullanımında ve aynı koşullar altında bile her monomer, farklı atom transfer denge sabitine sahiptir. ATRP, denge sabiti çok küçükse çok yavaş ilerler ya da meydana gelmez. Çok büyük denge sabiti ise, çok miktarda radikal oluşumu nedeniyle fazla miktarda sonlanmaya sebep olur ve reaksiyonu engelleyen aşırı miktarda yüksek oksitasyon basamaklı metal komplekslerinin oluşumunu sağlar. Böylece polimerizasyon yavaşlar. Ayrıca her monomer, kendi intrinsik radikal çoğalma katsayısına sahiptir. Spesifik bir monomer için, çoğalan radikallerin konsantrasyonu ve radikal deaktivasyon hızı, polimerizasyon kontrolünü sürdürmek için ayarlanmış olması gerekir. Bir çok monomer yan reaksiyonlar verebilir fakat uygun şartlarda ATRP'de kullanılabilirler. Herhangi spesifik bir monomer kullanımında uygun bir radikal konsantrasyonu için reaksiyon şartlarını ayarlamak

şarttır. ATRP'ye uğrayan bir monomerin yeterli büyüklükteki atom transfer denge sabiti için karbon radikallere komşu fenil ve karbonil gibi gruplara sahip olması önemlidir.

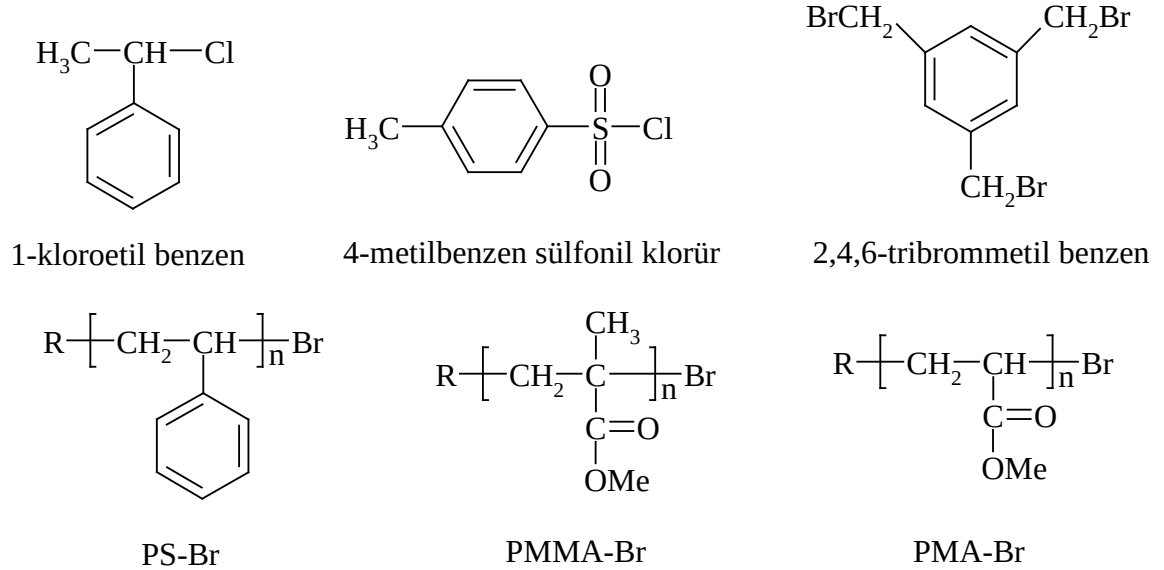


Şekil 20. ATRP'de kullanılan bazı monomerler

1.6.3. ATRP'de Kullanılan Başlatıcılar

Etkili bir başlatıcı ATRP'nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için oldukça önemlidir. Uygun bir başlatıcı için başlama hız sabiti çoğalma hız sabitine eşit ya da büyük olmalı ve yan reaksiyonlar vermemelidir. ATRP'de birçok türde başlatıcılar kullanılır. Polistirenler için, fonksiyonel grup içeren başlatıcılardan en yaygın olarak kullanılanı 1-feniletihalojenürlerdir. Bunun yanında S ve MMA'nın ATRP'lerinde asit içeren başlatıcı kullanımı başarılı bir şekilde gerçekleştirildi [87]. ATRP'de alkil halojenürler (RX) karakteristik başlatıcı olarak kullanılırlar [93,60,61,69]. Ayrıca alfa konumunda allil, CCl_4 , CHCl_3 gibi birden fazla halojen atomu taşıyan bileşikler, zayıf hidrojen bağlı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilirler [63,89,94].

Makromoleküllerin kullanılması durumunda blok (halojen grupları zincir sonlarında) ve graft (halojen grupları zincir üzerinde) kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 21’de ATRP’de kullanılan bazı başlatıcı türleri görülmektedir.



Şekil 21. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

Başlatıcıların ana rolü büyüyen polimer zincirinin sayısını belirlemektir. Bir yaşayan polimerizasyonda, molekül ağırlığı ya da polimerizasyon derecesi (PD) başlatıcının başlangıç konsantrasyonu ile artar. Üstelik reaksiyonda kullanılan başlatıcı sentezlenen polimerin son gruplarını belirler [83].

Düşük heterojenlik indisine sahip polimer elde etmek için halojen atomu, X, hızlı ve seçici olarak, büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksinin arasına yerleşmelidir. Halojen atomu olarak klor ya da brom en iyi molekül ağırlığı kontrolü sağlar. İyi bir başlatıcı için başlama reaksiyonu hızlı olmalıdır. Hızlı başlama reaksiyonu, düşük heterojenlik indisine sahip polimer sentezi için önemlidir. Bazı yalancı halojenler özellikle tiyosiyanatlar, stiren ve akrilatların polimerizasyonunda kullanıldı [95]. R-X bağı, çoğunlukla başlatıcının yapısı ve geçiş metal katalizörünün seçimine bağlı olarak hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünebilir [91].

Başarılı bir ATRP başlatıcı sistemi için iki önemli parametre vardır. Bunlardan birincisi başlama, çoğalma ile karşılaştırıldığında hızlı olmalıdır. İkincisi ise, yan reaksiyonlar en aza indirilmelidir.

Başlatıcı seçimi için birkaç genel nokta vardır [91]:

1. Başlatıcıda istikrar sağlayan grup sırası $CN > C(O)R > C(O)OR > Ph > Cl > Me$ dir. Karbon tetraklorür gibi çok fonksiyonlu gruplar alkil halojenürün aktivitesini arttırmazlar. Tersiyer alkil halojenürler sekonderlerden, sekonderler de primerlerden daha iyi başlatıcılardır. Ayrıca sulfonil klorürlerde başlama reaksiyonunun hızı genelde çoğalma reaksiyonunkinden daha fazladır.

2. Alkil halojenürlerdeki başlatıcı kuvvetinin sırası genelde $R-Cl > R-Br > R-I$ şeklindedir. Böylece aynı başlatıcı yapı için alkil klorürler en az ve alkil iyodürler de en fazla etkili başlatıcılardır. Bununla birlikte alkil iyodürlerin kullanımı, ışığa karşı hassasiyetleri, bazı metal iyodür komplekslerinin düşük aktivitesi, R-I bağının heterolitik yarıma ihtimali gibi sebeplerden dolayı özel şartlar gerektirmektedir. Klor ve brom atomları en fazla kullanılan halojenlerdir. Genellikle başlatıcıda ve metal tuzlarında aynı halojen atomu kullanılır ($RBr / CuBr$ ya da $RCl / CuCl$ gibi). Ancak halojen değişimi bazen daha iyi polimerizasyon kontrolünü sağlamak için kullanılabilir. Karışık halojen-başlatıcı sisteminin kullanımında, $R-X / M-Y$ (X: Br, Y: Cl), polimer zincirinin sonu daha güçlü alkil klorür bağı nedeniyle klor atomu tarafından sonlandırılır. Böylece çoğalmaya göre başlama hızı artar. Buna göre etil 2-bromizobutirat / $CuCl$ sistemi etil 2-bromizobutirat / $CuBr$ sistemine göre MMA'nın daha iyi kontrollü polimerizasyonuna yol açtığı görüldü [96].

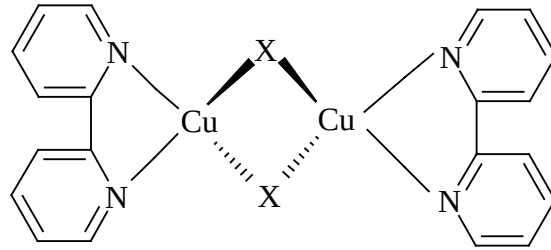
3. Bazen ATRP'de başarılı başlama reaksiyonunu büyük oranda katalizör seçimine bağlıdır. Örneğin, 2-bromoizobütirofenon başlatıcıları, nikel ya da rutenyum kompleksleri tarafından katalizlenen MMA'nın kontrollü polimerizasyonunu meydana getirdiler. Fakat bu, bakır merkezli ATRP'de başarıyla kullanılamadı. Bakır katalizörleri daha düşük redoks potansiyellerine sahip oldukları için elektrofilik radikalın indirgenmesi bakır (I) türleri tarafından gerçekleştirilir.

4. Metot ve ayıraç eklenme sırası önem arz eder. Örneğin, $CuCl / bpy$ ile katalizlenen MMA'nın ATRP'sine benzhidriklorür başlatıcısının eklenmesi düşük konsantrasyonlu benzhidril radikallerini meydana getirir ve bu radikal sonlanma hızını azaltır. Dietil 2-bromomalonat / $CuBr$ sistemi stirenin ATRP'sini başlatır ve katalizör,

başlatıcı çözeltisine yavaşça eklendiğinde iyi bir polimerizasyon kontrolü sağlanır. Çok reaktif alkil halojenürler ile heterojen katalitik sistemler, homojen olanlardan daha etkili başlama sağlar.

1.6.4 ATRP’de Kullanılan Katalizörler

ATRP, bir geçiş metal kompleksi ile bir polimer zincir sonu arasındaki halojen atomunun transferini içeren kontrollü radikal polimerleşmesine yeni bir yaklaşımdır. ATRP’de kullanılan katalizörler, iki yükseltgenme basamağı arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligantlarla verdiği komplekslerdir. Katalizörler ATRP için anahtar rolündedirler ve belki de sistemin en önemli parçalarıdır. Etkili bir katalizör, aktivitesini düşürecek ya da ATRP işleminin radikal doğasını değiştirecek herhangi bir yan reaksiyona girmemelidir. ATRP’de etkili bir katalizör için, metal atomu bir elektronun ayrılmasıyla en azından erişilebilir iki yükseltgenme basamağına, bir halojene karşı ilgiye, halojeni kabul etmek için genişleyebilir bir koordinasyon küresine ve bir ligant için güçlü kompleksleme özelliğine sahip olmalıdır.



Şekil 22. $[\text{Cu}^1(\text{bpy})\text{X}]$ (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı

Bu amaçla kullanılan metaller Cu [60,81,97], Fe [98], Ru [61,99,100], Ni [101], Re [102], Pd [103] ve Rh [104]’dir. Cu ve Fe ucuz olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Özellikle Fe gibi biyouygun metallere dayanan sistemler olmak üzere, uygun yeni katalizörler geliştirmede kayda değer çalışmalar mevcuttur. Cu, ATRP’de en fazla kullanılan katalizördür. Stiren, metil metakrilat ve akrilonitril monomerleri Cu

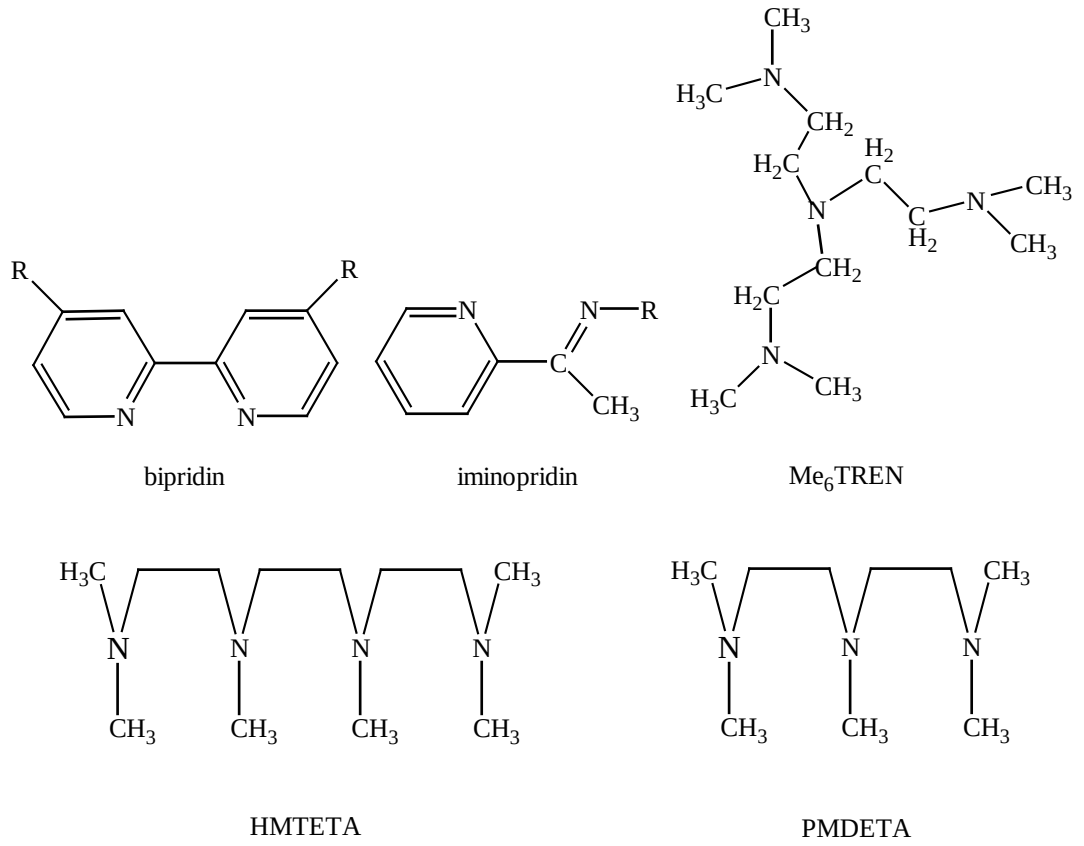
katalizörlü ATRP’de başarıyla kullanıldı [39,37,79].Cu kullanılarak gerçekleştirilen ATRP ilk kez 1995 yılında gerçekleştirildi [60,81].Genelde 2 mol bpy ile komplekslendirilmiş bakır halojenürler kullanıldı. Dönüşüm ile molekül ağırlığının düzgün bir şekilde arttığı görüldüğü kontrollü polimerizasyon S, MMA ve MA için gerçekleştirildi [105]. Heterojenlik indisi nispeten düşüktü (HI=1.2–1.5) ve polimerlerin molekül ağırlıkları 100000’in üzerindeydi. Fakat çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metali katalizörlerinin kullanımı sakınca doğurabilmektedir.

1.6.5. ATRP’de Kullanılan Ligantlar

Ligantların ATRP’deki rolü, organik ortamda katalizörün yani geçiş metal tuzunun çözünmesini ve uygun bir reaktivite için metal merkezinin ayarını sağlamaktır. Çoğunlukla azot atomu içeren ligantlar (2,2'-bipridin türevleri gibi) bakır katalizörlü ATRP’de yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aksine kükürt, oksijen ya da fosfor ligantları uygun olmayan elektronik etkilerden dolayı ATRP’de daha az etkilidir. En önemli bipridin türevi, 4,4'-di (5-nonil)-2,2'-bipridindir. Bipridin türevlerinin sentezi daha zahmetli olduğu için en fazla kullanılan azot içeren ligand 2,2'-bipridindir. Bununla birlikte bu ligantlar demir katalizörleri ile birlikte de kullanılabilirler. Fosfor ligantları ise rutenyum katalizörleri ile birlikte kullanılabilirler [61].

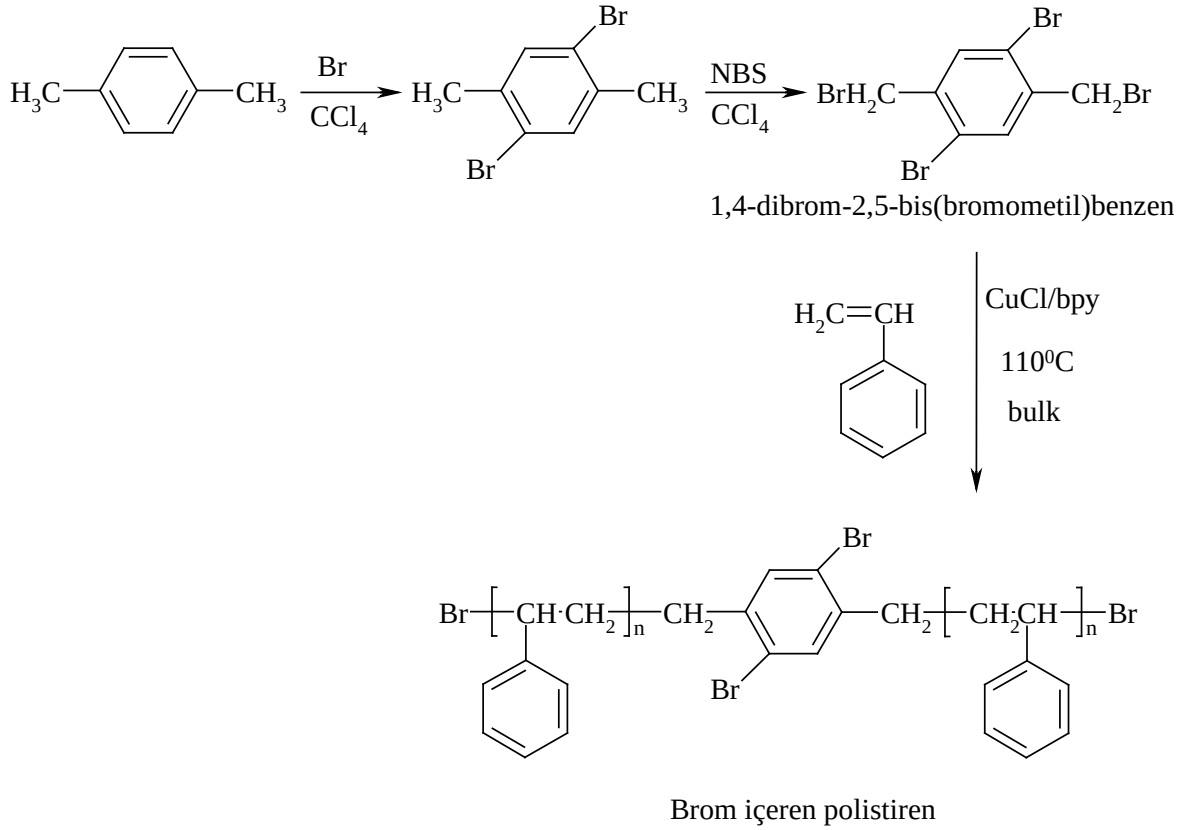
Matyjaszewski ve çalışma arkadaşları, N,N,N',N',N''-pentametildietilentriamin (PMDETA) ve 1,1,4,7,10,10-hegzametiltrietilentetraamin (HMTETA) bileşiklerinin kullanımının polimerizasyon hızını arttırdığını keşfettiler [88].Özellikle üç dişli bir ligant olan PMDETA daha az renkli oluşu, daha az polar ortam sağlaması, yüksek aktifliği ve düşük maliyetinden dolayı pek çok monomerin kontrollü polimerizasyonu için kullanılmaktadır. Hatta tri[2-(dimetilamino)etil]amin (Me₆TREN) bileşiği daha güçlü koordinasyon amini olarak bildirildi [106]. Şekil 23’te ATRP’de kullanılan bazı ligantlar gösterildi.

ATRP’de ligandın elektronik ve sterik etkileri kendi davranışını etkiler. Azot içeren ligantlarının çeşitli tipleri için aktivitenin azaltılmasına sebep olan sıra R₂N- > pridinler > R-N= > Ph-N= > Ph-NR- şeklindedir [107].



Şekil 23. ATRP’de kullanılan bazı ligantlar

[108], Şekil 24’de görüldüğü gibi 1,4-dibromo-2,5-bis (bromometil) benzen molekülünü sentezleyerek CuBr / 2,2'-bipyridin katalizörlüğünde etkili bir ATRP başlatıcısı olarak kullandılar.



Şekil 24. PS'nin CuBr / 2,2'-bipridin katalizörlüğünde ATRP ile sentezi

1.6.6. ATRP'de Kullanılan Çözücüler

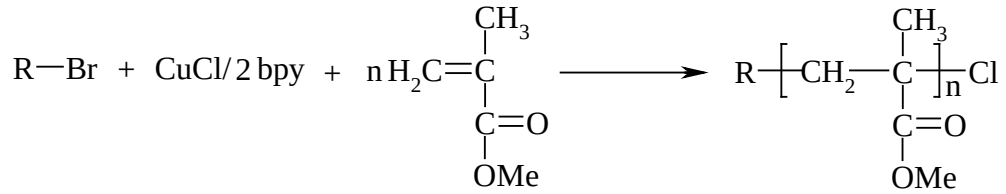
ATRP reaksiyonları bulk (kütle), çözelti ve heterojen sistemlerde (emulsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilmektedir. Fakat genellikle bulk olarak yapılmaktadır. Çözücü ilave etmek polimerizasyon oranını azaltmak ve düşük polidispersiteye sahip polimerler meydana getirmek için gerek duyulmaktadır. Farklı monomerler için benzen, toluen, tetrahidrofuran (THF), difenileter, etilasetat, aseton, dimetilformamid (DMF), etilen karbonat, su ve çeşitli alkoller gibi çözücüler kullanılmaktadır. Fakat polimerleşme nispeten benzen, toluen ve difenileter gibi apolar çözücülerde yapılmaktadır. Çünkü kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir. Polar ortam katalizörün çözülerek bozulmasına yardım etmektedir.

Polimerleşme R-X başlatıcısı ve Cu / bpy katalizörü ile 1. dereceden bir kinetik üzerinden yürüdüğünden çözeltiyi %50 oranında seyreltme, bulk polimerizasyonuna

göre 4 kat daha yavaş polimerleşme hızına yol açmaktadır. Çeşitli parametreler çözücü seçiminde kullanılmaktadır. ATRP için iyi bir çözücü, çözücüye zincir transferine en az izin vermeli ve yan reaksiyonlar oluşturmamalıdır. Farklı çözücülerde, çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler meydana gelebilmekte ve bu da katalizörün yapısını değiştirmektedir. Çözücü seçimi, istenen molekül ağırlığını belirleyen faktör olan olası zincir transferi için belirlenmelidir [88,107].

1.6.7. ATRP’de Halojen Değişimi

Halojen değişimi, akrilat gibi daha düşük aktivitede makrobaşılatıcı ve bir metakrilat gibi daha aktif monomer ile blok kopolimer sentezinde tavsiye edilmektedir [109,110,55-59].



Şekil 25. ATRP’de halojen değişimi

Şekil 25’deki R-Br bağı, CuCl katalizörünün kullanılmasıyla yarılr. Böylece reaksiyonun başlama basamağı hızlı olur. Bununla birlikte, C-Cl bağı C-Br bağından daha güçlü olduğu için, başlama basamağından sonra çoğu zincirlerin uçları klor atomlarına sahiptir. Zincirlerdeki C-Cl bağı daha yavaş aktive olur ve böylece çoğalma basamağı hızı, başlama basamağıninkine göre azalır. Artırılmış başlama basamağı etkinliğine ve dar polidispersiteye sahip ikinci bir blok kopolimerin oluşumu sağlanır. Bu olay, halojen değişimli ve halojen değişimsiz hazırlanan blok kopolimerler arasındaki gradient elution kromatografi (GPEC) ve iki boyutlu kromatografi kullanılarak belirlenen moleküler heterojenliğin karşılaştırılması ile açıkça görülür.

1.6.8. ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri

ATRP’nin en büyük dezavantajları kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir [66,97]. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör kalıntıları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. ATRP’de, çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılır. Bu yöntemlere ek olarak polimerin iyon değiştirici reçineler ile muamele edilmesi [111] ve iyonik çözeltilerin kullanımı ile katalizörün uzaklaştırılma yöntemleri de geliştirildi [112,113]. Bu tip saflaştırma yöntemleri, yüksek maliyete sahip olmaları, uzun zaman almaları, fazla miktarda polimer kaybına sebep olmaları ve katalizörü ayırmada karşılaşılabilen zorluklar gibi bir çok dezavantajlara sahiptir.

1.6.8.1. Kolon Kromatografisi Yöntemi

Bu yöntemde, polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF’de çözülür ve daha sonra alümine bir kolondan geçirilir[114].

1.6.8.2. Çöktürme Yöntemi

Polimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntem de çöktürme yöntemidir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır [115]. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir.

1.7. ATRP, NMP 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 ($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 [109]. 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 ürününden 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 yapı-reaktivite ilişkisinin geniş kapsamlı olarak incelenmesi konularıdır [116].

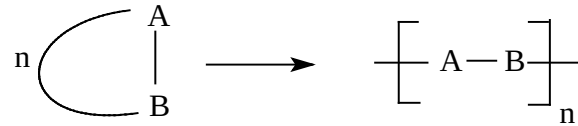
RAFT yöntemi özellikle, radikalik olarak herhangi bir şekilde polimerleşen monomerlere uygulanabilir. Buna karşılık, vinil esterlerin reaksiyonu RAFT ile zordur ve vinil esterler için ya çok yüksek sıcaklıkların ($>140\text{ }^{\circ}\text{C}$) ya da ditiyoesterlerin yerine ksantatların kullanılması gerekir. Bazı sistemler için etkili bir çapraz-çoğalma olabileceğini düşünmek de zordur. Prensipde bütün klasik radikal sistemleri RAFT'a veya etkili bir transfer maddesinin varlığında başka bir bozulmuş zincir transfer sistemine dönüştürülebilir. Son uç grupları alkil iyodürler, metakrilatlar veya tiyoesterlerdir. Ditiyoesterler ticari olarak satın alınamazlar. Katalitik zincir transferi ile elde edilen metakrilat oligomerleri sadece metakrilatların polimerizasyonunda etkilidir. Bozulmuş zincir transferi için hiçbir katalizöre ihtiyaç yoktur ama gerçekte katalizörün rolü radikalik başlatıcı tarafından üstlenilir. Aynı zamanda bu, başlatıcının bazı istenmeyen uç gruplar içerebileceği ve polimerizasyonun sonlanma oranının ayrışmamış başlatıcı miktarı tarafından belirleneceği anlamına gelmektedir. Bozulmuş zincir transferin bir dezavantajı, reaksiyon ortamında her zaman düşük molekül ağırlıklı bir radikalın sonlanma için bulunmasıdır. Buna karşılık, ATRP ve NMP sistemlerinde yeterli dönüşümlerde sadece uzun zincirler vardır ve böylece sonlanma oldukça yavaştır. RAFT gibi bozulmuş zincir transfer yöntemleri için bundan sonra yapılacak araştırmalar, daha iyi (daha ucuz, daha az zehirli, daha az renkli ve kokulu) transfer olabilen grupların elde edilmesi ve daha etkili çapraz-çoğalma yöntemlerinin bulunması yönünde olacaktır.

Kısaca NMP'nin esas avantajı herhangi bir metalin kullanılmamasıdır. ATRP, uç gruplarının ucuz olması ve katalizörün kolaylıkla uzaklaştırılabilmesinden dolayı düşük molar kütleli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi için 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 moleköl ağırlıklı polimerlerin elde edilmesinde başarılı olabilmektedir. Ayrıca RAFT yönteminde çok dar moleköl 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 [52, 4].

1.8. Halka-Açılma Polimerizasyonu

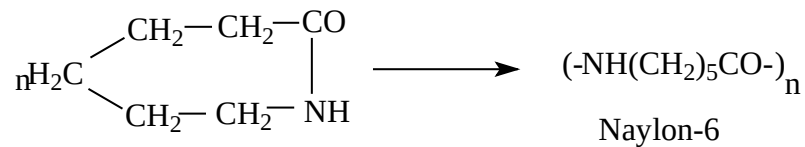
Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve aşağıda verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



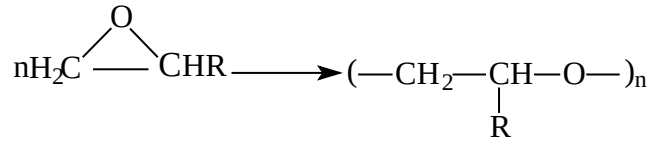
Şekil 26. Halka-açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamatlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Poli(bütlen 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 [117-122]. Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler aşağıda verilmiştir:

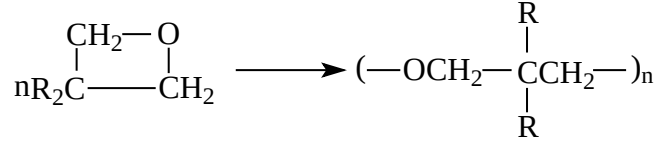
ε -kaprolaktam,



Etilen oksit(R=H), Propilen oksit(R=CH₃),



Oksasiklobutanlar,



Şekil 27. Halka-Açılma polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomerler

Bu polimerler, monomerlerine göre, poli(ε-kaprolaktam), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka-açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amid bağları gibi fonksiyonlu grupların bulunması nedeniyle, genellikle kondensasyon bölümüne girmektedir [2].

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.

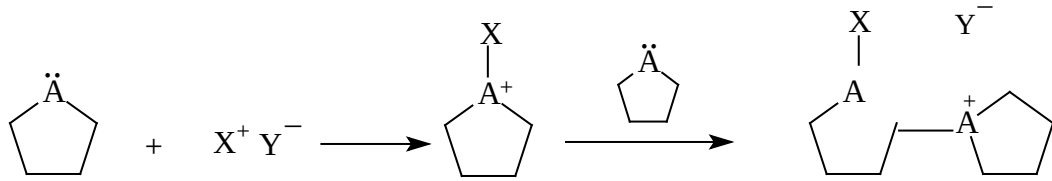
1. Katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

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.

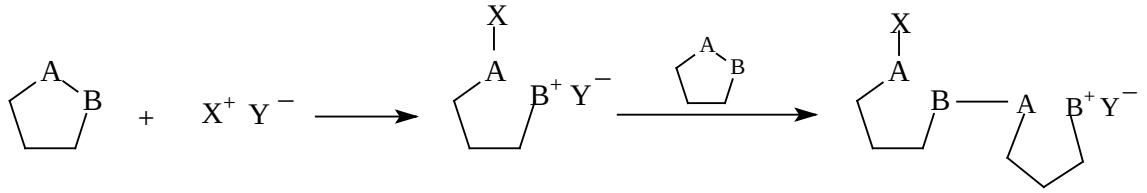
1.8.1. Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

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



Şekil 28. 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 [4].



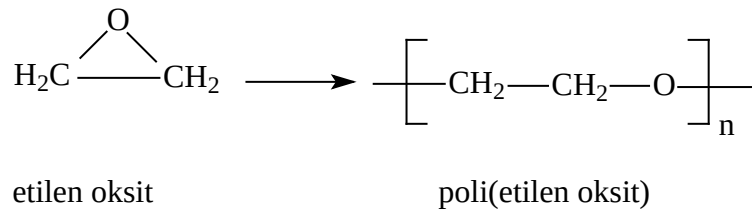
Şekil 29. Mekanizma B

1.8.2. Halka-Açılma Polimerizasyonuna Örnekler

1.8.2.1. Halkalı Eterler

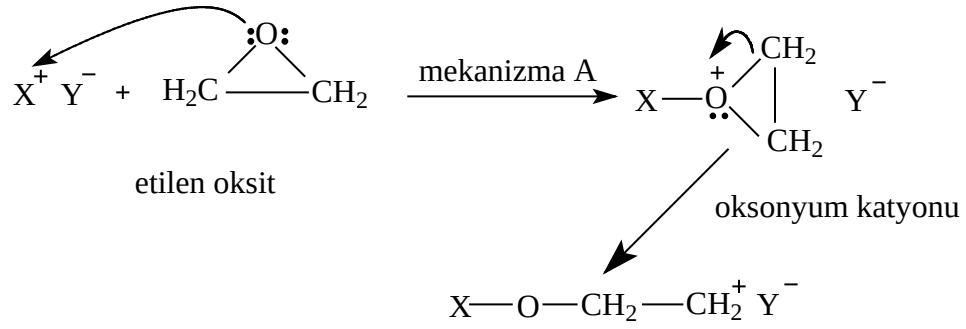
Epoksitler

Etilen oksit, hem anyonik hemde katyonik katalizörler yanında polimerleşir.

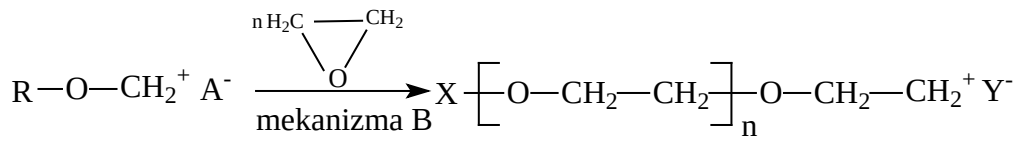


Şekil 30. Etilen oksitin polimerleşme reaksiyonu

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometal bileşikler; katyonik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir. Etilen oksitin XY gibi bir başlatıcıyla katyonik halka-açılma polimerizasyonunun başlama adımında, başlatıcıdan gelen X^+ epoksitin oksijenine katılarak siklik oksonyum katyonu oluşur (A mekanizması) veya siklik oksonyum katyonu daha sonra açılarak doğrusal katyon verir (B mekanizması)



Şekil 31. Etilen oksitin mekanizma A üzerinde büyümesi

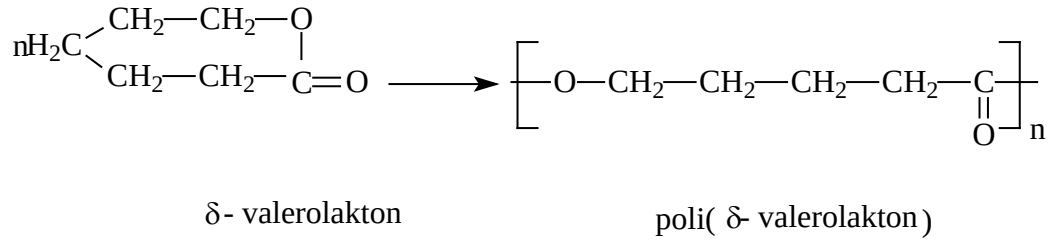


Şekil 32. Etilen oksitin mekanizma B üzerinde büyümesi

Mekanizma A üzerinde büyümede yeni bir etilen oksit monomerindeki oksijen, oksonyum katyonundaki sterik açıdan en az engellenen CH₂ karbonuyla etkileşir. B mekanizmasında büyüme ise, doğrusal katyon başlama adımına benzer şekilde monomer moleküllerini katması şeklinde ilerler.

1.8.2.2. Laktonlar

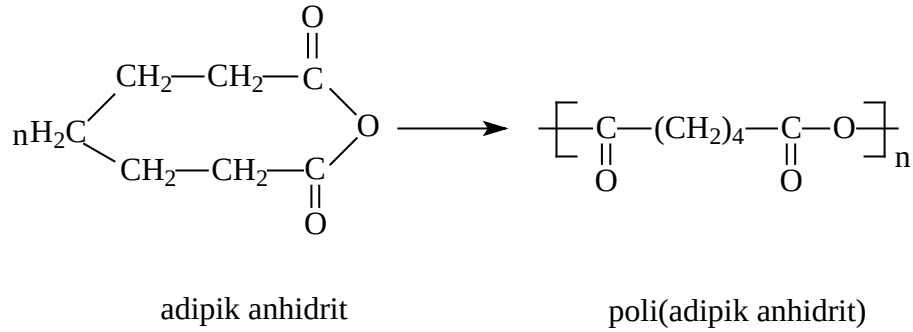
Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ya da katyonik katalizörlerle poliesterler verecek şekilde polimerleşirler. Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır. Halkanın büyüklüğü laktonların polimerizasyonunda önemlidir.



Şekil 33. δ - Valerolaktonun polimerleşme reaksiyonu

1.8.2.3. Halkalı Anhidritler

Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka-açılma polimerizasyonuna uğrarlar. Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, Al_3 veya BF_3 eterat gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay 2-etikhekzanat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir.

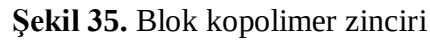


Şekil 34. Adipik anhidritin polimerleşme reaksiyonu

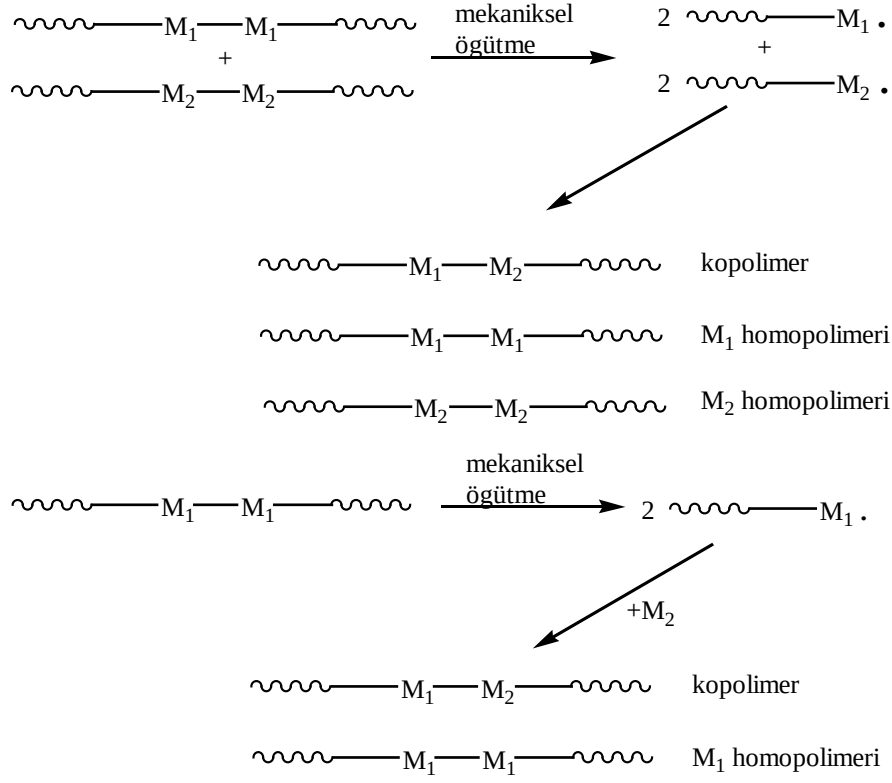
1.9. Blok Kopolimer

Blok polimerizasyonu monomerlerin doğrudan doğruya veya pek az katkı maddeleri ile polimerizasyonuna dayanır. Basamaklı polimerizasyonuna uğratılan monomerler genellikle bu yöntemle polimerleştirilir. Yabancı maddelerin polimerizasyon ortamına girme olasılığı pek az olup polimerik ürünün ayrılması oldukça kolaydır. Blok polimerizasyon yönteminin kondensasyon polimerizasyonları için özellikle elverişliliği olduğu söylenebilir. Çünkü bu tür polimerizasyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimer

Blok kopolimer, iki veya daha fazla polimer zincirlerinin uç uca kimyasal olarak bağlanmış şeklidir [17]. Bu zincir parçaları ana zincir boyunca birbirini izlerler (Şekil 35). Oysa graft kopolimerlerde bir monomerden oluşan zincir ikinci monomerden oluşan ana zincir üzerine aşılır [123].



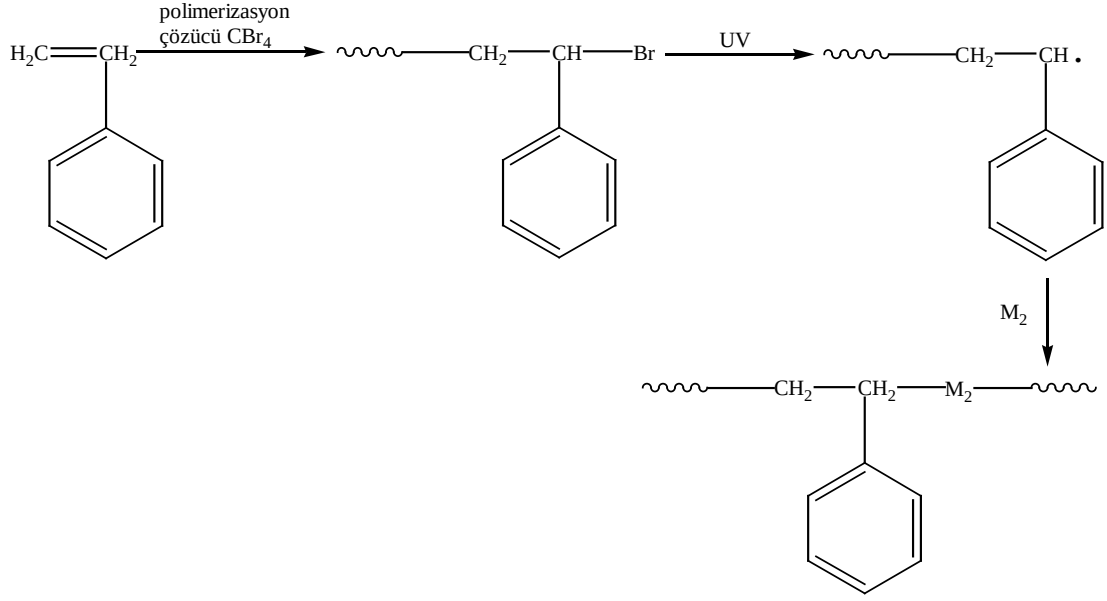
İki farklı homopolimerin birlikte öğütülmesi sırasında zincir kırılması sonucu oluşan iki farklı aktif polimer zinciri yeniden birleşerek blok kopolimer verebilir. Bir polimerin farklı bir monomer yanında mekaniksel kuvvet etkisinde bırakılması da blok kopolimer sentezine yol açar.



Şekil 36. Mekaniksel öğütme ile blok kopolimer oluşumu

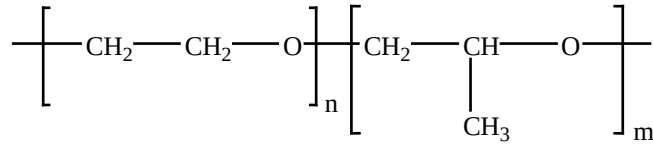
Kimyasal yapıları farklı iki homopolimerin iyonlaştırıcı ışınlar ya da UV ışınları ile etkileştirilmesiyle de blok kopolimerler sentezlenebilir.

Zincir uçlarında kolay kırılabilen kimyasal bağların bulunduğu polimerlerden yararlanılarak blok kopolimerler hazırlanabilir. Şekil 37'daki fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleşme bu gruba örnek verilebilir.



Şekil 37. Polistirenin fotopolimerizasyon yöntemi ile blok kopolimer sentezi

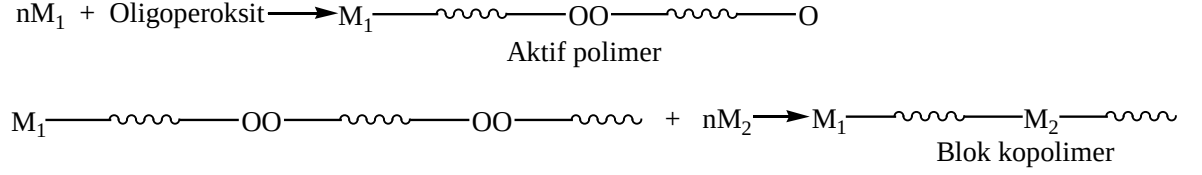
Sonlanmamış makro-radikallerin bulunduğu “yaşayan” polimerlere anyonik polimerizasyonla yeni bir polimer zinciri ilave edilmesiyle de blok kopolimerler elde edilebilir. Hala aktif olan polimere ikinci bir monomerin eklenmesi homopolimer ile kirlenmemiş, uzunluğu doğru olarak bilinen ve kontrol edilen bir kopolimer bloğuna yol açar. Birçok ticari polimer bu yolla elde edilir. Şekil 38’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 38. 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 39'deki gibi blok kopolimer elde edilir [132].



Şekil 39. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi

Dallanmış blok kopolimerlerin eldesi için, makromonomerler ve makrobaşlatıcıların kullanımı uygundur [133]. Makrobaşlatıcılar serbest radikal gruplarına göre makroazo başlatıcılar ve makroperoksi başlatıcılar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Örneğin diizosiyanat sonlu polietilen glikol ile t-bütil hidroperoksitin reaksiyonu ile bir makroperoksi başlatıcı sentezlenebilir. Makroazo başlatıcılar, azobissiyanopentanol ve izosiyanat uçlu polietilen glikolün reaksiyonu ile elde edilebilirler. Her iki başlatıcı çeşidi de bir vinil polimerizasyonunu başlatabilir ve bir basamakta blok kopolimer oluşumunu sağlayabilir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Maddeler

1. 3-klor-1,2-propandiol, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
2. Metil metakrilat (MMA), Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl_2 üzerinde bir gece bekletilerek kurutuldu, CaH_2 üzerinden vakumda destillendi.
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. Etanol, Birpa ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
6. ϵ -Kaprilolakton, Alfa Aesar GmbH & Co KG ve %99 oranında olanı kullanıldı.
7. Saf su
8. Benzen Sigma-Aldrich ürünü idi.
9. Kloroform Sigma-Aldrich ürünü idi.
10. Dibutyltin dilaurate (DBDTL) stok çözeltisi kullanıldı.
11. Bakır-I-bromür, Aldrich A.G. ürünü olup olduğu gibi kullanıldı.
12. N,N,N',N',N''-pentametildietilentrüamin (PMDETA), Fluka ürünü idi.

2.2. Kullanılan Aletler

2.2.1. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı

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

2.2.2. 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.

2.2.3. Yağ Banyosu

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

2.2.4. FT-IR Spektrofotometre

Alpha-p Bruker model olup sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

2.2.5. NMR Spektrofotometre

Bruker Ultra Shield Plus markalı olup, Ultra long hold time 400 MHz NMR Spektrometresi organik bileşiklerin (sentetik organik bileşikler, doğal organik bileşikler, organometalik bileşikler, organik metal kompleksleri, polimerler vb.) yapı aydınlatılmasında kullanılır.

2.2.6. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Malvern Marka Viscotek model RI-UV-GPC max olup çözücü olarak THF kullanıldı. GPC değişik kalibrasyon yöntemleri gerektirir. Kalibrasyon için dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polisitiren ve polietilen oksit kullanılmaktadır.

2.2.7. Diferansiyel Gravimetrik Analiz (TGA)

Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum olup, termal ayrışma proseslerinin hem nitel hem de nicel özelliklerini elde etmek mümkündür. Ara yüzü, verimli gaz transferi için seramik ağzın pozisyonu Örneğe ayarlanarak yüksek hassasiyette analiz yapılmasını sağlar.

2.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

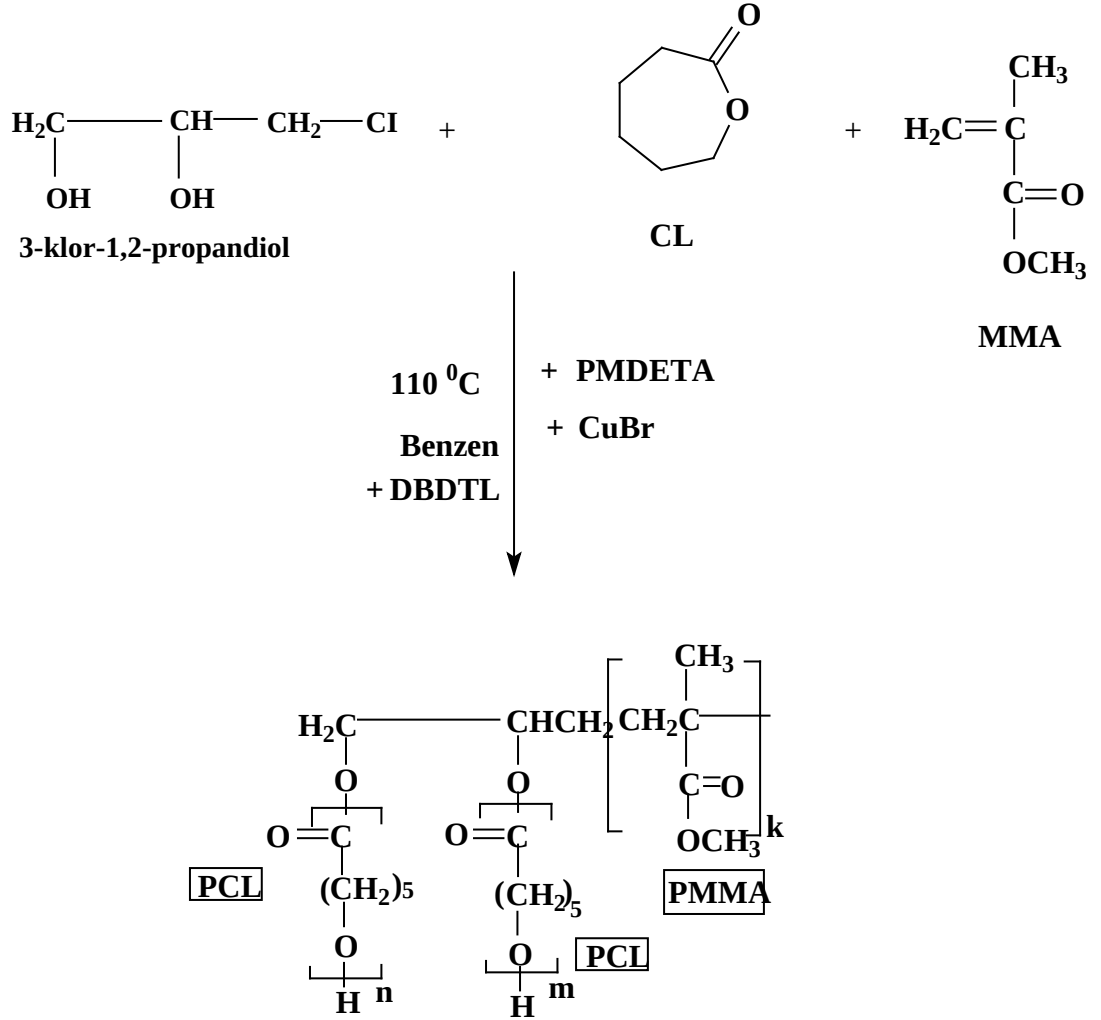
Perkin Elmer DSC olup, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

2.3. Deneylerin Yapılışı

2.3.1. 3-klor-1,2-propandiol Başlatıcısı ile Aynı Anda ve Tek Basamakta Yapılan ATRP ve ROP Polimerizasyonu

ATRP ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki 3-klor-1,2-propandiol, metilmetakrilat (MMA), ϵ -kaprilolakton (CL), bakır-I-bromür (CuBr), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamin (PMDETA), dibutyltin 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. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp belirli sıcaklıklardaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun yapılması sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği kloroform da çözülerek alındı. Tüp muhteviyatı 10 katı metanol içerisine dökülerek poli (CL-b-MMA) üç kollu blok kopolimerler çöktürüldü. Dekante işleminden sonra blok kopolimerlerin oda sıcaklığında vakum etüvünde 40 °C sıcaklıkta üç gün süreyle

kuruması sağlandı. Oluşan blok kopolimerler tartılarak paketlenildi. Reaksiyon aşamaları Şekil 40’da gösterildi.



Şekil 40. Poli (CL-b-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin sentez rotası

2.3.2. Poli (CL-b-MMA) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Elde edilen üç kolu blok kopolimerler fraksiyonlu çöktürme yöntemiyle de karakterize edildi. Fraksiyonlu çöktürme deneylerinde THF (tetrahidrofuran) çözücü ve petrol eteri çöktürücü olarak kullanıldı. Belirli miktarda (yaklaşık 0,1 g) polimer örneği 10 ml THF içerisinde çözüldü. Bu çözeltinin 5 ml’si üzerine bir büretten damla damla petrol eteri

dökülerek çökmenin tamamlandığı hacim kaydedildi. Çöktürücü (petrol eteri) ml / çözücü (THF) ml hacim oranından γ değerleri bulundu. γ ile gösterilen bu değer her bir polimer için karakteristiktir. Ayrıca fraksiyonlu çöktürme yöntemi ile blok kopolimerlerin reaksiyona girmemiş homopolimerlerinden ayrılması sağlandı [1]. Poli (CL-b-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin γ değerleri Ek Tablo 1-3' de görüldüğü gibi 0.42-0.68 değerleri arasındadır.

3. BULGULAR

3.1 Poli (CL-b-MMA) Üç Kollu Blok Kopolimerler Sentezi

Başlangıç maddesi olan 3-klor-1,2-propandiol, Fourier-transform infrared (FT-IR), proton nükleer magnetik rezonans ($^1\text{H-NMR}$) spektroskopileri ile karakterize edildi. 3-klor-1,2-propandiol' ün Ek Şekil 1'deki FT-IR spektrumunda $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ ' de -OH grupları, $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grupları, 704 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ grubuna bağlı Cl piki görülmektedir. Ek Şekil 3' teki 3-klor-1,2-propandiol' ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna göre, 3.6 ppm' de -OH grubu protonlarının, 3.9 ppm ve 4.0 ppm' de -Cl grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının, 4.0 ppm'de -OH grubuna bağlı -CH protonlarının, 4.0 ppm ve 5.0 ppm' de -OH grubuna bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarının piklerini göstermektedir.

ATRP ve ROP mekanizmasına uygun olarak belirli miktardaki 3-klor-1,2-propandiol ATRP-ROP başlatıcısı, MMA ve CL monomerleri kullanılarak tek basamakta ve aynı anda gerçekleştirilen polimerizasyon ile uç kollu blok kopolimer sentezi yapıldı. Poli (CL-b-MA) blok kopolimerlerinin sentezi Bölüm 2.3.1'de açıklandı. Sentezlenen blok kopolimerler $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, TGA, DSC, GPC ve γ teknikleri kullanılarak karakterilize edildi.

Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin Ek Şekil 2'deki FT-IR spektrumunda $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ ' de alifatik $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$, 1723 cm^{-1} ' de C=O , 1099 cm^{-1} ' de C-O gruplarının piki görülmektedir. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin Ek Şekil 4'teki $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 0.7 ppm'de polimetil metakrilat (MMA) grubunun $-\text{CH}_3$, 0.9 ppm'de başlatıcı grubunun $-\text{CH}_2$, 1.1 ppm'de poli ϵ -kaprolakton (poli-CL)'ün -OH, 1.3 ppm'de başlatıcı grubunun $-\text{CH}$ ve CH_2 , 1.8 ppm'de poli-CL' nin $-\text{OCH}_2$, 3.5 ppm'de poli-MMA' nın $-\text{OCH}_3$ grubu protonlarının pikleri görülmektedir. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin TGA eğrileri Ek Şekil 5, 6, 7' de gösterilmiştir. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) TGA spektrumunda 305 ve $373.72\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarında iki bozunma sıcaklığı görülmektedir. Oysa BB-8 ve BC-1 kodlu blok kopolimerin TGA spektrumunda sırasıyla $372,42\text{ }^\circ\text{C}$ ve $374.96\text{ }^\circ\text{C}$ ' de tek bozunma sıcaklığı gözlenmiştir. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin Ek Şekil 8 'deki DSC spektrumunda $5\text{ }^\circ\text{C}$ de T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve $73\text{ }^\circ\text{C}$ T_m (erime sıcaklığı) görülmüştür.

Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin GPC diyagramları Ek Şekil 26-42’de gösterilmiştir. Tablo 1-3’te poli (CL-b-MMA) üç kollu blok kopolimerlerin M_n ve M_w/M_n değerleri verilmiştir.

Blok kopolimerlerin, Ek Şekil 9-25’deki $^1\text{H-NMR}$ spektrumları kullanılarak blok uzunlukları hesaplandı ve Tablo 1-3’ te poli-MMA/poli-CL blok uzunluğu oranları verilmiştir. Blok uzunlukları, poli-CL ’nın $-\text{OCH}_2$ ($\delta=0.56-0.66$ ppm) ve poli-MMA’ nın $-\text{OCH}_3$ ($\delta=1.0$ ppm) integral oranları kullanılarak hesaplandı.

3.2. Poli (CL-b-MMA) Blok Kopolimerlerin Fraksiyonlu Çöktürme Deneyleri

Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerlerin γ değerleri Ek Tablo 1-3’ de görüldüğü 0.42-0.68 gibi değerleri arasındadır. Homo poli-MMA ve homo poli-CL için γ değerleri sırasıyla 0.50-0.55 [12] ve 1.02-1.20 [134] ’dır. Bu değerler ilgili homopolimerlerin γ değerlerinden farklılık göstermektedirler. Fraksiyonlu çöktürme deneyleri blok kopolimer oluşumu için bir kanıttır.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yeni bir ATRP-ROP başlatıcısı kullanılarak aynı anda MMA' nın ATRP ve CL' nin ROP' u gerçekleştirilerek üç kollu blok kopolimer sentezi yapıldı. Bu amaçla başlatıcı olarak 3-klor-1,2-propandiol kullanılarak poli (MMA-b-CL) blok kopolimerler çeşitli parametreler (başlatıcı ve monomer miktarı, polimerizasyon zamanı) değiştirilerek sentezlendi. Blok kopolimer sentezi için önerilen bu yöntem basit, ucuz ve etkili bir yöntemdir. Başlatıcı olarak kullanılan 3-klor-1,2-propandiol ve elde edilen blok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektroskopik metotlar tercih edildi. Bu metotlar yapı oluşumlarını doğrulamaktadır. Blok kopolimer oluşumunu doğrulamak için ek olarak çok güvenilir ve pratik bir metot olan fraksiyonlu çöktürme işlemi uygulandı. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar blok kopolimer oluşumunu doğrulamaktadır.

ATRP ile sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları, heterojenlik indisleri ve polimer mimarilerinin kontrolü mümkündür. ROP, elde edilmek istenen son gruplara sahip polimerlerin sentezi için kontrollü polimerizasyona iyi bir örnektir. ATRP ve ROP yöntemleriyle sentezlenebilen polimerlerin maliyetleri nispeten diğer yöntemlerle sentezlenenlerden daha düşüktür ve bu yöntemlerle tek basamakta (one-step) blok kopolimer hazırlamak için önerilen mekanizma basit, ucuz ve etkilidir. 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı poli (MMA-b-CL) üç kollu blok kopolimerin sentezinde çok iyi bir başlatıcı özelliği gösterdiği görüldü. Poli-MMA nispeten sert iken düşük molekül ağırlığına sahip CL homopolimeri viskoz bir hale sahiptir. Bu yüzden blok kopolimer oluşumunda yapıya poli-CL birimleri girdiğinden poli-MMA 'nın sertliği gözle görülür biçimde azalma göstermiştir. Polimerik ürünün mekanik özelliklerinde iyileşmeler kullanım alanlarında artmaya neden olacaktır. Aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen ATRP ve ROP reaksiyonlarının kopolimer sentezinde kullanımı oldukça yenidir.

5. KAYNAKLAR

- [1]. Öztürk, T. “Yeni bir Başlatıcı sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu”. Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi (2006) .
- [2]. Baysal, B., “Polimer Kimyası,” İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara. (1994).
- [3]. Göktaş,M,. “RAFT polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi”. Kafkas Üniversitesi. Yüksek lisans tezi (2010).
- [4]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2002)
- [5]. Savaşkan, S., 1994. Yeni İyon Değiştiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [6]. Young, R. J. ve Lovell, P. A., 1997. Introduction to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., London.
- [7]. Carraher, C. E., “Polymer Chemistry” 1, Marcel Dekker, Inc., New York. 327s .(1996).
- [8]. Lenz R W (1968) Organic chemistry of synthetic high polymers. *John Wiley and Sons, Inc.,New York*, pp.3-17.
- [9]. Matyjaszewski and Xia 2001, Hawker et al. 2001, Mayadunne et al. 1999.
- [10]. Hazer B (2003) Chemical modification of synthetic and biosynthetic polymers. *Biopolymers*,10 (6):181-208.
- [11]. Billmeyer, F. W., “Textbook of Polymer Science,” 3. Ed. John Wiley & Sons. Inc., New York (1984).

- [12]. Öztürk, T., “Polietilen Glikol İhtiva Eden Makrofotobaşlatıcılar ile Poli (Stiren-Blok-Etilen Glikol-Blok-Stiren) ve Poli (Metil Metakrilat-Blok-Etilen Glikol-Blok-Metil Metakrilat) Triblok Kopolimerlerinin Sentez,” Yüksek Lisans Tezi, K.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars (2002).
- [13]. Allcock, H. R., ve Lampe, F. W., “Contemporary Polymer Chemistry,” Prentice-Hall Inc. New Jersey (1981).
- [14]. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (2001).
- [15]. Kul, D., S. Yılmaz., T. Öztürk., M. Mısır., H. Kantekin., U. Ocak., ve Y. Gök., “Preparation of Sorbent Containing Polystyrene-2,3:8,9:14,15-Tribenzo-4, 13-dithia-6,11-dioxa-1,7,10,16-tetraaza hexadecane Dimethacrylate and Their Sorption Ability for Na^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} ,” *World Polymer Congress Macro 2004*, International of Symposium on Macromolecules, Paris, France, P5.4-27, (2004).
- [16]. Misra, G.S., ve Bajpai. U.D.N., “Redox Polymerization” Prog. Polym. Sci., 8, 61-131. (1982)
- [17]. Hazer, B., “Yeni Bir Yöntemle Blok Kopolimer Sentezi,” Doktora Tezi, KTÜ Tabii Bilimler Fakültesi, Trabzon (1978).
- [18]. Saçak, M., “Polimer Kimyası” Gazi Kitabevi, Ankara (2000).
- [19]. Kumar, A., ve Gupta, R. K., “Fundamentals of Polymers,” The McGraw-Hill Companies Inc., New York (1998).
- [20]. Odian, G., “Principles of Polymerization,” Mc. Graw-Hill Book Co., New York (1974).

- [21]. Kul, D., S.S. Yılmaz., T. Öztürk., A. Usta ve M. Mısır., “Synthesis of Novel Macromonomeric Peroxy Initiators of Styrene with the Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of the Initiation System Effects,” *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 348-357 (2006).
- [22]. Misir, M., T. Ozturk., M. Emirik., ve S.S. Yılmaz., "Synthesis of Novel Tetrahydrofuran-Epichlorohydrin [Poly (THF-b-ECH)] Macromonomeric Peroxy Initiators by Cationic Copolymerization and the Quantum Chemically Investigation of Initiation System Effects", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 2896-2909 (2010).
- [23]. Mısır, M., T. Öztürk., C. Volga., D. Kul., S. Yılmaz ve B. Hazer., “Katyonik Polimerizasyon ile Poli-THF-EPH İçeren Makroperoksi İnimerlerin Sentezi,” *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-1073, Kars, (2004).
- [24]. Zhu J., Zhou J., Zhu X., Chen G., “Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization Of Glycidyl Methacrylate With 2-Cyanoprop-2-Yl 1-Dithionaphthalate As a Chain Transfer Agent,” *Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry*, 42, 2558-2565 (2004).
- [25]. Lansalot M., Davis T., Heuts J., “RAFT miniemulsion polymerization: influence of the structure of the RAFT agent” *Macromolecules* 35, 7582-7591. (2002).
- [26]. Vasilieva, Y., Scales, C., Thomas, D., Ezel, R., Lowe, A., Ayres, N., McCormick, C., "Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43: 3141-3152 (2005).
- [27]. Convertine A., Lokitz B., Lowe A., Scales C., Myrick L., McCormick C., “Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and n,n-dimethylacrylamide at room temperature,” *Macromol. Rapid. Commun.*, 26, 791-795 (2005).

- [28]. Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.*, 24, 2995 (1986).
- [29]. Wang j., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, 28, 7572 (1995).
- [30]. 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).
- [31]. Perruchot C., Khan MA., Kamitsi A., Armes SP., Von Werne T., Patten TE., "Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP," *Langmuir*, 17(15), 4479-4481 (2001).
- [32]. Zheng G., Stöver H., "Grafting of poly(alkylmethacrylates) from swellable poly(DVB80-co-HEMA) microspheres by atom transfer radical polymerization," *Macromolecules*, 35(20), 7612-7619 (2002).
- [33]. Ozturk, T., S.S. Yilmaz ve B. Hazer., "Synthesis of a New Macroperoxy Initiator with Methyl Methacrylate and T-Butyl Peroxy Ester by Atom Transfer Radical Polymerization and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers," *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 811-820 (2008).
- [34]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., "Synthesis of Poly(Ethylene Glycol-b-Styrene) Block Copolymers by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization," *J. Polym. Res.*, 15, 241-247 (2008).
- [35]. Ozturk, T., ve B. Hazer., "Synthesis and Characterization of a Novel Macromonomer Initiator for Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT). Evaluation of the Polymerization Kinetics and Gelation Behaviors," *J. Macromol. Sci. Part A*, 47, 265–272 (2010).

- [36]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, B. Hazer ve Y.Z. Menciloglu., "ATRP of Methyl Methacrylate Initiated with a Bifunctional Initiator Bearing Bromomethyl Functional Groups: Synthesis of the Block and Graft Copolymers", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 1364–1373 (2010).
- [37]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., "Reactions of tert-Butyl Bromomethyl Benzoyl Peroxide with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Block Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers," *6th International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering-APME-6*, Istanbul, Turkey, P-58, 113, (2005).
- [38]. Öztürk, T., S.S. Yılmaz, ve B. Hazer., "Reactions of BBP with Methyl Methacrylate by ATRP Method and Copolymerization with Conventional Vinyl Monomers," *International Conference on Polymer Synthesis–Warwick*. Coventry, England, CL37, (2006).
- [39]. Öztürk, T., M. Mısır, C. Volga, D. Kul, S. Yılmaz ve B. Hazer, "Metil Metakrilatin bpy/CuCl Başlatıcı Sistemi ile Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)," *XVIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-1176, Kars, (2004).
- [40]. Öztürk, T., ve B. Hazer., "Yeni Bir RAFT Makromonomer Başlatıcının Homo-Graft-Polimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme," *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-080, Sivas, (2009).
- [41]. Öztürk, T., M. Göktaş ve B. Hazer, "Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcı Kullanılarak Blok Kopolimer Sentezi ve Karakterizasyonu," *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [42]. Jakubowski W., Lutz J.F., Slomkowski S., Matyjaszewski K., "Block and Random Copolymers as Surfactants for Dispersion Polymerization. I. Synthesis via Atom Radical Transfer Polymerization and Ring Opening Polymerization," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chem. Ed.* 43, 1498-1510 (2005).

- [43]. Zhao B., Brittain W., Synthesis, "Characterization and Properties of Tethered Polystyrene-b-Polyacrylate Brushes on Flat Silicate Substrates," *Macromolecules*, 35, 8813-8820 (2000).
- [44]. Tugulu S., Arnold A., Sielaff I., Johnsson K., Klok H.A., "Proteinfuntionalized polymer brushes," *Biomacromolecules*, 6, 1602-1607 (2005).
- [45]. Ishizu K., Satoh J., Sogabe A., "Architecture and Soltion Properties of AB type Brush-block-Brush Amphiphilic Copolymers via ATRP Techniques," *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 472-479 (2004).
- [46]. Zheng G., Pan C., "Preparation Of Star Polymers Based On Polystyrene Or Poly(Styrene-b-N-Isopropyl Acrylamide) And Divinylbenzene Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Polymer*, 46, 2802-2810 (2005).
- [47]. Kong X., Kawai T., Abe J., Iyoda T., "Amphiphilic Polymer Brushes Grown from the Silicon Surface by Atom Radical Transfer Polymerization," *Macromolecules*, 34, 1837-1844 (2001).
- [48]. Quinn J., Chaplin R., Davis T., "Facile Synthesis of Comb, Star, And Graft Polymers Via Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization," *Jounal of polyner science Part A: polymer Chemistry*, 40, 2956-2966 (2002).
- [49]. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T., *Polym. Prepr. Jpn.* 43, 1792 (1994).
- [50]. Goto, A. ve Fukuda, T., "Kinetics of Living Radikal Polymerization, " *Prog. Polym.Sci.*, 29 329-385 (2004).

- [51]. Matyjaszewski, K., "Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACSSymposium Series)," Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., (2003).
- [52]. Kul, D., "Poli (Etilen Oksit) Merkezli ve Poli (tert- Butil Akrilat) Kabuklu Yıldız-Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi," Karadeniz Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi. (2006).
- [53]. Kharasch, M. S. ve Zavist, A. F., 1951. Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XXIII. The Peroxide-Induced Addition of Sulfuryl Chloride to 1-Alkenes, J. Am. Chem. Soc., 73, 964-967.
- [54]. Nakagawa, Y., Miller, P. J. ve Matyjaszewski, K., 1998. Development of Novel Attachable Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. Synthesis of Block and Graft Copolymers from Poly (Dimethylsiloxane) Macroinitiators, Polymer, 39, 5163-5170.
- [55]. Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K. ve Granel, C., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System, Macromolecules, 34, 6641-6648.
- [56]. Hong, S. C., Pakula, T., ve Matyjaszewski, K., 2001. Preparation of Polyisobutene-Graft-Poly (Methyl Methacrylate) and Polyisobutene-Graft-Polystyrene with Different Compositions and Side Chain Architectures Through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecular Chemistry and Physics, 202, 3392-3402.
- [57]. Tang, C., Kowalewski, T., ve Matyjaszewski, K., 2003. Preparation of Polyacrylonitrile-block-poly (n-butyl acrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes, Macromolecules, 36, 1465-1473

- [58]. Tsarevsky, N. V., Sarbu, T., Goebelt, B. ve Matyjaszewski, K., 2002. Synthesis of Styrene-Acrylonitrile Copolymers and Related Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35, 6142-6148.
- [59]. Ramakrishnan, A., ve Dhamodharan, R., 2003. Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, Macromolecules, 36, 1039-1046.
- [60]. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995a. Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, J. Am. Chem. Soc., 117, 5614-5615.
- [61]. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., ve Higashimura, T., 1995. Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride / Dichlorotris - (triphenylphosphine) ruthenium (II) / Methylaluminum Bis (2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28, 1721-1723.
- [62]. Percec, V. ve Barboiu, B., 1995. "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl, Macromolecules, 28, 7970-7972.
- [63]. Davis, K. A., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., 1999. Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32, 1767-1776.
- [64]. Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y. ve Jasieczek, C. B., 1998a. Polymerization of *n*-Butyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents, Macromolecules, 31, 1535-1541.
- [65]. Wang, J. L., Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., 1997. Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30, 6507-6512.

- [66]. Matyjaszewski, K. ve Xia, J. H., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization, Chemical Reviews, 101, 2921-2990.
- [67]. Matyjaszewski, K., Jos, M., Paik, H. ve Gaynor, S. B., 1997. Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30, 6398-6400.
- [68]. Ando, T., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 1997. Iron (II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30, 4507–4510.
- [69]. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996. Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis (ortho-chelated) Arylnickel (II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 29, 8576–8582.
- [70]. Xu, W., Zhu, X., Cheng, Z., Chen, G. ve Lu, J., 2003. Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-octyl Acrylate Under Microwave Irradiation, European Polymer Journal, 39, 1349–1953.
- [71]. Curron, D. P., Trast, B. M. ve Fleming, I., 1991. In Comprehensive Organic Synthesis, Eds: Pergamon: Oxford, Vol. 4, 715 s.
- [72]. Matyjaszewski, K., Gobelt, B., Paik, H. ve Horwitz, C. P., 2001. Tridentate Nitrogen-Based Ligands in Cu-Based ATRP: A Structure-Activity Study, Macromolecules, 34, 430-440.
- [73]. Otsu, T., Yoshida, M. ve Tazaki, T., 1982. A Model for Living Radical Polymerization, Die Makromolekulare Chemie, 3, 133-140
- [74]. Noshag, A. ve McGrath, J. E., 1997. Block Copolymers In: Overview and Critical Survey, New York: Academic Pres.

- [75]. Goodman I., 1982. Developments in Block Copolymers, London: Applied Science
- [76]. Schue, F., Allen, G. ve Bevington, J. C., 1989. Comprehensive Polymer Science, Oxford: Pergaman; (Chapter 10).
- [77]. Louis, P. E. J., Gilbert, R. G., Napper, D. H., Teyssie, P. ve Fayt, R., 1991. Examination of the Preparation Of A Block Copolymer from Macroradicals Produced in Viscous Media, Macromolecules, 24, 5746-5751.
- [78]. Suzuki, T., Yamada, O., Murakami, Y., Takegami, Y. ve Watanabe, Y.,_1982. Syntheses of ABA Triblock Copolymers Initiated with Polymeric Metalloesteri Macromolecules, 15, 223–227
- [79]. Patten, T. E., ve Matyjaszewski, K., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization and The Synthesis of Polymeric Materials, Advanced Materials, 10, 901-915
- [80]. Fischer, H., 1999. The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 37, 1885-1901.
- [81]. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995b. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by A Cu (I) / Cu (II) Redox Process, Macromolecules, 28, 7901–7910.
- [82]. Kim, Y. J., Nagasaki, Y., Kataoka, K., Kato, M., Yokoyama M., Okano T. ve Sakurai Y. 1994. Heterobifunctional Poly (Ethylene Oxide)–One-Pot Synthesis of Poly (Ethylene Oxide) with A Primary Amino Group at One End and A Hydroxyl Group At The Other End, Polymer Bulletin, 33, 1-6.
- [83]. Coessens, V., Tomislav, P. ve Matyjaszewski K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Progress in Polymer Science, 26, 337–377.

- [84]. Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., 2003. Copolymerization of N,N-Dimethylacrylamide with n-Butyl Acrylate via Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 36, 2598-2603.
- [85]. Tao, L., Luan, B., Pan, C., 2003. Block and Star Block Copolymers by Mechanism Transformation. VIII Synthesis and Characterization of Triblock Poly (LLA-b-St-b-MMA) by Combination of ATRP and ROP, Polymer, 44, 1013–1020.
- [86]. Garcia, F. G, Pinto, M. R. ve Soares, B. G., 2002. Grafting of Polymethyl Methacrylate from Poly (ethylene-co-vinylacetate) Copolymer Using Atom Transfer Radical Polymerization, European Polymer Journal, 38, 759–769.
- [87]. Bütün, V., 1999. Synthesis, Characterisation and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water Soluble Block Copolymers, Doktora Tezi, Sussex Üniversitesi, İngiltere
- [88]. Xia, J. ve Matyjaszewski, K., 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, Macromolecules, 30, 7697–7700.
- [89]. Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., 1997. Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30, 2216–2218.
- [90]. Robinson, K. L., Khan, M. A., De Paz Banez, M. V., Wang, X. S. ve Armes, S. P., 2001. Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature, Macromolecules, 34, 3155–3158.
- [91]. Xia, J., 1999. Development and Applications of New Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization, Doktora Tezi, Carnegie Mellon University, Akron, USA.
- [92]. Teodorescu, M. ve Matyjaszewski, K., 1999. Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth) acrylamides, Macromolecules, 32, 4826–4831

- [93]. Nishikawa, T., Kamigaito, M., ve Sawamoto, M., 1999. Living Radical Polymerization in Water and Alcohols: Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Complex, Macromolecules, 32, 2204-2209.
- [94]. Percec, V., Barboiu, B. ve Kim, H.-j., 1998. Arenesulfonyl Halides: A Universal Class of Functional Initiators for Metal-catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene (S), Methacrylates, and Acrylates, J. Am. Chem. Soc. 120, 305-316.
- [95]. Davis, K., O'Malley, J., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., 1997. Effect of the Counteranion in Atom Transfer Radical Polymerization Using Alkyl (pseudo) Halide Initiators, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym.Chem), 38 (I), 687-690.
- [96]. Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., Wang J-L., Grimuaud, T. ve Patent T. E., 1998b. Utilizing Halide Exchange to Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization Macromolecules, 31, 6836-6840.
- [97]. Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J. ve Shooter, A. J., 1997. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper (I) Complexes. Macromolecules, 30, 2190-2193.
- [98]. Gobelt, B. ve Matyjaszewski, K., 2000. Diimino- and Diaminopyridine Complexes of CuBr and FeBr_2 as Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 1619-1624.
- [99]. Johnson, R. M., Corbin, P. S., Ng, C. ve Fraser, C. L., 2000. Poly (methyl methacrylates) with Ruthenium tris (bipyridine) Cores via $\text{NiBr}_2(\text{PR}_3)_2$ -Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecules, 33, 7404-7412.

- [100]. Fuji, Y., Watanabe, K., Baek, K. Y., Ando, T., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 2002. Controlled Radical Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with A Hydrophilic Ruthenium Complex and The Synthesis of Amphiphilic Random and Block Copolymers with Methyl Methacrylate, Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 40, 2055-2065.
- [101]. Moineau, C., Minet, M., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1999. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)-block-poly (n-butyl acrylate)-block-poly (methyl methacrylate) copolymers by two-step controlled radical polymerization (ATRP) catalyzed by $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, Macromolecules, 32, 8277-8282.
- [102]. Chan, S. H., Lam, L. S. M., Tse, C. W., Man, K. Y. K., Wong, W. T., Djuricic, A. B., ve Chan, W. K., 2003. Photosensitivity of functional polystyrene and poly (methyl methacrylate) synthesized by controlled radical polymerization, Macromolecules, 36, 5482-5490.
- [103]. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., 1997. Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, Macromolecules, 30, 7631-7633. [104]
- [104]. Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R., ve Teyssie, P., 1998 Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by An Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, Macromolecules, 31, 542-544
- [105]. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., 1995c. "Living"/Controlled Radical Polymerization. Transition-Metal-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, Macromolecules, 28, 7572-7573.

- [106]. Haddleton, D. M., Crossman, M. C., Dana, B. H., Duncalf, D. J., Heming, A. M., Kukulji, D. ve Shooter, A. J., 1999. Atom Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate Mediated by Alkylpyridylmethanimine Type Ligands, Copper (I) Bromide, and Alkyl Halides in Hydrocarbon Solution, Macromolecules, 32, 2110–2119.
- [107]. Honigfort, M. E., 2002. Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization, Doktora Tezi, The Graduate Faculty of The University of Akron
- [108]. Cianga, I. ve Yagci, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Comb-Like Polyphenylenes via Suzuki Coupling of Polystyrene Macromonomers Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, European Polymer Journal, 38, 695–703.
- [109]. 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.
- [110]. Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., McMurtry, G. P., Gaynor, S. G. ve Pakula, T., 2000. Simple and Effective One-pot Synthesis of (Meth)acrylic Block Copolymers Through Atom Transfer Radical Polymerization, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 38, 2023-2031
- [111]. Matyjaszewski, K., Pintauer, T. ve Gaynor, S., 2000b. Removal of Copper-based Catalyst in atom Transfer Radical Polymerization Using Ion Exchange Resins, Macromolecules, 33, 1476-1478.
- [112]. Sarbu T. ve Matyjaszewski, K., 2001. ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, Macromolecular Chemistry and Physics, 202, 3379-3391.
- [113]. Carmichael, A. J., Haddleton, D. M., Bon, S. A. F. ve Seddon, K. R., 2000. Copper (I) Mediated Living Radical Polymerization in An Ionic Liquid, Chemical Communications, 14, 1237-1238.

- [114]. Lutz, J. -F. ve Matyjaszewski, K., 2002. Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecular Chemistry Physics, 203, 1385-1395.
- [115]. Honigfort, M. E., Brittain, W. J., Bosanac, T. ve Wilcox, C. S., 2002. Use of Precipitons for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35, 4849-4851.
- [116]. Matyjaszewski, K., “Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series),” Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C., (2000).
- [117]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “One-Step Synthesis of Multiphase Block Copolymers via Simultaneous Free Radical and Ring Opening Polymerization Using Poly(Ethylene Oxide) Possessing Azo Group,” *J. Macromol. Sci. Part A*, 45, 572-577 (2008).
- [118]. Ozturk, T., ve I. Cakmak., “One-Step Synthesis of Star Block Copolymers via Simultaneous Free Radical Polymerization of Styrene and Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolacton Using Tetrafunctional Iniferter,” *J. Appl. Polym. Sci.*, (2009), (Baskıda).
- [119]. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer., "One-Step Synthesis of Triarm Block Copolymers via Simultaneous Reversible-Addition Fragmentation Chain Transfer and Ring-Opening Polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645 (2010).
- [120]. Öztürk, T., M. Gökteş ve B. Hazer., “Yeni Bir Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Başlatıcı Kullanılarak Aynı Anda Gerçekleştirilen RAFT ve Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ile Üç Kollu Blok Kopolimerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIII. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-081, Sivas, (2009).

- [121]. Öztürk, T., M. Gökteş., M. Işıklar., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Yeni Bir RAFT Makromonomerik Başlatıcının Graft Kopolimerizasyonu. Polimer Karakterizasyonu ve Kinetik İnceleme,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-036, Zonguldak, 2010.
- [122]. Öztürk, T., M. Gökteş., M.N. Atalar ve B. Hazer., “Aynı Anda Gerçekleştirilen Tersinir Ayrışmalı-Katılmalı Zincir Transfer ve Halka Açılması Polimerizasyonu ile Blok–Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu,” *XXIV. Ulusal Kimya Kongresi*, PP-089, Zonguldak, 2010.
- [123]. Set, B., I. Çakmak ve T. Öztürk., “Fotopolimerizasyon ile Epiklorhidrinin Graft Kopolimerlerin Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P95, 914, Konya, (2002).
- [124]. Hazer, B., “Synthesis and Characterization of Block Copolymers,” *Handbook of Polymer Science and Technology*, (Ed. Cheremissinof, N.P.), Marcel-Dekker, New York (1989).
- [125]. Allport, D. C. ve Janes, W. H., “Block Copolymers,” *Applied Science Publishers Ltd.*, London (1973).
- [126]. Jerome, R., Tayt, T., ve Quhadi, T., *Developments in Block Copolymerization Prog. Polym. Sci.*, 10, 87-170 (1984).
- [127]. Cakmak, I., ve T. Ozturk., “Synthesis of Triblock Copolymers via Photopolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Using Macrophotoinitiators Possessing Poly(Ethylene Glycol) Units,” *J. Polym. Res.*, 12, 121-126 (2005).
- [128]. Yılmaz, S.S., D. Kul, A. Usta, T. Öztürk ve M. Mısır, “Viscosity Behaviour of Poly(Caprolacton Dimethyl Methacrylate)/Poly(Ethylene Glycol) Blends in Various Solvents,” *Indian J. Chem., Section A*, 45A, 2031-2034 (2006).

- [129]. Öztürk, T., ve I. Cakmak., “Synthesis of Block Copolymers via Redox Polymerization Process: A Critical Review,” *Iranian Polym. J.*, 16, 561-581 (2007).
- [130]. Öztürk, T., ve I. Çakmak., “Poliepiklorhidrin Makroiniferterleri ile Çok Bloklü Kopolimerlerin Sentezi,” *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, PK-P44, İstanbul, (2001).
- [131]. Öztürk, T., I. Çakmak ve B. Set., “Polietilengikol Fenil Metilen Benamid Klorür Makrofotobaşlatıcıları ile Blok Kopolimer Sentezi,” *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, PEK-P94, 913, Konya, (2002).
- [132]. Volga, C., Hazer, B. ve Torul, O., “Kinetic of Vinyl Polymerization with a New Oligo Azo Peroxidic Initiators,” *J. Eur. Polym.*, A28, 907-912 (1997).
- [133]. Hazer, B., 1991a. Synthesis of PS-PEG and PMMA-PEG Branched Block Copolymers by Macroinimers, *Macromol. Reports*, A28, 47-51.
- [134]. Öztürk, T.; Atalar, M. N.; Göktaş, M.; Hazer, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012, (sunuldu).

6. EKLER

Ek Tablo 1. Polimerizasyon zamanının aynı anda gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	ATRP-ROP Başlatıcı (g)	MMA (g)	CL (g)	CuBr (g)	PMDETA (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	PMMA/PCL blok oranı (mol/mol)
BA-2	0,1257	3,0582	2,3960	0,1320	0,1624	80	1,2825	22,98	0,60	96.672	3,04	1,000\0,091
BA-3	0,1354	3,0066	2,0028	0,1317	0,1896	120	1,4074	27,35	0,68	-	-	1,000\0,085
BA-4	0,1013	3,0172	2,0120	0,1330	0,1660	180	1,6744	32,26	0,54	131.325	2,39	1,000\0,903
BA-5	0,1220	3,0260	2,0049	0,1320	0,1917	240	1,8520	35,94	0,64	89.824	2,55	1,000\0,090
BA-6	0,1119	3,2632	2,0840	0,1337	0,1710	270	2,6060	47,73	0,50	81.123	3,23	1,000\0,901

Sıcaklık = 110 °C; Benzen = 1 mL; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml)

Ek Tablo 2. Monomer miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

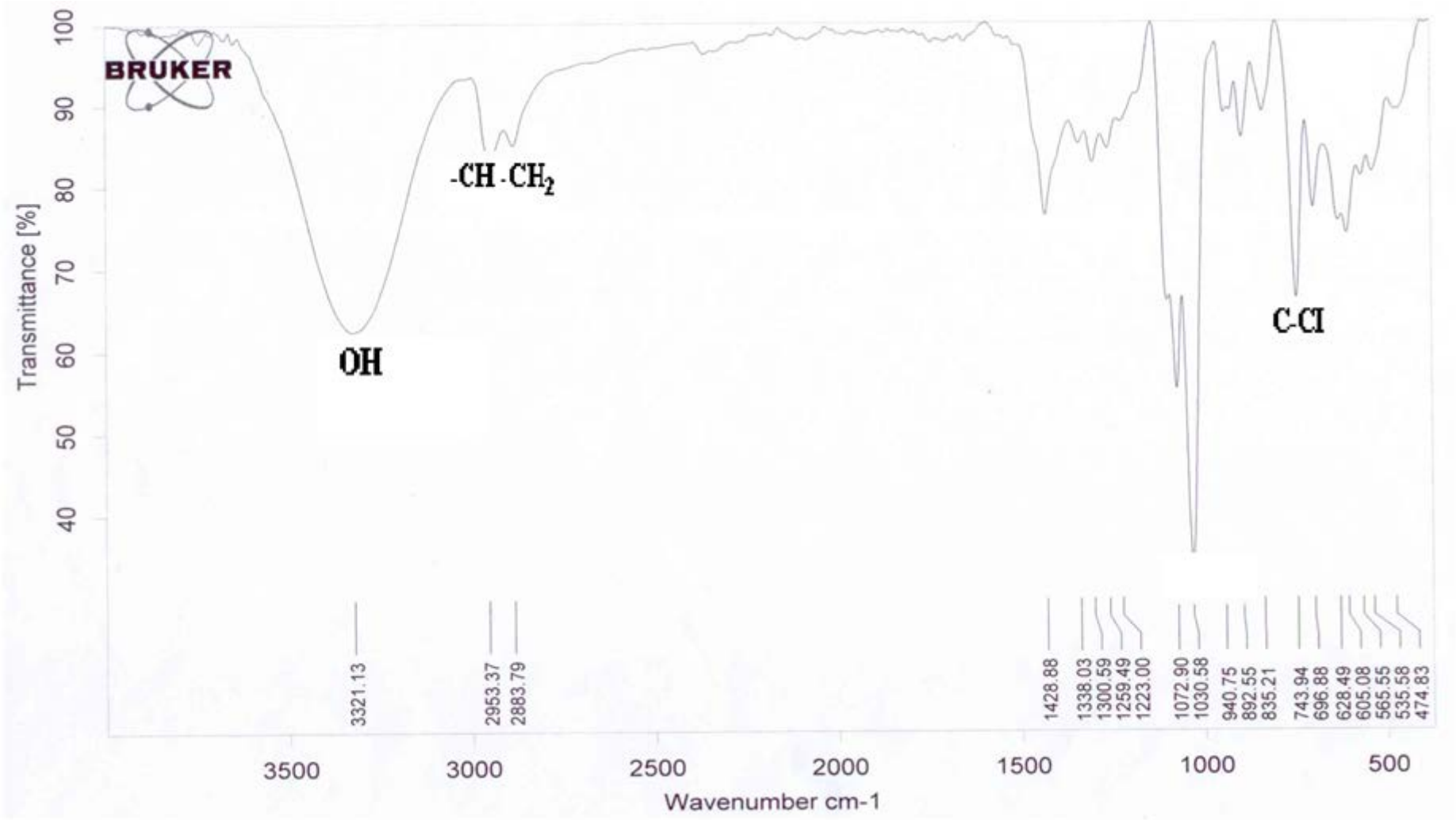
Kod	ATRP-ROP Başlatıcı (g)	MMA (g)	CL (g)	CuBr (g)	PMDETA (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n,GPC}$	M_w/M_n	PMMA/PCL blokoranı (mol/mol)
BB-1	0,1167	1,5109	2,0017	0,1343	0,1649	150	0,4874	13,42	0,62	74.259	2,89	1,000\0,094
BB-2	0,1555	2,0120	2,0196	0,1313	0,1697	150	0,6717	16,04	0,54	82.535	2,94	1,000\0,097
BB-3	0,1007	2,5232	2,0190	0,1327	0,1682	150	0,7278	15,67	0,50	104.117	3,10	1,000\0,094
BB-4	0,1161	3,2501	2,0430	0,1319	0,1778	150	1,7074	30,43	0,44	100.723	2,88	1,000\0,096
BB-5	0,1148	3,5400	2,0667	0,1349	0,1697	150	1,9805	34,61	0,50	94.526	2,49	1,000\0,094
BB-6	0,1191	3,7713	2,0219	0,1442	0,1806	150	2,2065	37,32	0,52	-	-	1,000\0,088
BB-7	0,1138	4,1300	2,0860	0,1360	0,1646	150	2,3157	36,38	0,48	121.715	2,73	1,000\0,093
BB-8	0,1175	4,3634	2,7809	0,1418	0,1727	150	2,3788	32,57	0,42	182.834	2,44	1,000\0,096

Sıcaklık = 110 °C; Benzen = 1 mL; DBTDL = 6.32×10^{-4} g (1.00×10^{-6} mol); * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml)

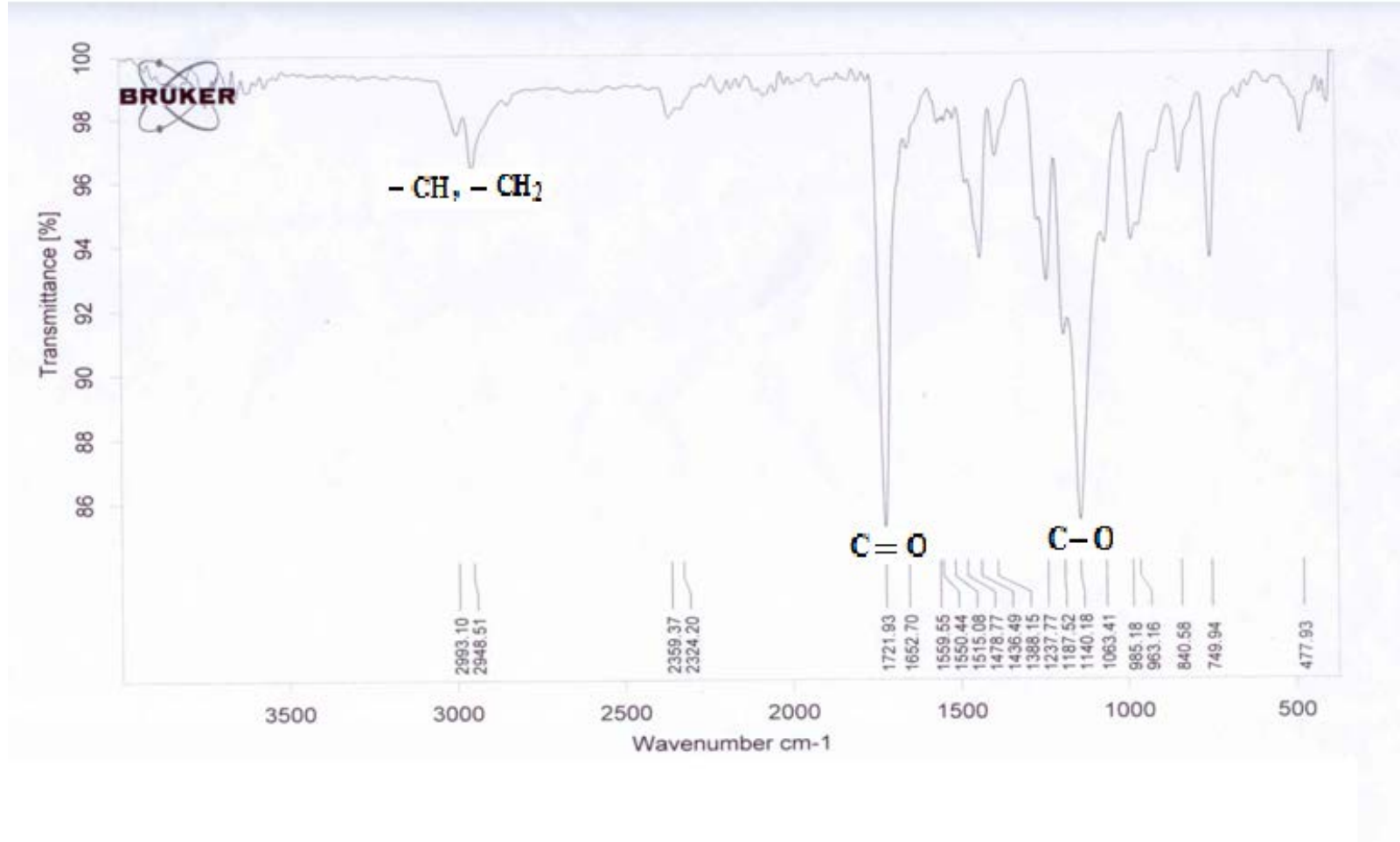
Ek Tablo 3. Başlatıcı miktarının aynı anda gerçekleştirilen blok kopolimerizasyonu üzerine etkisi.

Kod	ATRP-ROP Başlatıcı (g)	MMA (g)	CL (g)	CuBr (g)	PMDETA (g)	Süre (dk)	Ürün (g)	Dön. (%)	γ^*	$M_{n, GPC}$	M_w/M_n	PMMA/PCL Blok oranı (mol/mol)
BC-2	0,0966	3,1450	2,0723	0,1248	0,1325	120	0,7654	14,40	0,52	209.729	2,16	1,000\0,094
BC-3	0,1568	3,1130	2,2639	0,1935	0,2439	120	0,7740	13,98	0,44	144.062	2,31	1,000\0,094
BC-4	0,3047	3,0634	2,2619	0,4026	0,4810	120	0,7792	13,84	0,54	85.820	1,98	1,000\0,084
BC-5	0,4203	3,0412	2,1782	0,5249	0,6335	120	0,9265	16,42	0,56	74.643	2,45	1,000\0,096

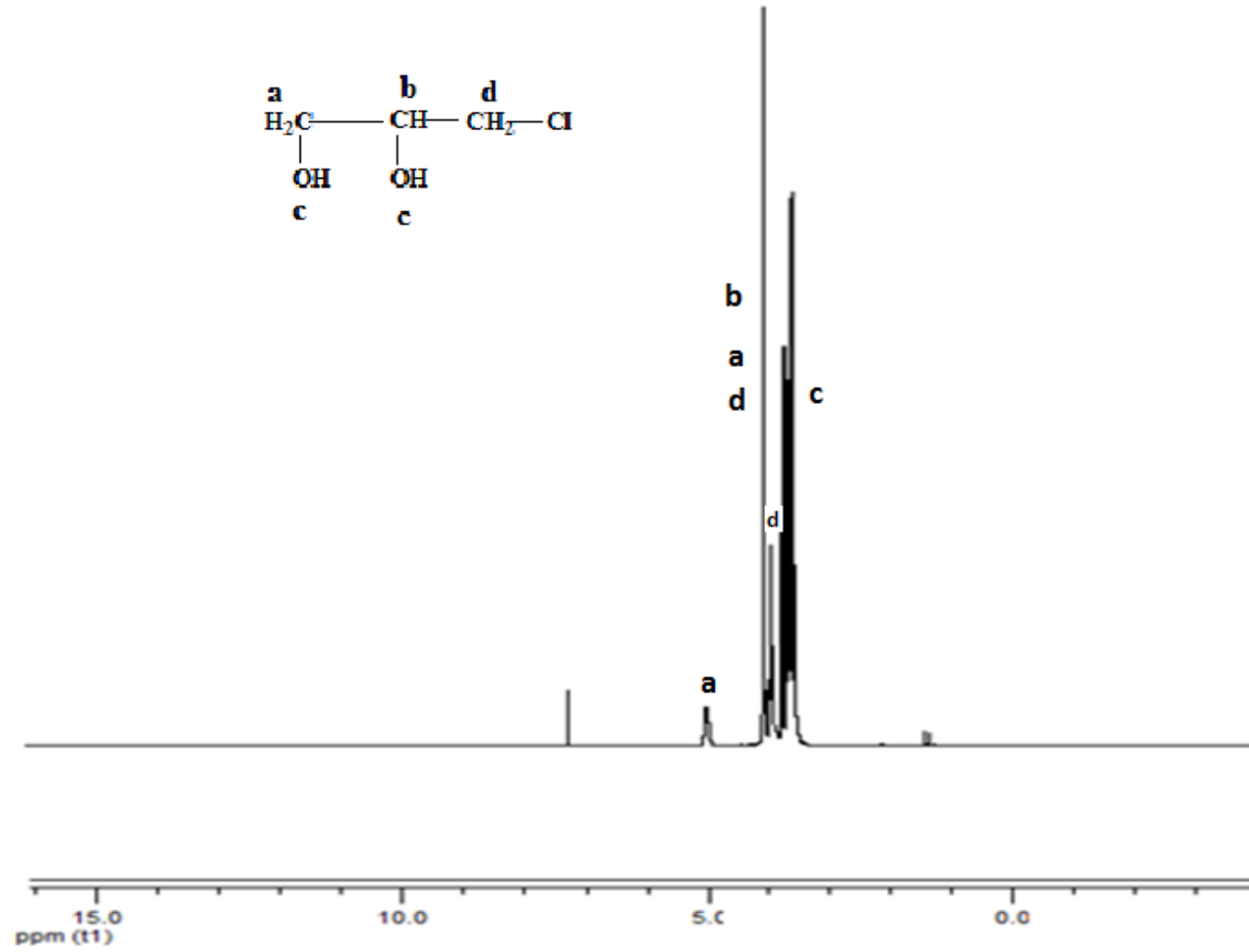
Sıcaklık = 110 °C; Benzen = 1 mL; DBTDL = 6.32x10⁻⁴ g (1.00x10⁻⁶ mol); * çöktürücü (petrol eteri, ml)/çözücü (THF, ml)



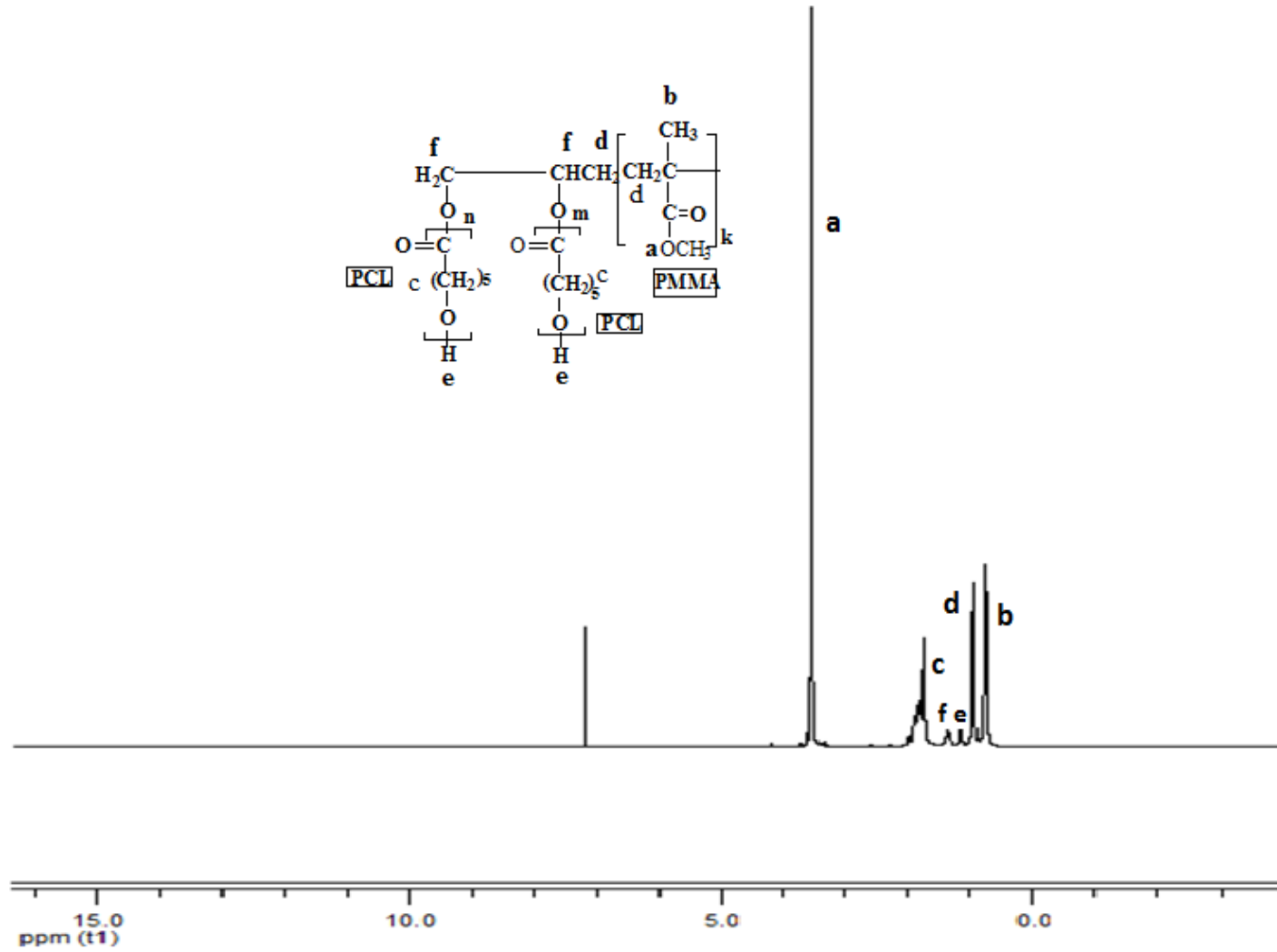
Ek Şekil 1. 3-klor-1,2-propandiolün FT-IR spektrumu



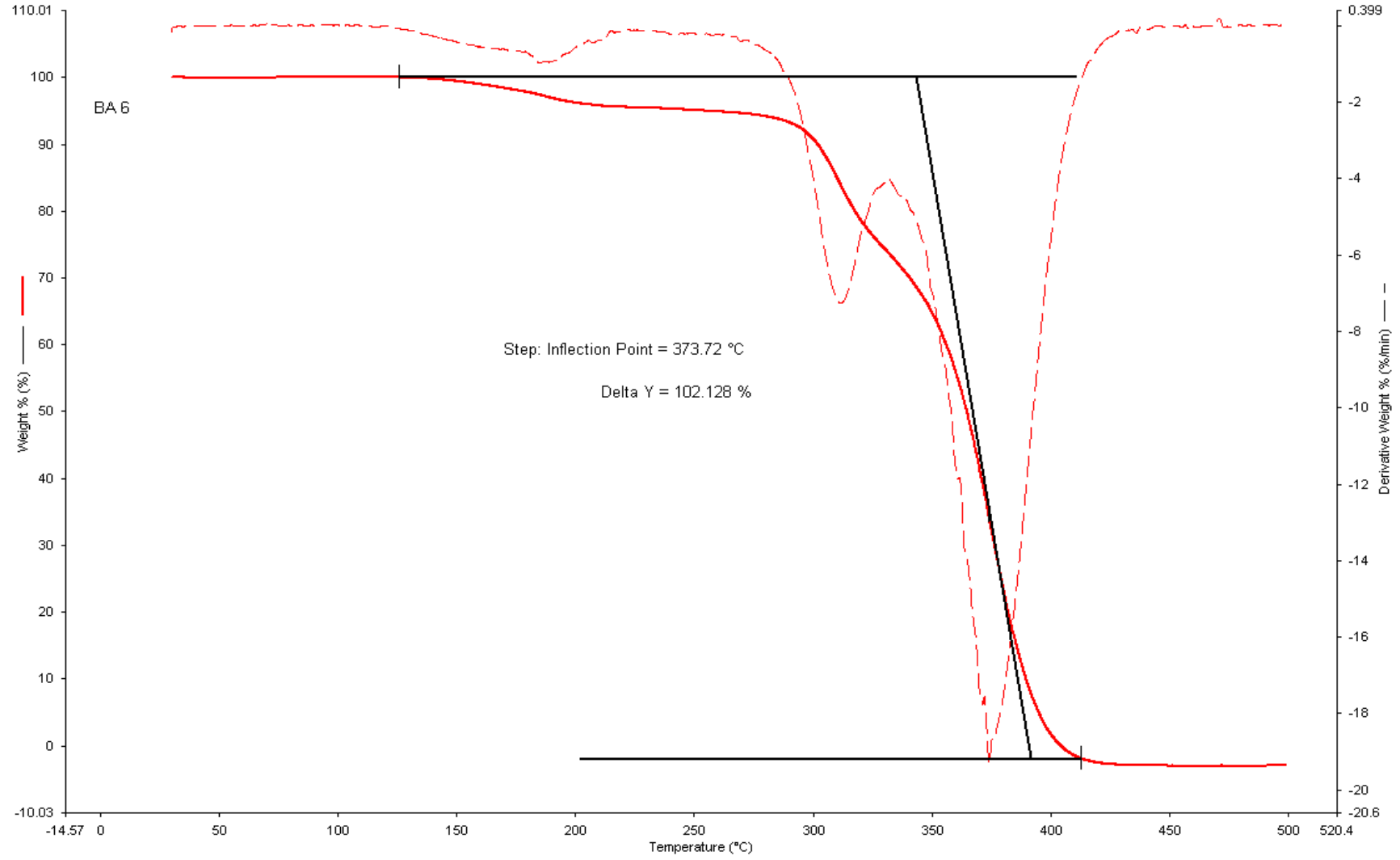
Ek Şekil 2. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin FT-IR spektrumu



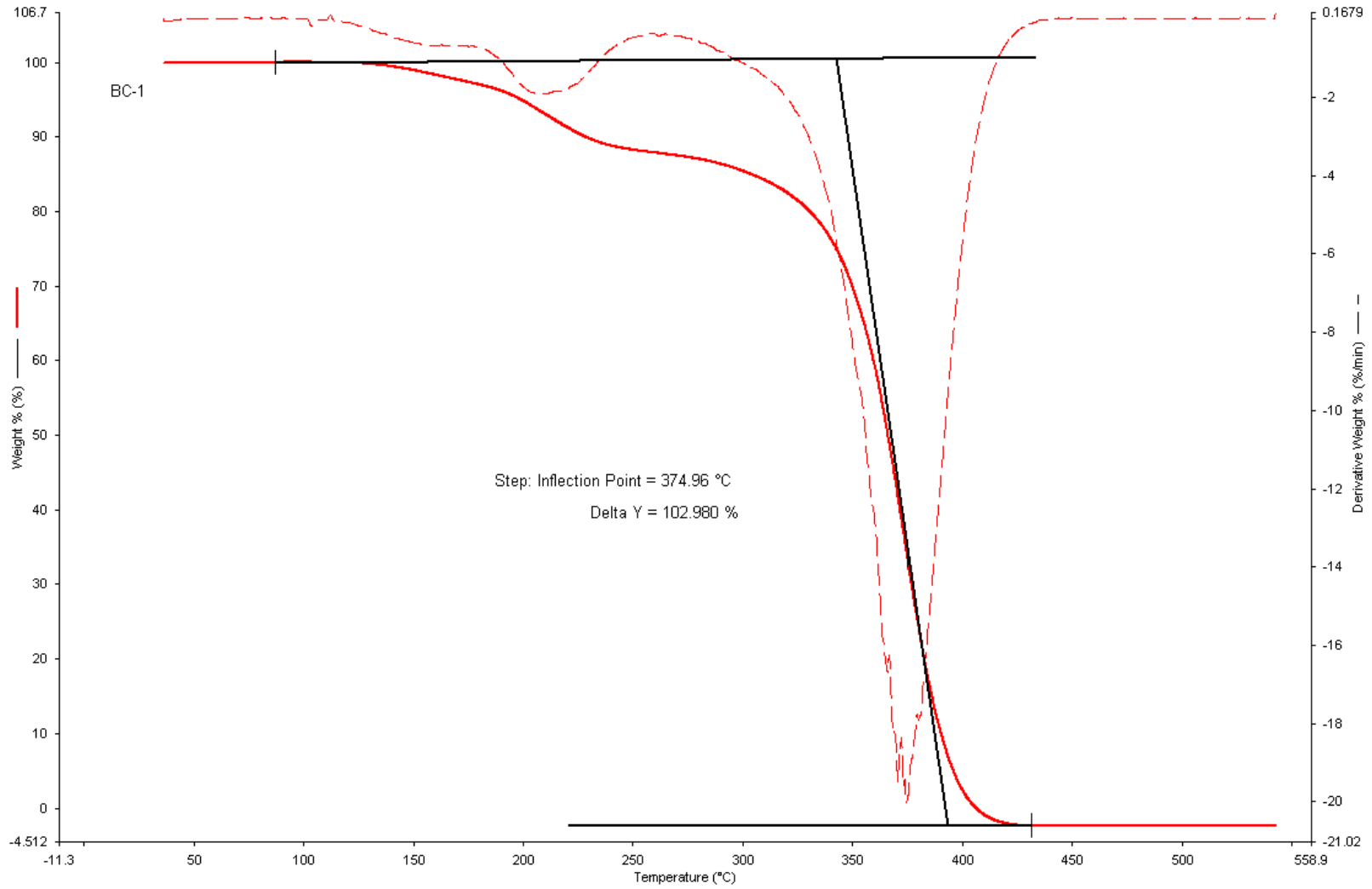
Ek Şekil 3. 3-klor-1,2-propandiolün ^1H -NMR spektrumu



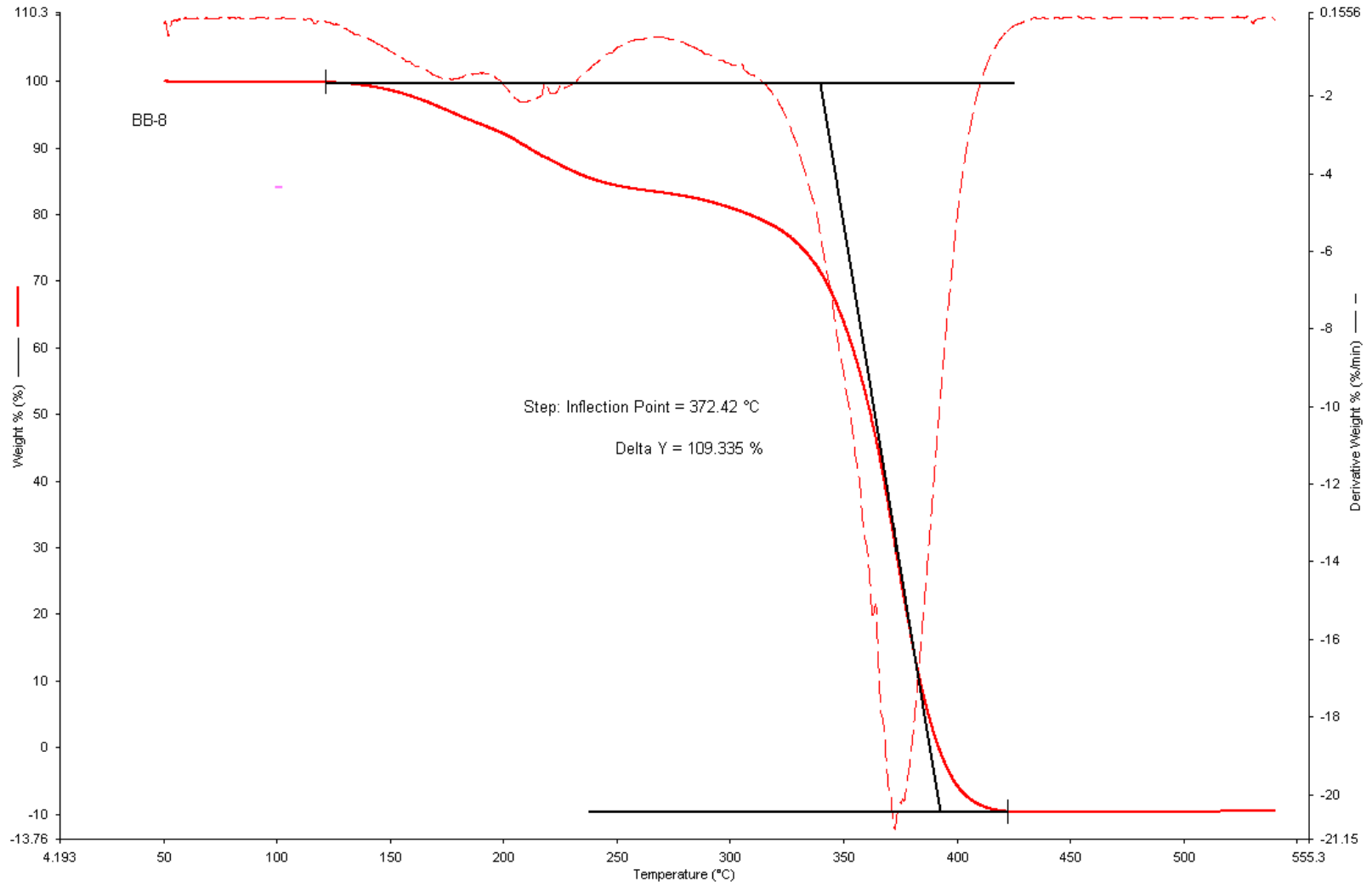
Ek Şekil 4. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) ^1H -NMR spektrumu



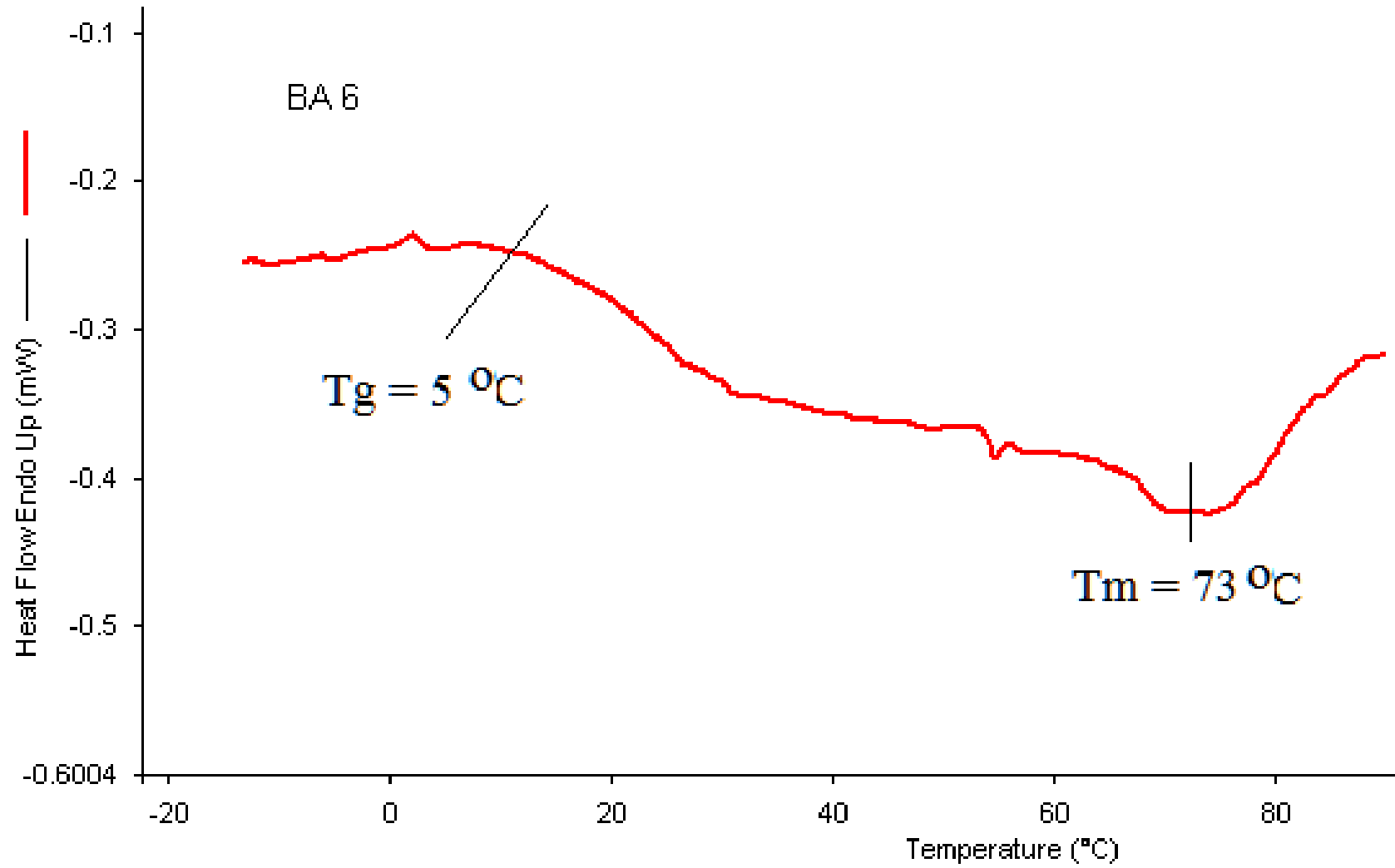
Ek Şekil 5. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) için TGA eğrisi



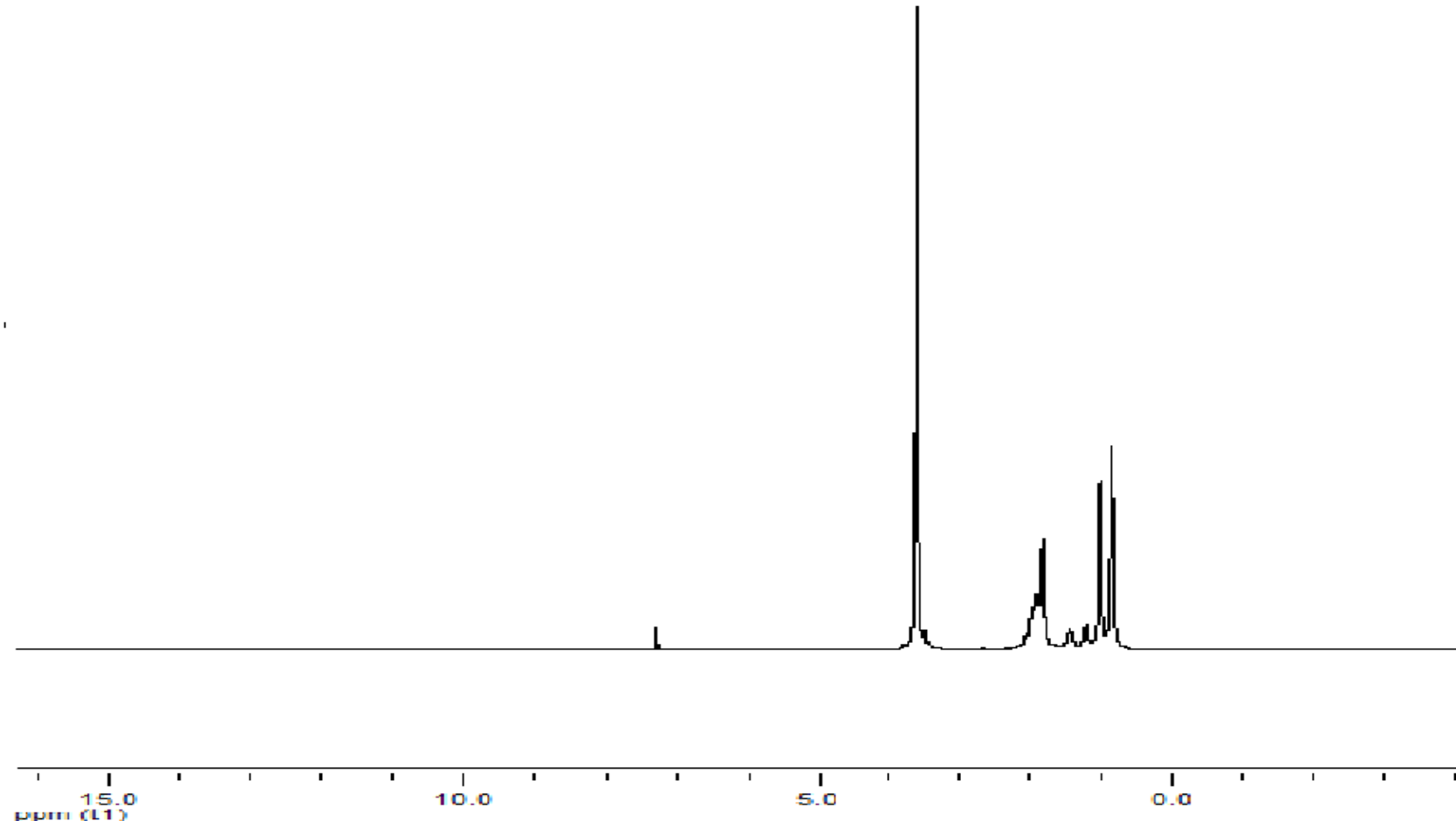
Ek Şekil 6. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-1) için TGA eğrisi



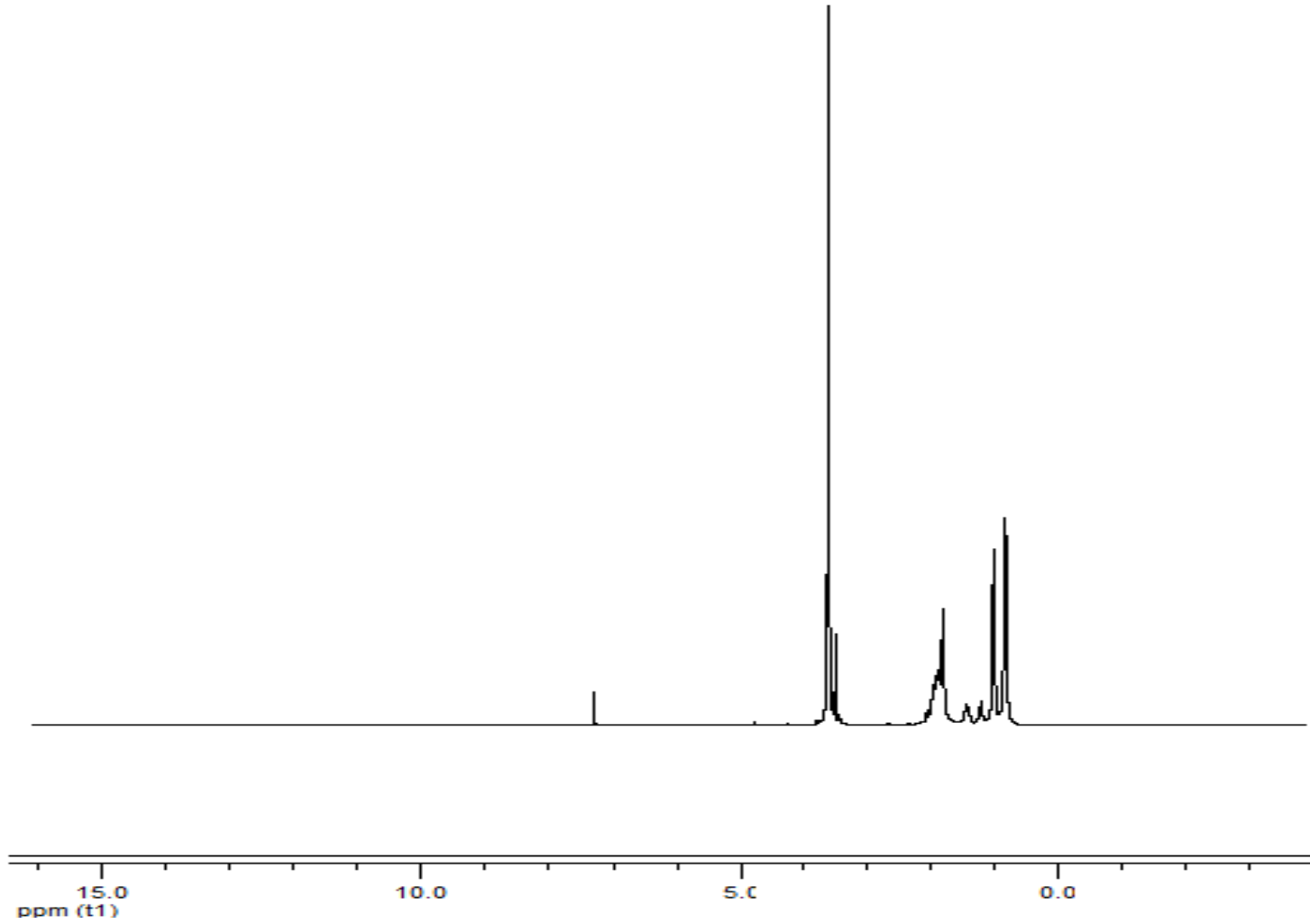
Ek Şekil 7. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) için TGA eğrisi



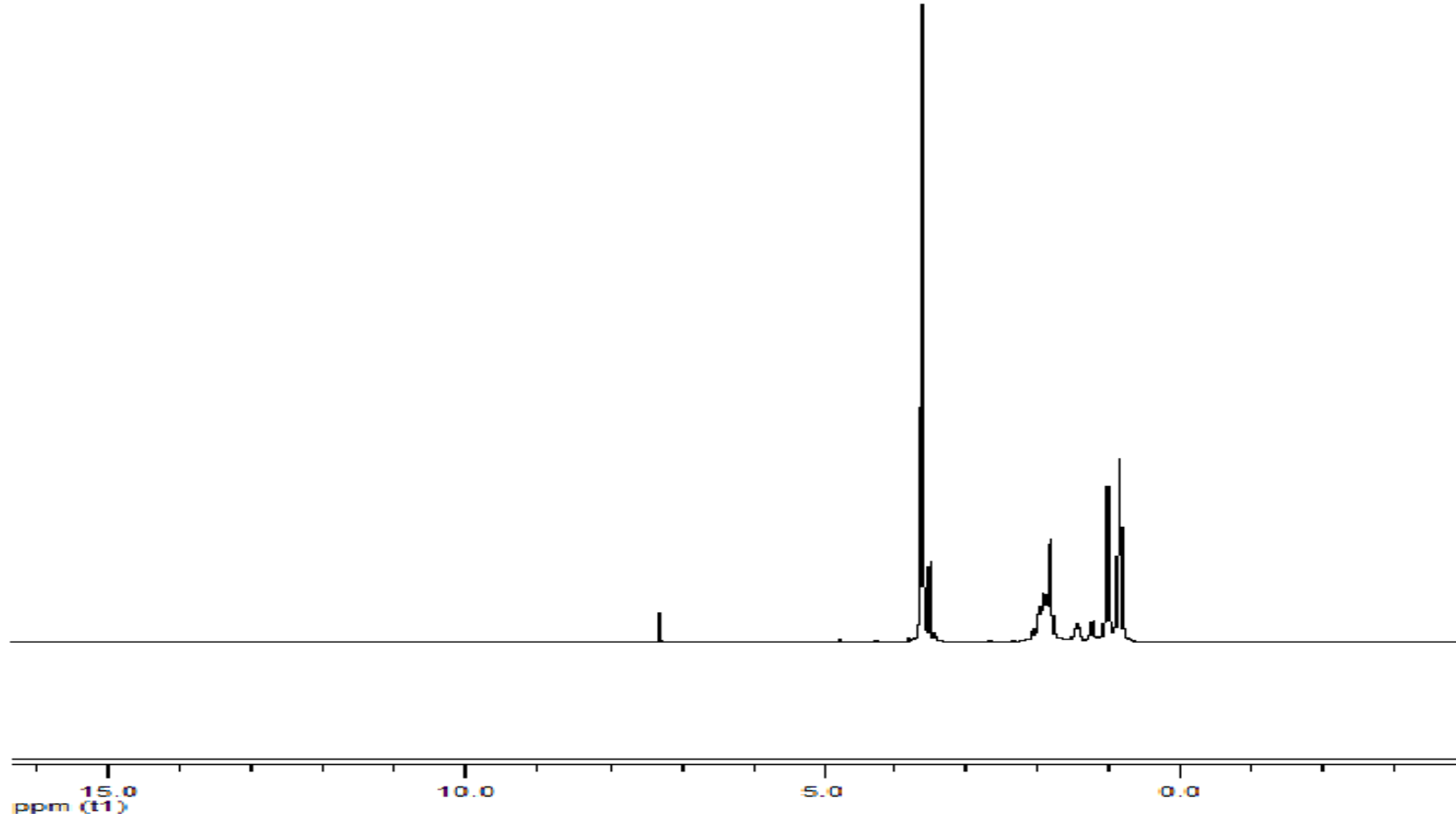
Ek Şekil 8. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) DSC eğrisi



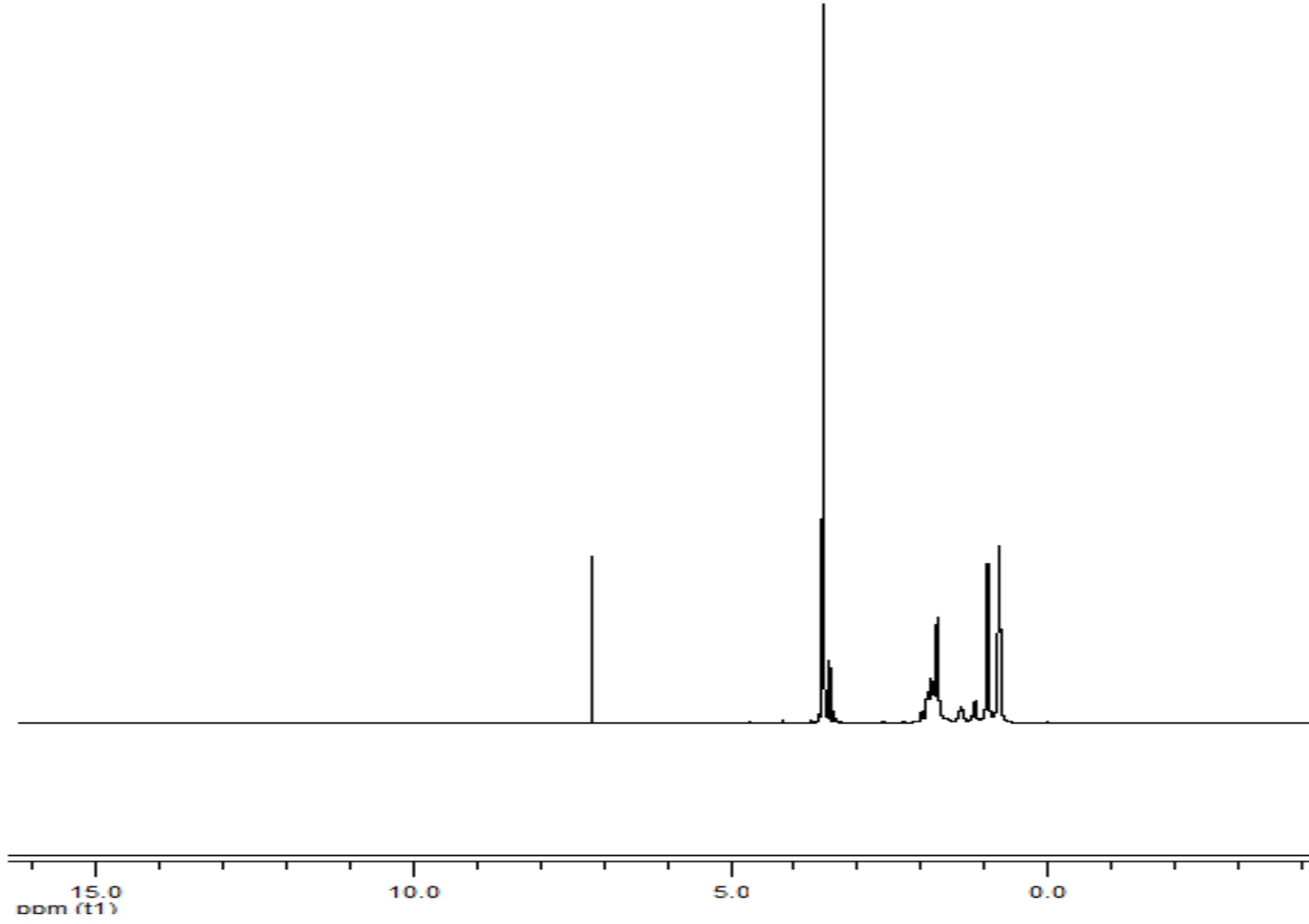
Ek Şekil 9. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-2) ^1H -NMR spektrumu



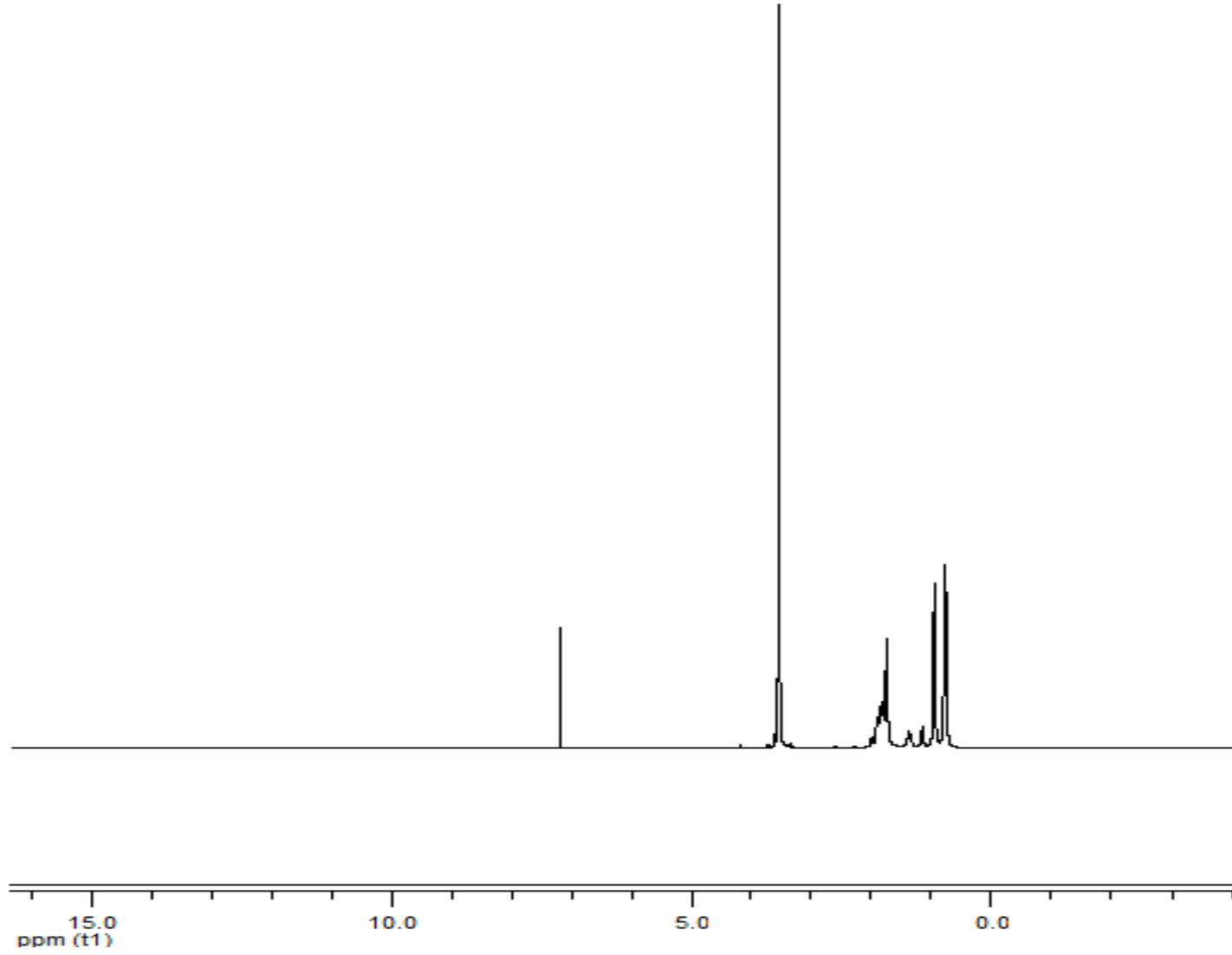
Ek Şekil 10. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-3) ^1H -NMR spektrumu



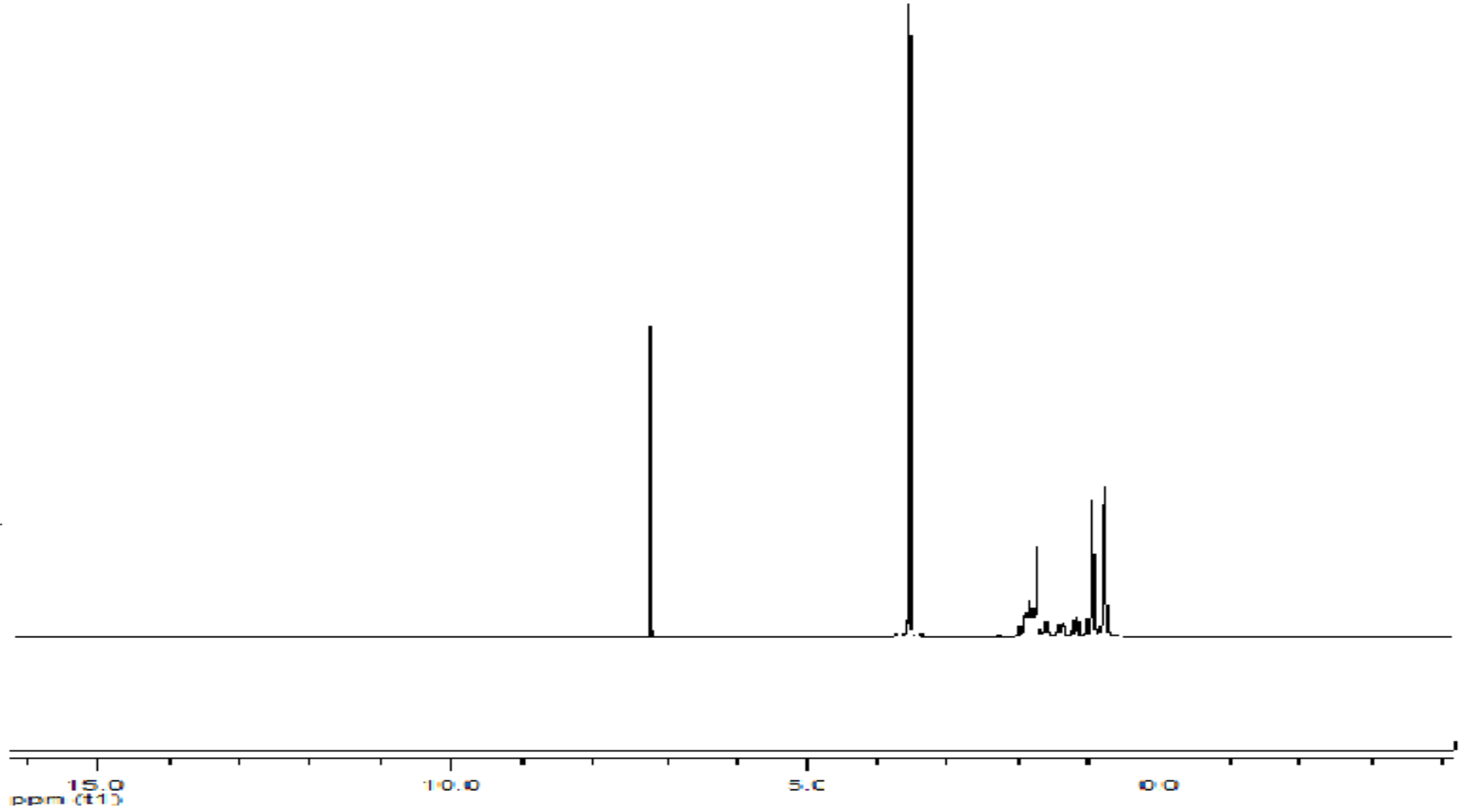
Ek Şekil 11. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-4) ^1H -NMR spektrumu



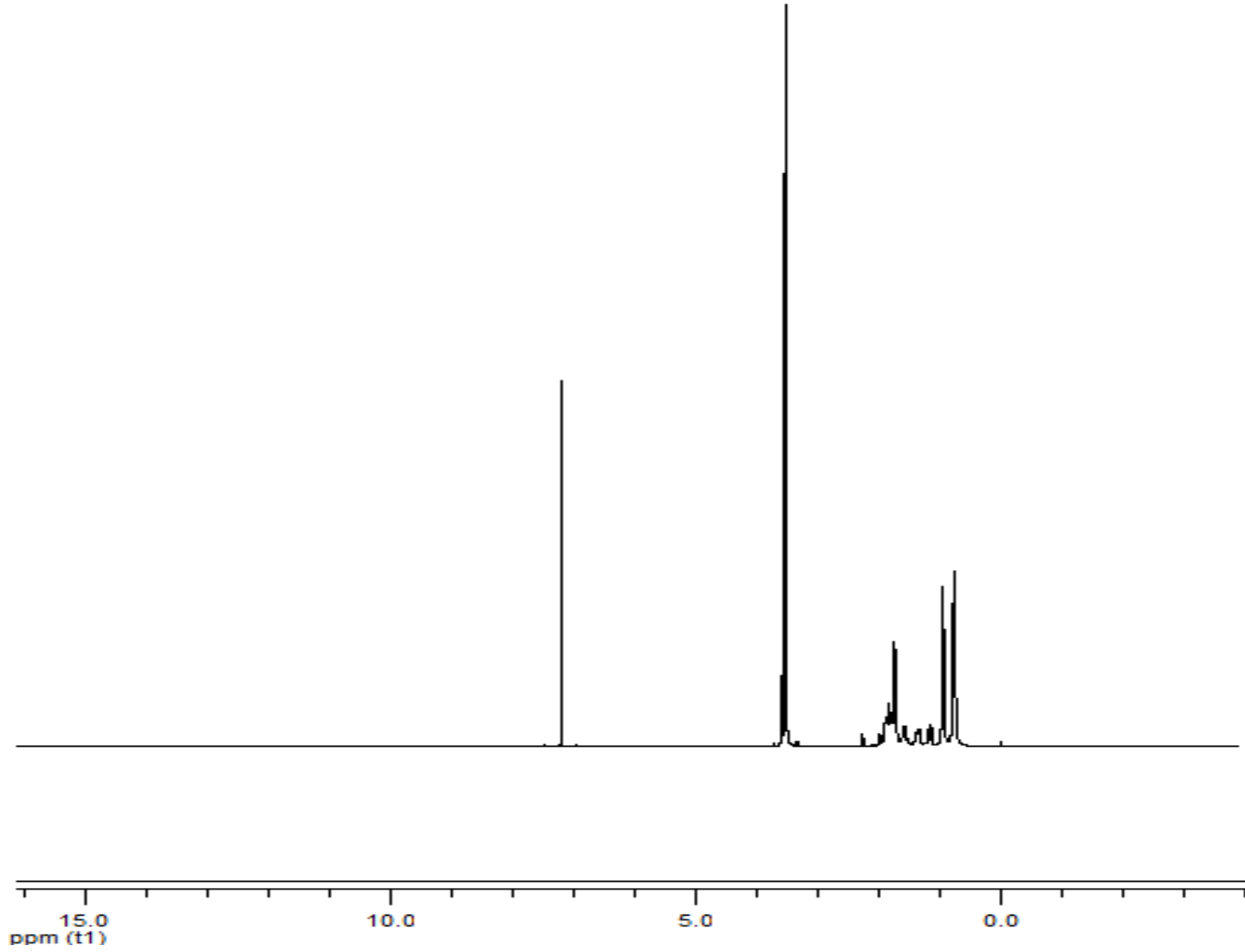
Ek Şekil 12. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-5) ^1H -NMR spektrumu



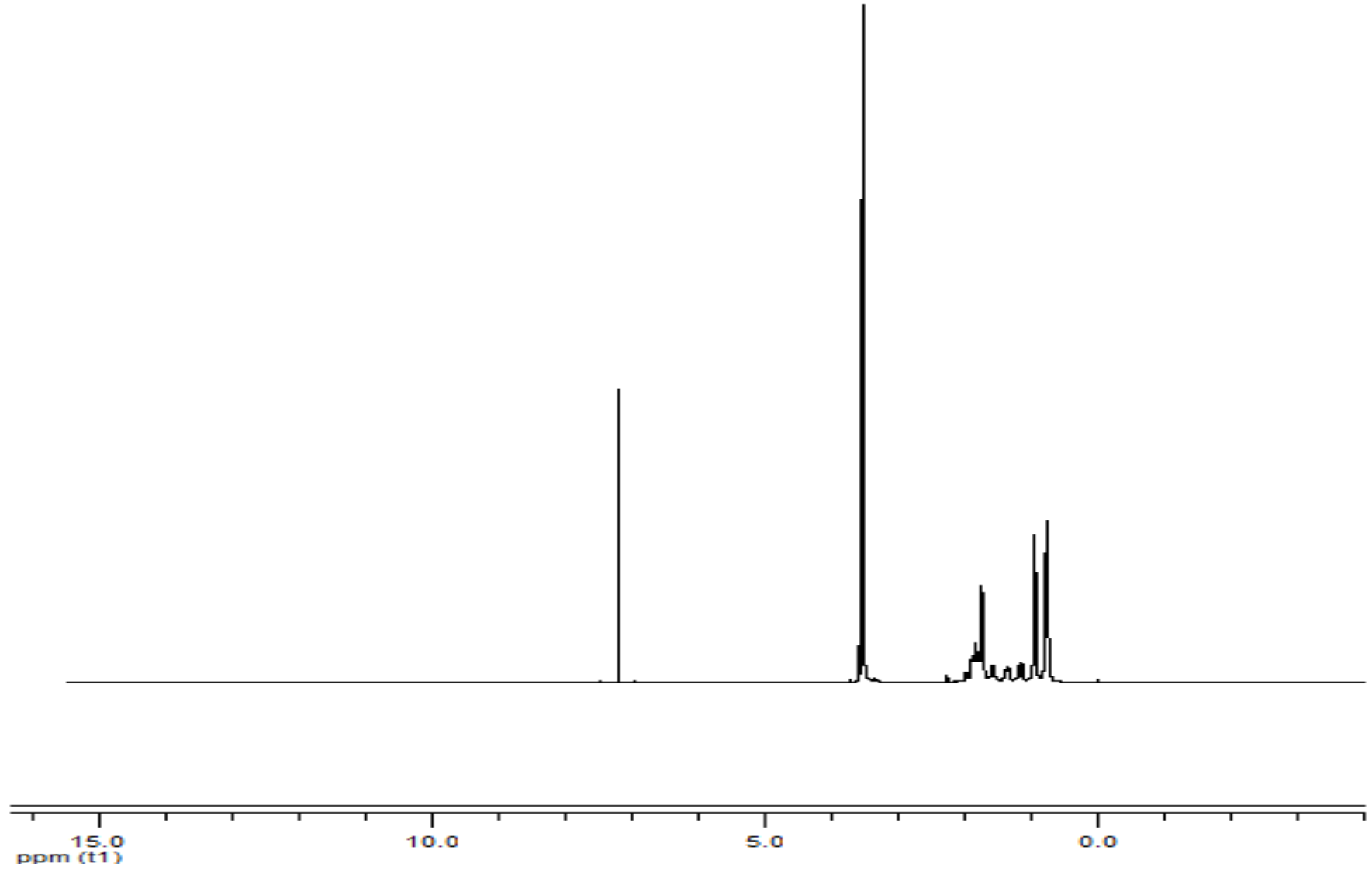
Ek Şekil 13. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) ^1H -NMR spektrumu



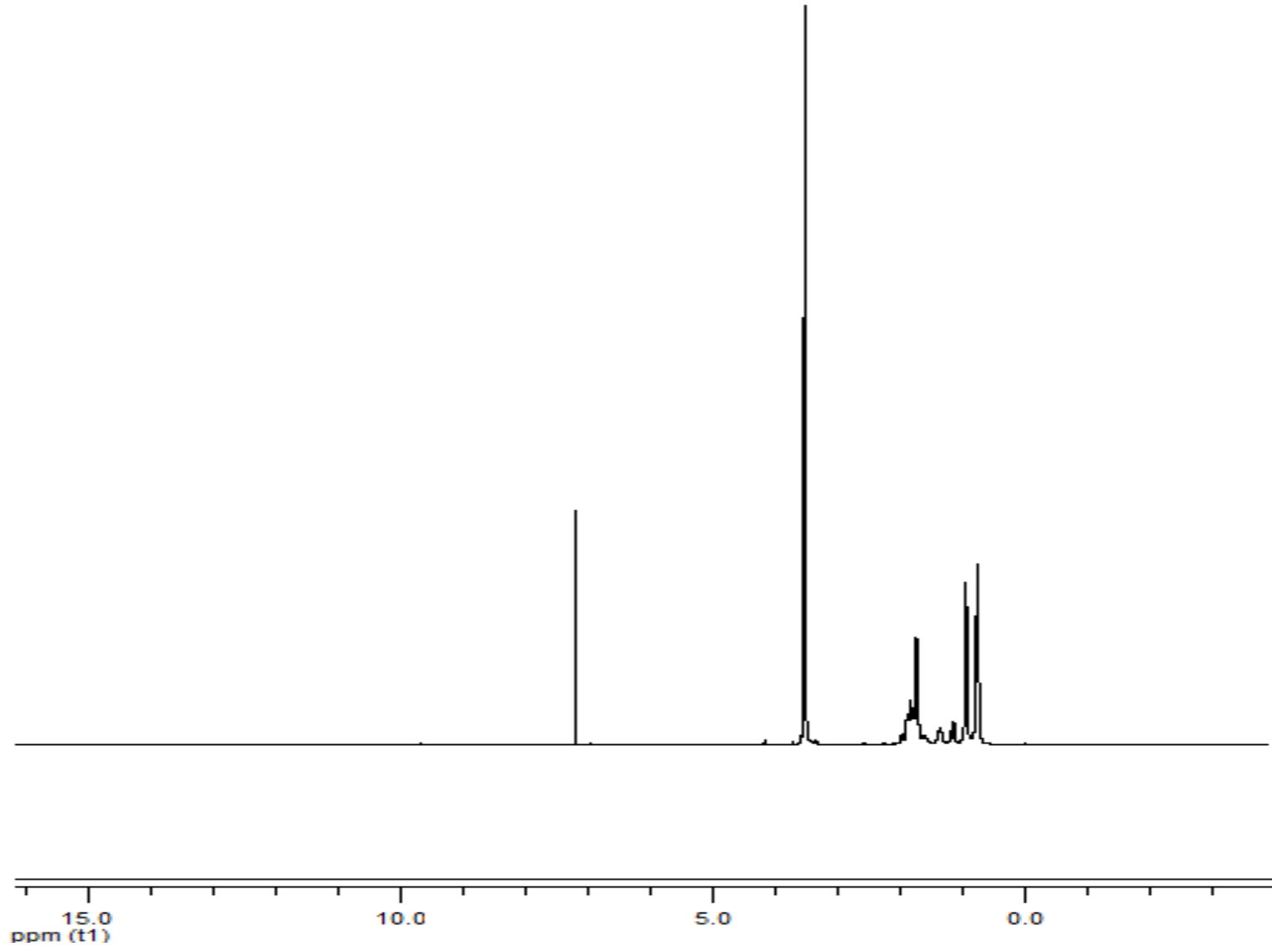
Ek Şekil 14. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-1) ^1H -NMR spektrumu



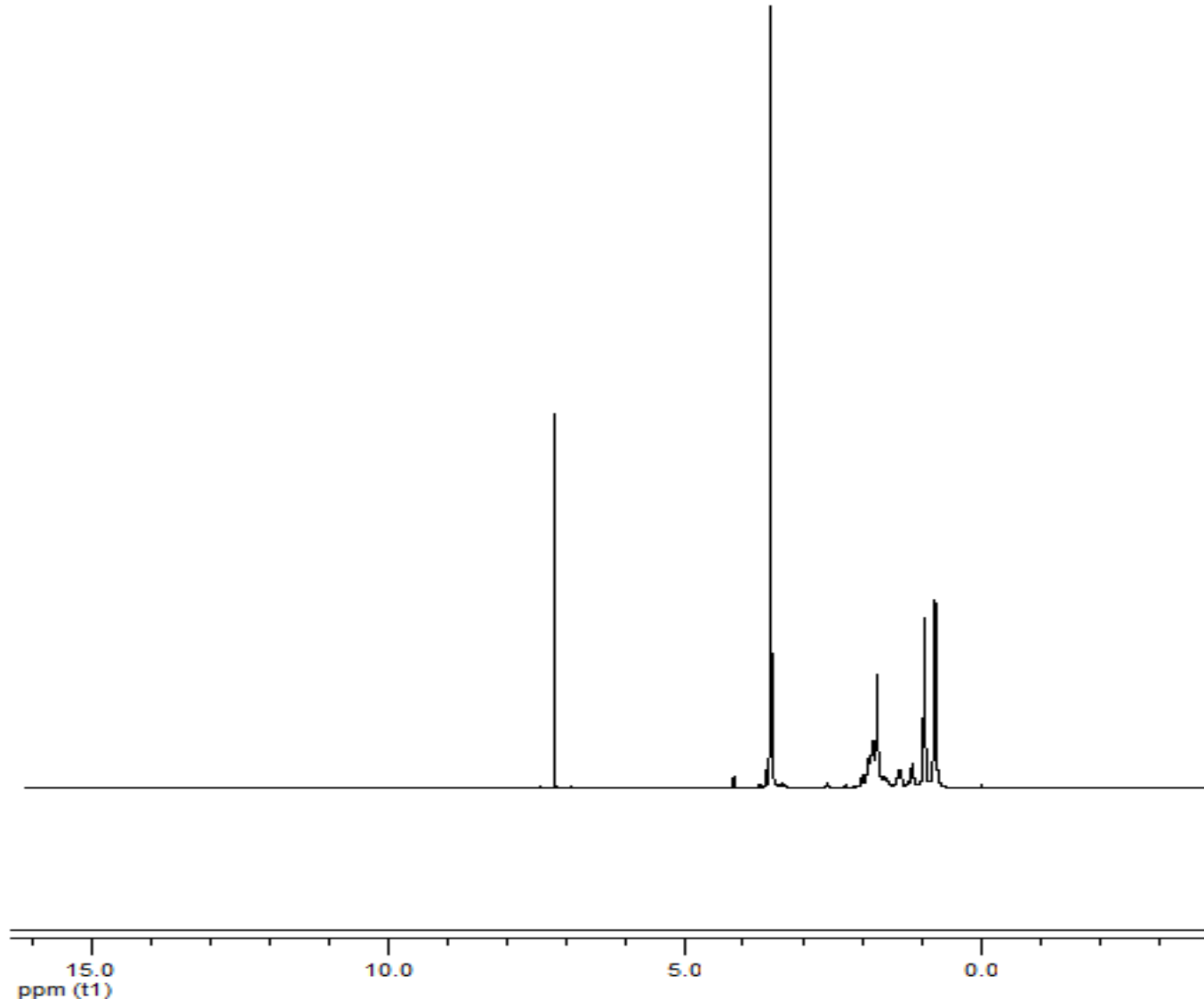
Ek Şekil 15. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-2) ^1H -NMR spektrumu



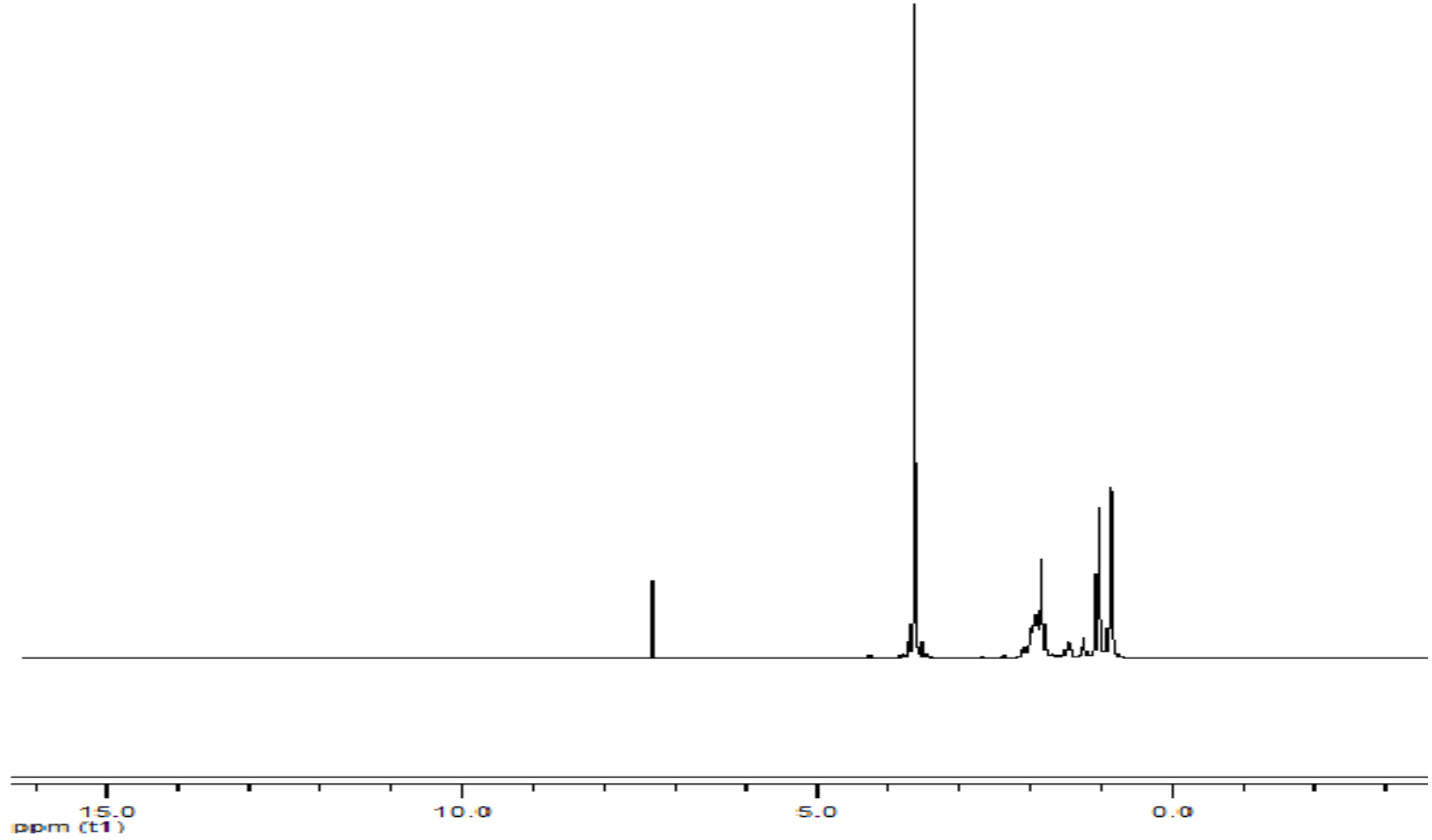
Ek Şekil 16. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-3) ^1H -NMR spektrumu



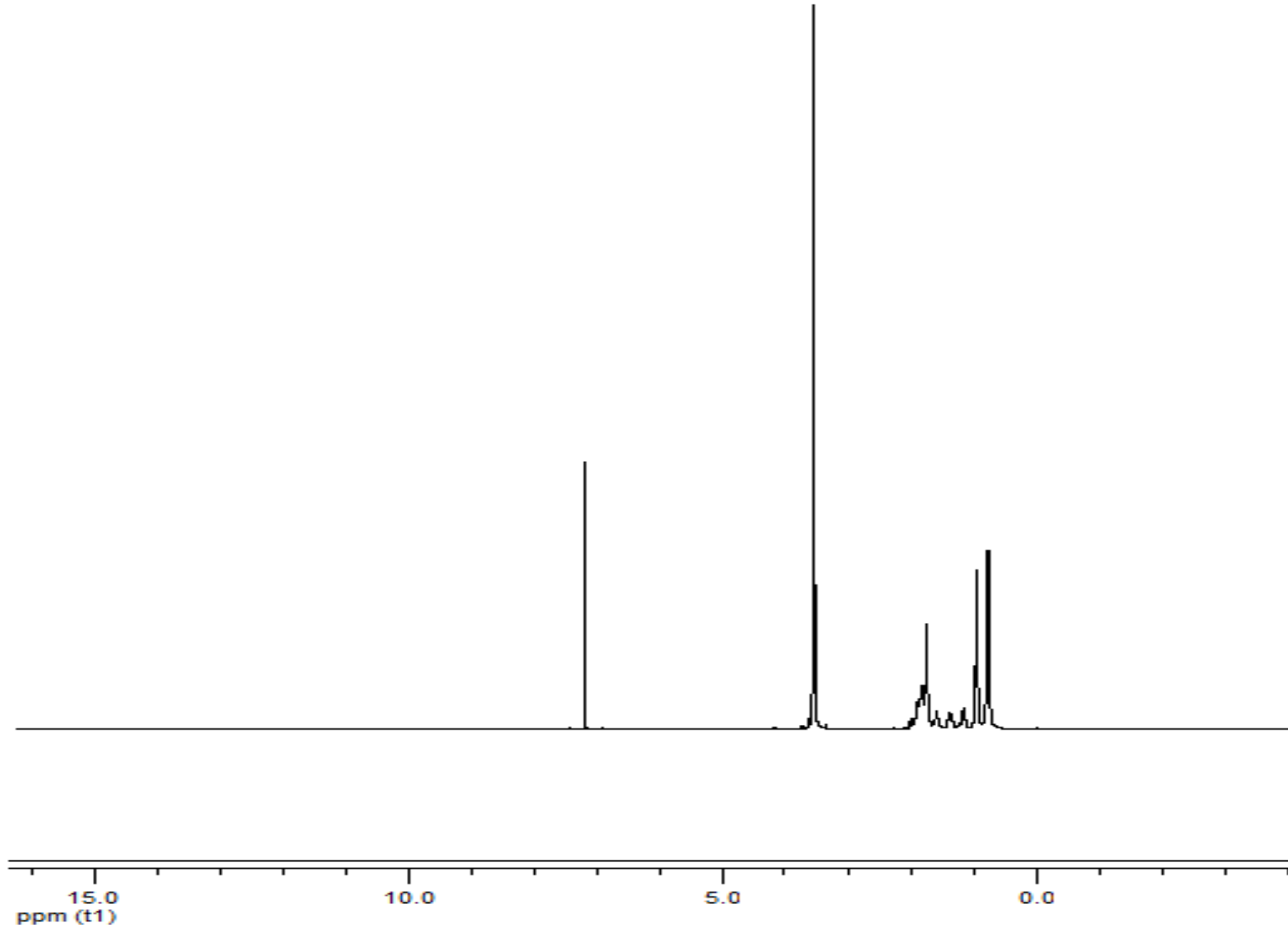
Ek Şekil 17. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-4) ^1H -NMR spektrumu



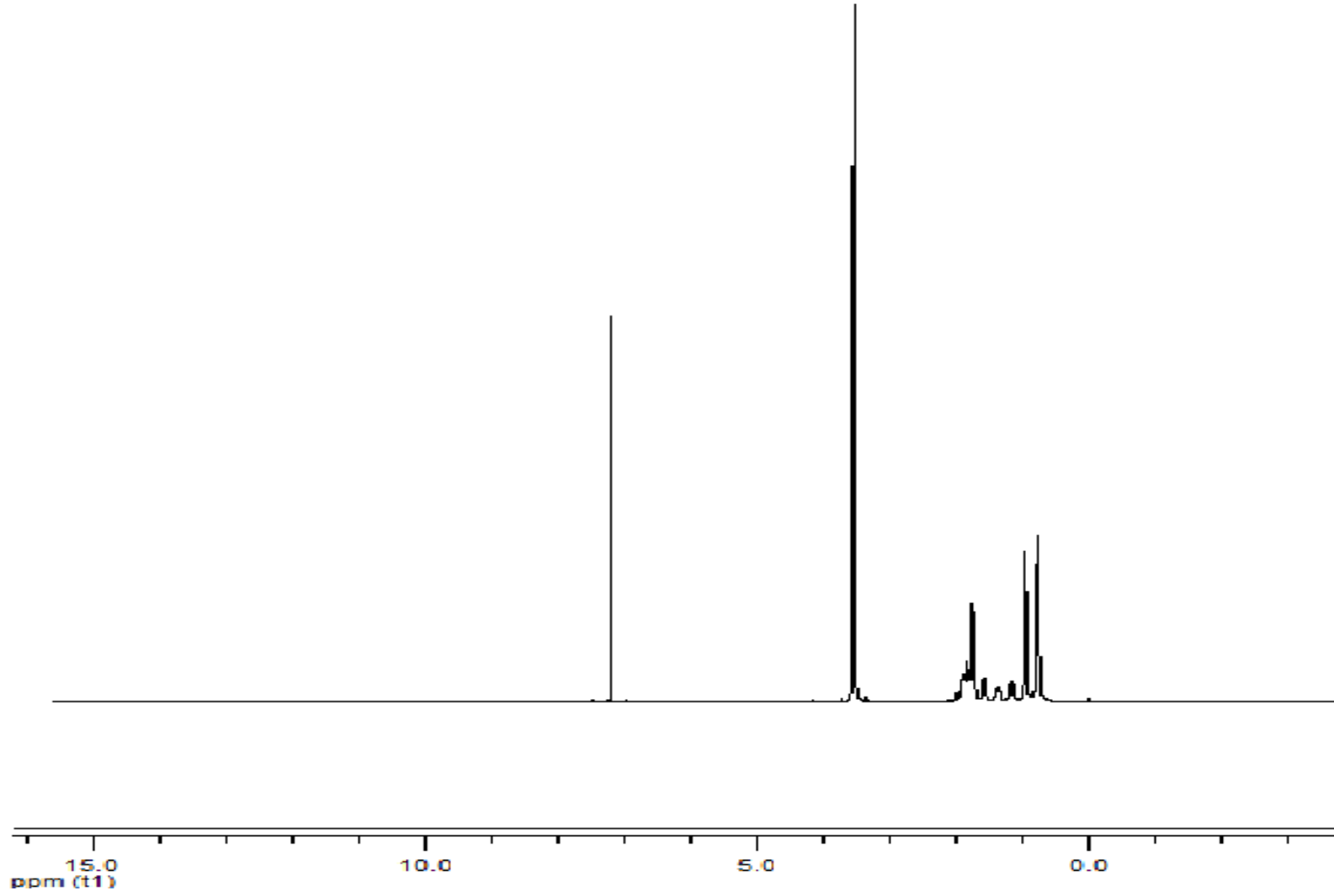
Ek Şekil 18. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-5) ^1H -NMR spektrumu



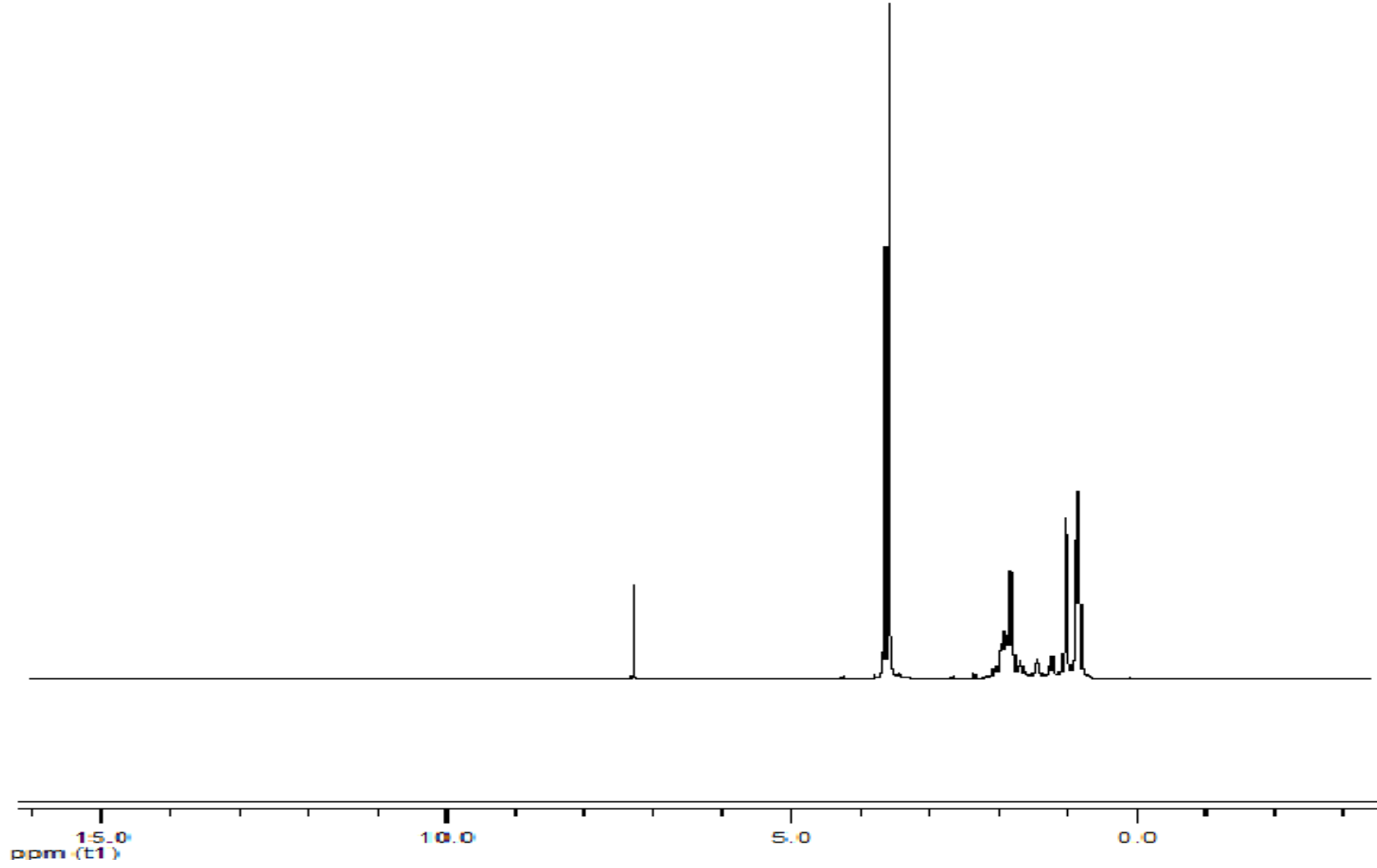
Ek Şekil 19. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-6) ^1H -NMR spektrumu



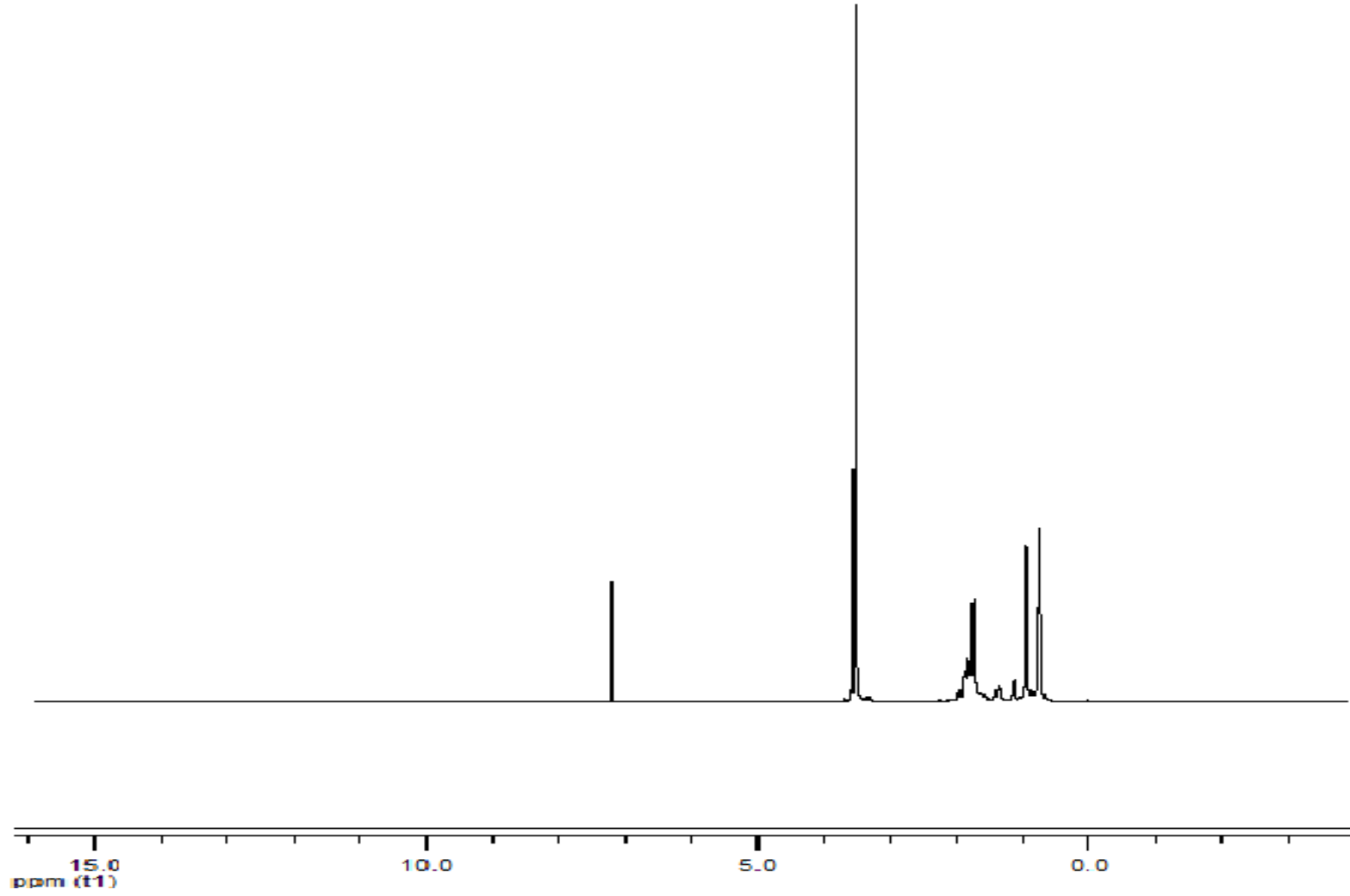
Ek Şekil 20. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-7) ^1H -NMR spektrumu



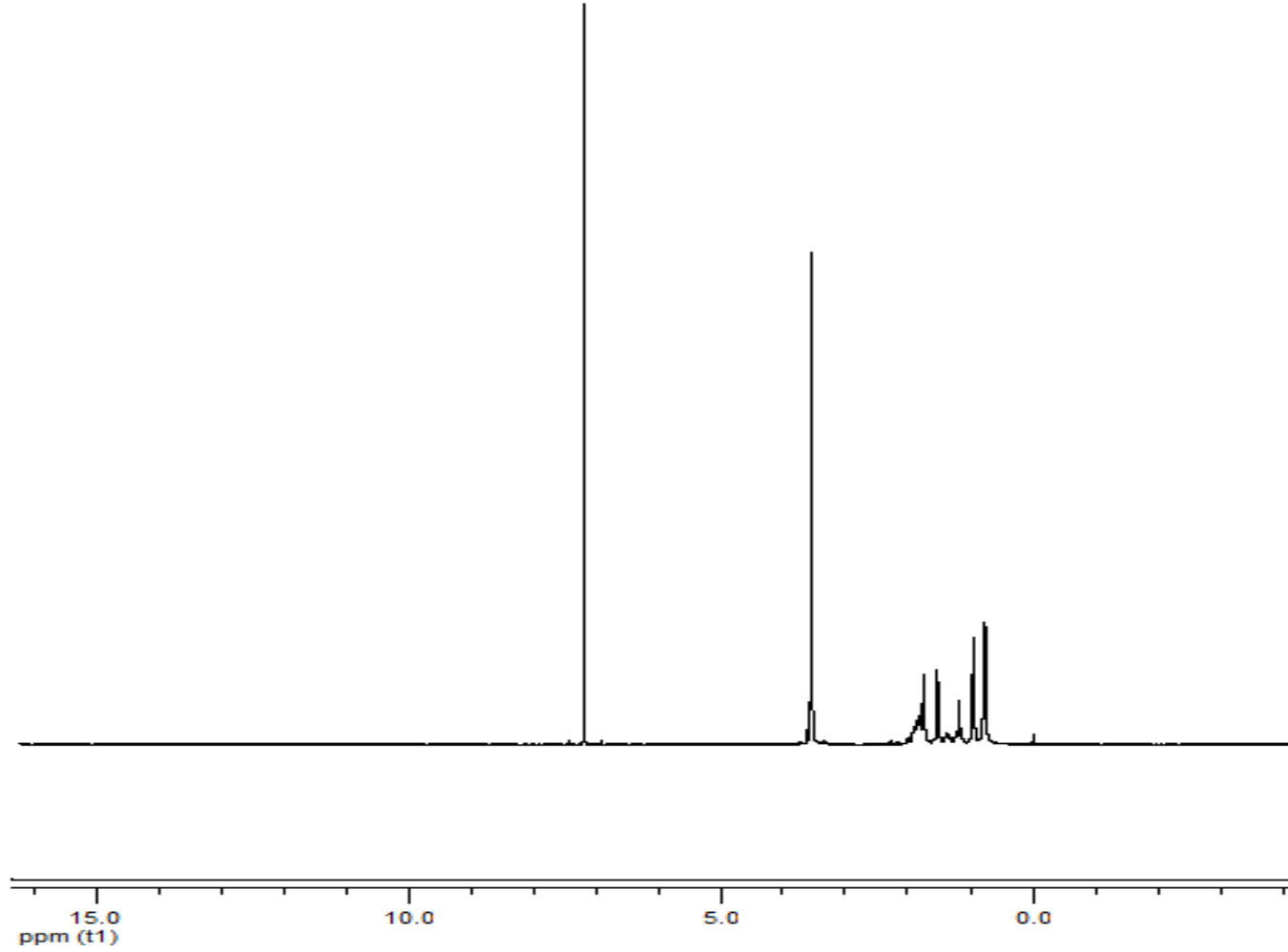
Ek Şekil 21. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) ^1H -NMR spektrumu



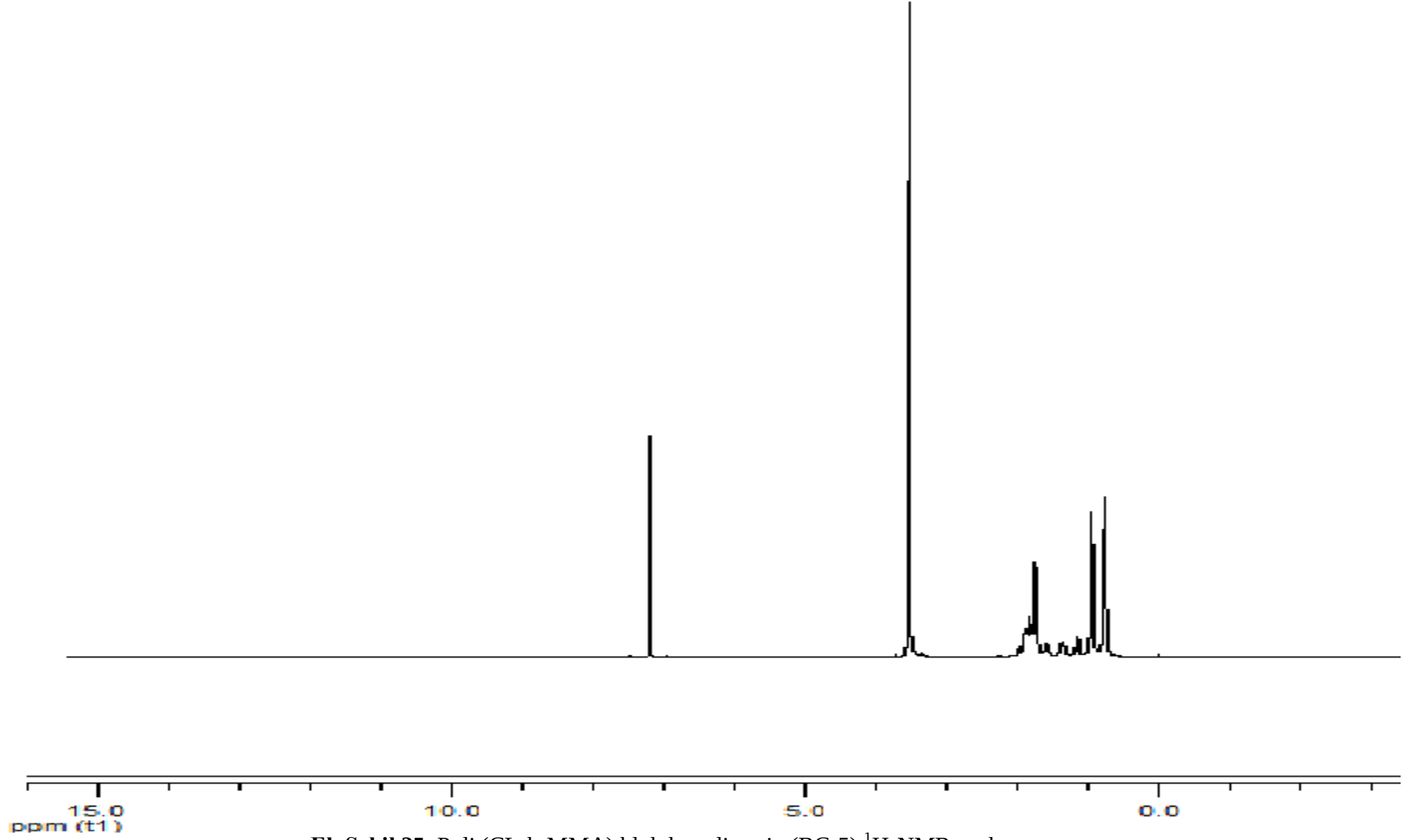
Ek Şekil 22. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-2) ^1H -NMR spektrumu



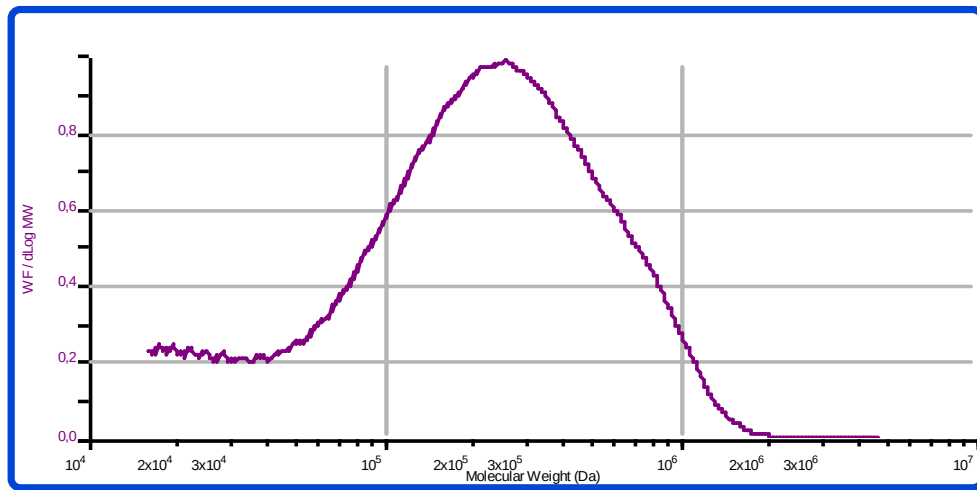
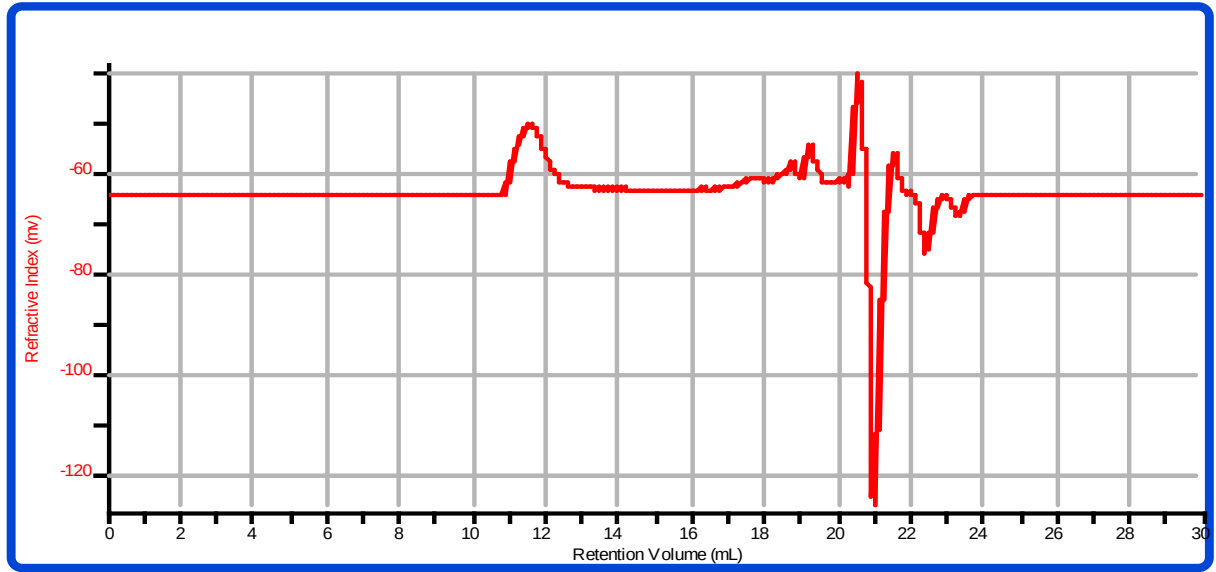
Ek Şekil 23. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-3) ^1H -NMR spektrumu



Ek Şekil 24. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-4) ^1H -NMR spektrumu

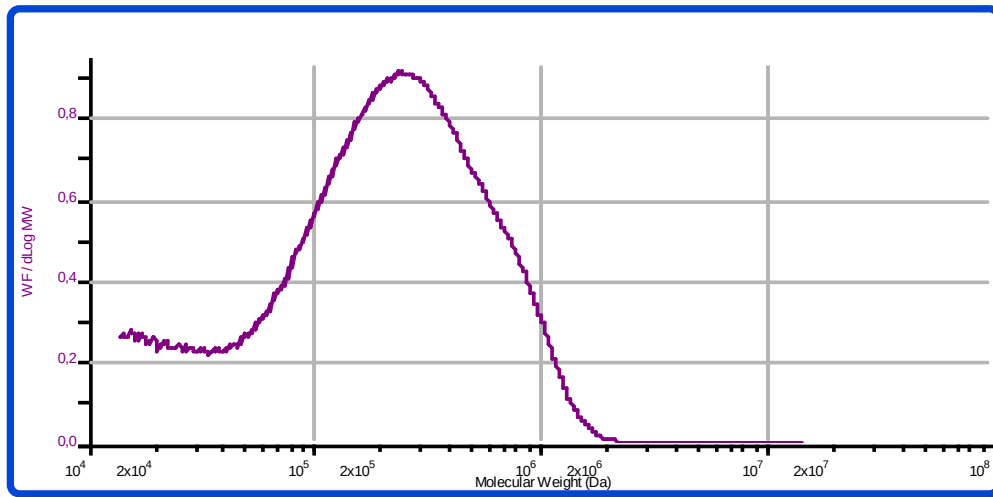
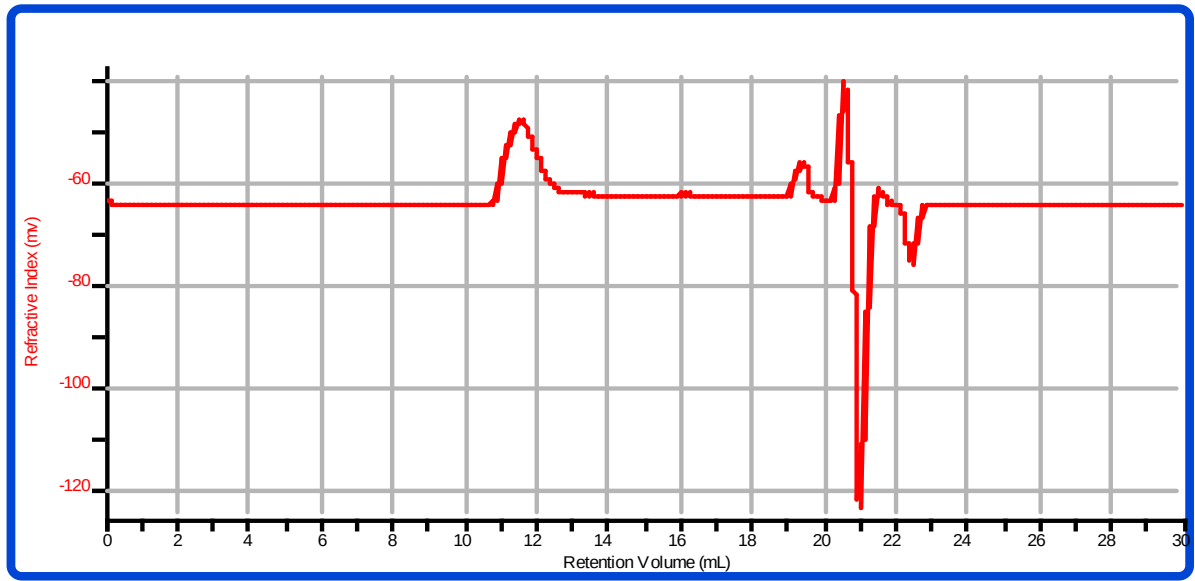


Ek Şekil 25. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-5) ^1H -NMR spektrumu



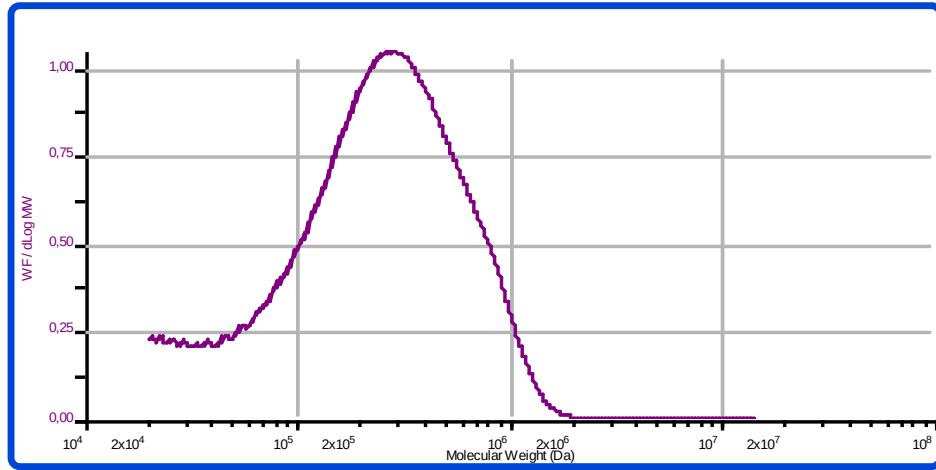
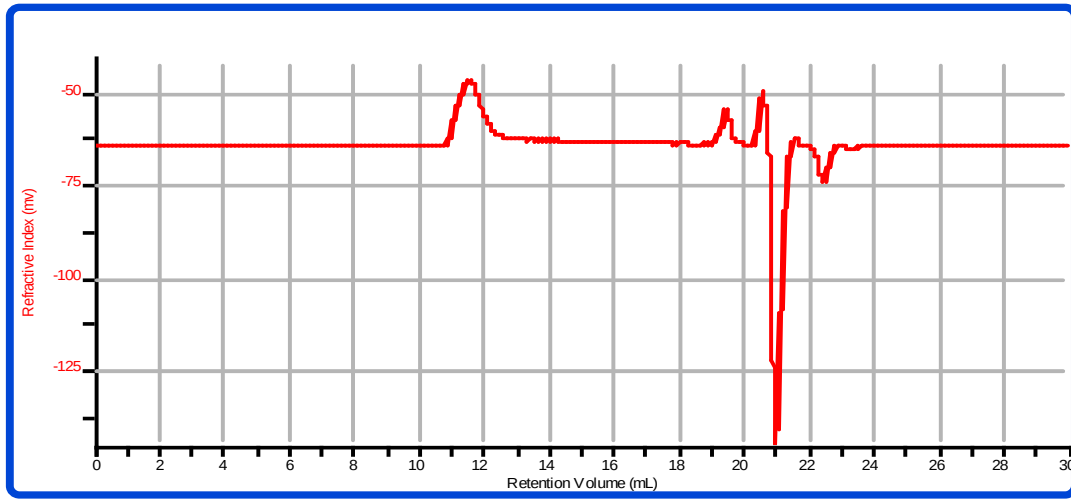
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_03:56:52_BA-1_01.vdt	111.644	294.645	541.013	2.639	807.027

Ek Şekil 26. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-1) GPC analizleri



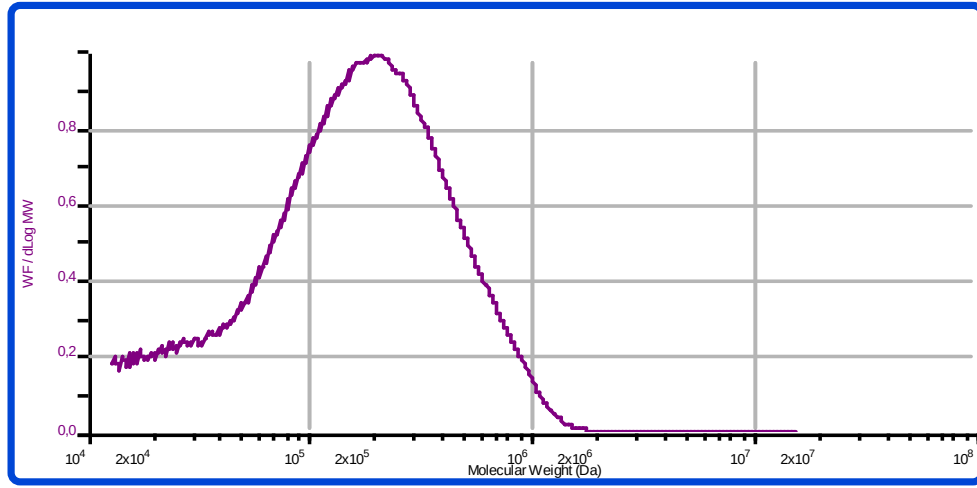
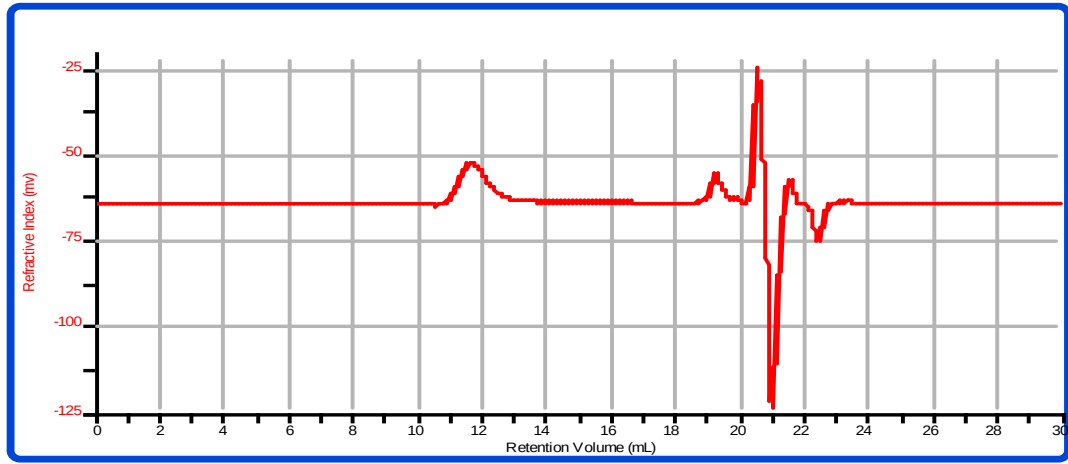
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz +1
2013-01-02_04;27;53_BA-2_01.vdt	96.672	293.920	572.150	3.040	876.575

Ek Şekil 27. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-2) GPC analizleri



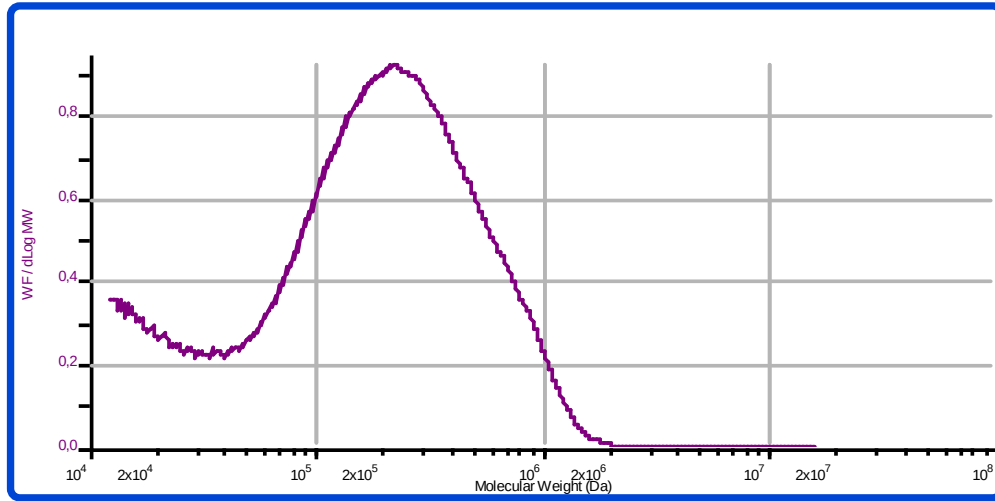
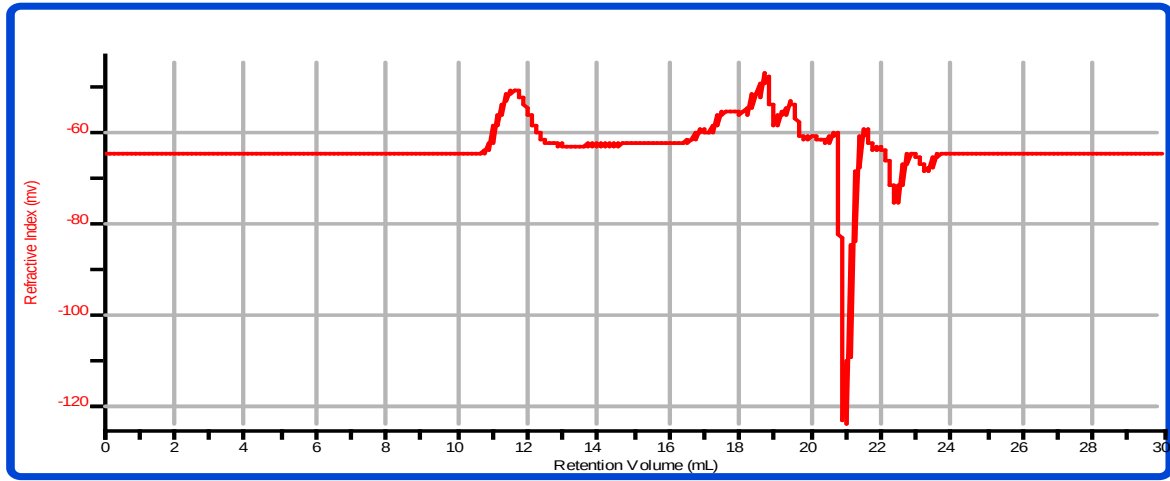
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_04:58:54_BA-4_01.vdt	131.325	314.481	543.992	2.395	786.185

Ek Şekil 28. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-4) GPC analizleri



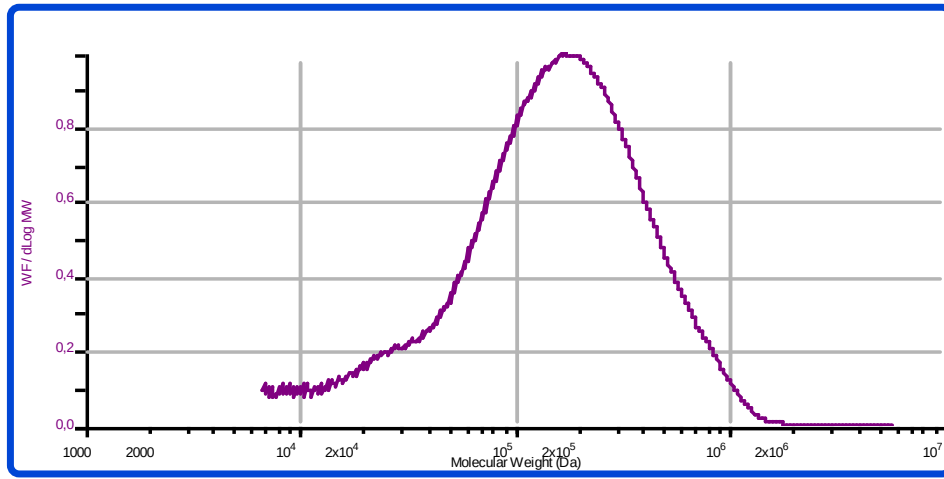
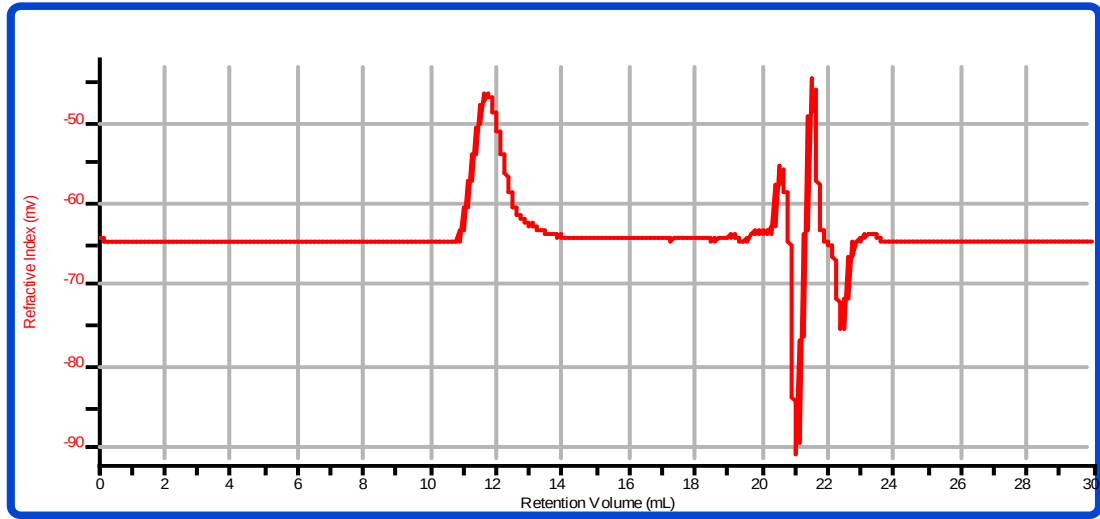
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_05:29:56_BA-5_01.vdt	89.824	229.704	442.179	2.557	736.498

Ek Şekil 29. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-5) GPC analizleri



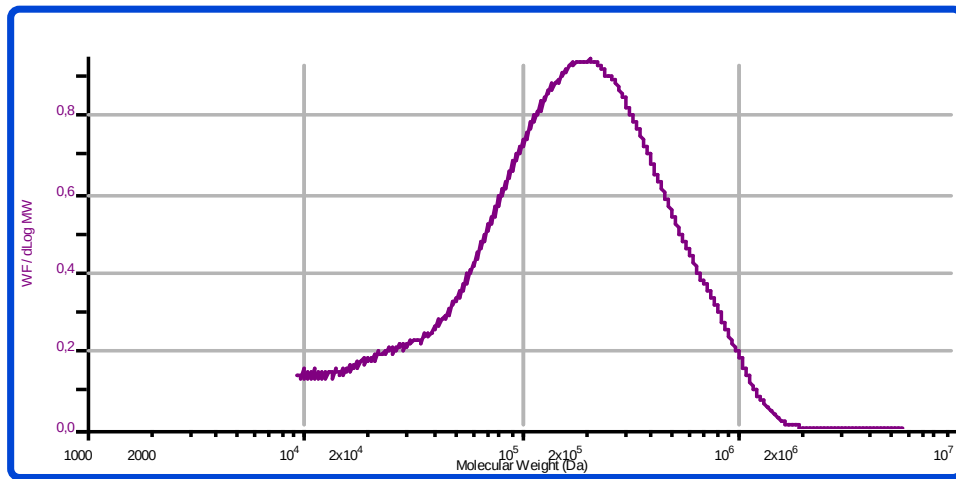
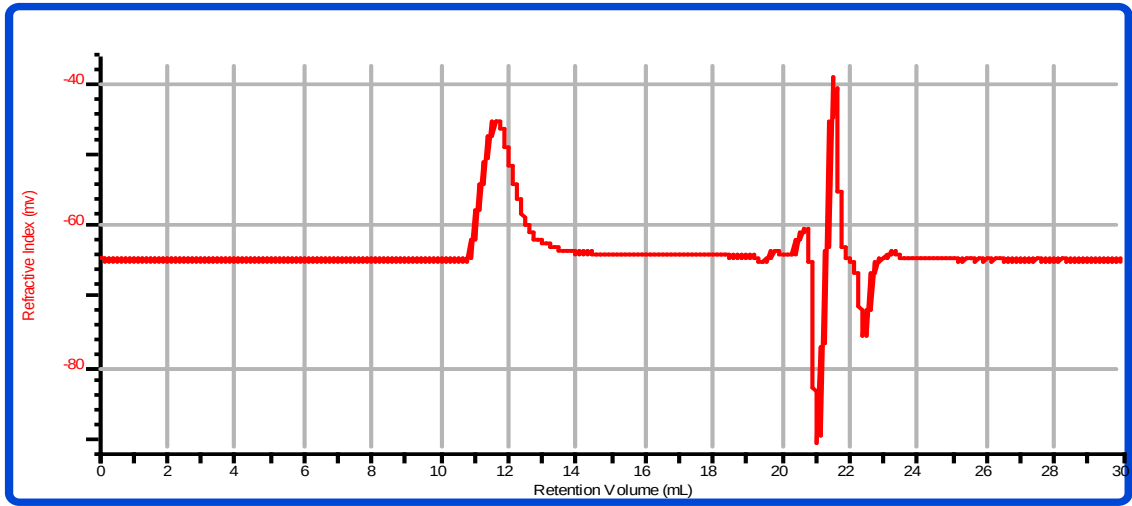
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz +1
2013-01-02_06;00;59_BA-6_01.vdt	81.123	262.748	523.487	3.239	823.944

Ek Şekil 30. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BA-6) GPC analizleri.



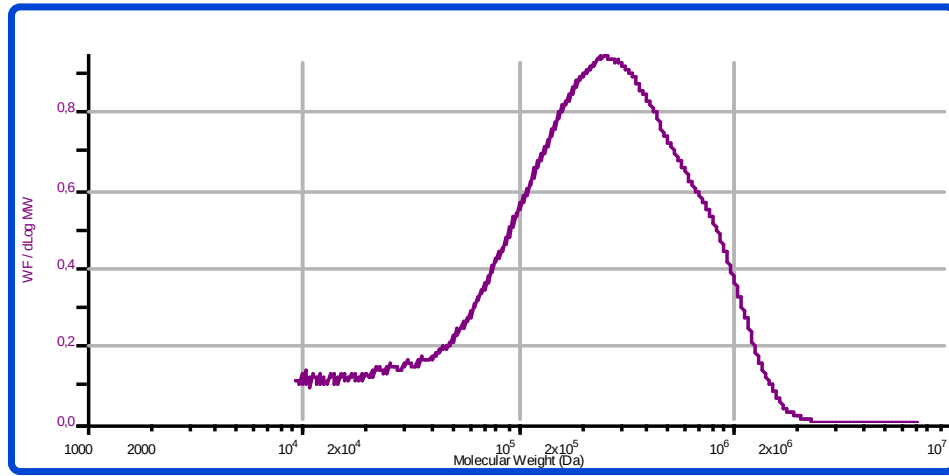
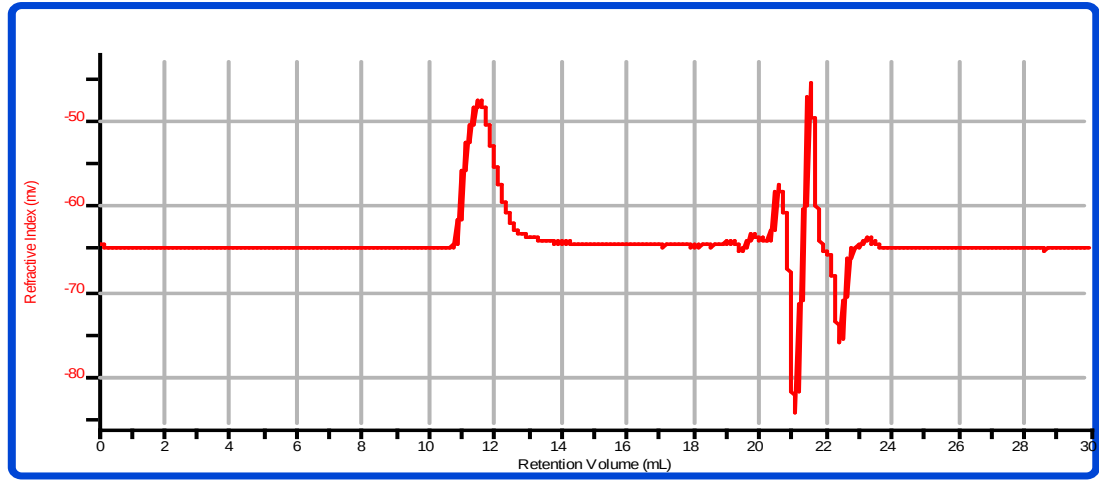
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_06;31;59_BB-1_01.vdt	74.259	215.230	426.908	2.898	728.342

Ek Şekil 31. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-1) GPC analizleri



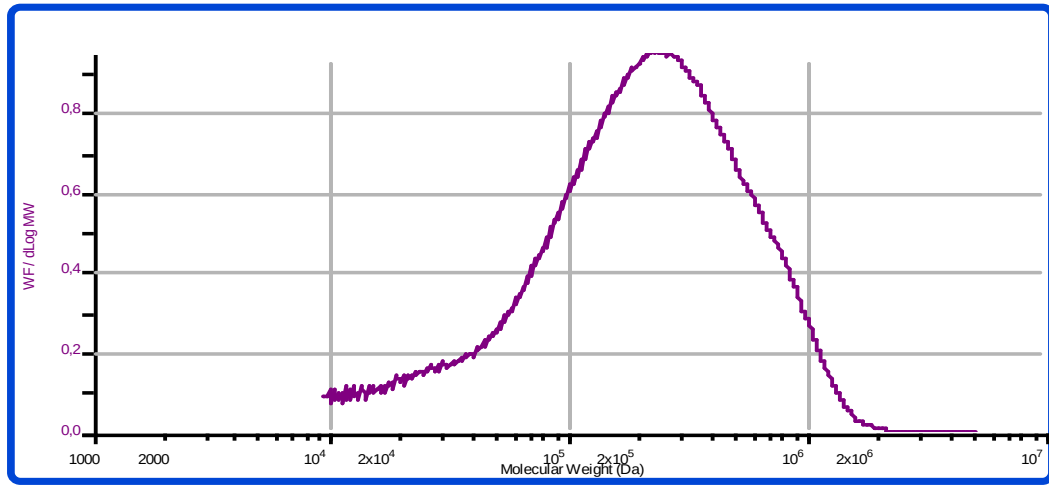
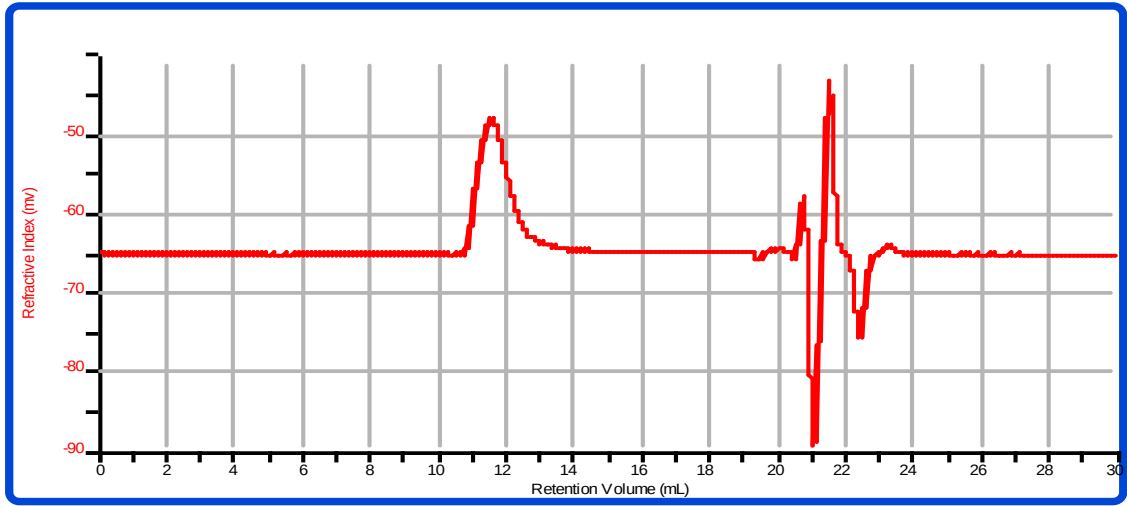
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_07:03:00_BB-2_01.vdt	82.535	242.798	482.661	2.942	768.121

Ek Şekil 32. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-2) GPC analizleri



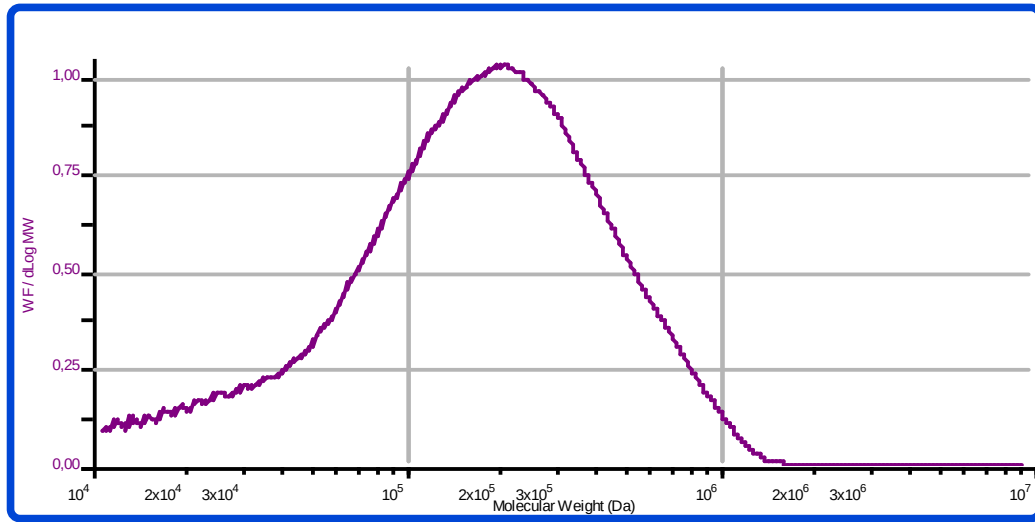
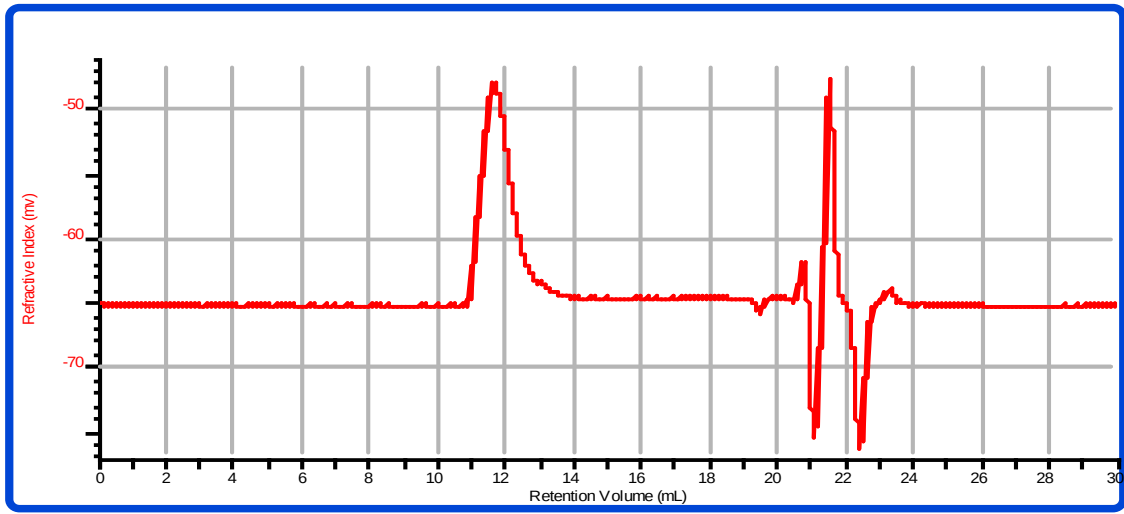
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_07;34;02_BB-3_01.vdt	104.117	323.541	611.287	3.107	921.945

Ek Şekil 33. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-3) GPC analizleri



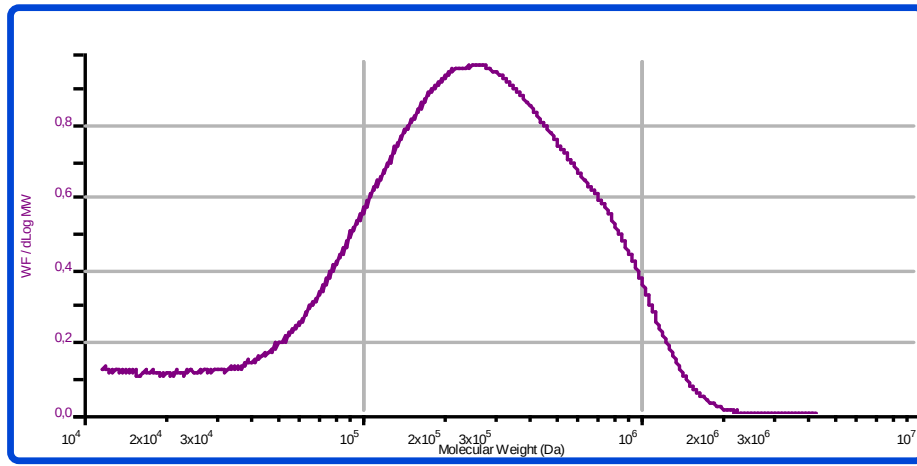
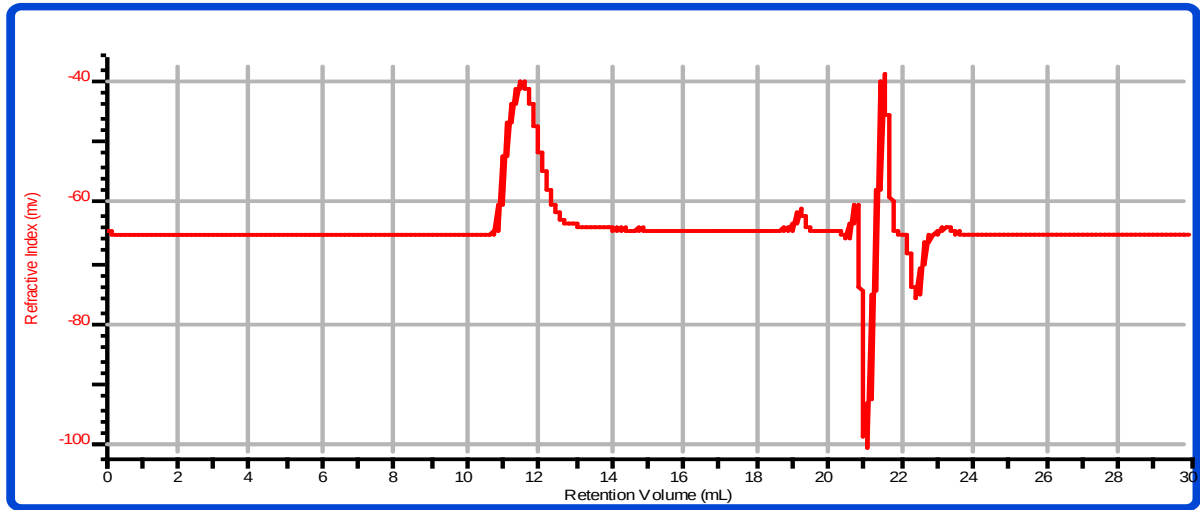
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_08;05;04_BB-4_01.vdt	100.723	290.432	550.904	2.883	845.664

Ek Şekil 34. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-4) GPC analizleri



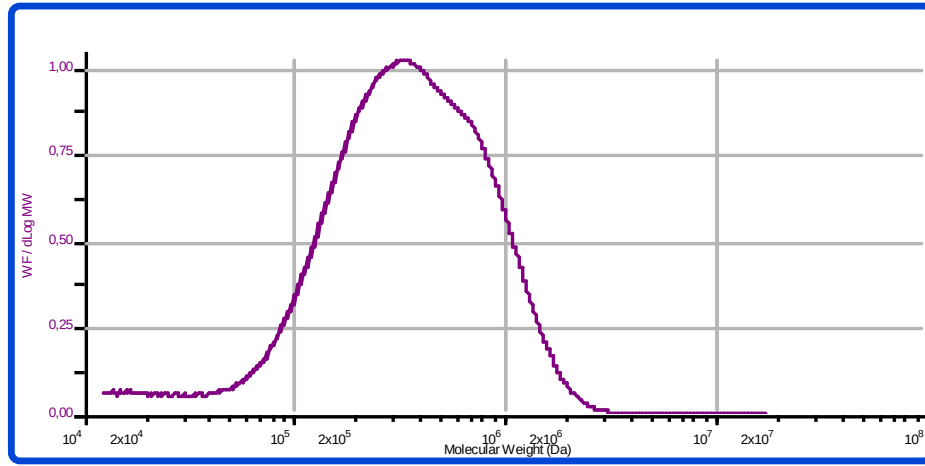
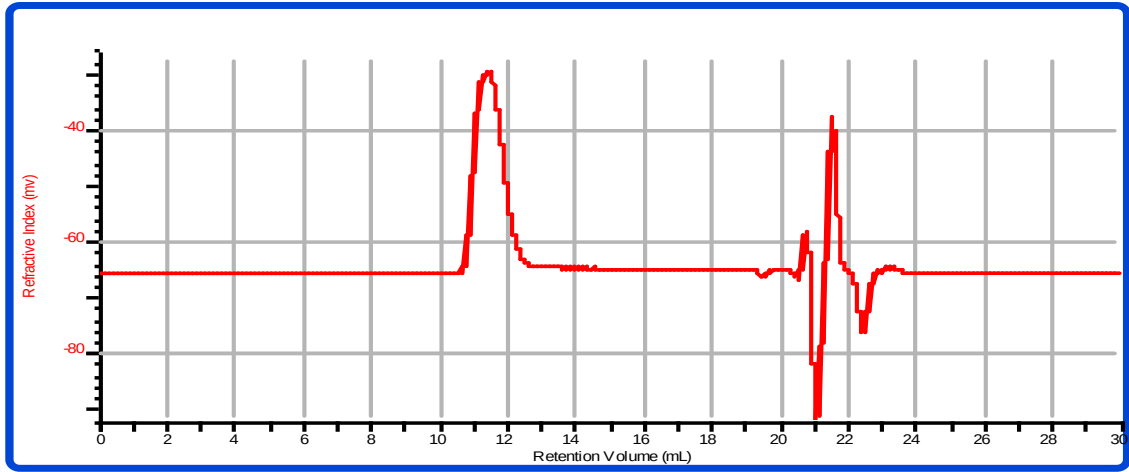
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_08;36;06_BB-5_01.vdt	94.526	235.973	431.171	2.496	656.356

Ek Şekil 35. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-5) GPC analizleri



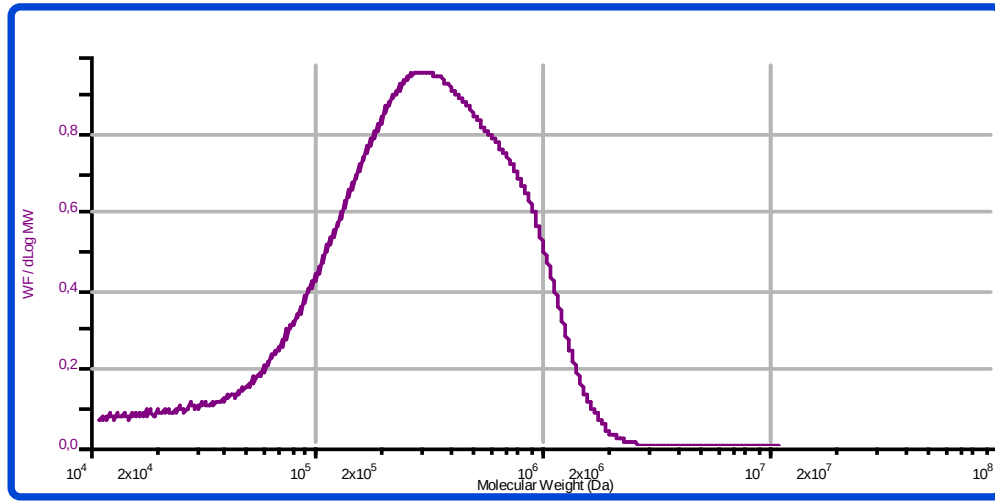
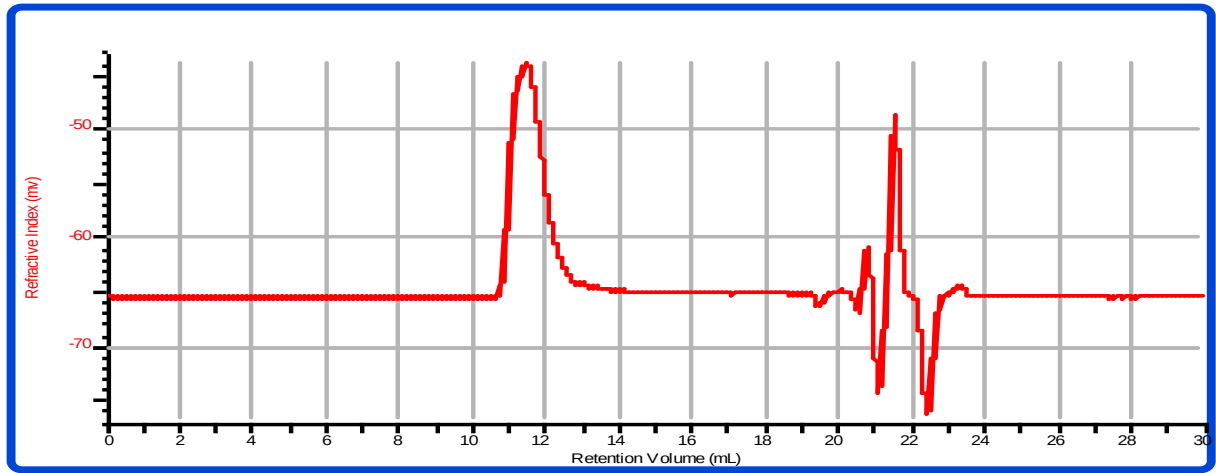
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_09;07;07_BB-7_01.vdt	121.715	332.738	605.669	2.734	888.563

Ek Şekil 36. Poli (CL-b-MMA) Blok kopolimerin (BB-7) GPC analizleri



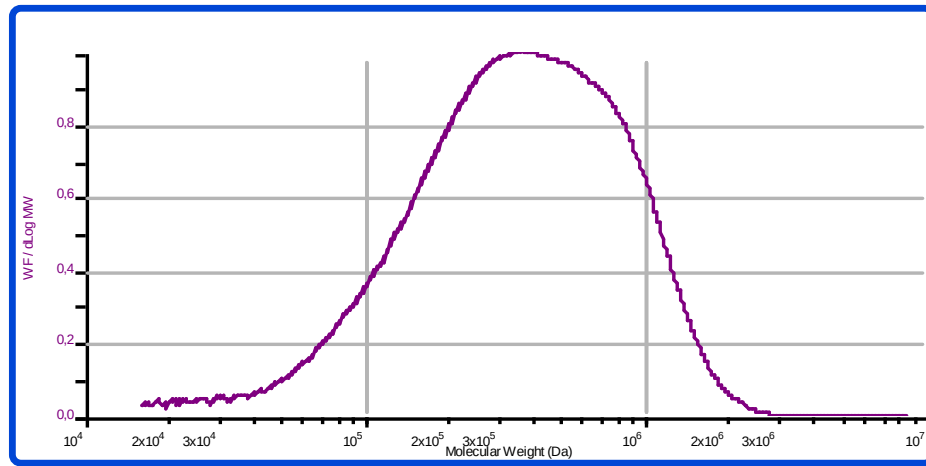
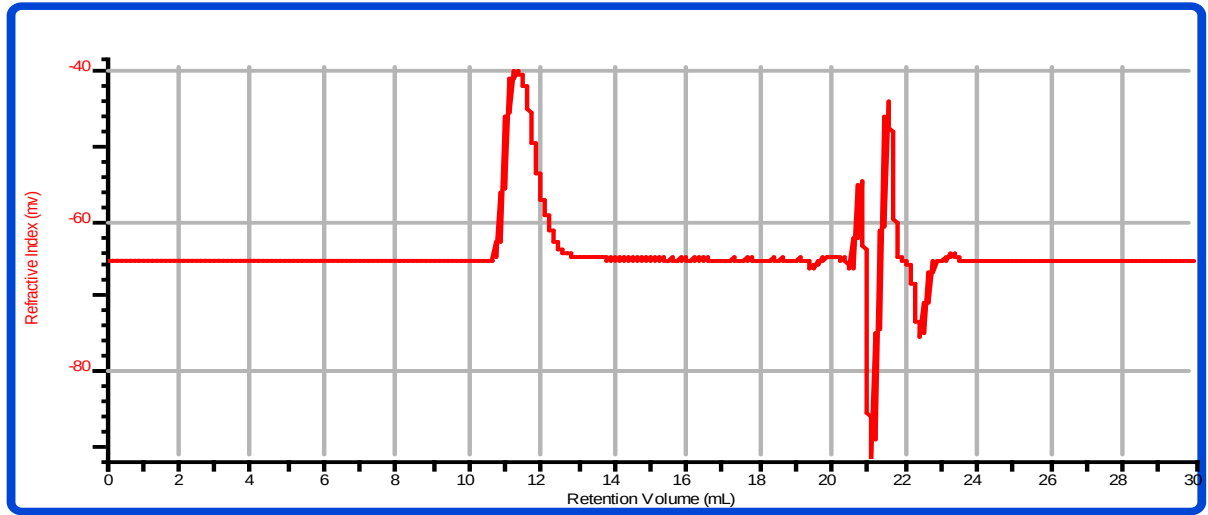
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_09;38;08_BB-8_01.vdt	182.834	446.444	783.365	2.442	1,219 e 6

Ek Şekil 37. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BB-8) GPC analizleri



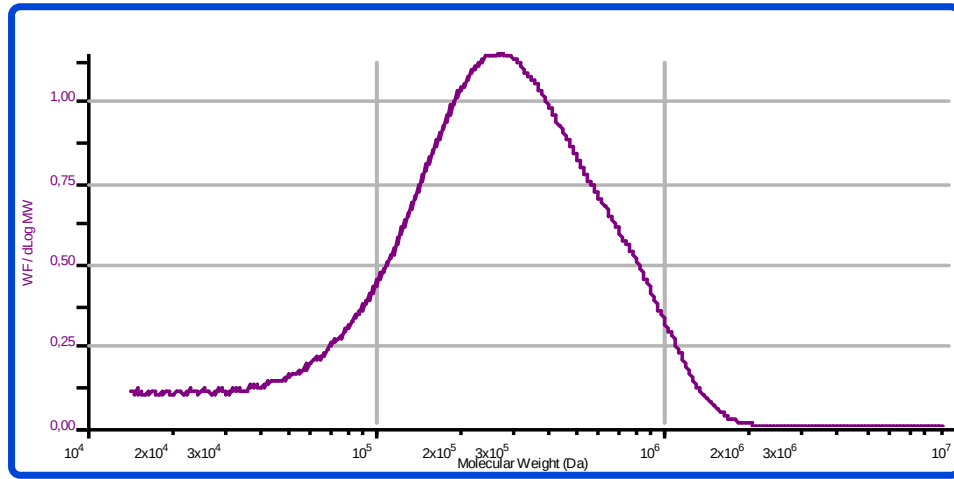
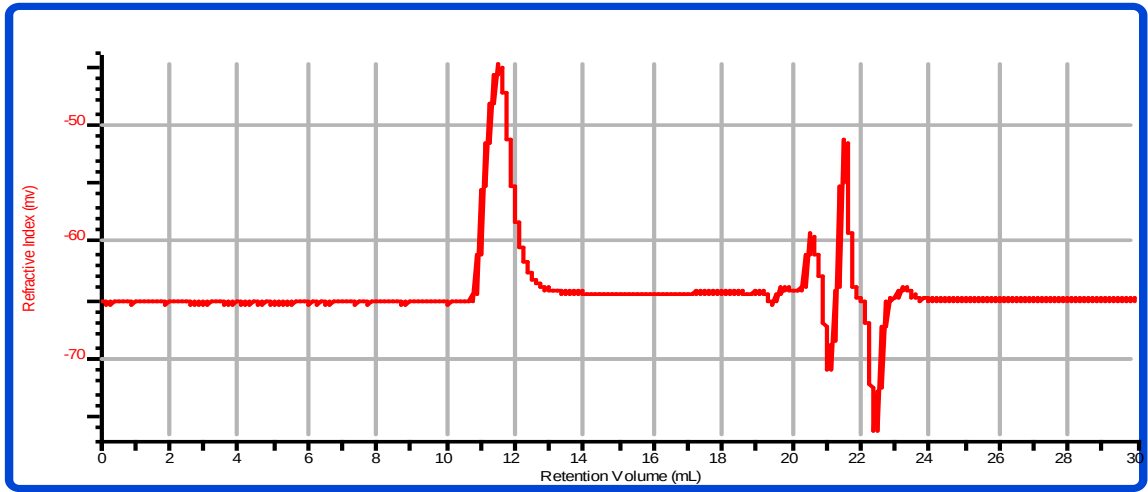
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz +1
2013-01-02_10;09;10_BC-1_01.vdt	141.209	389.467	696.809	2.758	1,039 e 6

Ek Şekil 38. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-1) GPC analizleri



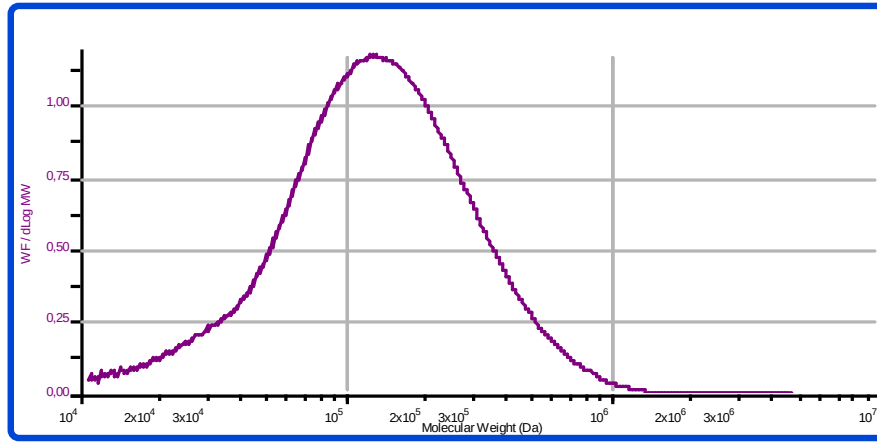
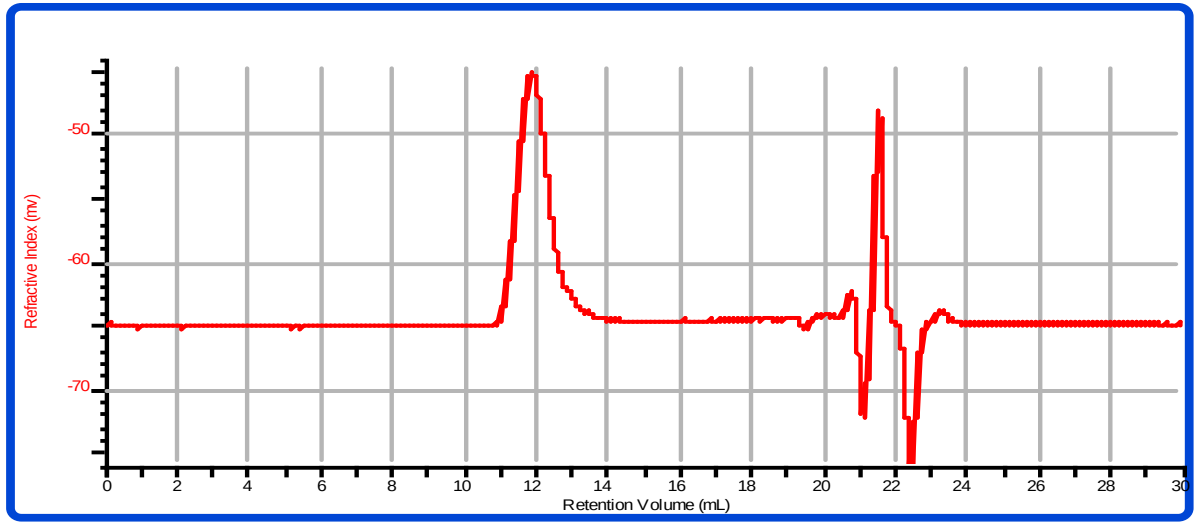
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz +1
2013-01-02_10:40:12_BC-2_01.vdt	209.729	453.960	752.717	2.165	1,072 e 6

Ek Şekil 39. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-2) GPC analizleri



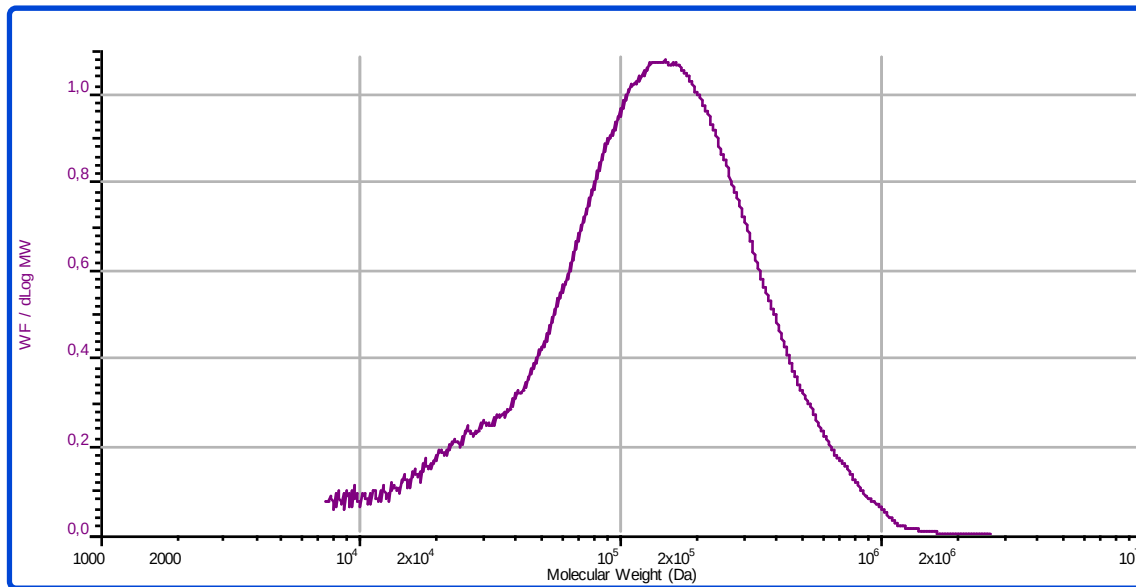
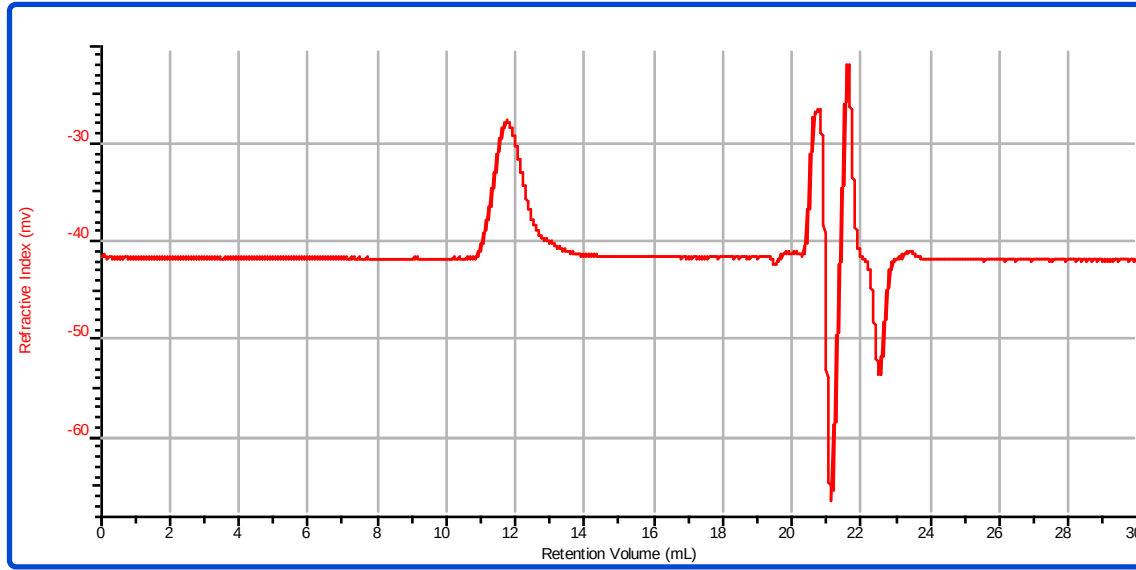
Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-02_11;11;15_BC-3_01.vdt	144.062	333.167	559.731	2.313	814.932

Ek Şekil 40. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-3) GPC analizleri



Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz +1
2013-01-02_11:42:16_BC-4_01.vdt	85.820	170.215	315.440	1.983	580.460

Ek Şekil 41. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-4) GPC analizleri



Sample	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz+1
2013-01-15 14:00:12 BC-5 01.A	74.643	182.931	350.282	2.451	588.491

Ek Şekil 42. Poli (CL-b-MMA) blok kopolimerin (BC-5) GPC analizleri

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mahmut YAVUZ

Doğum Yeri: Suluova/AMASYA

Doğum Tarihi : 03.06.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu :

Lise : Çorum Atatürk Lisesi

Lisans : Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans: Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı