

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YENİ BAŞLATICI SİSTEMLERİ İLE  $\epsilon$ -KAPROLAKTONUN  
HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU (ROP) VE ÇEŞİTLİ MONOMERLERİN  
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU (ATRP)**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimyager Murat MISIR**

**MART 2011**

**TRABZON**

T.C.  
KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ BAŞLATICI SİSTEMLERİ İLE  $\epsilon$ -KAPROLAKTONUN  
HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONU (ROP) VE ÇEŞİTLİ MONOMERLERİN  
ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU (ATRP)

Kimyager Murat MISIR

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“Doktor (Kimya)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 08/03/2011  
Tezin Savunma Tarihi : 24/03/2011

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Rıza ABBASOĞLU

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hülya KALAYCIOĞLU

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Sedat KELEŞ

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Trabzon 2011

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Yüksek Lisans Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Doktora tezimin danışmanlığını üstlenerek çalışmalarımın düzenli bir şekilde ilerlemesini sağlayan ve yapılan çalışmalarda benden desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım. Bilgi ve deneyimlerinden yararlanma imkânı bulduğum Kocaeli Üniversitesi Eğitim Fakültesi Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ahmet BİLGİN'e ve Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Temel ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e GPC cihazı ile ölçümlerin alınması ve misafirperverliğinden dolayı sonsuz şükranlarımı sunarım. NMR cihazı ile spektrumların alınmasını sağlayan Prof. Dr. Yusuf Z. MENCELOĞLU'na teşekkür ederim. Ayrıca sevgili arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye, yüksek lisans öğrencileri Soner KANAL ve Emre ÇELİK'e, çizim ve dizgi konusunda yardımlarından dolayı Alper ALEMDAR, İlker KACAR ve Ali MERMERTAŞ'a teşekkür ederim.

Tez süresince maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli annem, babam, kardeşim ve sevgili eşim Tuğba'ya en derin sevgi ve şükranlarımı sunuyorum.

Murat MISIR  
Trabzon, 2011

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET .....	IX
SUMMARY .....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler .....	3
1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler .....	4
1.2.3. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler.....	4
1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler .....	6
1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler.....	6
1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler.....	6
1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler .....	7
1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler.....	7
1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler .....	7
1.2.10. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler.....	8
1.2.11. Dallanma Tipine Göre Polimerler .....	9
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	10
1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ ).....	11
1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ ).....	11
1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, ( $M_w/M_n$ )).....	11
1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	12
1.5. Polimerlerin Termal Davranışları .....	14

1.6.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	15
1.7.	Polimerizasyon Yöntemleri .....	17
1.7.1.	Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	18
1.7.2.	Zincir Polimerizasyonu.....	19
1.7.2.1.	İyonik Polimerizasyon .....	19
1.7.2.1.1.	Katyonik Polimerizasyon.....	20
1.7.2.1.2.	Anyonik Polimerizasyon .....	24
1.7.2.2.	Serbest Radikal Polimerizasyonu .....	26
1.7.2.2.1.	Başlama Basamağı.....	28
1.7.2.2.2.	Çoğalma Basamağı .....	28
1.7.2.2.3.	Sonlanma Basamağı.....	29
1.7.3.	Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP) .....	30
1.7.4.	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) .....	32
1.7.4.1.	ATRP Mekanizması.....	34
1.7.4.2.	ATRP’de Kullanılan Monomerler .....	36
1.7.4.3.	ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar .....	37
1.7.4.4.	ATRP’de Kullanılan Katalizörler .....	39
1.7.4.5.	ATRP’de Kullanılan Ligandlar.....	39
1.7.4.5.1.	Cu/PMDETA Kompleks Sistemi.....	40
1.7.4.6.	ATRP’de Çözücü Etkisi .....	41
1.7.4.7.	ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi Etkisi.....	41
1.7.4.8.	ATRP’de Halojen Değişimi.....	42
1.7.4.9.	ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri.....	42
1.7.4.9.1.	Kolon Kromatografisi Yöntemi.....	43
1.7.4.9.2.	Çöktürme Yöntemi .....	43
1.7.5.	Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP).....	43
1.7.5.1.	Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu.....	44
1.7.5.1.1.	Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu .....	45
1.7.5.1.2.	Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu .....	46

1.7.5.1.3.	Koordinasyon-Araya Girme (Coordination–Insertion) Halka Açılma Polimerizasyonu .....	47
1.7.5.2.	Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcılar .....	47
1.7.5.2.1.	Kalay (II)-2-Etilhegzanoat.....	48
1.7.5.3.	Transesterleşme Reaksiyonları .....	50
1.7.5.4.	Halka Açılma Polimerizasyonunda Makromoleküler Mimari .....	52
1.7.5.4.1.	Homopolimerler.....	52
1.7.5.4.2.	Blok Kopolimerler .....	52
1.7.5.5.	Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) ve Kopolimerleri.....	53
1.7.5.6.	PCL Uygulama Alanları .....	54
1.7.6.	Biyodegradasyon .....	54
1.7.7.	Biyobozunur Polimerler.....	55
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	57
2.1.	Kullanılan Maddeler .....	57
2.2.	Kullanılan Cihazlar.....	58
2.2.1.	Rotary Evaporatör.....	58
2.2.2.	Vakumlu Etüv .....	58
2.2.3.	Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı .....	58
2.2.4.	NMR Spektrometre.....	59
2.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi .....	59
2.2.6.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre.....	59
2.2.7.	Termal Gravimetrik Analiz.....	59
2.2.8.	FT-IR Spektrometre.....	60
2.2.9.	Kütle Spektrofotometresi.....	60
2.2.10.	Taramalı Elektron Mikroskobu.....	60
2.3.	Deneylerin Yapılışı.....	60
2.3.1.	Başlatıcıların Sentezi .....	60
2.3.1.1.	2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]diolanol Sentezi.....	60
2.3.1.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) Sentezi.....	61

2.3.1.3.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Sentezi.....	62
2.3.2.	Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi.....	63
2.3.2.1.	Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomer Sentezi .....	63
2.3.2.2.	İki-kollu Yeni Makrobaşlatıcı ( <i>d</i> PCLBr) Sentezi.....	64
2.3.2.3	İki-kollu Yeni Makrobaşlatıcı ( <i>d'</i> PCLBr) Sentezi.....	65
2.4.	ATRP ile Yeni PS, PMMA ve <i>Pt</i> BA Makrobaşlatıcılar Sentezi .....	67
2.4.1.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>p</i> PS Makrobaşlatıcı Sentezi.....	67
2.4.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>p</i> PMMA Makrobaşlatıcı Sentezi.....	68
2.4.3.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>pPt</i> BA Makrobaşlatıcı Sentezi.....	69
2.4.4.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>m</i> PS Makrobaşlatıcı Sentezi.....	69
2.4.5.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>m</i> PMMA Makrobaşlatıcı Sentezi.....	70
2.4.6.	1,4-fenilbis(metilentiyoetilen)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>mPt</i> BA Makrobaşlatıcı Sentezi.....	71
2.5.	ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	71
2.5.1.	PCL Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	71
2.5.1.1.	<i>d</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak Stirenin ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	71
2.5.1.2.	<i>d</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	72
2.5.1.3.	<i>d</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak <i>t</i> BA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	73
2.5.1.4.	<i>d'</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak Stirenin ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	74

2.5.1.5.	<i>d</i> 'PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	75
2.5.1.6.	<i>d</i> 'PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak <i>t</i> BA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	76
2.5.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Başlatıcılarla Elde Edilen Bazı Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi .....	77
2.5.2.1.	<i>p</i> PMMA Makrobaşlatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu.....	77
2.5.2.2.	<i>p</i> PMMA Makrobaşlatıcı ile <i>t</i> BA' nın Kopolimerizasyonu.....	78
2.5.2.3.	<i>pPt</i> BA Makrobaşlatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu.....	79
2.5.2.4.	<i>pPt</i> BA Makrobaşlatıcı ile MMA' nın Kopolimerizasyonu .....	80
2.5.2.5	<i>m</i> PS Makrobaşlatıcı ile MMA' nın Kopolimerizasyonu.....	81
2.5.2.6.	<i>m</i> PMMA Makrobaşlatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu.....	82
3.	BULGULAR VE TARTIşMA.....	84
3.1.	Başlatıcıların Sentezi .....	84
3.1.1.	2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]diolanol Sentezi.....	84
3.1.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) Sentezi.....	84
3.1.3.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Sentezi.....	85
3.2.	Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşlatıcıların Sentezi.....	86
3.2.1.	Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomeri Sentezi .....	86
3.2.2.	İki-kollu Yeni <i>d</i> 'PCLBr Makrobaşlatıcının Sentezi .....	87
3.2.3.	İki-kollu Yeni <i>d</i> 'PCLBr Makrobaşlatıcının Sentezi .....	89
3.3.	ATRP ile PS, PMMA ve <i>Pt</i> BA Makrobaşlatıcılar Sentezi.....	90
3.3.1.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>p</i> PS, <i>p</i> PMMA ve <i>pPt</i> BA Makrobaşlatıcılarının Sentezi .....	90
3.3.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile <i>m</i> PS, <i>m</i> PMMA ve <i>mPt</i> BA Makrobaşlatıcılarının Sentezi.....	93
3.4.	PCL Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi.....	96



3.4.1.	<i>d</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak S, MMA ve <i>t</i> BA'ın ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	96
3.4.2.	<i>d</i> PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak Stirenin ATRP ile Kopolimerizasyonu.....	99
3.5.2.	1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Başlatıcılarla Elde Edilen Bazı Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi .....	102
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	106
5.	KAYNAKLAR .....	109
6.	EKLER .....	121
ÖZGEÇMİŞ		

## ÖZET

Bu çalışmada, iki yeni Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) başlatıcısı 2-bromopropanoil bromür ve 2-bromoizobutiril bromürün 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanolle esterleşme reaksiyonu sonucunda sentezlendi ve  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve LC-MS/MS teknikleri ile karakterizasyonu yapıldı. Bu iki yeni başlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat), ve bakır(I)bromür/*N,N,N',N'',N''*-pentametildietilentriamin (CuBr/PMTEA) katalizör sistemi kullanılarak (ATRP) ile polistiren (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(*tert*-butil akrilat)PtBA makrobaşlatıcılar farklı sıcaklıklarda sentezlendi. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) PCL makrobaşlatıcılar iki adımda sentezlendi. İlk adımda PCL makromonomeri; halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanolün başlatıcı olarak kullanıldığı, kalay oktoat (Sn(Oct)<sub>2</sub>) katalizörü varlığında 120°C'de sentezlendi. PCL makromonomeri esterleşme reaksiyonu ile ATRP makrobaşlatıcına dönüştürüldü. PS, PMMA, PtBA ve PCL makrobaşlatıcılar  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, GPC, TGA, SEM ve DSC teknikleri ile karakterize edildi. PS, PMMA, PtBA ve PCL makro başlatıcıların S, MMA ve tBA monomerleri ile blok kopolimerizasyonu ATRP yöntemiyle yapıldı. Blok kopolimerlerin yapı analizinde  $^1\text{H}$ -NMR, FT-IR, GPC, TGA, SEM ve DSC yöntemleri kullanıldı.

**Anahtar Kelimeler** : Halka Açılma Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Blok Kopolimer, Makrobaşlatıcı.

## SUMMARY

### Ring Opening Polymerization (ROP) of $\epsilon$ -Caprolactone and Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Various Monomers with New Initiating Systems

In this study, two novel Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) initiators were synthesized by esterification of 2-bromopropanoyl bromide and 2-bromoisobutryl bromide with 2,2'-[1,4-phenylenebis(methylenethio)]diethanol and characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR and LC-MS/MS techniques. Polystyrene (PS), poly(methyl methacrylate)(PMMA), poly(*tert*-butyl acrylate) (*Pt*BA) macroinitiators were also synthesized with the novel initiators, 1,4-phenylenebis(methylenethioethane-2,1-diyl)bis(2-bromopropanoate) and 1,4-phenylenebis(methylenethioethane-2,1-diyl)bis(2-bromo-2-methylpropanoate), and copper(I)bromide/*N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (CuBr/PMDETA) catalytic system via ATRP method at different temperatures. Poly( $\epsilon$ -caprolactone) PCL macroinitiators were synthesized in two steps. First step was PCL macromonomer synthesis. 2,2'-[1,4-phenylenebis(methylenethio)]diethanol was used as initiator via Ring Opening Polymerization (ROP) of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) in the presence of stannous octoate ( $\text{Sn}(\text{Oct}_2)$ ) catalyst at  $120^\circ\text{C}$ . In the second step, PCL macromonomer was converted into ATRP macroinitiator by esterification reaction. PS, PMMA, *Pt*BA and PCL macroinitiators were characterized by using  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, GPC, TGA, SEM and DSC techniques. The block copolymerization with S, MMA and *t*BA of PS, PMMA, *Pt*BA and PCL macroinitiators was carried out via ATRP method. The block copolymers were characterized by using  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, GPC, SEM, and DSC techniques.

**Key Words** : Ring Opening Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization, Block Copolymer, Macroinitiator.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Polidimetilsiloksan (silikon) .....	3
Şekil 2. Polietilen .....	4
Şekil 3. Doğal kauçuk .....	4
Şekil 4. Dallanmış bir polimerin yapısı.....	5
Şekil 5. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk .....	5
Şekil 6. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi.....	7
Şekil 7. Graft kopolimerlerin genel görünümü .....	9
Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği .....	13
Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi.....	14
Şekil 10. DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler .....	16
Şekil 11. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram .....	17
Şekil 12. Hekzametilendiamin ile adipik asidin kondenzasyon polimerizasyonu .....	18
Şekil 13. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması.....	21
Şekil 14. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla katyonik aktif merkez oluşumu.....	21
Şekil 15. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri.....	22
Şekil 16. $H^+(BF_3OH)^-$ kompleksinin başlama tepkimesi.....	22
Şekil 17. $BF_3$ ve $H_2O$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi.....	22
Şekil 18. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı .....	23
Şekil 19. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması.....	23
Şekil 20. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması .....	23
Şekil 21. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler .....	24
Şekil 22. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu.....	25
Şekil 23. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları.....	27
Şekil 24. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı .....	28

Şekil 25. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı.....	29
Şekil 26. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma .....	29
Şekil 27. Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma .....	30
Şekil 28. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması.....	34
Şekil 29. Cu <sup>I</sup> X/2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma .....	35
Şekil 30. ATRP mekanizma adımları.....	36
Şekil 31. ATRP’de kullanılan bazı monomerler .....	37
Şekil 32. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar .....	38
Şekil 33. [Cu <sup>I</sup> (bpy)X] (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı .....	39
Şekil 34. ATRP’de kullanılan bazı ligandlar .....	40
Şekil 35. Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması .....	41
Şekil 36. ATRP’de halojen değişimi.....	42
Şekil 37. Bir siklik esterin halka açılma polimerizasyonu .....	45
Şekil 38. Katyonik başlama adımıyla bir halkalı esterin halka-açılma polimerizasyon mekanizması .....	45
Şekil 39. Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterin halka açılma polimerizasyon yolları (1) açıl-oksijen bağ kırılması (2) alkil-oksijen bağ kırılması .....	46
Şekil 40. Koordinasyon-Araya Girme mekanizmasını şematik gösterimi.....	47
Şekil 41. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör.....	48
Şekil 42. Sn(Oct) <sub>2</sub> ile halka-açılma polimerizasyonu mekanizması için izlenen iki farklı yol .....	49
Şekil 43. Halka açılma polimerizasyonunda moleküllerarası karşılıklı esterleşme reaksiyonu .....	51
Şekil 44. Halka açılma polimerizasyonunda molekülüçi karşılıklı esterleşme reaksiyonu 51	
Şekil 45. 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol sentez reaksiyonu. ....	60
Şekil 46. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) sentez reaksiyonu. ....	61
Şekil 47. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) sentez reaksiyonu .....	62
Şekil 48. dPCLOH makromonomerinin sentez reaksiyonu .....	63
Şekil 49. PCL esaslı makrobaşlatıcı (dPCLBr) sentez reaksiyonu .....	64
Şekil 50. PCL esaslı makrobaşlatıcı (d'PCLBr) sentez reaksiyonu .....	65

Şekil 51. ATRP ile <i>p</i> PS makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu.....	67
Şekil 52. ATRP ile <i>p</i> PMMA makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu .....	68
Şekil 53. ATRP ile <i>pPt</i> BA makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu .....	69
Şekil 54. ATRP ile <i>m</i> PS makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu.....	70
Şekil 55. ATRP ile <i>m</i> PMMA makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu .....	70
Şekil 56. ATRP ile <i>mPt</i> BA makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu .....	71
Şekil 57. <i>d</i> PCL-b-PS sentez reaksiyonu.....	72
Şekil 58. <i>d</i> PCL-b-PMMA sentez reaksiyonu.....	73
Şekil 59. <i>d</i> PCL-b- <i>Pt</i> BA sentez reaksiyonu .....	74
Şekil 60. <i>d'</i> PCL-b-PS sentez reaksiyonu.....	75
Şekil 61. <i>d'</i> PCL-b-PMMA sentez reaksiyonu.....	76
Şekil 62. <i>d'</i> PCL-b- <i>Pt</i> BA sentez reaksiyonu .....	77
Şekil 63. <i>p</i> PMMA-b-PS blok kopolimeri.....	78
Şekil 64. <i>p</i> PMMA-b- <i>Pt</i> BA blok kopolimeri .....	79
Şekil 65. <i>pPt</i> BA-b-PS blok kopolimeri.....	80
Şekil 66. <i>pPt</i> BA-b-PMMA blok kopolimeri .....	81
Şekil 67. <i>m</i> PS-b-PMMA blok kopolimeri.....	82
Şekil 68. <i>m</i> PMMA-b-PS blok kopolimeri.....	83

## SEMBOLLER DİZİNİ

$^1\text{H}$ NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
b	: Blok
bpy	: 2,2'-Bipridin
$\epsilon$ -CL	: $\epsilon$ -Kapolakton
DMF	: Dimetilformamid
<i>d</i>	: 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol
<i>d</i> PCLBr	: <i>d</i> bileşiği ve 2-bromopropanoil bromür ile sentezlenen PCL makrobaşlatıcı
<i>d'</i> PCLBr	: <i>d'</i> bileşiği ve 2-bromoizobutiril bromür ile sentezlenen PCL makrobaşlatıcı
<i>d</i> PCLOH	: <i>d</i> bileşiği ve $\epsilon$ -CL ile sentezlenen PCL makromonomer
<i>d</i> PCL-b-PS	: <i>d</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b-PS blok kopolimeri
<i>d</i> PCL-b-PMMA	: <i>d</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b-PMMA blok kopolimeri
<i>d</i> PCL-b- <i>Pt</i> BA	: <i>d</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b- <i>Pt</i> BA blok kopolimeri
<i>d'</i> PCL-b-PS	: <i>d'</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b-PS blok kopolimeri
<i>d'</i> PCL-b-PMMA	: <i>d'</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b-PMMA blok kopolimeri
<i>d'</i> PCL-b- <i>Pt</i> BA	: <i>d'</i> PCLBr makrobaşlatıcı kullanılarak elde edilen PCL-b- <i>Pt</i> BA blok kopolimeri
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografisi
H.I.	: Heterojenlik indisi
I	: Başlatıcı
<i>m</i>	: 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat)
M	: Monomer
MMA	: Metil metakrilat
mL	: Mililitre
<i>m</i> PS	: <i>m</i> Bileşiği kullanılarak elde edilen PS makrobaşlatıcı

<i>m</i> PS- <i>b</i> -PMMA	: <i>m</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PS- <i>b</i> -PMMA blok kopolimer
<i>m</i> PMMA	: <i>m</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PMMA makrobaşlatıcı
<i>m</i> PMMA- <i>b</i> -PS	: <i>m</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PMMA- <i>b</i> -PS blok kopolimer
<i>m</i> tBA	: <i>m</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PtBA makrobaşlatıcı
<i>p</i>	: 1,4-fenilenbis(metilentiyetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat)
PCL	: Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)
PMDETA	: <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriamin
PMMA	: Polimetil metakrilat
<i>p</i> PMMA	: <i>p</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PMMA makrobaşlatıcı
<i>p</i> PS	: <i>p</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PS makrobaşlatıcı
PS	: Polistiren
<i>p</i> PtBA- <i>b</i> -PMMA	: <i>p</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PtBA- <i>b</i> -PMMA blok kopolimer
<i>p</i> PtBA- <i>b</i> -PS	: <i>p</i> Bileşigi kullanılarak elde edilen PtBA- <i>b</i> -PS blok kopolimer
PtBA	: Politer- <i>t</i> -butil akrilat
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılma Polimerizasyonu)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
$T_d$	: Bozunma sıcaklığı
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı
$T_k$	: Kristallenme sıcaklığı
$T_m$	: Erime sıcaklığı



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

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

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 koydu. Polimerler, monomer adı verilen küçük molekül ağırlığına sahip çok sayıda molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük molekül ağırlıklı moleküllerdir. Kimyasal bağlarla monomerlerin bağlanarak polimer moleküllerini oluşturdukları reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları adı verilir. Polimer molekülünde tekrarlayan birim sayısına polimerizasyon derecesi ( $P_n$ ) denir. Polimerler bir tek cins veya birden fazla çeşit monomerden meydana gelebilir. Bir tek cins monomerden oluşan polimere homopolimer, birden fazla çeşit monomerden meydana gelen polimerlere kopolimer adı verilir. Polimerlerin molekül ağırlıkları, monomerin molekül ağırlığının tekrarlayan birim sayısı ile çarpılmasıyla elde edilir. Polimerler çok uzun ve farklı molekül ağırlığındaki zincirlerden oluştuklarından kesin bir molekül ağırlıklarından söz edilemez. Polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken bu nedenle ortalama molekül ağırlığı terimi kullanılmaktadır [1].

Polimerlerle ilgili en önemli özellik camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )'dır. Polimerlerin molekül ağırlıkları büyük olduğundan ve farklı molekül ağırlığına sahip zincirlerden oluştuklarından genellikle kesin bir erime noktasından bahsedilemez. Polimerlerin kullanım özellikleri ve alanları, camsı geçiş sıcaklığından faydalanarak belirlenebilir. Camsı geçiş sıcaklığının altında polimerler sert ve kırılğan, üstünde ise kauçuksu ve yumuşak haldedirler.

Sentetik olarak laboratuvar koşullarında elde edilen polimerlerin yanı sıra, doğada da doğal polimerler bulunmaktadır. Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz

gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve deoksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli makromoleküller doğal polimerlere örnek olarak verilebilirler. Bu doğal maddeler oldukça büyük molekül ağırlıklarına sahip olduklarından farklı ve üstün özellikler göstermektedirler. Hızla gelişen teknoloji ve artan rekabet daha üstün ve nitelikli sentetik polimerlerin üretiminin gelişmesine yol açmıştır. Yüksek elastikiyet, viskozite, ısı ve korozyona dayanıklılık, kolayca şekil verilebilme gibi özellikler polimerlerin endüstride sıklıkla kullanılmasına neden olmuştur. Dolgu maddeleri ile farklı ve üstün özellikler kazandırılan endüstriyel amaçlı kullanılabilen polimerlere reçineler denir. Yüksek oranda uzama kapasitesine sahip polimerler ise elastomerler olarak adlandırılır. Fiberler, sentetik liflerdir. Kristallik dereceleri çok yüksektir. Zincirler arasındaki çekim kuvvetleri çok büyüktür. Tekstil sektöründe, uygun özellikler sahip özellikle naylon ve poliester gibi sentetik fiberler kullanılmaktadır [2].

Polimerlerin endüstriyel uygulamasında ilk olarak doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin kullanılmıştır. Güney ve Orta Amerika yerlilerinin, çok eski tarihlerde, bazı ağaçlardan elde ettikleri lateksi koagüle ederek doğal kauçuğu kullandıkları bilinmektedir. 1770 yılında Priestly'in kâğıt üzerindeki işaretleri sildiği için silgi (rubber) dediği doğal kauçuk üretti ve bu kauçuk 1939 yılında İngiltere'de Macintosh, Amerika'da Goodyear firmaları tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilebildi. Böylece su geçirmez botlar, yağmurluklar, dayanıklı taşıma aracı lastikleri v.b. üretimi başladı. Yeryüzünde önemli bir rezerve sahip olan selülozun bu yeni şekli ilk yıllarda bilardo topu, fotoğraf filmi v.b. yapımında kullanıldı. Tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinesi, bilim adamı Leo Hendrick Buekeland tarafından sentezlendi. Bakalit denilen bu reçine 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. Wallace Carothers 1935 yılında Nylon 6,6'yı sentezledi. Aynı yıllarda, Almanya'da P. Schlack tarafından kaprolaktamdan halka açılması polimerizasyonuyla Nylon 6 sentezlendikten sonra, Perlon ticari adıyla üretilmeye başlandı. II. Dünya Savaşı öncesi birçok önemli polimerler sentezlendi. 1936 yılında poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinilasetat, 1937 yılında R.J. Plunkett tarafından poliüretan, 1938 yılında

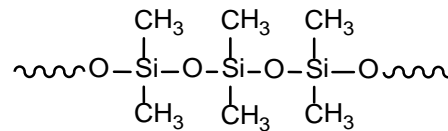
Teflon ticari adıyla politetrafloroetilen, 1939 yılında melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 yılında G. E. Rochow tarafından silikonların hammaddesi olan silanlar, aynı yılda Amerika’da bütül kauçuğu, 1941 yılında İngiltere’de polietilen, aynı yılda J. R. Whinfier ve J. T. Dickinson tarafından polietilen tereftalat, 1942’de doymamış poliesterler ve Orlon ticari adıyla poliakrilonitril fiber üretimleri gerçekleştirildi. II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde çok hızlı gelişmeye sebep oldu. 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 gelmiştir [3-6].

## 1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, bileşiklerin kaynağına, polimer zincirinin şekline, ısısız davranışlarına, teknolojik kullanımına, polimer zincirinin yapısına göre, tekrarlayan birimin bileşimine, polimerleşme yöntemlerine, mekanik özelliklere ve monomer çeşitlerine göre sınıflandırılabilirler [3-8].

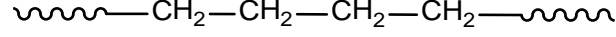
### 1.2.1. Kimyasal Yapılarına Göre Polimerler

Polimerler kimyasal yapılarına göre ‘organik ve inorganik polimerler’ olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Genel anlamda inorganik polimerler esas zincirde karbon içermeyen ve karbona dayalı olmayan polimerlerdir. Ayrıca organik polimerlere göre nispeten daha yüksek ısı ve mekanik dayanımlara sahiptirler. İnorganik polimerlere silazan, borofan ve polidimetilsiloksan (silikon) örnek olarak verilebilir.



Şekil 1. Polidimetilsiloksan (silikon)

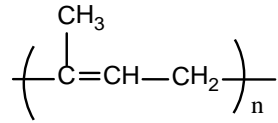
Organik polimerler ise organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Polietilen, polisterler, polipropilen, poliamidler, protein ve selüloz bunlar içinde çok bilinenleridir.



Şekil 2. Polietilen

### 1.2.2. Bileşiklerin Kaynağına Göre Polimerler

Polimerler ‘doğal’ ve ‘yapay’ olarak iki kısma ayrılabilir. Doğal polimerlerin bazıları farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Canlılığın ve yaşamsal döngünün devamı için gerekli işlemlerin yürütülmesinde rol alan, nükleik asitler (DNA, RNA), proteinler ve enzimlerin yanında selüloz, nişasta vb. makromoleküller doğal polimerlere örnek olarak verilebilir.



Şekil 3. Doğal kauçuk

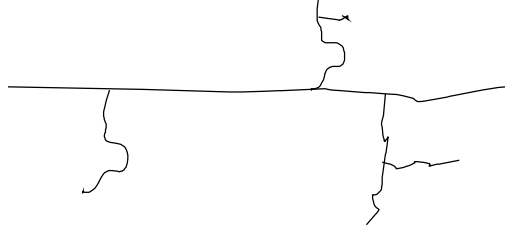
Polivinil klorür (PVC), Polipropilen (PP), polistiren (PS), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak kullanılan polimerler, laboratuvar şartlarında sentez edilmektedirler.

### 1.2.3. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar. Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirler içeren polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Lineer polimerler genelde belirli çözücülerde çözünürler. Poli(vinil klorür) (PVC), polietilen (PE), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnektir.

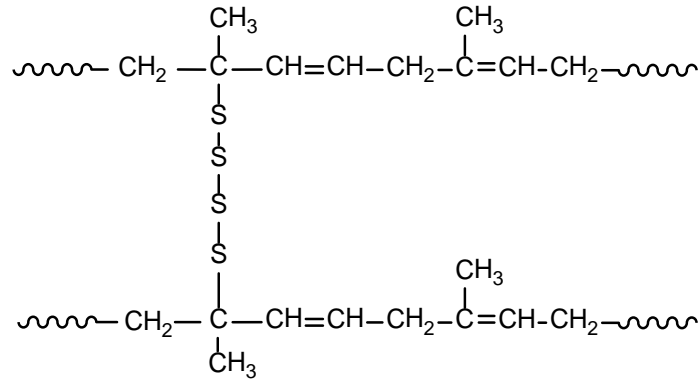
Dallanmış polimerlerde uzun ana polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapıya sahip dallanmalar bulunmaktadır. Dallanmış polimerler, genelde lineer polimerlerle

benzerlikler gösterirler. Kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı lineer polimerlerden ayrılırlar. Dallanma oranı fazla ise polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler. Dallanmış bir polimerin yapısı Şekil 4'te verilmektedir.



Şekil 4. Dallanmış bir polimerin yapısı

Çapraz bağlı polimerlerde ise, polimer zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağlama oranlarının farklı olması, şişme oranlarını etkiler. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır. Çapraz bağlanma oranı çok yüksek ise polimer şişmeyen bir katı halini alır. Polimerin kauçuksu elastomerik özellik göstermesi çapraz bağlanma oranının az olduğu polimerlerde rastlanır. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı polimerler için örnek olarak verilebilir (Şekil 5) [9].



Şekil 5. Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk

#### **1.2.4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler**

Polimerler, ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler, ısı ve basınç altında yumuşar, akar, çeşitli formlarda tekrar şekillenebilen doğrusal yapı gösterirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözülebilir ve böylece farklı yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya ısı ile eritmekle şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.

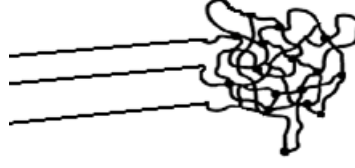
#### **1.2.5. Teknolojik Kullanımlarına Göre Polimerler**

Kullanım alanlarına göre polimerler; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olarak beşe ayrılırlar.

Fiberler, yüksek kristalin polimer lifleridir. Katkı maddeli polimer karışımına 'reçine' ve reçinenin şekil verilmiş haline de 'plastik' adı verilir.

#### **1.2.6. Polimer Zincirinin Düzenlenişine Göre Polimerler**

'Amorf,' 'yarı kristalin' ve 'kristalin' polimerler olmak üzere üçe ayrılırlar. Amorf polimerlerde polimer zincirleri birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirleri belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapıda kristalin ve amorf bölgeler mevcuttur (Şekil 6). Amorf yapı, polimerlere 'yumuşaklık' sağlarken, kristal yapı ise yapıya 'sertlik' kazandırır. Bir polimer % 100 amorf yapıda ise  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı), % 100 kristal yapıda ise  $T_m$  (kristal erime sıcaklığı), yarı kristalin yapı da ise hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'ye sahiptir.



kristalin bölge amorf bölge

Şekil 6. Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi

### 1.2.7. Tekrarlayan Birimin Bileşimine Göre Polimerler

Polimerler; Poliakrilatlar, poliolefinler, poliesterler, poliamidler ve poliüretanlar şeklinde sınıflandırılabilirler.

Poliakrilatlar, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen polimerlerdir. Polimetil metakrilat ve poliakrilik asit bu türden polimerlerdir.

Poliolefinler, çift bağlı monomerlerden oluşan polimerlerdir. Bu sınıfa polistiren ve polietilen örnek olarak verilebilir.

Poliesterler, alkollerle karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilen polimerlerdir. Polietilen adipat ve polietilen tereftalat bu gruptandır.

Poliamidler, aminlerle karboksilli asitlerin amidleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Polihekzametilen adipamid (Naylon 6,6) ve poliepsilonkaprolaktam (Naylon 6) örnek olarak verilebilirler.

Poliüretanlar, izosiyanatlarla alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimerlerdir [4, 7].

### 1.2.8. Polimerizasyon Yöntemlerine Göre Polimerler

Polimerler, polimerleşme yöntemlerine göre kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri olarak iki bölümde incelenebilir.

### 1.2.9. Mekanik Özelliklerine Göre Polimerler

Polimerler mekanik özelliklerine göre katı, kauçuksu ve akışkan polimerler olarak sınıflandırılabilir.

Katı polimerler, çok küçük şekil değişikliği için yüksek kuvvet gerektirirler. Polistiren oda sıcaklığında katı polimerdir.

Kauçuksu polimerler, tersinir olarak şekil değiştirirler ve amorfurlar. Polistiren ve polivinil alkol ısıtıldıklarında yüksek elastiklik gösterirler.

Akışkan polimerler, çok küçük mekanik kuvvetlerle tersinmez olarak şekil değiştiren, amorf polimerlerdir. Poliizobütilen örnek olarak verilebilir.

### 1.2.10. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler

Monomerlerin sıralanmasına göre polimerler, homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

**A. Homopolimerler:** Bir tek cins monomerden oluşan polimerler homopolimerlerdir.

**B. Kopolimerler:** Polimer molekülü zincirinde birden fazla çeşit monomer içeren polimerlere kopolimer denilir. Bunlar monomerlerin diziliş sıralarına göre gelişigüzel, ardarda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört kısma ayrılırlar.

**i. Gelişigüzel kopolimer:** A ve B iki ayrı monomeri göstermek üzere polimer zinciri boyunca düzensiz ve rastgele dizilmişlerdir:

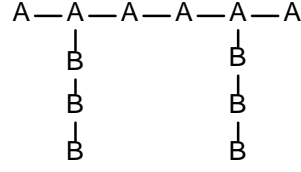
-ABAABBBABAAABABBBAA-

**ii. Ardarda (Alternatif) kopolimer:** Bu tür kopolimerlerde monomerler birbiri ardına eşit oranda bağlanmışlardır:

-ABABABABABABABABABABA-

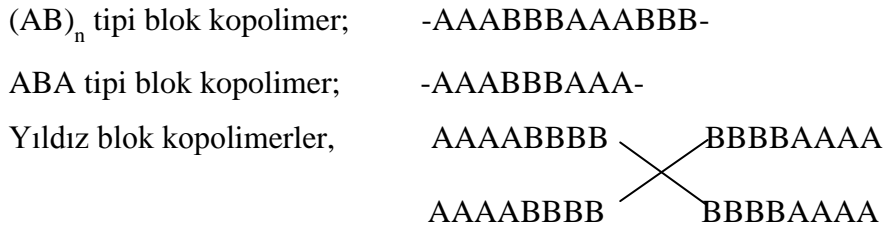
**iii. Graft (Aşı) kopolimer:** Bu tür kopolimerlerde aynı tür monomer içeren polimer zincirinin birkaç yerinden dallanma yapacak şekilde farklı cins monomerlerden oluşmuş olan polimer zincirleri takılır.





Şekil 7. Graft kopolimerlerin genel görünümü

**iv. Blok kopolimerler:** Bu tür kopolimerlerde farklı cins monomerlerden oluşan bloklar birbiri ardına dizilirler. A monomerinden oluşan polimer bloklarının B monomerinden oluşan polimer bloklarına kimyasal olarak bağlanması ile elde edilen ve blokların birbirine bağlanma şekline göre bu tür kopolimerler  $(AB)_n$ , ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde farklı tiplere ayrılabilir.



### 1.2.11. Dallanma Tipine Göre Polimerler

Dallanmış polimerler, üç ya da dört yan zincirin birbirine bağlandığı dallanma noktalarını içeren polimerlerdir. Farklı uzunluktaki yan dallar ana zincir ve yan zincirler boyunca düzensiz olarak dağılmışsa, böyle polimerler istatistik olarak dallanmıştır. Bu tür polimerler ağaç şeklindeki görünümünden dolayı ağaç polimerler olarak adlandırılır. Ana zincir üzerindeki oligomerik yan dallar kısa zincirli dallar olarak, polimerik yan dallar ise uzun-zincirli dallar olarak bilinir. Bu tip dallar yan reaksiyonların bir sonucudur. Zincir benzeri yan gruplara sahip olan monomerlerin polimerleri ise makromolekül kimyasında dallanmış polimer olarak adlandırılmazlar.

Yıldız polimerler, bir merkezden dışarı doğru yayılan üç ya da daha fazla dalların oluşturduğu polimerlerdir. Eğer bütün kollar eşit uzunluğa sahiplerse düzenli yıldız polimerler olarak adlandırılırlar.

Dalları üzerinde çok fonksiyonlu uç gruplar bulunduran yıldız polimerlere değişik monomerler ilave edilebilir. Sonuçta elde edilen polimerler ya ardışık düzenli ardışık dallara sahip ağaç polimerler ya da ikincil ardışık yan dallara sahip yıldız polimerler olarak düşünülebilir. Bütün dallanma noktaları aynı derecede reaktifse ve dallanma noktaları arasında tüm kısımlar aynı uzunluğa sahipse, bu tip polimerler dendrimer olarak adlandırılır. Dendrimer kelimesi ağaç anlamına gelen dendron kelimesinden türetilmiştir.

Çapraz bağlı polimerlerde tüm moleküller neredeyse sınırsız bir şekilde büyük bir ağ yapısı (network) oluşturacak şekilde birçok bağ ile birbirlerine bağlıdırlar. Bu ağ yapılarının kimyasal özellikleri ağı oluşturan zincirlerin kimyasal yapısı ve zincirleri birbirlerine bağlayan bağların çeşidine bağlıdır. Diğer yandan mekanik özellikler, çapraz bağlanma yoğunluğu ve zincir kısımlarının hareketliliği ile ilgilidir. Böylece ağ yapıları yumuşak, elastik, kırılğan ya da sert olabilir.

### 1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Polimerlerin molekül ağırlığı, polimerlerin özelliklerini etkileyen ve doğrudan kullanım alanlarını belirleyen önemli bir kriterdir. Polimerlerden istenen fiziksel özellikleri gösterebilmeleri için belirli bir molekül ağırlığına sahip olmaları gerekmektedir.

Polimerin karakterizasyonu yapılırken bulunması gereken ilk özelliklerden birisi mol kütesinin sayısal değeri olmalıdır. Polimerler uçucu olmadıkları, her zaman iyi çözünmedikleri ve büyük moleküllü oldukları için basit bir işlemle molekül ağırlıkları bulunamaz. Ayrıca, hangi mol kütesi belirleme yöntemi seçilirse seçilsin yapılacak işlemlerde polimer çözeltileri kullanılır. 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, ultrasentrifüj, ozmotik basınç, son grup analizi ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir.

Sentetik polimerler geniş zincir uzunluğu dağılımına sahip zincirler içermektedir. Bu dağılım nadiren simetrik zincirler oluşurabilir. Genelde polimerizasyon koşullarına bağlı olarak molekül ağırlığı dağılımı değişebilmektedir. Bu yüzden polimerlerin ölçülen molekül ağırlıkları ortalama bir değerdir ve polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken ortalama molekül ağırlığı teriminden bahsedilir. Çoğunlukla üç 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 ( $M_z$ ) [10-12].

### 1.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ )

Polimerlerin molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılan en yaygın metottur. Donma noktası alçalması (kriyoskopi), buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), ve osmotik basınç gibi kolligatif özellikler sadece çözümlerde çözünen maddenin molekül sayısına bağlıdır. Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması hesaplanırken en çok kullanılan yöntem membran osmometrisidir. Molekül ağırlığı sayı ortalaması ( $M_n$ );  $N_x$ , molekül ağırlığı  $M_x$  olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere polimerdeki moleküllerin toplam  $W$  ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur (1).

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

### 1.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ )

Polimerlerin molekül ağırlığı ağırlık ortalaması bulunurken ışık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemler kullanılır.  $C_x$ , molekül ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık derişimi ve  $W_x$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık kesri olmak üzere, (2) denklemi kullanılarak molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ( $M_w$ ) hesaplanabilir.

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

### 1.3.3. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, $M_w/M_n$ )

Molekül ağırlığı ortalamalarının birbirine oranı ( $M_w/M_n$ ) ile molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmaktadır. Bu oran, heterojenlik indisi (H.I.) ya da polidispersite (PDI) olarak tanımlanır. Monodispers bir polimer için bu oran 1'dir. Bu değerin büyük olması, polimer

zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirinden farklı olduğunu gösterir. Heterojenlik indisinin 1-2 arasında bir değere sahip olması, polimerin tüm zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ticari polimerlerin heterojenlik indisleri elde edilme yöntemlerine göre çok çeşitlilik göstermektedir [9].

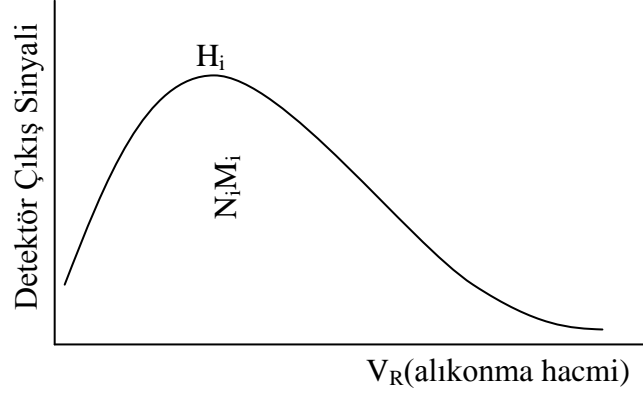
#### 1.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir.

GPC'nin polimer moleküllerini ayırma mekanizması basit olarak polimerlerin büyüklüklerine uygun jel gözeneklerine girmesi ve orada alıkonma sürelerinin değişmesi ilkelerine dayanır. Bir GPC cihazı esas itibarıyla pompalar, kolonlar ve detektörlerden meydana gelir.

GPC ile bir polimerin mol kütlesini belirlemek için, önce istenen sıcaklık ve sirkülasyon hızında kolon içerisinden belli bir süre çözücü geçirilir. Değişik büyüklükte gözeneklere sahip olan kolon dolgu maddesi çözücü ile şişerek belli bir dengeye gelir. Seyreltik polimer çözeltisi, mikrogözenekli jel taneciklerinin bulunduğu ayırma kolonundan aşağı akıtılır. Kolon çeşitli büyüklükte gözenekler içeren jel ile doludur. Jel olarak en çok kullanılan maddeler arasında çapraz bağlı polistiren ve gözenekli cam ilk sırayı alır. Burada amaç, polimer moleküllerinin, kolondan aşağı akarken jeldeki mikro gözenekler tarafından tutulmasıdır. Jel gözeneklerine girebilen küçük moleküller gözenekler tarafından tutulurlar ve kolonda alıkonma süreleri daha uzundur. Büyük polimer molekülleri ise jelin gözeneklerine giremezler ve çözücünün akış hızına yakın bir hızla jeller arasından geçerek kısa sürede kolondan çıkarlar. Büyük moleküllerin kolonda alıkonma süreleri kısadır. Bu nedenle bir GPC kolonunda polimerlerin molekül ağırlığına göre bir ayrılma olur.

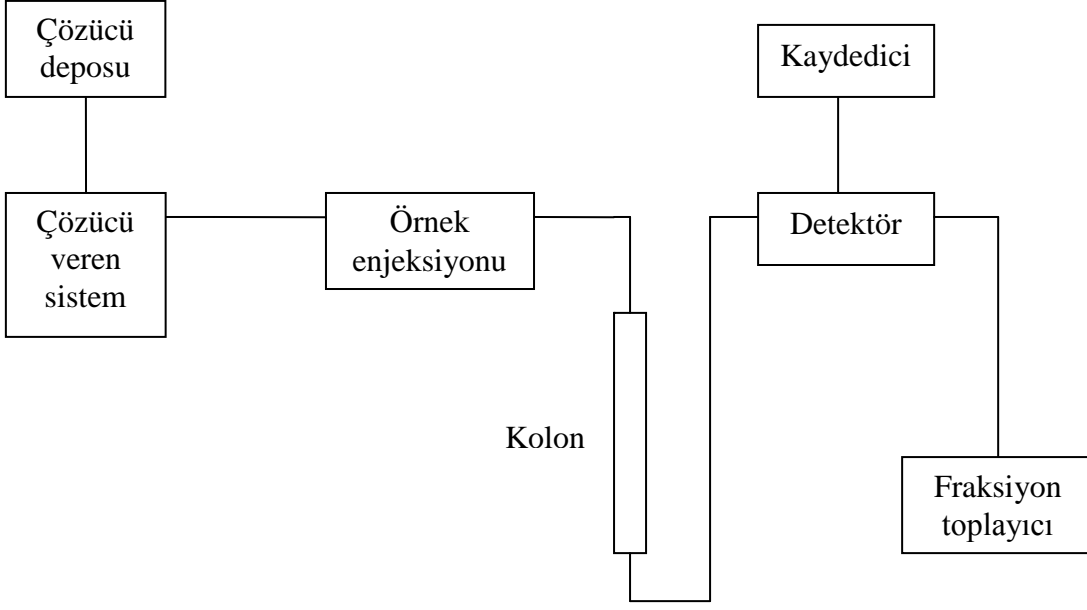
Ölçümler sırasında kolondan ayrılan çözelti, aynı hızla detektör hücresi içinden geçer. Detektörde, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. Detektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine ( $V_R$ ) karşı kaydedilmesi ile Şekil 8'de şematik olarak gösterilen bir GPC kromatogramı elde edilir. Uygulamada genelde detektör çıkış sinyali yerine temel çizginin üzerindeki  $H_i$  yüksekliği kullanılır [13].



Şekil 8. Bir GPC kromatogram örneği

Bu metot, kullanılan jelin tipine göre birçok değişik çözücü ve polimerlere uygulanabilir [14].

Mol kütlesi bulunacak polimerlerin kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimerlere benzer olma koşulu, GPC için bir dezavantajdır. GPC, molekülleri büyüklüklerine göre ayırıp, sonuçları bir büyüklük dağılım eğrisiyle verse de, bu teknik kesin bir molekül ağırlığı değeri veremez. Kalibrasyon eğrisini hazırlayabilmek için mol kütlesi açısından tek dağılımlı molekül ağırlığı kesin olarak bilinen bir polimer standardı ile kalibrasyon yapmak gerekir.  $M_w/M_n > 1.5$ 'tan büyük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygun değildirler. GPC cihazının genel şeması Şekil 9'da gösterildi.



Şekil 9. GPC cihazının şematik gösterimi

### 1.5. Polimerlerin Termal Davranışları

Yüksek sıcaklıklarda doğrusal bir polimer, amorf ve kauçuksu bir eriyik halindeyken düşük sıcaklıklarda sert bir katıdır. Amorf halde, zincirler birbiri içine dolaşan yumak görünümünde olup, bir konformasyondan diğerine rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bir polimer soğutulduğunda ise kristallenme ya da camsılaşma olmak üzere iki şekilde katılaşabilir. Böylelikle bir polimerin hangi davranışı göstereceğini  $T_m$  (kristal erime sıcaklığı) ve  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) belirler.

Erimiş haldeki bir polimer soğutulduğunda,  $T_m$  sıcaklığının altında kristallenir ve bir kısım amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Bazı organik polimerler soğutulduğunda ise,  $T_m$  sıcaklığının altında bile kristallenmezler ve aşırı soğumuş amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin bükülme hareketleri sürdüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin hareketleri giderek yavaşlar ve  $T_g$ 'nin altında durur. Böylece polimer, sert, kırılğan ve camsı bir katı halini alır.

Tümü kristal olan polimerler sadece  $T_m$  geçişi, tümü amorf olan polimerler sadece  $T_g$  geçişi gösterirler. Kısmen kristalin ve amorf bölgeler içeren yarı kristalin polimerler ise,  $T_m$  ve  $T_g$  geçişlerini birarada gösterirler.

$T_g$ , polimerlerde segmentel hareketlerin başladığı sıcaklıktır.  $T_g$ 'nin altındaki çalışma sıcaklıklarında polimerler camsı özellikler gösterir ve endüstriyel olarak kullanım

aralığındadır.  $T_g$ , camı halden kauçuk hale geçiş sıcaklığı olduğuna göre bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda iç hareketliliğin artması ve polimerin yumuşaması, malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinin zayıflamasına neden olur.  $T_g$ , polimerik malzemeler için çalışma sıcaklığını ve şartlarını belirleyen en önemli faktördür.

Camsı geçiş; faz geçişi değildir, polimer zincirlerinin verilen ısıyı absorplayarak hareketlerini artırmaya başladıkları bir geçiştir. Bu geçiş polibütadien, poliisopren gibi esnek zincirli amorf polimerlerde oda sıcaklığının epey altında gözlenir. Camsı geçiş, PS ve PMMA gibi polimerlerde ise oda sıcaklığının oldukça üzerinde gözlenir. Camsı geçiş sıcaklığı, amorf yapıya ait olan bir özelliktir ve polimerik maddenin moleküler yapısına ve polimer moleküllerinin birbirleri ile olan ilişkisine bağlıdır. Polimerlerin özelliklerini belirleyen önemli karakteristik bir özelliktir.  $T_g$ 'si düşük olan polimerlerin esneme ve uzamaları kolaydır. Polimerler,  $T_g$  altındaki sıcaklıklarda cam gibi sert ve kırılındır.  $T_g$  üzerinde ise esnek, bükülebilir ve zor kırılır bir yapıya geçerler.  $T_g$ 'yi artıran faktörler, zincirler arasındaki çapraz bağlanma, zincir polarlığı, molekül ağırlığı, kristallik ve yan grupların büyüklüğüdür.  $T_g$ 'yi düşüren faktörler ise zincir simetrisi, dallanma ve plastikleştiricilerdir.

Herhangi bir polimer molekülünde sık istiflenmenin gözlemlendiği sıcaklığa kristallenme sıcaklığı ( $T_k$ ) denir. Kristal yapı amorf yapıya göre daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Küçük moleküller için  $T_k$ ,  $T_m$  ile aynıdır ve sabit sıcaklıkta görülür. Polimerlerde ise bir sıcaklık aralığında gözlenir ve  $T_m$  ile  $T_g$  arasındadır.

$T_m$ , kristalin bir yapıya ait endotermik bir faz geçişi ile ilgilidir. Isı absorplaması ile moleküller arasındaki kuvvetler etkisini yitirir ve moleküller birbirinin üzerinden kaymaya başlar. Polimerlerde bu geçiş bir sıcaklık aralığında gözlenir. Bunun nedeni zincirler arasındaki etkileşimler, dolanmalar ve zincirlerin farklı uzunlukta olmasıdır.

Polimerlerde,  $T_m$  üzerinde termal bozunmalar başlar. Polimer zincirleri üzerinde en kararsız gruplardan başlamak üzere kopmalar meydana gelir. Kopan grupların oluşma entalpisine bağlı olarak bozunma ekzotermik ya da endotermik olur [9, 15].

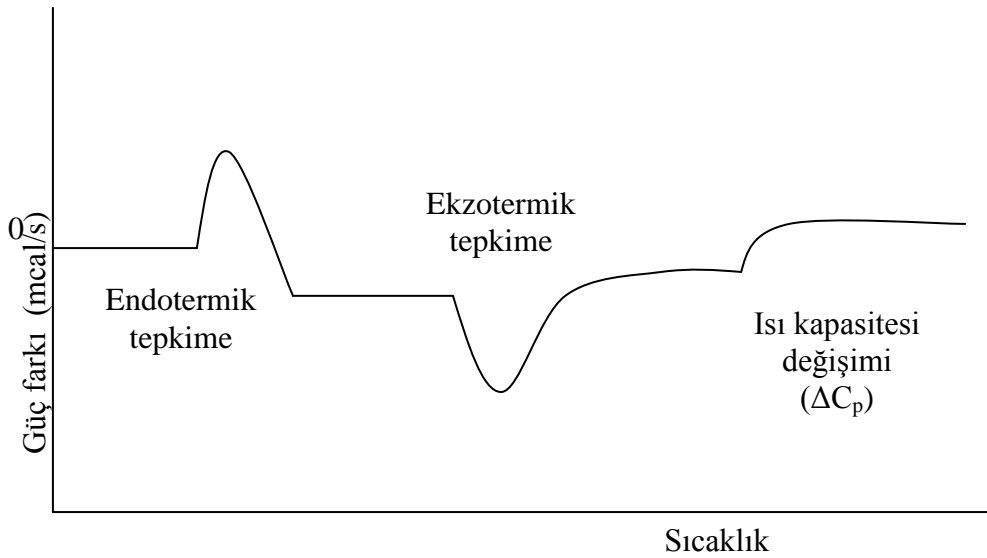
## 1.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile termal karakterizasyon işlemi, absorplanan ya da açığa çıkan ısının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanır. DSC, bir polimer numunesi ısıtıldığı zaman erime entalpisini, kristallenme

ve camsı geçiş sıcaklığı gibi termal değişiklikleri ölçmek için kullanılan bir cihazdır [9, 16].

DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır ve bu sırada örneğe verilen ısı bilgisayar yardımıyla izlenir. Polimer örneği, erime gibi bir ısıl geçiş noktasına geldiğinde ısı absorplamaya başlar ve tamamen eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Bu yöntemde elektrik akımı gibi hassas ölçülebilecek bir nicelik izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.

DSC eğrileri, eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilen grafiklerdir (Şekil 10). Pikin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile pik yükseklikleri ise tepkime hızı ile doğru orantılıdır.  $\Delta H$  pozitif ise, örnek ısıtıcısına ısı eklenir ve pozitif bir sinyal elde edilir.  $\Delta H$  negatif ise, karşılaştırma maddesi ısıtıcısının sıcaklığı artırılır ve negatif bir sinyal elde edilir. Bu piklerin integrali örnek maddesinin aldığı veya verdiği ısı miktarına eşittir.

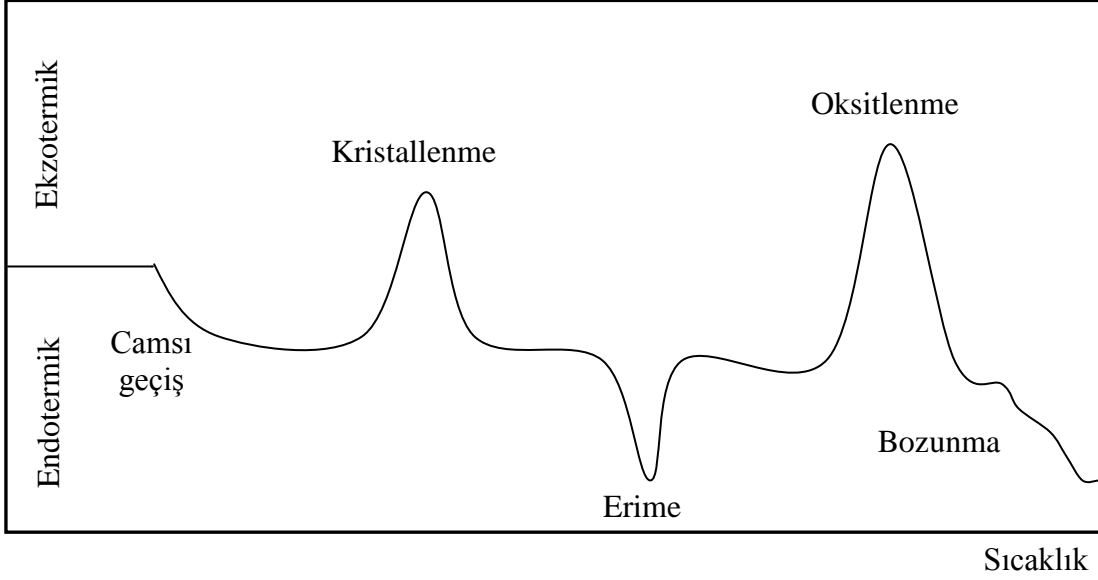


Şekil 10.DSC ile gözlenebilecek üç olaya ait eğriler

Genel olarak termal yöntemlerin uygulanma amaçlarından birisi polimerlerin yapılarının belirlenmesidir. Polimerin ısıtılması sırasında karşılaşılabilecek çeşitli faz



geçişleri gösterilir. Sıcaklık farkındaki ( $\Delta T$ ) ilk değişim, polimerin camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 11’de polimerik maddeler için karşılaşılabilecek bir diferansiyel termogram örneği görülmektedir:



Şekil 11. Polimerik maddeler için karşılaşılan diferansiyel termogram

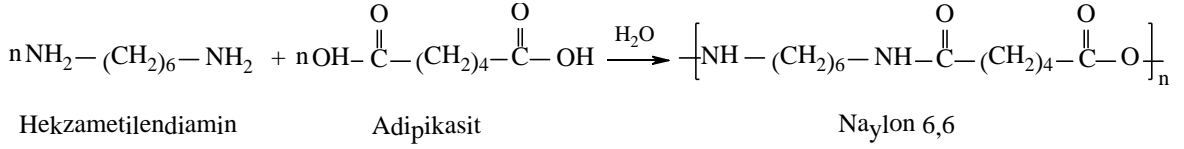
Bu geçiş sırasında ısı alışverişi olmaz ( $\Delta T = 0$ ). Fakat camsı yapı ile lastiğe benzer yapının ısı kapasiteleri birbirinden farklı olduğundan  $\Delta T$ 'de bir azalma gözlenir. Şekil 12’deki birinci pik ekzotermik kristallenme olayına, ikinci pik ise endotermik erime geçişine aittir. Isıtma işleminin hava veya oksijen içeren bir ortamda yapılması durumunda, polimerin oksitlenmesine ait bir ekzotermik pik de gözlenir.  $\Delta T$ 'deki son azalma ise, polimerin endotermik olarak bozunarak çeşitli ürünler oluşturmasının sonucudur [15].

### 1.7. Polimerizasyon Yöntemleri

Bir polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için gerekli olan en temel şey her bir monomer molekülünün kimyasal bir reaksiyon sonucunda iki ya da daha fazla bağ ile diğer monomer molekülüne bağlanabilmesidir. Monomer molekülleri iki ya da daha fazla fonksiyonelliğe sahip olmalıdır. Monomerlerin farklı olması da polimerizasyonu etkiler. Polimerizasyon yöntemleri iki ana sınıfa ayrılır.

### 1.7.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

En az iki tane fonksiyonel grup içeren monomerlerin, kovalent bağlarla birbirine bağlanarak basit moleküllerin ayrılması sonucu gerçekleşen polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu adı verilir. -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Kondenzasyon polimerizasyonunun gerçekleşebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek monomerler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalarda ardarda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Şekil 12'deki Naylon 6,6 eldesi, kondenzasyon reaksiyonlarına örnek olarak verilebilir. Kondenzasyon polimerizasyonunda genellikle H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CO<sub>2</sub> gibi küçük moleküller açığa çıkar.



Şekil 12. Hekzametilendiamin ile adipikasidin kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonu, fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler arasında adım adım ilerler. İki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle birleşerek trimere ya da bir dimerle birleşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeye devam eder. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerlerken polimerin molekül ağırlığı da sürekli artar. Monomerin derişimi daha tepkimenin başında dimer, trimer, tetramer vb. oluşumu ile hızla azalır. Monomerlerden biri tükeninceye kadar polimerizasyon devam eder. Yüksek mol kütleli kondenzasyon polimerler, yeterince saf monomerler kullanılarak ve eş molar fonksiyonel gruplar alınarak elde edilebilirler. Ancak bu şartların kontrolü zordur ve genelde düşük mol kütleli polimerler elde edilir. Monomerlerin saf olmaması, fonksiyonel grupların stokiyometrisini bozar ve zincir sonlarının fazla olan fonksiyonel gruplar ile kapanmasına yol açarak zincir büyümesini engeller [12].

### 1.7.2. Zincir Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunda, vinil ve dien gibi doymamış gruplar içeren monomerler kullanılır. Bir başlatıcı veya katalizör yardımıyla reaksiyon başlatılır ve çok sayıda doymamış monomer birbirine eklenerek uzun zincirli polimerleri oluştururlar. Bu polimerizasyonda aktif merkez oluşturmak amacı ile bir başlatıcı katalizör kullanılır. Isı ve ışık yardımıyla homolitik olarak ayrılan başlatıcı katalizör tarafından oluşturulan aktif merkez ile polimerleşme başlar.

Uygun başlatıcıların ayrışma enerjileri genellikle 25-40 kcal/mol değerleri arasındadır. Bu aralığın üstünde ya da altında ayrışma enerjisine sahip başlatıcılar ya çok yavaş ya da çok hızlı ayrışırlar. Uygun ayrışma enerjilerine sahip başlatıcılar; O-O, S-S, N-O, N-N bağı içeren bileşiklerdir. Zincir polimerizasyonunda radikal kaynağı olarak çoğunlukla peroksitler ve azo bileşikleri kullanılır.

Katılma polimerizasyonunda, monomer birimleri çoğalma basamağında tek tek zincire katılırlar ve yüksek molekül ağırlıklı makromolekülleri oluştururlar. Polimerleşme süresi arttıkça monomer derişimi giderek azalır ve polimer verimi artar [17-23].

Aktif merkezin özelliğine göre zincir polimerizasyonu iyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon ve serbest radikal polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

#### 1.7.2.1. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, bir iyonik yük içeren aktif merkezler tarafından gerçekleştirilir. Pozitif yüklü aktif merkeze sahip olan katyonik polimerizasyon ve negatif yüklü aktif merkeze sahip olan anyonik polimerizasyon olmak üzere iki çeşit iyonik polimerizasyon vardır. Aktif merkezler iyonik bir yüke sahip olduğu için bu tip reaksiyonlar monomer özellikli polimerizasyonlardır. Bu monomerler aktif merkezi kararlı kılan yer değiştirebilen gruplara sahiptirler. Elektron alıcı ya da verici grubun varlığı, monomerin bağının heterolitik olarak kırılmasına neden olur ve bir iyon meydana gelir. Bu tür maddelere iyonik polimerizasyon katalizörleri denir.

İyonik polimerizasyonda anyonik ya da katyonik katalizörler kullanılır. Serbest radikal polimerizasyon monomer türü açısından fazla seçici olmamasına rağmen iyonik polimerizasyon seçicidir. Alkoks, alkil ve fenil türü elektron verici gruplar katyonik polimerizasyon, siyano ve karbonil gibi elektron çekici gruplar ise anyonik polimerizasyon

vermeye yatkındır. Hem katyonik hem de anyonik polimerizasyonla pek çok monomer polimerleştirilebilir. Böyle durumda, substituent grubun elektron çekici ve verici her iki özelliği taşıyan zayıf bir grup olması yeterlidir.

İyonik polimerizasyon, çözücünün polaritesine bağlıdır ve apolar 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 [19-21].

#### 1.7.2.1.1.Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyonda, perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) gibi protonik asitler başlatıcı olarak kullanılır ve katyonik aktif merkez oluşumu ile monomere bir proton ( $\text{H}^+$ ) ilave edilir. Halojenür asitlerde ( $\text{HCl}$  gibi), halojen grubu karbokatyonik aktif merkezle hızlı bir şekilde kararlı kovalent bağ oluşturması nedeniyle başlatıcı olarak uygun değildirler. Alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ), bor triflorür ( $\text{BF}_3$ ) ve kalay (IV) klorür ( $\text{SnCl}_4$ ) gibi Lewis asitleri, katyonik polimerizasyonda kullanılan önemli katalizörlerdir, fakat bu asitlerin aktif hale gelmeleri için kokatalizörlerle beraber kullanılmaları gerekir. Kokatalizör olarak genellikle su, alkol veya alkil halojenür kullanılır. Sistemin katalitik özelliklerini yok edeceğinden kokatalizörün aşırısından kaçınılır [21].

Katyonik polimerizasyon ile polimeşebilen monomerler fenil, hidroksil gibi elektron verici yan gruplara sahip olan stiren,  $\alpha$ -metil stiren, bütadien, izobütülen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemle polimerleşirler.

Radikalik ve anyonik katılma polimerizasyonu gibi katyonik polimerizasyon da bir zincir tepkimesidir. Radikalik ve anyonik polimerizasyonda gözlenen başlama, çoğalma, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri katyonik polimerizasyon için de geçerlidir [6, 12, 22].

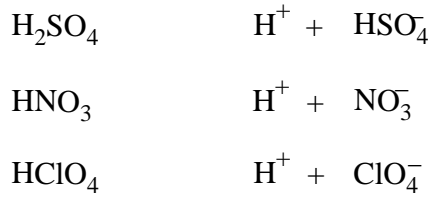
Çoğalma adımı, monomer moleküllerinin başlatıcı olarak kullanılan katalizör-kokatalizör kompleksine baş-kuyruk şeklinde ilavesiyle gerçekleşir. Sonlanma adımı polimer moleküllerinin kendi başlarına iyon çifti oluşturmasıyla veya zincir transfer reaksiyonları yoluyla olur. Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Katyonik polimerizasyon adımları şu şekilde verilebilir.

### 1.7.2.1.1.1. Başlama Adımı

Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler ve Lewis asitleriyle başlatılabilir.

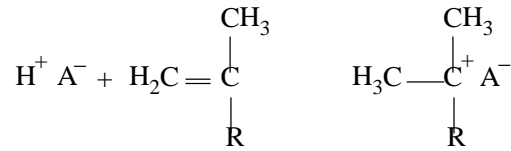
#### i) Kuvvetli Protonik Asitler

Kuvvetli protonik asitler, Şekil 13'de gösterilen örnek tepkimelere uygun olarak iyonlaşıp kolayca proton verirler.



Şekil 13. Kuvvetli protonik asitlerin iyonlarına ayrışması

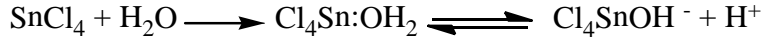
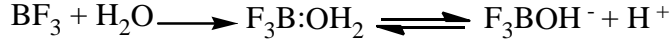
Ortamda bir olefin monomeri bulunduğunda, HA şeklinde gösterilen kuvvetli protonik asit, Şekil 14'teki gibi katılmayla monomere bir proton aktarır ve ilk kationik aktif merkezi oluşturur.



Şekil 14. HA kuvvetli asidinin monomere proton aktarımıyla kationik aktif merkez oluşumu

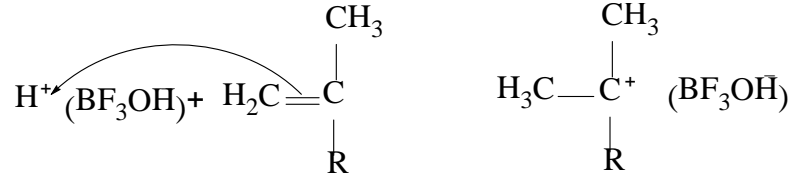
#### ii) Lewis asitleri

Lewis asitleri, kationik 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 15'te gösterildiği gibi tepkimelere girerler. Polimerizasyon hızı kokatalizör derişimiyle önce artar, daha sonra bir maksimuma ulaşarak azalır.



Şekil 15. Bazı Lewis asitlerinin iyonlarına ayrışma denklemleri

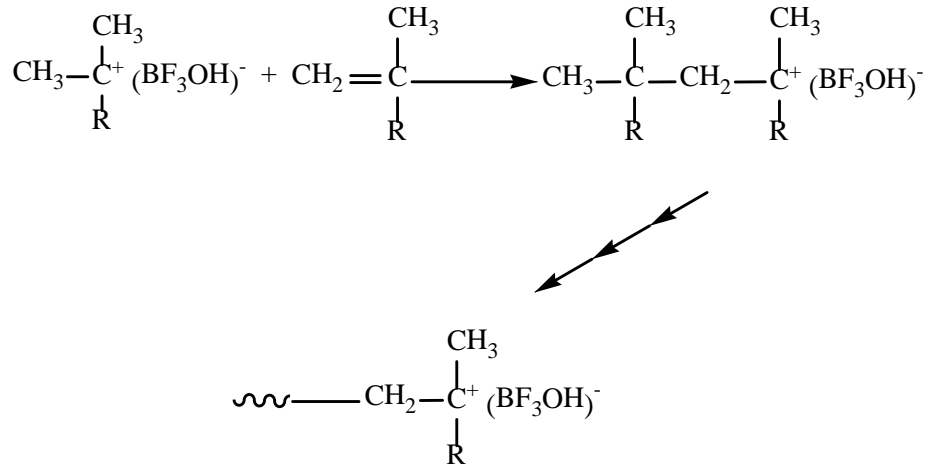
$\text{BF}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle vereceği başlama tepkimesi Şekil 16'da verildi.



Şekil 16.  $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$  kompleksinin başlama tepkimesi

#### 1.7.2.1.1.2. Çoğalma Adımı

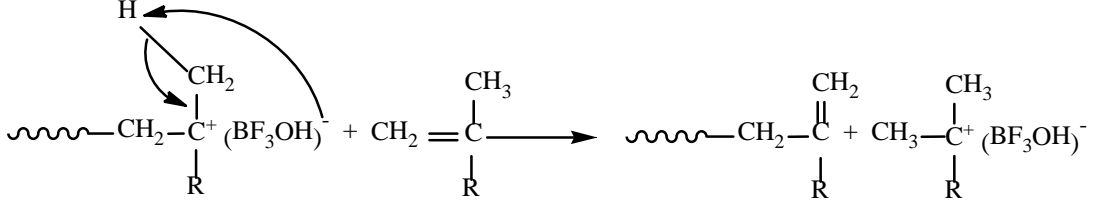
Monomer moleküllerinin ardarda katyon-anyon bağı arasına yerleştiği adımdır. Başlatıcı olarak  $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$  (katalizör/kokatalizör) kompleksinin kullanıldığı bir vinil monomeri için büyüme adımı Şekil 17'deki gibi ilerler.



Şekil 17.  $\text{BF}_3$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun verdiği katalizör / kokatalizör kompleksinin bir vinil monomeriyle büyüme tepkimesi

### 1.7.2.1.1.3. Zincir Transferi

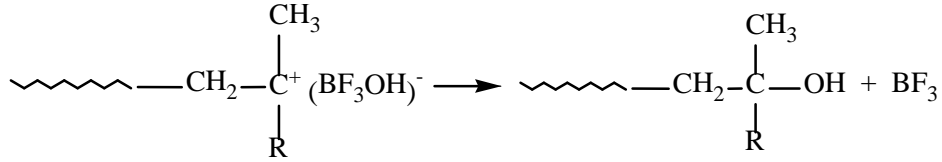
Katyonik polimerizasyonda gözlenen en önemli zincir transfer tepkimesi monomere transferdir. Şekil 18’de görüldüğü gibi katyonik aktif merkez ucundaki katalizör/kokatalizör kompleksi monomere aktarılır. Sonlanan zincirin ucunda çift bağ bulunur ve monomerden oluşan yeni karbonyum iyonu polimerizasyonu sürdürebilir.



Şekil 18. Katyonik polimerizasyonda bir zincir transfer adımı

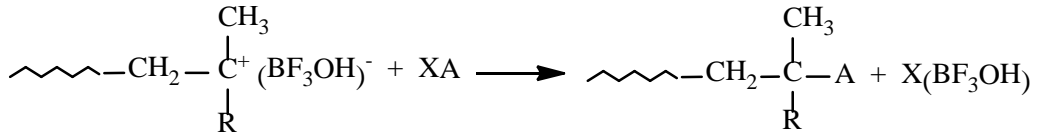
### 1.7.2.1.1.4. Sonlanma Adımı

Polimerizasyon hızını etkileyen sonlanmalardan birisi, yeterince nükleofilik olan bir karşı iyonun katyonik aktif merkezle birleşmesi Şekil 19’da verildi.



Şekil 19. Sonlanma adımında katalizörün ayrılması

Aktif merkezler ortamda bulunabilecek eser miktarda su, alkol, asit gibi maddelerle (XA) etkileşerek de sonlanabilirler (Şekil 20).



Şekil 20. Aktif merkezlerin bir XA asidiyle etkileşerek sonlanması

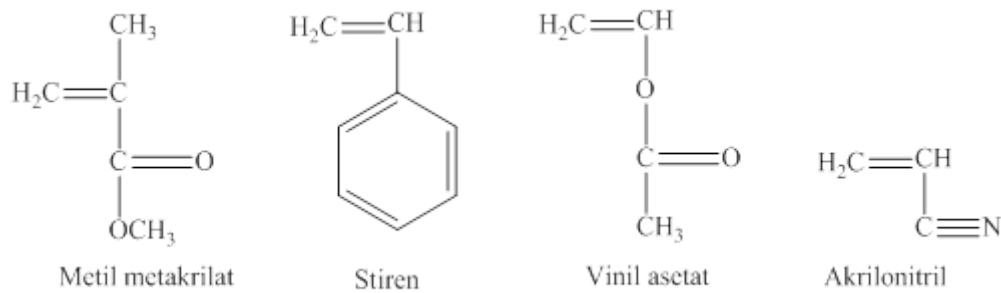
Katyonik polimerizasyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalar sonucunda mekanizmanın monomer yapısına, çözücü ve başlatıcı tipine bağlı olduğu önerilmiştir. Ayrıca genel kinetik şemasını kesin olarak vermek oldukça zordur.

### 1.7.2.1.2. Anyonik Polimerizasyon

Anyonik polimerizasyonda, polimerleşme tepkimesini yürüten aktif merkezleri anyonik karakterdedir. Polimerizasyon negatif yüklü karbanyonlar üzerinden ilerler. Aktif merkezlerin oluşması için polimerleşme sırasında monomere bir elektron geçişinin olması gerekir. Böyle bir elektron geçişi, anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak, diğer bir deyişle katalizör olarak, elektron verici alkali metal amidlerin, bazların, organometalik bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir. Amin ve amid gibi gruplarda bulunan azot atomunda elektron yoğunluğu fazla yani monomere verilecek elektron fazlalığı olduğu için, monomere kolayca elektron verilerek anyonik polimerizasyon başlatılabilir [19].

Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinilasetat gibi karboksil (-COOH), nitro (-NO<sub>2</sub>), nitril (-CN) ve halojen (-X) gibi elektron çekici yan gruplar taşıyan monomerler, anyonik mekanizma ile polimerleşebilirler.

Şekil 21’de bazı anyonik polimerizasyona uğrayan monomerler verilmektedir.

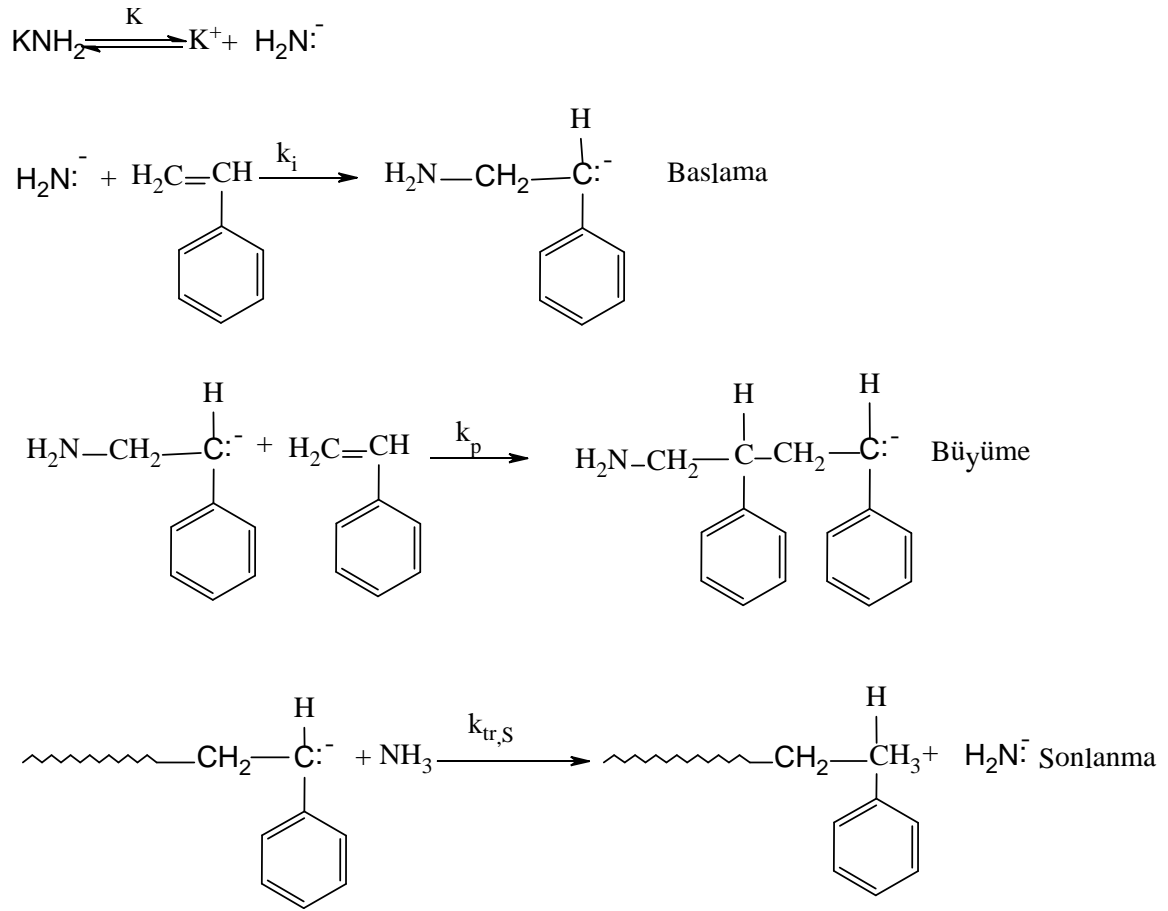


Şekil 21. Anyonik polimerizasyonla polimerleştirilen monomerler

Anyonik polimerizasyon, organometalik başlatıcılar (örneğin, butillityum) kullanılarak amonyak çözeltisi içerisinde potasyum amid kullanılarak veya elektron transfer yöntemi ile başlatılabilir. Potasyum amid (KNH<sub>2</sub>) ile başlatılan reaksiyonda amid iyonu (NH<sub>2</sub><sup>-</sup>) monomere bağlanır ve reaksiyon başlar.



Stireninin potasyumamit ile polimerizasyonunu Şekil 22’de verilmektedir.



Şekil 22. Stirenin potasyum amitle anyonik polimerizasyonu

Bu şekilde polimer zincirinin ucunda negatif yük oluşur. Sonlanma adımı için amonyak çözeltisinden bir proton polimer zincirinin ucuna bağlanır, çözücüye zincir transferi olur. Diğer zincir tepkimelerine benzer şekilde anyonik polimerizasyon başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma adımları üzerinden ilerler. Ancak, safsızlıklardan arındırılmış anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri önemsizdir ve bu tepkimelerin olmadığı varsayılır. Ayrıca, anyonik polimerizasyon genelde düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için, dallanma ve zincir transfer tepkimelerinin de anlamı yoktur.

Anyonik polimerizasyonda etkin bir sonlanma bulunmadığından, bazı koşullarda elde edilen polimer moleküllerinin büyüklükleri birbirine yakındır. 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 [12, 21].

Anyonik polimerleşme oldukça düşük sıcaklıklarda ilerleyebilir ve zincir transferine neden olmayan bir çözücü kullanıldığı takdirde yaşayan polimerler (living polymers) elde edilebilir. Böylece polimerler ikinci bir monomerin polimerleşmesini başlatarak blok kopolimer sentezine yol açar. Anyonik polimerleşmede monomerin tamamı harcanabildiğinden oluşacak polimerin molekül ağırlığını önceden hesaplamak mümkündür. Radikalik polimerizasyonda gözlenen başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma tepkimeleri anyonik polimerizasyonda da görülür.

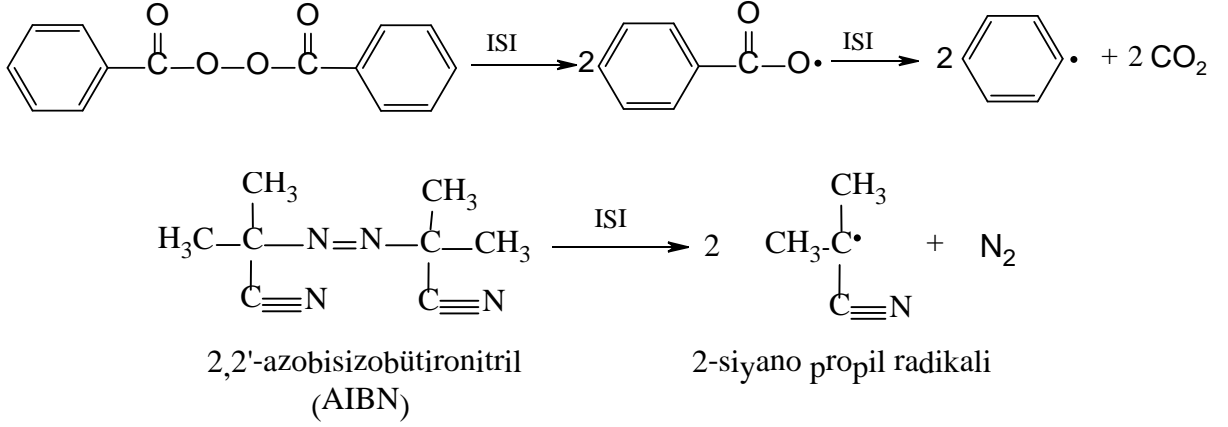
Organolityum bileşikleri ise en çok kullanılan organometalik başlatıcılardır ve apolar hidrokarbonlar içinde çözünebilirler. Bu çözücülerde yumak halini alabilirler. Bunu önlemek için reaksiyon ortamına tetrahidrofuran gibi polar çözücüler ilave edilebilir.

### 1.7.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Serbest radikal oluşumu ile başlayan ve zincir tepkimesi niteliği taşıyan katılma polimerizasyonu için zincir polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu adları da kullanılmaktadır. Bu polimerizasyonda serbest radikaller monomer katan aktif merkezlerdir. Serbest radikaller, kimyasal maddeler veya fiziksel etkenler kullanılarak üretilebilir.

Aktif bir zincirin ucundaki tek elektron, monomerin çift bağındaki  $\pi$  elektronlarından birisiyle etkileşerek yeni bir monomeri zincire katar ve  $\pi$  elektronu zincir ucuna aktarılır. Polimerleşmenin radikal karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve bu radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile yavaşlamasıyla kanıtlanır.

Bu polimerizasyon türünde başlatıcılardan ısıtma, ışınlandırma ve redoks reaksiyonu sonucu elde edilen serbest radikaller kullanılır. Organik peroksit ya da hidroperoksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcıları ve organometalik bileşikler normal şartlarda, kendiliğinden, ısı ve ışık etkisiyle parçalanarak radikaller oluşturabilirler. Bu başlatıcıların en önemlileri benzoilperoksit ve 2,2'-azobisisobutironitril'dir (Şekil 23).



Şekil 23. Bazı serbest radikalik polimerizasyon başlatıcıları

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

UV (ultraviyole),  $\gamma$  (gama) ışınları gibi yüksek enerjili ışınlar kullanılarak serbest radikal oluşturmak mümkündür. UV ile ışınlandırmada dalga boyunu seçmek için önce maddenin UV spektrumu alınır. Madde hangi dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapıyorsa ışınlandırma o dalga boyunda yapılır.

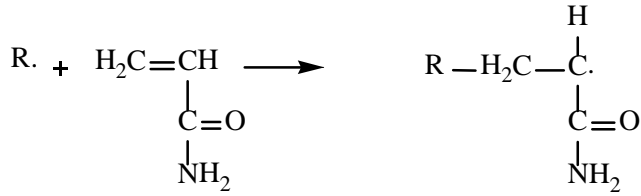
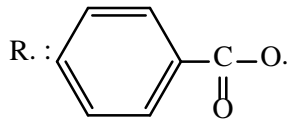
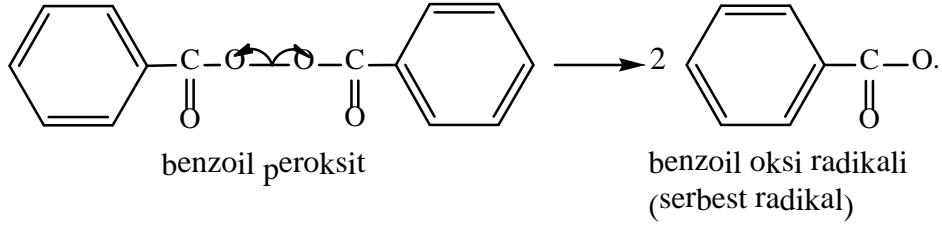
Serbest radikaller bir redoks reaksiyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu amaçla bir yükseltgen ve bir indirgen kullanılır. Redoks başlatıcılarının en önemli özelliği oda sıcaklığı ve daha düşük sıcaklıklarda radikal oluşturabilmeleridir [17].

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

Başlama, çoğalma ve sonlanma reaksiyonları adımları serbest radikal polimerizasyonunu oluşturur [24].

### 1.7.2.2.1. Başlama Basamağı

Başlatıcı bozunma tepkimesi ve aktif monomerik merkezlerin oluştuğu adımdır (Şekil 24).



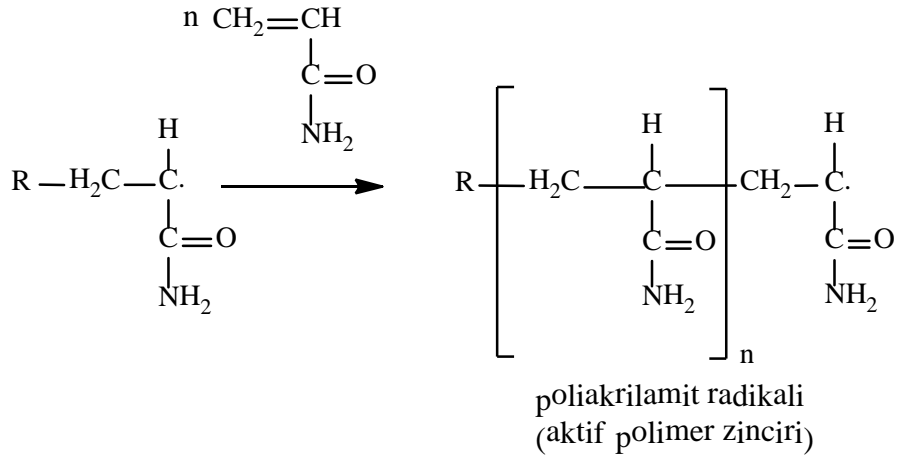
akrilamit

ilk monomerik aktif merkez

Şekil 24. Serbest radikal polimerizasyonda başlama basamağı

### 1.7.2.2.2. Çoğalma Basamağı

Aktif radikalik merkezlerin hızla monomer moleküllerini katarak zinciri büyüttükleri adımdır (Şekil 25).

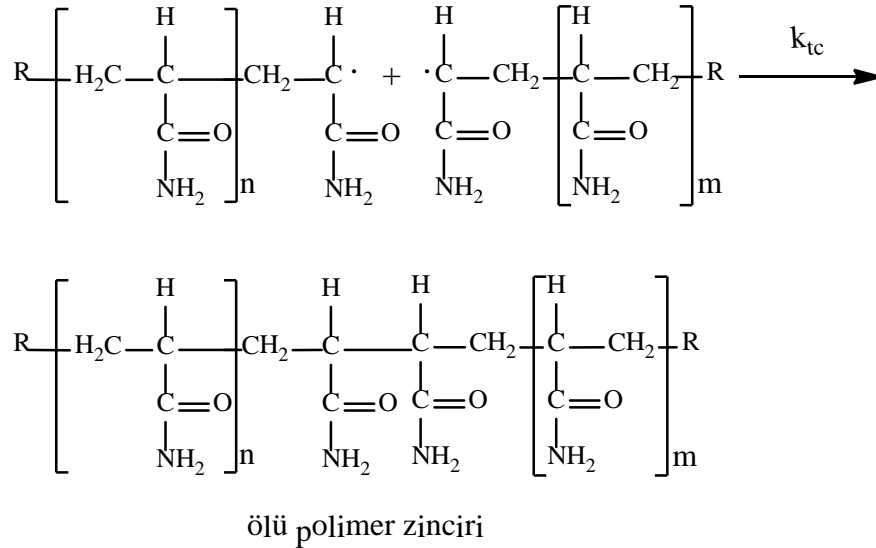


Şekil 25. Serbest radikal polimerizasyonda çoğalma basamağı

### 1.7.2.2.3. Sonlanma Basamağı

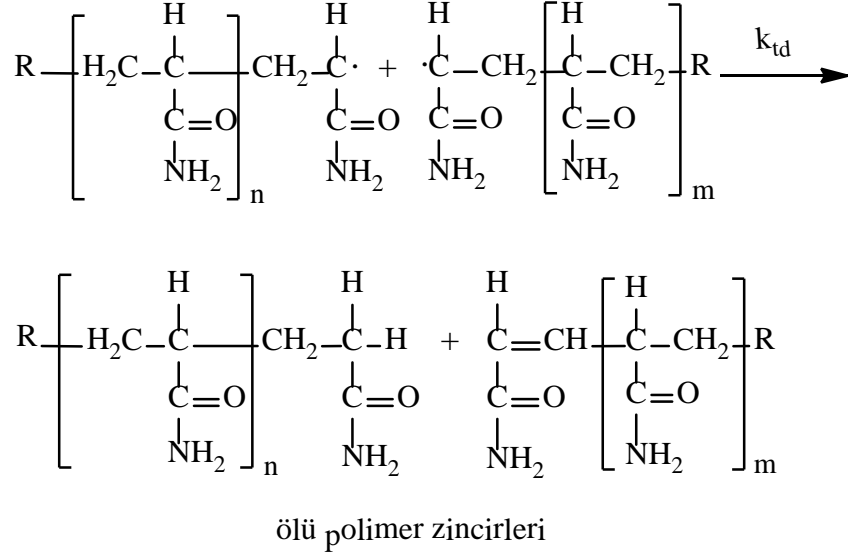
Aktif polimer zincirinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır. Birleşerek (Şekil 26) ve orantısız sonlanma (Şekil 27) olarak ikiye ayrılır.

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



Şekil 26. Serbest radikal polimerizasyonda birleşerek sonlanma

ii. Orantısız Sonlanma: Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 27. Serbest radikal polimerizasyonda orantısız sonlanma

### 1.7.3. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu (CRP)

Serbest radikal polimerizasyonun kontrol edilebilmesi için büyüyen aktif türler ile geçici türler arasındaki denge üzerine kurulu olduğu ve büyüyen zincirin deaktive olduğu birçok yaklaşım bulunmaktadır. Bu yaklaşımlar, kontrollü radikalik polimerizasyon CRP reaksiyonları olarak bilinir. CRP tekniğinde geleneksel yaşayan polimerizasyon tekniğine polimerik yapının kontrolü özelliği ilave edilmiştir [25].

CRP yönteminde başlama adımında oluşan radikaller saatlerce reaksiyon karışımında bulunabilir. Serbest radikal polimerizasyonunda ise bir radikalın reaksiyon ortamında kalma süresi kısadır. Radikallerin aynı anda oluşması ve polimer zincirinin oluşması ve büyümenin eş zamanlı olması için, CRP reaksiyonlarında başlama adımı çoğalma adımına göre çok hızlı olmak zorundadır. Aktif türlerin derişimi aktivasyon-deaktivasyon dengesi nedeniyle polimerizasyon süresince düşüktür. Böylece çoğalma adımı yavaşlar, sonlanma ve transfer reaksiyonları azalır. Dengeye ulaşıncaya kadar reaksiyon pasif türler tarafına kayarak reaksiyonun daha kontrollü olması sağlanır. Aktivasyon-deaktivasyon çevrimi sürekli tekrarlanır ve polimer zinciri bu döngü içerisinde büyür [26].

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu oksijen ve sudan fazla etkilenmeden, ılımlı reaksiyon şartları altında yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında

kullanılan önemli bir ticari polimerizasyon yöntemidir. Buna rağmen geleneksel radikalik sistemlerle heterojenlik, zincir yapısı, uç grup fonksiyonelliği ve molekül ağırlığı gibi önemli özelliklerin kontrolü zordur. CRP tekniği monomer çeşidi, fonksiyonellik, elde edilen polimerin saflığı gibi kısıtlamalara sahip olmasına rağmen, radikalik sistemlerin dezavantajlarını minimuma indirmesi açısından önemlidir. CRP tekniğinin avantajları olarak molekül ağırlığı, bileşimi ve fonksiyonelliğin kontrol edilebilmesi sayılabilir [27-33].

Birçok monomere başarı ile uygulanabilen etkili üç CRP yöntemi mevcuttur: Nikroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) [34-36] Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) [37-39] ve Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation, RAFT) [40-42]. Bu yöntemleri birbirinden ayıran özellik kullanılan deaktivatörlerdir. RAFT için ditiyoesterler, NMP için nitroksitler [43] ve ATRP için metal halojenürler (CuBr gibi) kullanılan deaktivatörlere örnek verilebilir.

CRP yöntemleri, makromoleküler mühendislikte oldukça sık kullanılan önemli metodlardır. CRP ile sentezlenmiş kontrollü zincir uzunluğuna heterojenliğe, bileşime, fonksiyonelliğe ve yapıya sahip olan iyi tanımlanmış birçok polimer literatürde yerini almıştır. Monomerlerin farklı şekillerde sıralanmasıyla özel komonomer dağılımlarına sahip bazı polimerler (gradient, periyodik, alternatif kopolimerler) sıradışı özellikler göstermektedirler ve yeni mateyallerin üretiminde yeni bir yol açmışlardır [44].

Geleneksel radikalik polimerizasyonda, zincir oluşur, çoğalır ve bir saat içinde sonlanır. CRP ile kontrollü şartlarda zincir büyümesi saatlerce devam eder ve yüksek çoğalan zincir derişimi zincirlerin yaşam süresinin uzun olmasını sağlar. CRP; pasif (geçici) türler ile büyüyen radikaller arasındaki hızlı değişme reaksiyonları, hızlı ve eşit oranlı başlama adımı zincir kırma reaksiyonlarındaki zincirlerin oranının düşük olması gibi temel özelliklere sahiptir.

Kontrollü polimerizasyon yöntemi için

- i.  $\ln M_0/M$  değeri zamanın fonksiyonu olarak lineer ve monomer derişimi  $M$  ile doğru orantılı olmalıdır. Bu reaksiyon birinci derecedendir.
- ii. Dönüşümle molekül ağırlığı ( $M_n$ ) lineer olmalıdır. Başlama adımı etkili şekilde gerçekleşmişse, beklenenden daha yüksek değerde  $M_n$  elde edilir.

Transfer reaksiyonları gibi bazı birleşme reaksiyonları mevcutsa, beklenenden daha düşük değerde  $M_n$  elde edilir.

- iii. Düşük molekül ağırlığı dağılımı söz konusudur. ( $M_w/M_n < 1,5$ )
- iv. Başlama adımı ve aktif-pasif türler değişiminin yavaş olduğu sistemler için heterojenlik indisi dönüşümle beraber azalır. Blok kopolimerizasyon reaksiyonlarında uç grup fonksiyonelliği büyük oranda kaybolduğundan düşük heterojenlik indisi görülmez.

#### 1.7.4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Organik kimya literatüründe, metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma reaksiyonları son yarım yüzyıldan bu yana birçok araştırmaya konu olmaktadır [45]. Bu yaklaşımın polimer kimyasına uygulanması, molekül ağırlığı kontrol edilebilen farklı moleküler mimariye sahip ve düşük molekül ağırlığı dağılımında, polimerlerin, kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmesine olanak sağlamaktadır. Son yıllarda 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. Monomer/başlatıcı oranı değiştirilerek sentezlenen polimerin ortalama molekül ağırlığı ayarlanabilir ve dar bir molekül ağırlığına sahip olması sağlanabilir.

ATRP tekniği ile yapısı önceden tahmin edilebilen, heterojenlik indisi düşük, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek işlevselli polimerler sentez edilebilmektedir. ATRP ilk olarak 1995 yılında Krzsytof Matyjaszewski tarafından keşfedilmiştir. ATRP, diğer yaşayan radikal sistemleri ile karşılaştırıldığında daha basit, daha ucuz ve kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir.

Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük ilgiyi ATRP almış olup birçok araştırmaya konu olmaktadır [45- 54]. Bu tarihten sonra düşük polidispersiteye sahip metil metakrilat, stiren, akrilonitril ve diğer bazı monomerleri içeren polimerler sentezlendi [55-62].

Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi, bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir. Alkil halojenür bağının homolitik



bölünmesi ile düşük oksidasyona sahip geçiş metal kompleksi yüksek oksidasyonlu hale dönüşür. Bunun yanında alkil radikal oluşur. Oluşan radikaller vinil monomerinin çifte bağına katılarak polimerizasyonu başlatır. Çoğalma adımında monomerler katılmaya devam eder. Polimerizasyon radikallerin birleşmesi ya da geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktive edilmeleriyle sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek molekül ağırlığı, polidispersite ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir [63].

ATRP’de son yıllarda yapılan çalışmalarda, yeni başlatıcı/ katalizör sistemlerinin geliştirilmesi veya mevcut katalizör sisteminin reaktivite değişimi amaçlanmaktadır.

Koordinasyon bileşimini oluşturan katalitik aktif türler, denge sabiti ve dolayısıyla reaksiyon kontrolünü etkiler. Düşük oksidasyon basamağına sahip Cu [64], Ru [65], Rh [66], Pd [67] ve Fe [68] gibi metaller ATRP reaksiyonlarında kullanılır. Fakat Fe (III) gibi yüksek oksidasyon basamağındaki metallerin alkil halojenürler varlığında ATRP için başlatıcı etkinliği göstermediği görülür. Bu metallerin içerisinde Cu, ucuz ve ATRP’de etkin olmasından dolayı daha çok kullanılır. ATRP’ de kullanılacak metaller bazı özelliklere sahip olmalıdır. Halojene karşı orta derecede ilgisi olmalı, bir elektron tarafından ulaşılabilen en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalı ve oksidasyona uğrayarak ligand ile kuvvetli bir kompleks oluşturabilmelidir

Başlatıcı olarak uygun alkil halojenürler, katalizör olarak metal halojenürler ve eş-katalizör olarak da amin içeren ligantlar kullanılmaktadır.

ATRP reaksiyonlarında oksijen, katalizör olarak kullanılan Cu (I)’i Cu (II)’ye tersinmez olarak dönüştürmesiyle (oluşan katalizör kompleksini yükseltgeyerek) katalitik aktivitenin kaybolmasına ve polimerizasyonun durmasına neden olmaktadır [69]. ATRP reaksiyonları inert ortamlar altında gerçekleştirilerek sistemdeki oksijen miktarı azaltılır.

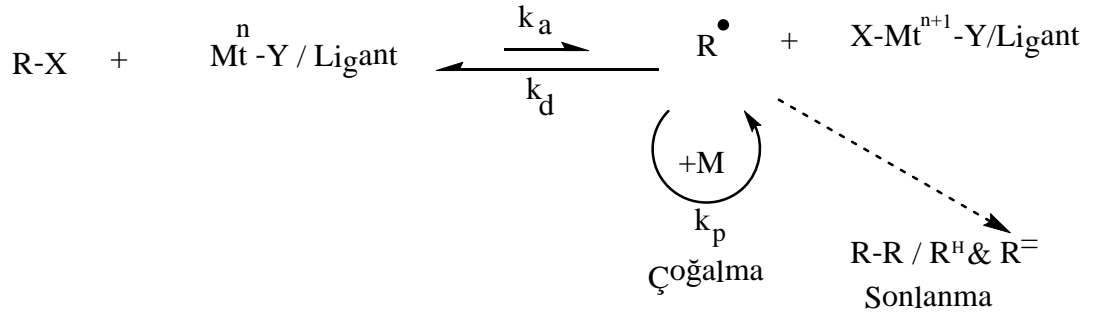
ATRP, kontrollü ortamda çok çeşitli monomerlerden polimerlerin sentezlenebildiği başarılı polimerleşme metotlarından biridir. ATRP çoğunlukla bulk (kütle) ya da susuz ortamlarda uygulanmaktadır. Fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olması ATRP’nin önemli avantajlarındanıdır. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomerlere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir yelpazedeki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir. ATRP’de polimerizasyon hızının, başlatıcının yapısı 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.

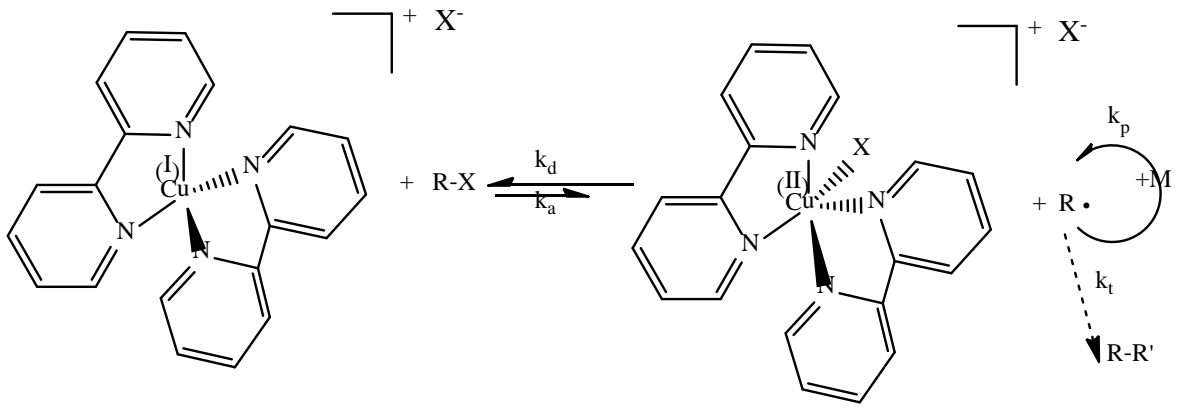
Kontrollü / yaşayan radikal polimerizasyonlar için ATRP etkili bir yoldur. ATRP özellikle yan ve zincir sonu gruplara sahip polimerlerin hazırlanması için uygundur.

#### 1.7.4.1. ATRP Mekanizması

Bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla ATRP’de polimerizasyon kontrolü sağlanır. 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 28 ve Şekil 29’da 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 ligand-metal kompleksinin katalizörlüğünde, metakrilatların ATRP’leri kontrollü bir ‘yaşayan’ durum gösterir [70].



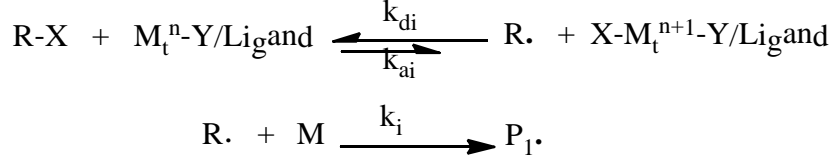
Şekil 28. Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması



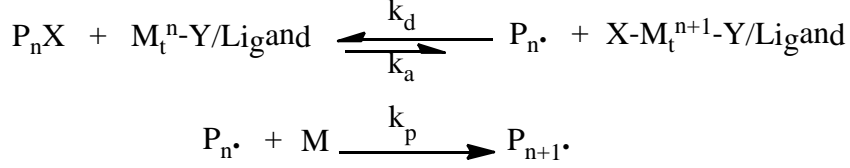
Şekil 29.  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/2,2'$ -bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

ATRP'nin reaksiyon mekanizmasında, Cu-I /Lkompleksi, başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparır ve halojen radikaline elektron vererek bağlandığı için kompleksteki metal yükseltgenerek  $[\text{X-Cu-II/L}]^+\text{X}^-$  kompleksini oluşturur. 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 radikalın, bir kaç monomer kattıktan sonra,  $[\text{X-Cu-II/L}]^+\text{X}^-$  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  $[\text{Cu-I/L}]^+\text{X}^-$  kompleksine dönüşür.  $[\text{Cu-I/L}]^+\text{X}^-$  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.

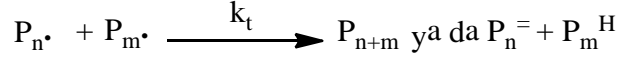
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



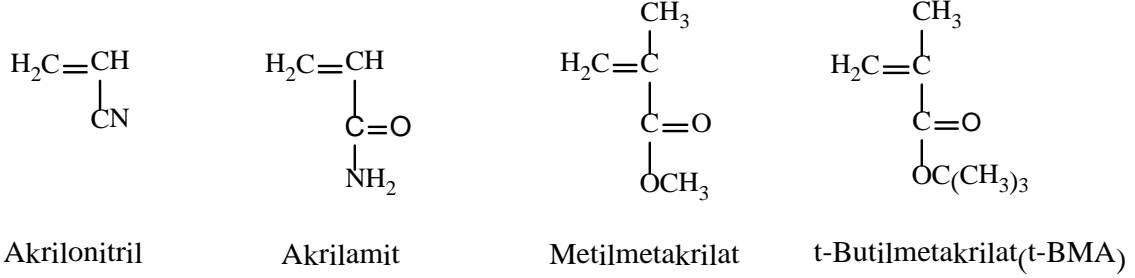
Şekil 30. ATRP mekanizma adımları

Şekil 30'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.

#### 1.7.4.2. ATRP'de Kullanılan Monomerler

ATRP yöntemi ile çok çeşitli monomerler polimerleştirilebilir. Bu monomerler arasında akrilamid [71], akrilatlar [72- 74], stiren [75, 76], metil metakrilat [77-79] ve vinil pridin [80] örnek olarak verilebilir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Şekil 31'de ATRP'de kullanılan bazı monomerler gösterilmektedir. Herhangi bir monomer, aynı koşullar altında (katalizör de dahil) bile farklı atom transfer denge sabitine sahiptir. ATRP'nin çok yavaş ilerlememesi denge sabiti çok küçük olduğunu gösterir. Çok büyük denge sabiti ise, çok miktarda radikal oluşumu nedeniyle fazla miktarda sonlanmaya sebep olur ve reaksiyonu engelleyen aşırı miktarda yüksek oksidasyon basamaklı metal komplekslerinin oluşumunu sağlar. Monomerlerin çoğu yan reaksiyonlar verebilir, fakat uygun şartlarda ATRP'de

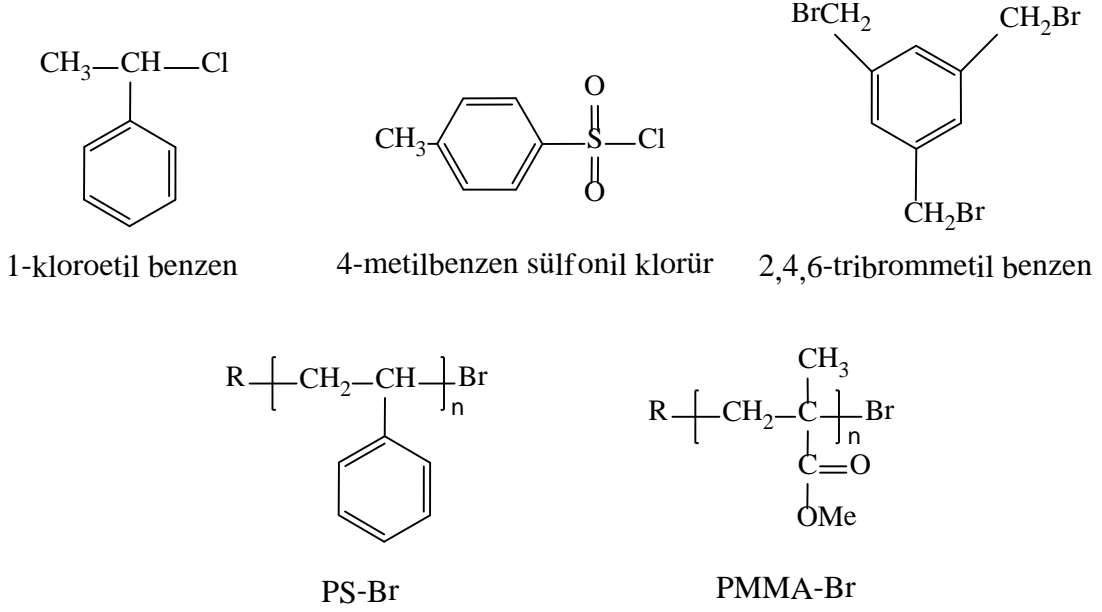
kullanılabilirler. ATRP’de kullanılan bir monomerin yeterli büyüklükteki atom transfer denge sabiti için karbon radikallere komşu fenil ve karbonil gibi gruplara sahip olması önemlidir.



Şekil 31. ATRP’de kullanılan bazı monomerler

#### 1.7.4.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

ATRP’nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için etkili bir başlatıcı gereklidir. Uygun bir başlatıcı için başlama hız sabiti çoğalma hız sabitine eşit ya da büyük olmalı ve yan reaksiyonlar vermemelidir. ATRP yönteminde farklı fonksiyonel gruplara sahip pek çok başlatıcı kullanılır. ATRP’de tipik başlatıcı olarak alkil halojenürler (RX) kullanılır. Başlama adımı hızının çoğalma adımı hızından fazla olması polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için gereklidir. Başlatıcı hiç bir şekilde yan reaksiyon vermemelidir. Başlatıcının polarlılığı, sterik ve redoks özellikleri de ATRP’yi etkiler [81]. Tersiyer (RX) alkil halojenürler, sırasıyla sekonder ve primer alkil halojenürlerden daha etkili başlatıcılardır. Etil 2-bromo isobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilat monomerlerinde başarıyla polimerleşmektedir. ATRP’de kullanılan başlatıcılarda alkil gruplarına bağlı halojenürler genellikle brom ve klordur. İyodlu başlatıcılarla stiren ve akrilatların polimerleşmesi üzerine makaleler yayınlanmıştır [82]. H-F bağı çok kuvvetli olduğu ve ayrışmaya uğramadığından ATRP’de kullanılmaz. Ayrıca  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  gibi birden fazla halojen atomu taşıyan bileşikler, zayıf hidrojen bağı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler başlatıcı olarak kullanılabilirler. Makromoleküllerin kullanılması durumunda blok (halojen grupları zincir sonlarında) ve graft (halojen grupları zincir üzerinde) kopolimerler sentezlenebilir. Şekil 32’de ATRP’de kullanılan bazı başlatıcı türleri görülmektedir.



Şekil 32. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar

Büyüyen polimer zincirinin sayısını ve sentezlenen polimerin molekül ağırlığını başlatıcı derişimi ile belirlemek mümkündür. Başlatıcı derişimi kullanılarak ATRP reaksiyonunun heterojenlik indisi teorik olarak (3) eşitliğinden hesaplanabilir.

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1 + \left[ \frac{([RX]_0 - [RX]_t) k_p}{k_{da} [D]} \right] \left[ \frac{2}{P} - 1 \right] \quad (3)$$

Burada  $[RX]_0$  başlatıcının başlangıç derişimi,  $[RX]_t$  başlatıcının t anındaki derişimi,  $[D]$  deaktivatör derişimi,  $k_p$  çoğalma hız sabiti,  $k_{da}$  deaktivasyon hız sabiti ve  $p$  monomer dönüşümüdür.

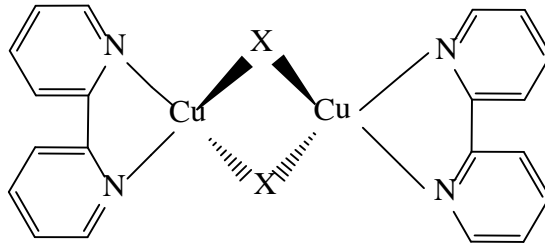
Bir yaşayan polimerizasyonda, molekül ağırlığı ya da polimerizasyon derecesi başlatıcının başlangıç derişimi ile artar. Üstelik reaksiyonda kullanılan başlatıcı sentezlenen polimerin son gruplarını belirler.

Halojen atomunun hızlı ve seçici olarak, büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksinin arasına yerleşmesiyle düşük heterojenlik indisine sahip polimer elde edilir. Başlatıcının etkin olması için başlama reaksiyonu hızlı gerçekleşmelidir. R-X bağı, çoğunlukla başlatıcının yapısı ve geçiş metal katalizörünün seçimine bağılı olarak hem homolitik hem de heterolitik olarak bölünebilir [83]. 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.

#### 1.7.4.4 ATRP’de Kullanılan Katalizörler

ATRP’de kullanılan katalizörler, iki yükseltgenme basamağı arasındaki geçişlerin radikallerle olabildiği metallerin bazı ligandlarla verdiği komplekslerdir. Öncelikle 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 ligand için güçlü kompleksleme özelliğine sahip olmalıdır.



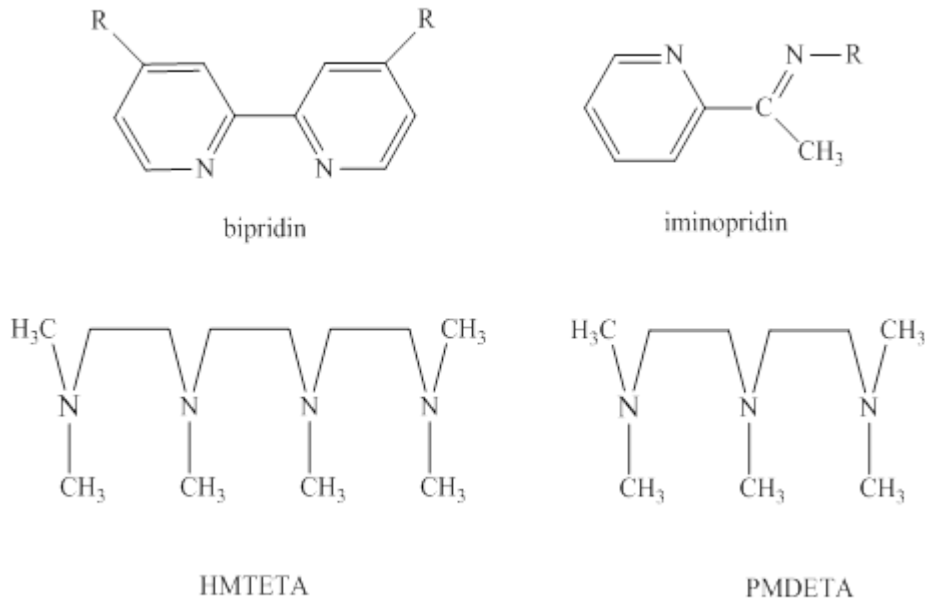
Şekil 33.  $[Cu^1(bpy)X]$  (X: Br, Cl v.b.) dimer yapısı

Bu amaçla kullanılan metaller Cu, Fe, Ru Ni, Pd ve Rh 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 kullanıldılar. Fakat çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metali katalizörlerinin kullanımı sakınca doğurabilmektedir.

#### 1.7.4.5. ATRP’de Kullanılan Ligandlar

Ligandlar, ATRP için önemli role sahip moleküllerdir. Ligandlar organik reaksiyon ortamında katalizörün olarak kullanılan geçiş metal tuzunun çözünmesini sağlar. Ayrıca sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. ATRP’de bakır ile genelde azot

atomu içeren ligandlar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Elektronik etkilerden dolayı oksijen, kükürt veya fosfor içeren ligandlar ATRP'de daha az etkilidir. Azot içeren ligandlar iki, üç, veya dört azot atomuna sahip olabilirler En çok kullanılan Cu merkezli metal-ligand kompleksleri Cu/bipridil (bby) ve Cu/ *N,N,N',N',N''*-pentametildietilentriamin (PMDETA) kompleks sistemleridir. Azot içeren ligandlar demir katalizörleri, fosfor ligandları ise rutenyum katalizörleri ile birlikte kullanılabilirler. Özellikle üç dişli bir ligand olan PMDETA daha az renkli oluşu, daha az polar ortam sağlaması, yüksek aktifliği ve düşük maliyetinden dolayı pek çok monomerin kontrollü polimerizasyonu için kullanılmaktadır.



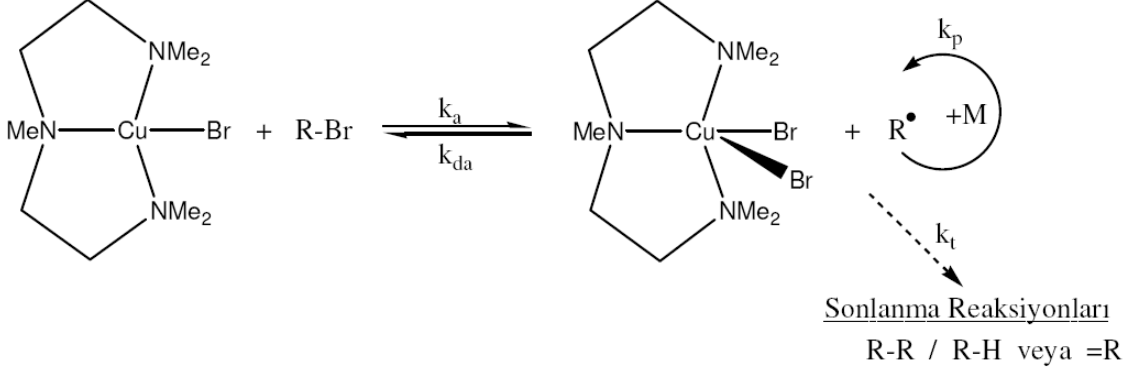
Şekil 34. ATRP'de kullanılan bazı ligandlar

#### 1.7.4.5.1. Cu/ PMDETA Kompleks Sistemi

Cu / PMDETA kompleks sistemi ATRP reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılır. Genelde ligand( PMDETA) ile bakır halojenür arasında 1:1 oranı uygundur. Cu/ bpy kompleks sistemine nazaran polimerizyon daha hızlı gerçekleşir. Cu(I) kompleksinin bakır merkezli bir tetra-koordine yapı oluşturduğu ve oluşan kompleksin nötral yapıda (PMDETA)CuBr olduğu kabul görmektedir. Cu(I) ve PMDETA arasında farklı yapıda bir kompleks literatürlerde mevcut değildir. Bu yapının kristallendirilmesi henüz başılamamıştır [18].



Şekil 35'te Cu/PMDETA katalizör sistemi için önerilen polimerizasyon mekanizması verilmektedir.



Şekil 35. Cu/PMDETA sistemi için ATRP genel mekanizması

#### 1.7.4.6. ATRP'de Çözücü Etkisi

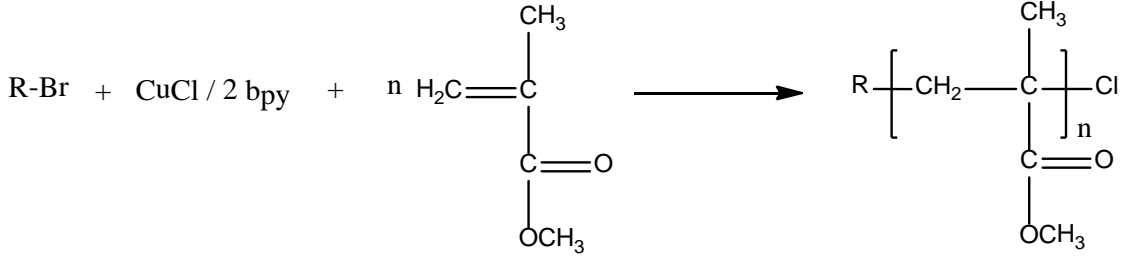
ATRP reaksiyonları kütle (bulk), çözelti ve heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Çözücü, özellikle başlatıcının ve oluşan polimerlerin kendi monomeri içerisinde çözünmediği sistemlerde kullanılır. Bunun yanında, düşük polidispersiteye sahip polimerler elde etmek için çözücü kullanılmasına gerek duyulmaktadır. Farklı monomerler için benzen, dimetilformamid, toluen, tetrahidrofuran, difenileter, etilasetat, aseton, etilen karbonat, su ve çeşitli alkoller gibi çözücüler ATRP'de kullanılmaktadır. Fakat polimerleşme nispeten benzen, toluen ve difenileter gibi apolar çözücülerde yapılmaktadır. Çünkü kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir [73].

#### 1.7.4.7. ATRP'de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi Etkisi

ATRP'de optimum süre ve sıcaklık; kullanılan monomere, katalizör sistemine ve istenen molekül ağırlığına göre belirlenmelidir. Genelde reaksiyon sıcaklığının artırılması, radikalik çoğalma hız sabiti ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP hızlanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünmesi artar. Katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi yüksek sıcaklığın dezavantajıdır. Yüksek monomer dönüşümü için reaksiyon süresinin uzatılması, blok kopolimer sentezinde makrobaşılatıcının uç gruplarını kaybetmesine neden olur [58].

#### 1.7.4.8. ATRP’de Halojen Değişimi

Akrilat gibi daha düşük aktivitede makrobaşılatıcı ve bir metakrilat gibi daha aktif monomer ile blok kopolimer sentezinde, halojen değişimi tavsiye edilmektedir [84].



Şekil 36. ATRP’de halojen değişimi

Şekil 36’daki R-Br bağı, başlama adımında kolayca kırılır ve reaksiyonun başlama basamağı hızlı olur. C-Cl bağı C-Br bağından daha kuvvetli olduğu için, çoğu zincirlerin uçları klor atomlarına sahiptir. Zincirlerdeki C-Cl bağı daha yavaş aktive olur ve böylece çoğalma basamağı hızı, başlama basamağıninkine göre azalır.

#### 1.7.4.9. ATRP’de Kullanılan Saflaştırma Yöntemleri

ATRP’nin en büyük dezavantajları kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir [85, 86]. 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 ve iyonik çözeltilerin kullanımı ile katalizörün uzaklaştırılma yöntemleri de geliştirildi [86]. Bu tip saflaştırma yöntemleri, yüksek maliyete sahip olmaları, ürün ve zaman kaybı gibi birçok dezavantajlara sahiptir.

#### **1.7.4.9.1. 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 [87].

#### **1.7.4.9.2.Çöktürme Yöntemi**

Çöktürme yöntemipolimerlerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromotografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar verir [88].

#### **1.7.5.Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP)**

Halka-açılma polimerizasyon tekniği kullanılarak birçok halkalı monomer polimerleştirilebilir [89]. Halka-açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilen siklik monomerlere; halkalı esterler (lakton vb.), halkalı amitler (laktam vb.), halkalı eterler, halkalı asetaller, halkalı aminler, siloksanlar örnek olarak verilebilir. Bunun yanında poli(bütillen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam (Naylon 6) adıyla bildiğimiz ticari polimerler de halka-açılma polimerizasyonu ile sentezlenebilirler.

Halka açılma polimerizasyonunda reaksiyonun gerçekleşebilmesi için termodinamik ve kinetik faktörler önemli derecede rol oynarlar [90, 91].Termodinamik açıdan ele alındığında; monomerle lineer polimer yapısının birbirine göre nispi kararlılıklarının oranı, halkanın açılıp polimerleşmenin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi verir. Bunun yanında monomerin halka boyutu, halkadaki substituent sayısı ve katalizör seçimi polimerleşebilme kriterleridir.

Termodinamik kararlılık, halka yapısındaki gerginliğin artması ile azalır. 6 üyeli halka monomerler çok kararlıdır ve polimerleşmezler. Halkayı oluşturan atomların birbirleriyle yaptığı açı ve bu açının oluşturduğu halkadaki gerginlik, polimerizasyonun 3, 4 üyeli > 8 üyeli > 5,7 üyeli halkalı monomerler sırasında yüksek olduğunu göstermektedir. Halkalı yapıdaki gerginlik, açı ve konformasyonel olmak üzere iki tiptir. Açı gerginliği, 3,4 üyeli halka monomerlerde oldukça yüksektir ve kolaylıkla

polimerleşirler. Gerginlik; 5, 6 ve 7 üyeli halka monomerlerde keskin bir azalma, 8 üyeli ve üzeri halkalı monomerlerde ise tekrar artmaktadır. Karbonil, oksijen, azot ve diğer grupların metilen ile substütasyonu halka yapısındaki bağ açısını değiştirmez. Daha küçük hacimli oksijen atomu veya karbonil grubunun katılması, konformasyonel gerginliğin azalmasıyla halka yapısının kararlılığını küçük bir miktarda artırır. Ayrıca polimerizasyon için kinetik bir reaksiyon mekanizması mümkün değilse polimerleşme imkânsızdır.

Termodinamik kararlılığın yanında, kinetik fizibilite de lineer polimerizasyonuna göreceli olarak halka kapanması pozisyonunun belirlenmesinde oldukça önemli bir faktördür. Halka kapanma reaksiyonunun kinetik fizibilitesi, birbirlerine yaklaşan giren molekülün fonksiyonel uç gruplarına sahip olma olasılığına bağlıdır. Kinetik faktörler halka boyutunun artmasıyla daha az uyumlu olur [92, 93].

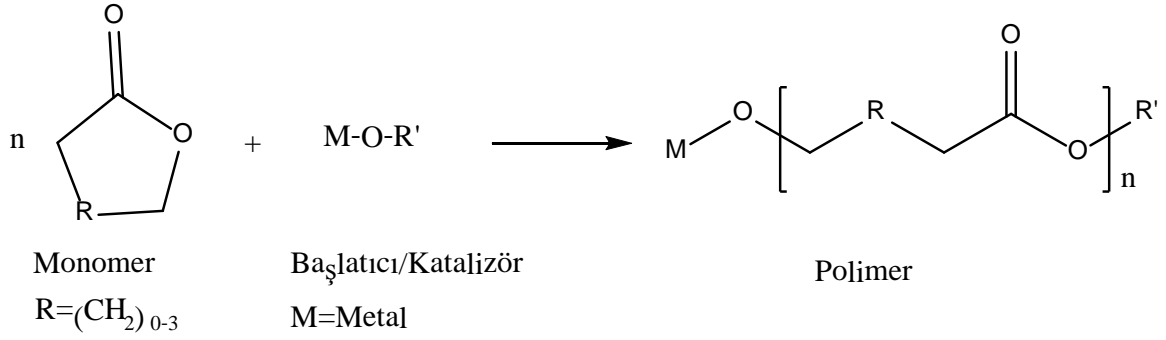
Polimerizasyon-depolimerizasyon dengelerinin bulunması nedeniyle polimerleşme karmaşık bir mekanizma izler. Monomerin halkası üzerinde hetero-atom mevcutsa nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırıları kolaylaşır ve polimerleşme gerçekleşir.

#### **1.7.5.1.Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonu**

Lakton ve laktid esaslı poliesterler iki farklı yöntemle hazırlanabilirler;hidroksikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu ve halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu. Polikondenzasyon yöntemi halka açılma polimerizasyon tekniğinden ucuz bir yöntemdir. Buna rağmen, yüksek molekül ağırlığına ve spesifik uç gruplara sahip polimer eldesi ile iyi tanımlanmış kopoliesterlerin hazırlanması oldukça zordur. Su gibi düşük molekül ağırlığına sahip yan ürünlerin uzaklaştırılmaması, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve stokiometri hassasiyeti gibi özellikler kondenzasyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en önemli problemleri teşkil eder.

Yüksek molekül ağırlıklı polilaktonlar ve polilaktidler, halka açılması polimerizasyonu ile daha kolay sentezlenebilir. İlk olarak halka-açılma polimerizasyonu ile laktonlar üzerine çalışmalar Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir [94-97].

Polilakton ve polilaktid gibi poliesterler halkalı bir monomerin, bir başlatıcı veya katalizörle reaksiyona girerek polimerleşmesi ile elde edilir. Şekil 37' de bir siklik ester halka açılma polimerizasyonu verildi.



Şekil 37. Bir siklik esterın halka açılma polimerizasyonu

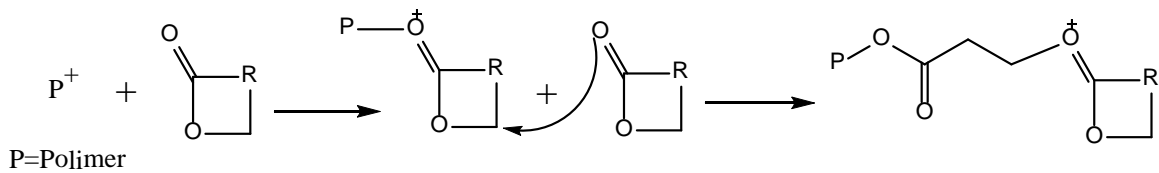
Başlatıcının ve uç grubun tipi, sentezlenen poliesterin hem termal kararlılığı hem de hidrolitik kararlılığının belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Katalizör veya başlatıcı polimerizasyonu başlatmak için gereklidir. Uygun koşullarda, düşük heterojenlik indisine sahip yüksek molekül ağırlıklı polimerler kısa sürelerde elde edilebilirler.[98].Halka açılma reaksiyonu, bulk (katı), çözelti, emülsiyon, dispersiyon olmak üzere dört polimerizasyon ortamında polimerleştirilebilir [99-102].

Başlatıcıya bağlı olarak halka-açılma polimerizasyonu katyonik, anyonik ve koordinasyon-araya girme olmak üzere üç ana aşamada ilerler [103].

#### 1.7.5.1.1.Katyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı esterlerin arasında 4-, 6- veya 7-üyeli halkalar, katyonik katalizörlerle polimerleştirilebilir [104, 105].

Katyonik halka açılma polimerizasyonu, bir monomere saldırı ile oluşan pozitif yüklü türler üzerinden ilerler. Bu saldırı S<sub>N</sub><sup>2</sup>-tip proses ile pozitif yüklü türlerin halka açılması ile sonuçlanır. Katyonik halka açılma polimerizasyon mekanizması Şekil 38'de gösterilmektedir.



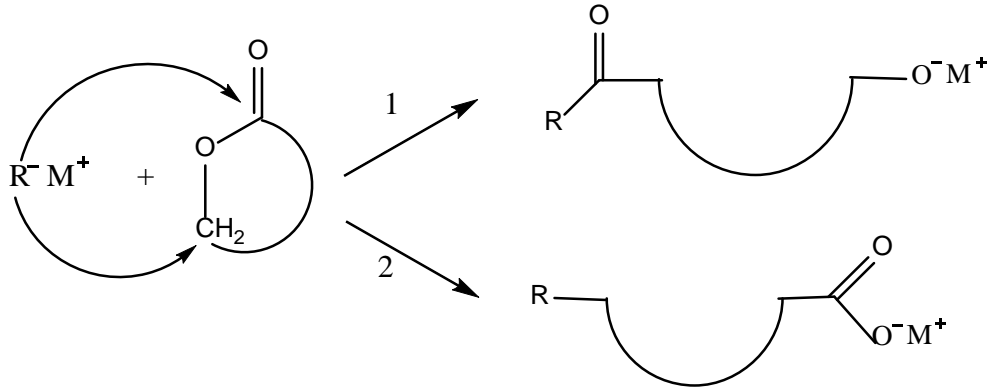
Şekil 38 Katyonik başlama adımıyla bir halkalı esterın halka-açılma polimerizasyon mekanizması

Katyonik halka açılma polimerizasyonunun kontrolü zordur ve düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilir. Katyonik başlatıcılarla, 1,5-dioxepan-2-on monomerinin halka-açılma polimerizasyonunda yaklaşık 10000 g/mol ağırlığında yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir. Katyonik halka açılma polimerizasyonu üzerine Penczek ve arkadaşları tarafından detaylı çalışmalar literatürde mevcuttur [106, 107].

### 1.7.5.1.2. Anyonik Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı ester monomerlerin anyonik açılma polimerizasyonunda, negatif yüklü başlatıcı, karbonil karbonuna veya açil oksijenine komşu karbon atomuna nükleofilik saldırması sonucu lineer poliesterler elde edilir [108].

Şekil 39'da halkalı esterlerin anyonik başlama adımının iki farklı mekanizmayla gerçekleştiği gösterilmektedir. Birinci yolda açil oksijen bağ kırılması, diğesinde ise alkil oksijen bağ kırılması gerçekleşir. Çoğalma adımında türler negatif yüklüdür ve pozitif iyonla karşı dengededir.



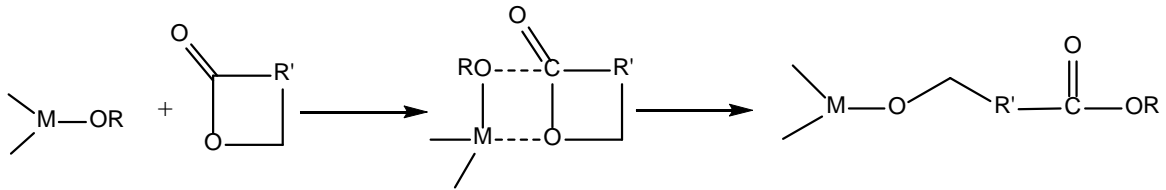
Şekil 39. Anyonik başlama adımıyla bir halkalı esterlin halka açılma polimerizasyon yolları (1) açil-oksijen bağ kırılması (2) alkil-oksijen bağ kırılması

Reaksiyon kompleksi, çözücünün türüne ve iyonik çoğalan zincir ucuna bağlıdır ve tamamen iyonik formdan kovalent forma dönüşür. Polar çözücülerin kullanıldığı anyonik polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde etmek için mümkündür. Jedlinski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda dört ve beş üyeli yaşayan anyonik halka-açılma polimerizasyonu ile yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerler literatürlerde rapor edilmiştir [109].

$\epsilon$ -kaprolakton gibi laktonlarda, bir anyonun karbonil karbonuna saldırısı sonucu açil-oksijen bağı kırılarak büyüyen türler olarak alkoksit oluşur. Anyonik halka-açılma polimerizasyonda karşılaşılan önemli problem moleküliçi transesterleşmedir ve bunu sonucu olarak düşük molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi ile sonuçlanır.

### 1.7.5.1.3. Koordinasyon-Araya Girme (Coordination-Insertion) Halka Açılma Polimerizasyonu

Koordinasyon-araya girme halka açılma polimerizasyonunda, elektronların yeniden düzenlenmesiyle metal-oksijen bağına monomerin katılmasını takip ederek çoğalma adımının aktif türlere monomerin koordinasyonu ile ilerlediğini düşünülmektedir. Şekil 40'da bir halkalı esterlin halka-açılma polimerizasyonunda koordinasyon-araya girme mekanizması verilmektedir.



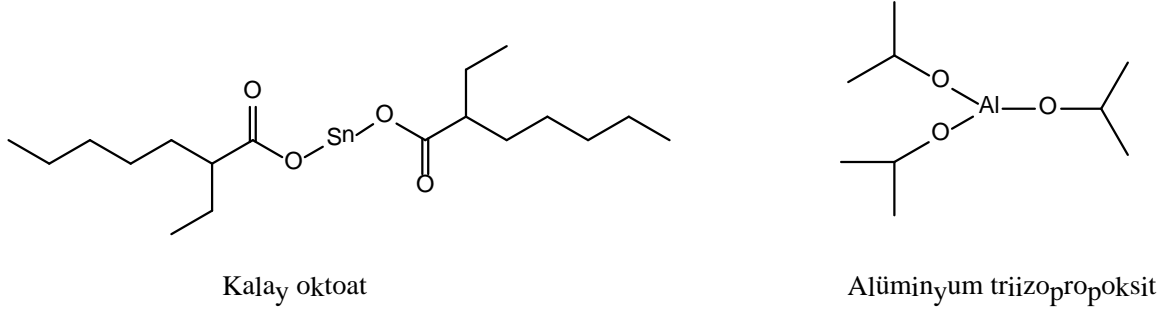
Şekil 40. Koordinasyon-Araya Girme mekanizmasını şematik gösterimi

Burada halka açılma polimerizasyonu koordinasyon-araya girme mekanizması üzerinden yürür. Monomerin açil-oksijen bağı kırılarak, başlatıcıdaki metal-oksijen bağı arasına girer. Büyüyen zincir çoğalma adımı boyunca bir alkoksit bağı üzerinden metale bağlı kalır. Reaksiyon bir hidroksil uç oluşarak hidrolizle sonlanır. Benzer reaktiviteye sahip iki monomer kullanıldığında yaşayan sisteme ardışık katılmayla blok kopolimerler elde edilebilir [110, 111].

### 1.7.5.2. Laktonların ve Laktidlerin Halka Açılma Polimerizasyonunda Başlatıcılar

Yeni başlatıcı ve monomerlerin sentezi, mevcut veya yeni monomerlerin halka açılma polimerizasyonu, yapısal olarak gelişmiş makromoleküllerin üretilmesi için ilginç ve umut verici strateji sağlar.

Metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşikler etkin bir polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak kullanılmaktadır [112]. Metal ve ligand seçimi önemlidir ve metal kompleksle katalizlenen reaksiyonlar spesifiktir. Serbest p ve d orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler koordinasyon başlatıcısı olarak reaksiyon verirler. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör Şekil 41’de gösterilmektedir.



Şekil 41. Halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan iki ayrı katalizör

#### 1.7.5.2.1. Kalay (II)-2-Etilhegzanoat

Genelde kalay oktoat,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , olarak bilinen kalay(II)-2-etilhegzanoat laktonların ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda sık kullanılan katalizörlerden biridir [113].

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylanmış bir gıda katkı maddesidir. Kalay oktoatın katıldığı halka açılma polimerizasyonunda polimerizasyon mekanizması oldukça tartışmalıdır. Kalay oktoatın mol ağırlığı, monomer/ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  derişim oranına bağlı olmadığından,  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  gerçek bir başlatıcı olarak düşünülmemektedir. Kalay oktoatın kullanıldığı halka-açılma polimerizasyon mekanizmaları için önerilen farklı mekanizmalar literatürlerde mevcuttur. Bu mekanizmaların içinde en uygun olan ve benimsenen koordinasyon-insertion mekanizmasıdır. Bu mekanizmada bir hidroksil fonksiyonel grubunun  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'a koordine olduğu ve başlatıcı olarak kalay alkoksit kompleksi oluşturduğu düşünülmemektedir.

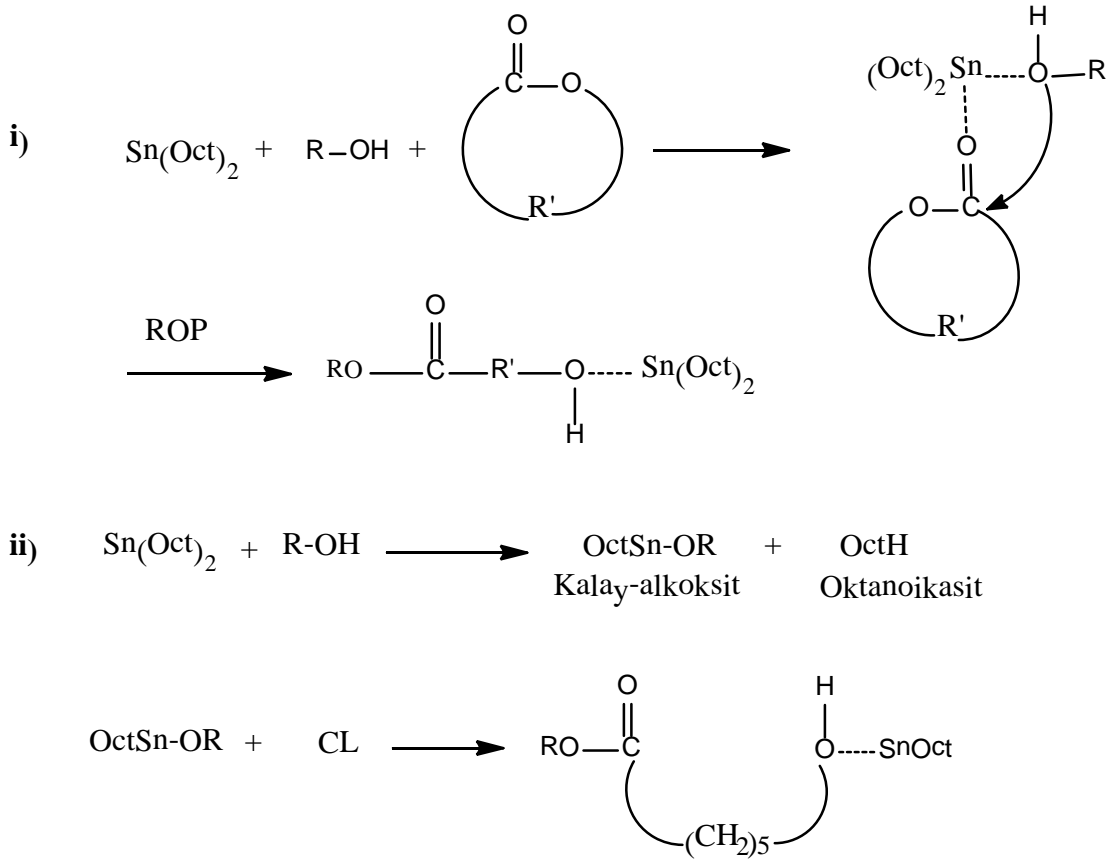
Koordinasyon-insertion mekanizması üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda mekanizmanın birbirinden çok az farklı iki ayrı mekanizma ile yürüdüğü düşünülmemektedir [113-116].

Önerilen birinci mekanizmada, çoğalma adımı boyunca bir alkolün fonksiyonel grubu ve monomerin birlikte her ikisinin  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  kompleksine koordine olduklarını varsayan bir yolla gerçekleşmektedir. İkinci mekanizmada ise, kompleks oluşumu ve



monomer halkası açılmadan önce  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın kalay alkoksit kompleksine dönüşmektedir ve  $\epsilon$ -CL ve laktid monomerleri ile yapılan çalışmalarda, kalay alkoksit kompleksi oluşumu, MALDI-TOF spektroskopisi ile gözlenmiştir [117]. Şekil 42'de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 'ın bir katalizör olarak kullanıldığı ROP mekanizması için iki farklı öneri sunulmaktadır.

- i. Halka-açılma polimerizasyonundan önce bir alkol ve monomerin kompleks oluşturması
- ii.  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılmasından önce bir tin alkoksit oluşumu



Şekil 42.  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  ile halka-açılma polimerizasyonu mekanizması için izlenen iki farklı yol

$\text{Sn}(\text{Oct})_2$  katalizörü, kuvvetli bir transesterleşme ajanıdır ve sentezlenen kopolimerler normalde gelişigüzel mikroyapılara sahiptirler. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artması transesterleşme reaksiyon miktarını artırır [118, 119].

Trifenil fosfin ilavesi ile laktidlerin halka-açılma polimerizasyonunda yavaş olan reaksiyon hızını artırılır ve moleküliçi transesterleşme reaksiyonu oluşumunu geciktirir.

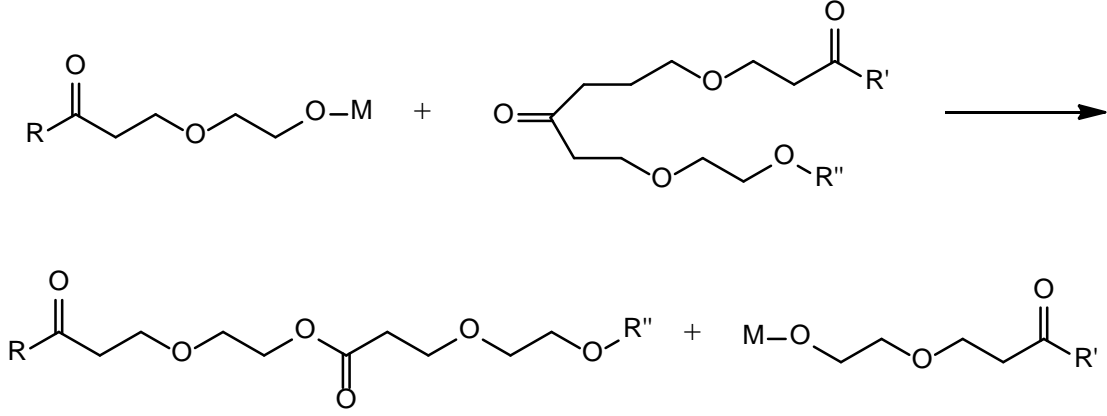
Laktonların polimerizasyonunda alüminyum alkoksitler oldukça etkin başlatıcılardır. Alüminyum tri-isopropoksit ile halka- açılma polimerizasyonu koordinasyon-insertion mekanizması üzerinden yürür. Al-alkoksitler, açıl-oksijen bağının kırılması adımını başlatır ve başlatıcıdaki alkoksit grubunun polimer ucunda olması bu mekanizmanın kanıtıdır. Alüminyum alkoksitler moleküler yapı ve molekül ağırlığın kontrol edilmesi gereken yaşayan ROP yönteminde kullanılır. Reaksiyonları genelde düşük sıcaklıklarda çözeltili ortamında gerçekleştirilir. Hidrolize karşı duyarlılığı alüminyum alkoksitlere karşı daha az olan kalay alkoksitler (tri-blok ve star gibi) gelişmiş mimariye sahip makromoleküllerin sentezinde kullanılabilir. Lantanit bazlı başlatıcı sistemleri ise laktonların metilmetakrilat, tetrahidrofuran gibi monomerlerle blok kopolimerizasyonunda önerilmektedir Halkalı esterlerin polimerizasyonunda alüminyum triisopropoksitin yanısıra, kalay(IV) alkoksitler, kalay(II) alkoksitler, lantanit alkoksitlerin farklı çalışma grupları tarafından katalizör olarak kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlamak mümkündür [120-122].

### **1.7.5.3. Transesterleşme Reaksiyonları**

Lakton ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonunda, başlatıcı veya katalizörün yüksek sıcaklıklarda veya çok fazla reaksiyon sürelerinde transesterleşme reaksiyonlarına neden olduğu bilinmektedir [123].

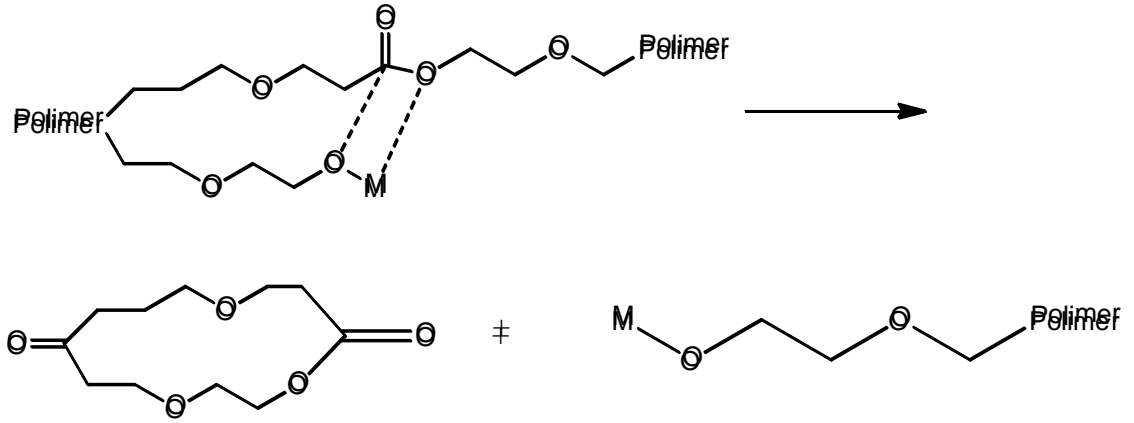
Moleküller arası transesterleşme reaksiyonları, blok kopolimerlerin oluşmasını önler. Molekül içi transesterleşme reaksiyonları polimer zincirinin degradasyonuna ve halkalı oligomerlerin oluşumuna neden olur. Her iki tip transesterleşme reaksiyonu sonucu molekül ağırlığı dağılımı genişler.

## Moleküllerarası esterleşme



Şekil 43. Halka açılma polimerizasyonunda moleküllerarası karşılıklı esterleşme reaksiyonu

## Molekül içi esterleşme



Şekil 44. Halka açılma polimerizasyonunda molekülüçi karşılıklı esterleşme reaksiyonu

Önerilen şemada gösterildiği gibi, her bir molekülüçi transesterleşme polimer zincirini gelişigüzel kırar. Polimer zincirine saldırı ile bir serbest atık polimer ve yeniden modifiye edilmiş polimer oluşumuna neden olur.

Sıcaklık, reaksiyon süresi, başlatıcının veya katalizörün türü ve derişimi, transesterleşme sayısını etkileyen parametrelerdir. Metal kullanılması durumunda başlatıcılar transesterleşme gibi yan reaksiyonlara karşı az ya da daha çok aktiflik gösterebilirler.

#### 1.7.5.4.Halka Açılma Polimerizasyonunda Makromoleküler Mimari

Birbirinden farklı mekanizmalarla ilerleyen yeni kontrollü polimerizasyon sistemlerinin gelişimi polimer sentezinde yeni gelişmelerin kapısını açmıştır. Farklı stratejiler yeni polimerik malzemelerin dizaynı için uygulanabilir.

##### 1.7.5.4.1. Homopolimerler

Halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonunda, başlatıcının doğası, çözücü tipi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan monomerin halka boyutu ve monomer halkası üzerindeki substitüentler gibi pek çok faktör etkilidir [124].

4-, 7- ve 8- üyeli siklik esterler polimerleşebilirler. 5- üyeli esterler polimerleşmezken, altı-üyeli esterlerin polimerleşebilmesi halkanın üzerinde bulunan substitüentlere bağlıdır.

##### 1.7.5.4.2.Blok Kopolimerler

Blok kopolimer sentezi, farklı polimerlerin kimyasal olarak karışımını sağlama metodlarından birisidir. Farklı homopolimerlerin özelliklerini blok kopolimerlerde koruyabilmeleri nedeniyle bu durum polimer karakteristiklerinin modifikasyonuna kolaylıkla izin verir. Blok kopolimerler yaşayan polimerizasyon koşulları altında monomerlerin ardı ardına katılmaları ile kolaylıkla hazırlanabilirler. İlgili monomerler tercih edilen çoğalma mekanizmasıyla polimerleşebilme yeteneğinde olmalıdır. Monomerlerin katılma sırası öncül monomerle oluşturulan makrobaşlatıcının, sonradan katılan monomeri hızla polimerizasyonunu başlatabilme yeteneğine sahip olabilmesine bağlıdır. Bu koşul blok kopolimerizasyonda kullanılan monomerlerin kombinasyonunu sınırlar. 1,5-Dioksepan-2-on (DXO) ve Laktidin (LA), alüminyum isopropoksit ile kopolimerizasyonunda, P(L-LA) makromerine DXO monomerinin katılması reaktiflik oranları arasındaki farkın büyük olması nedeniyle katılması uygun değildir. L-LA yerine  $\epsilon$ -CL'un kullanıldığı bir çalışmada PCL makromerinin DXO polimerizasyonunu başlatabildiğinden kopolimer elde edilebilmektedir.

Makrobaşlatıcıların modifikasyonu için homopolimerlere fonksiyonel uç grup takılabilir. Aynı şekilde kopolimerleşemeyen bazı monomerler modifiye edilerek bir

kopolimere katılabilir Yıldız şekilli kopolimerlerin sentezi yeni mekanik, termal ve bozunma özelliklerine sahip polimerlerin araştırılması amacıyla gerçekleştirilir. Multifonksiyonel bir başlatıcı ve katalizör kullanılarak seçilen monomerin halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirilebilir. Dallanma derecesinin artması ile şişme ve kristallik oranının düşmesi gibi elde edilen sonuçlar, polimerlerin ilaç salınım sistemleri üzerine uygulamalarında kullanılabilir [125-127].

#### 1.7.5.5. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) ve Kopolimerleri

PCL ilk kez Carothers tarafından sentezlenmiş olup alifatik poliester ailesinin bir üyesidir. PCL erime sıcaklığı ( $T_m$ ) yaklaşık  $60^\circ\text{C}$  civarındadır ve bu düşük erime sıcaklığı kompozit sistemleri için uygun olmasını sağlar. Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_m$ )  $\sim -60^\circ\text{C}$  olan biyobozunur bir polimerdir. Bunun yanında yarı kristalindir, hidrofobik karakterlidir, toksik değildir, tamamen deşere olabilir ve kolaylıkla proses edilebilir. PCL homopolimerinin yapısında polar olmayan beş metilen grubu ve nispeten daha polar bir ester grubu mevcuttur. Yüksek olefinik karakter içeriğiyle mekanik özellikleri poliolefinlere benzerler. Alifatik-ester bağının hidrolitik olarak kararsız olması nedeniyle polimer biyobozunurdur. Bu özellikler PCL' nin diğer polimerle ve alifatik poliesterlerle kopolimerlerinde uyumlu olması ve karışarak blend oluşturabilmesini sağlar. PCL oldukça esnek ve prosesi kolay bir malzemedir.  $\epsilon$ -CL 'un yüksek molekül ağırlığına sahip kopolimerleri halka açılma ve katılma polimerizasyonu ile elde edilebilir. Kopolimer eldesinde monomer reaktivitesi önemli bir parametredir. Alifatik ester bağının hidrolize yatkınlığı nedeniyle biyobozunur özellik gösterir. PCL' nin homopolimeri kristalinitesi ve yüksek olefinik karakterinden dolayı biyobozunurluğu poli laktid gibi poli( $\alpha$ -hidroksi asitlere) göre biyobozunurluğu nispeten daha yavaştır. PCL, PVC ve bisfenol A polikarbonat gibi pek çok ticari polimerle kopolimerleşebilir. Bozunabilir olması ve bozunma ürünlerini toksik olmaması nedeniyle ilaç salınım sistemleri, ameliyat ipliği biyomedikal uygulamalarda ve ambalaj sektöründe kullanılmaktadır. PCL' nin dezavantajı; medikal uygulamalarda uzun deşereasyon süresine sahip olmasıdır.

Daha hızlı bozunması için kopolimerleri sentezlenebilir.  $\epsilon$ -CL ve D-LA' nın oluşturdukları kopolimer homopolimerlerinden daha hızlı bozunduğunu göstermiştir. Bu davranış şekli morfolojik farklılıklarına özellikle kristalinitedeki azalma ve camsı geçiş sıcaklığındaki düşüşe bağlanabilir.

PCL' nin, evsel atık su arıtma çamuru, evsel atık, deniz suyu ve aktif çamur gibi mikroorganizma varlığında biyobozunurluğu detaylı şekilde incelenmiştir [128-131].

#### **1.7.5.6.PCL Uygulama Alanları**

Dikiş ipliği kaplamaları, absorblanabilen medikal cihazlar, mikrogözenekli intravaskular stentler, damar nakilleri gibi uygulama alanlarına sahip olan PCL' nin ilaç salınım sistemleri için matriks olarak, kırılan kemiklerin iyileşmesi süresince katkı maddesi ve dental baskı tablaları uygulama alanları arasında sayılabilir. Laktid ve lakton segmentlerini içeren blok kopolimerler bu blokların biyokimyasal bozunabilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir ve medikal cihazlarda geniş bir kullanım alanları bulunmaktadır [132-135].

#### **1.7.6.Biyodegradasyon**

Biyobozunma enzimlerin etkisi ile yaşayan/yaşamayan organizmaların katkısıyla gerçekleşen kimyasal dekompozisyon olayıdır. Kolaylıkla hidrolize olabilen ester veya amid gibi fonksiyonel grupları içeren polimerler biyodegradasyona uğrayabilirler, yani biyolojik olarak parçalanabilirler. Oldukça kararsız olan biyobozunur polimerlerin degradasyonunda suyun polimerik matrikse nüfuzu ve polimerik zincirin hidrolizi adımları gerçekleşir. Bozunma ürünleri matriks yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşırlar. Biyobozunur polimerin degradasyon hızını genelde hidrolitik kararsız bağlar, su geçirgenliği ve çözünürlük gibi parametreler etkiler. Degradasyon, yığın hidroliz veya yüzey erozyonu olmak üzere iki yolla gerçekleşebilir. Yığın hidroliz degradasyonu polimerin içine suyun giriş hızı, polimerin hidroliz hızından büyük olduğu durumlarda geçerlidir. Polimerin difüzyon hızı suyun difüzyon hızından büyükse polimer yüzey erozyonu ile bozunur.

Asit, baz ve enzimler tarafından hidroliz yolu ile polimerlerin degradasyonu katalizlenebilir. Poliesterlerde ester gruplarının hidrolitik bölünmesi, karboksilik asit uç gruplarının oluşması ile otokatalizlenmektedir. Su geçirgenliği ve çözünürlük, kimyasal yapı, molekül ağırlığı, hidroliz mekanizması, katkı maddeleri, morfoloji, camsı geçiş sıcaklığı biyodegradasyon hızına etki eden parametreler olarak verilebilir.

Polimerik biyomateryaller, biyolojik uygulamalarda yüzey özellikleri fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak modifiye edilebilen, kullanım amacına uygun boyut, şekil ve bileşimlerde hazırlanabilen, vücudun herhangi bir fonksiyonu, dokusu, organını iyileştirmek veya yenilemek için dizayn edilen tıbbi araç ve cihazlarda kullanılan malzemelerdir.

Polimerik biyomateryaller, vücudun veya organın hastalıklı veya hasarlı bölgelerinin yer değiştirilmesinde (yapay kalp damarı vb.), yara tedavisinde (ameliyat iplikleri vb.) estetik operasyonlarda; tedaviye yardımcı olmakta (ilaç salınım sistemleri vb.); teşhis amacıyla (radyoaktif işaretli maddeler vb.) kullanılmaktadır.

Kontrollü ilaç salınım sistemlerinde dikkat edilecek en önemli husus, kullanılan polimerin bozunma ürünlerinin yol açabileceği toksisite, alerjik ve kanserojik etkilerdir. Suda çözünebilir polimerler suda şişerler ve ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanılabilirler.

Vucuda yerleştirilerek istenilen sürede fonksiyonunu yerine getirdikten sonra hidrolitik olarak parçalanarak ve metabolik yollarla vücut dışına atılabilen materyallere biyobozunur polimerler denilir. Biyobozunur polimerlerin, molekül ağırlıkları ve kopolimerlerin bileşimleri değiştirilerek biyobozunma süreleri, birkaç haftadan ve bir yıla kadar ayarlanabilmektedir. Poliglaktik asit ve polilaktik asit esaslı kopolimerler ameliyat ipliği olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda amaç, biyo uyumluluğu yüksek, doku tahribatı oluşturmayan polimerler sentezlemektir. Polimerik biyomateryallerde sentez sonrası yapısında kalabilen ve dışarı verilebilen safsızlıklar, katkı maddeleri ve diğer maddelerin arındırılmaması önemli yan etkilere yol açabilir [136-138].

### **1.7.7. Biyobozunur Polimerler**

Biyobozunur polimerler doğal ve yapay polimerler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Hayvan ve bitki kaynaklı doğal polimerlere polisakkaritler (nişasta vb.), proteinler (ipek vb.), mikrobiyal poliesterler (polihidroksialkanoatlar vb.) örnek olarak verilebilir. Doğada kontrollü ve istenilen hızda degradasyonu sağlamak amacıyla sentetik polimerler tercih edilmektedir. Poli( $\alpha$ -hidroksi asitler), poli( $\alpha$ -amino asitler), polianhidritler, poli(ortoesterler), poli(kaprolakton) ve kopolimerleri, poli (hidroksibütirat) ve kopolimerleri sentetik biyobozunur polimerlere örnek olarak verilebilir.

Doğal polimerler sentetik polimerlere göre son derece ucuz olmalarına karşın, fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri yetersizdir ve işlenmeleri oldukça zordur. Doğal

polimerlerdeki bu dezavantajı ortadan kaldırmak için biyobozunur yapay polimerlerle karıştırılmaktadır. Biyobozunur PCL/nişasta karışım özellikleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır [139-141].



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. *tert*-Butil akrilat, Acros A.G. ürünü olup inhibitöründen temizlemek için bazik alimüna kolondan geçirildikten sonra CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.
2. Metil metakrilat, Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için bazik alimüna kolondan geçirildikten sonra CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.
3. Stiren, Merck ürünü olup, kullanılmadan önce % 10'luk NaOH çözeltisi ve saf su ile yıkandıktan sonra CaCl<sub>2</sub> üzerinden bir gece bekletilerek kurutuldu. CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.
4. Trietilamin, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan aynen kullanıldı.
5.  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dikloro-p-ksilen, Acros A.G. ürünü olup saflaştırılmadan aynen kullanıldı.
6. *N,N,N',N'',N'''*-Pentametildietilentriamin, Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı
7. Bakır (I) bromür, Aldrich A.G. ürünüydü. Glasiyel asetik asit içerisinde oda sıcaklığında bir gün süreyle karıştırıldıktan sonra süzerek ayrıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile yıkandı ve 70°C sıcaklıkta vakumda kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.
8. Diklorometan, HPLC kalitesinde Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
9. 2-Merkaptoetanol, Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
10. 2-Bromopropanoil bromür, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
11. 2-Bromoizobutiril bromür, Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
12.  $\epsilon$ -Kapolakton: ABCR GmbH & Co. KG.ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
13. Toluen, Ca(OH)<sub>2</sub> ile iki gün karıştırıldıktan sonra P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinden reflaks edilip destillenerek kullanıldı.
14. DMF, kuru MgSO<sub>4</sub> ile iki gün karıştırıldıktan sonra azot pompası kullanılarak destillendi.
15. Metanol, Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.

16. Tetrahidrofuran, Carlo Erba ürünü olup, kullanılmadan hemen önce mor renk elde edilene kadar sodyum metali ve benzofenon ile reflaks edilip destillendi.
17. Etil alkol, Fluka A.G. ürünü olup CaO ile bir gece karıştırıldıktan sonra sodyum metali ile reflaks edilip destillendi.
18. Sodyum bikarbonat, Aldrich A.G. ürünü olup saflaştırma işleminden geçirilmeden aynen kullanıldı.
19. Döterokloroform, Merck A.G. ürünü olup sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.
20. Nötral alüminyum oksit, Alfa Easer ürünü, 58 A° tanecik büyüklüğüne sahip taneciklerden oluşan ürün alındığı gibi kullanıldı.
21. Azot ve argon gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup Erkuloğlu A.Ş.'den alındı.

## **2.2. Kullanılan Cihazlar**

### **2.2.1. Rotary Evaporatör**

Buchi marka 110-R model olup, çözücüyü çözeltilerden buharlaştırmak için 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 başlatıcı ve polimerleri kurutmak için kullanıldı.

### **2.2.3. Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı**

Junkle & Kunkel IKA-MAG model ısıtıcılı magnetik karıştırıcılar sentez reaksiyonlarında istenilen sıcaklık ve karıştırmayı sağlamak amacıyla kullanıldı.

#### **2.2.4. NMR Spektrometre**

NMR spektrumları Varian Mercury 200 MHz cihazı ile  $\text{CDCl}_3$  çözücüsü kullanılarak alındı. Başlatıcıların, makrobaşlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

#### **2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi**

GPC bir Agilent LC pompası, bir UV detektör ve bir RI detektöründen oluşmakta olup 'Mixed D' ve 'Mixed E' kolon kombinasyonu (Polymer Labs) kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu için PMMA homopolimer standartları kullanılmıştır. Kullanılan taşıyıcı faz THF (Lab-scan), BHT (Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı 1 mL/dak olarak seçilmiştir.

#### **2.2.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre**

Sentezlenen başlatıcı ve blok kopolimerlerin termal analizleri Setaram DSC 141 marka diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak yapıldı. Polimer örnekleri azot atmosferinde  $10^\circ\text{C}$  / dakika hız ile  $-70^\circ\text{C}$  sıcaklıktan  $300^\circ\text{C}$  sıcaklığa ısıtılıp hızla soğutuldu. Böylece polimerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), kristallenme sıcaklığı ( $T_k$ ) ve erime sıcaklığı ( $T_m$ ) tayin edildi.

#### **2.2.7. Termal Gravimetrik Analiz**

Sentezlenen makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin termik analiz (TG/DTA) çalışmalarında bölümümüzde bulunan Seiko II Exstar 6000 TG/DTA termik analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde,  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında, referans olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve her bir polimer numunesinden 3-5 mg arasında kullanılarak,  $30-600^\circ\text{C}$  aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır.

### 2.2.8. FT-IR Spektrometre

Sentezlenen başlatıcı, makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı. FT-IR spektrumları Perkin-Elmer 1600 spektrometresinde KBr tabletleri halinde veya kloroform çözücüsü yardımıyla 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde alındı.

### 2.2.9. Kütle Spektrofotometresi

Sentezlenen başlatıcıların kütle spektrumları Micromass Quattro LC-MS/MS spektrofotometre cihazı ile elektron impact (EI) yöntemine alındı.

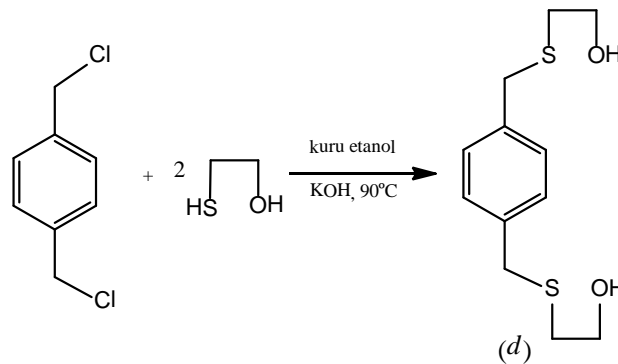
### 2.2.10. Taramalı Elektron Mikroskobu

Kullanılan elektron mikroskobu Carl Zeiss marka Evo MA/LS model olup sentezlenen makrobaşlatıcıların ve blok kopolimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler SC 7620 Mini Sputter Coater kaplayıcı ile 20 mA' de 100 °A kalınlığında altın ile kaplandı. Elektron görüntüleri monitöre aktarılarak dijital ortamda kaydedildi.

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. Başlatıcıların Sentezi

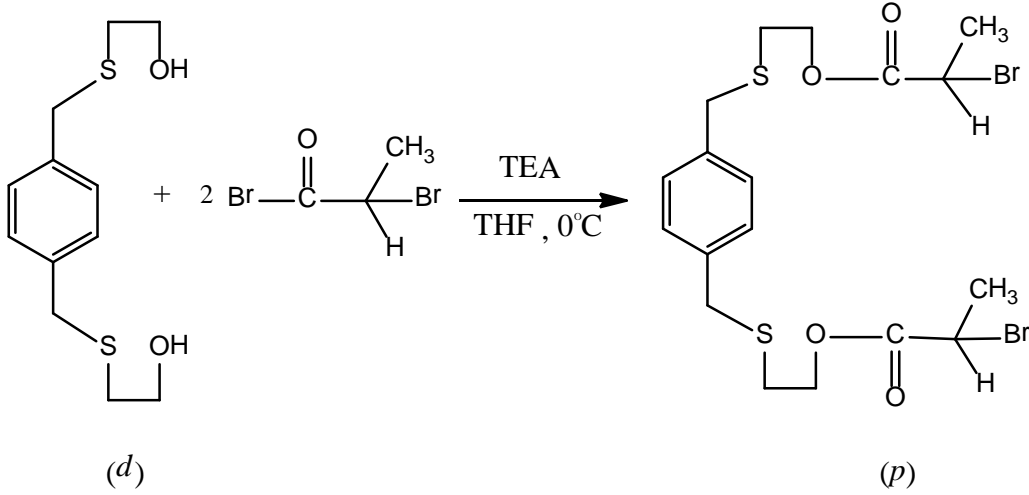
#### 2.3.1.1. 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]diolan Sentezi



Şekil 45. 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]diolan sentez reaksiyonu.

Bir litrelik üç boyunlu balona 250 mL kuru etanol ilave edilerek Schlenk sisteminde çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için argon gazı ile iyice doyuruldu. Argon atmosferinde iken (7.52 g, 114.2 mmol) potasyum hidroksit ilave edilerek geri soğutucu altında karıştırılarak çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra vakum bağlanarak argon gazı ile doyurulan reaksiyon içeriğine 7.99 mL (8.91 g, 114,2 mmol ) 2-merkaptoetanol yavaş yavaş ilave edildi. Yağ banyosunun sıcaklığı 90°C'ye ayarlanarak (10 g, 57.1 mmol)  $\alpha,\alpha'$ -dikloro-p-ksilenin 250 ml kuru etanoldeki çözeltisi bir damlatma hunisi yardımıyla 3 saatte damla damla ilave edildi. Damlatma esnasında bulanıklık ve balon çeperlerinde tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işleminden sonra karışım 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzüldü ve süzüntüden etanol evaporatörde buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Ürün sırasıyla destile su ve petrol eteriyle yıkandı. Vakumlu etüvde oda sıcaklığında P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutulan beyaz renkli katı madde minimum miktarda metanolle kristallendirildi. E.n: 65-67 °C Verim: 12.38 g (% 84)

### 2.3.1.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) Sentezi

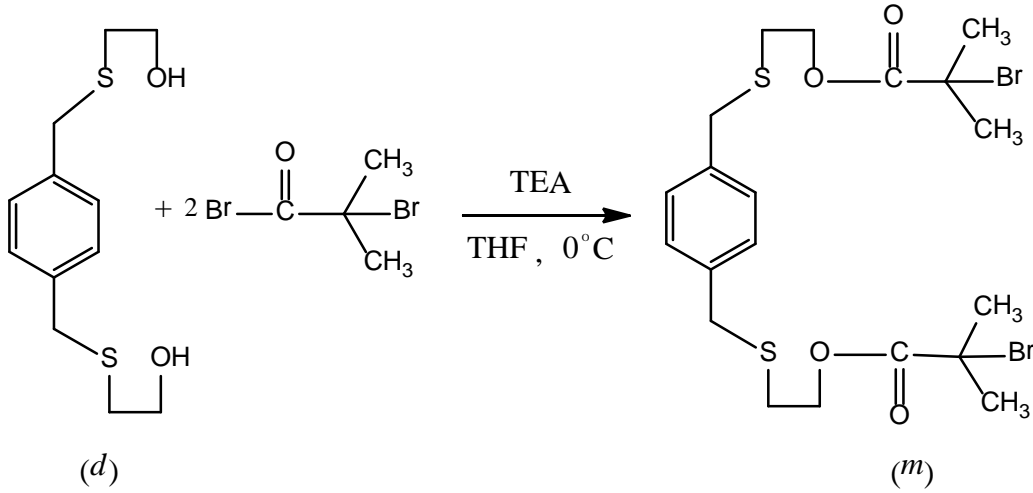


Şekil 46. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat)sentez reaksiyonu.

Oda sıcaklığında 250 mL'lik iki boyunlu balona (2.58 g, 10 mmol) (d) bileşiği ve 40 ml kuru THF ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra bu çözeltiliye 4.18 mL (3.04 g, 30 mmol) TEA ilave edilerek 10 dakika karışması sağlandı Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı ve balon

içine daldırıldı. Bu reaksiyon karışımına 0°C' ye soğutulan buz banyosunda damlatma hunisi yardımıyla 3.14 mL (6.48 g, 30 mmol) 2-bromopropanoil bromür ve 12 mL THF damla damla iki saatte ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bulanıklık ve bunu takiben tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına alınarak 24 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzüntü evapore edildi. Balonda oluşan yağimsı maddeye 25 g ince kırılmış temiz buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Bu karışıma 50 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4x30 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO<sub>3</sub> (2x25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücü vakumda evapore edilerek koyu kahve renkli viskoz bir madde elde edildi. Verim: 4.59 (%87)

### 2.3.1.3. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Sentezi



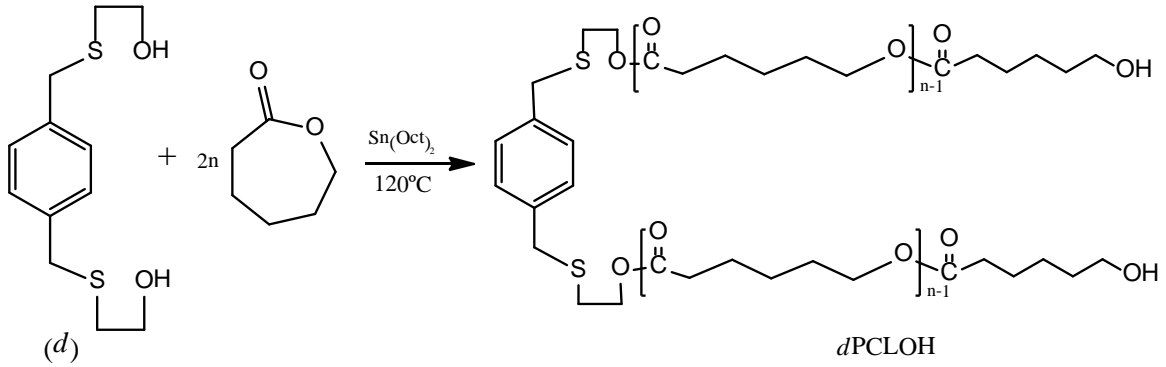
Şekil 47. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) sentez reaksiyonu

Oda sıcaklığında 250 mL'lik iki boyunlu balona (2.58 g, 10 mmol) (d) bileşiği ve 40 ml kuru THF ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra bu çözeltiliye 4.18 mL (3.04 g, 30 mmol) TEA ilave edilerek 10 dakika karışması sağlandı. Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı ve balon içine daldırıldı. Bu reaksiyon karışımına 0°C' ye soğutulan buz banyosunda damlatma hunisi yardımıyla 3.79 mL (6.48 g, 30 mmol) 2-bromoizobutiril bromür ve 12 mL THF

damla damla iki saatte ilave edildi. Damlatmanın devam ettiği sırada bulanıklık ve bunu takiben tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına alınarak 24 saat bu sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzüntü evapore edildi. Balonda oluşan yağimsı maddeye 25 g ince kırılmış temiz buz ilave edilip buzlar eriyinceye kadar karıştırıldı. Bu karışıma 50 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4x30 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO<sub>3</sub> (2x25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Çözücü vakumda evapore edilerek viskoz bir madde elde edildi. Buzdolabında zamanla katılaştıran oda sıcaklığında eriyen açık kahve renkli yağimsı madde elde edildi. Verim: 4.67 (%84)

### 2.3.2. Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşılatıcıların Sentezi

#### 2.3.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomer Sentezi

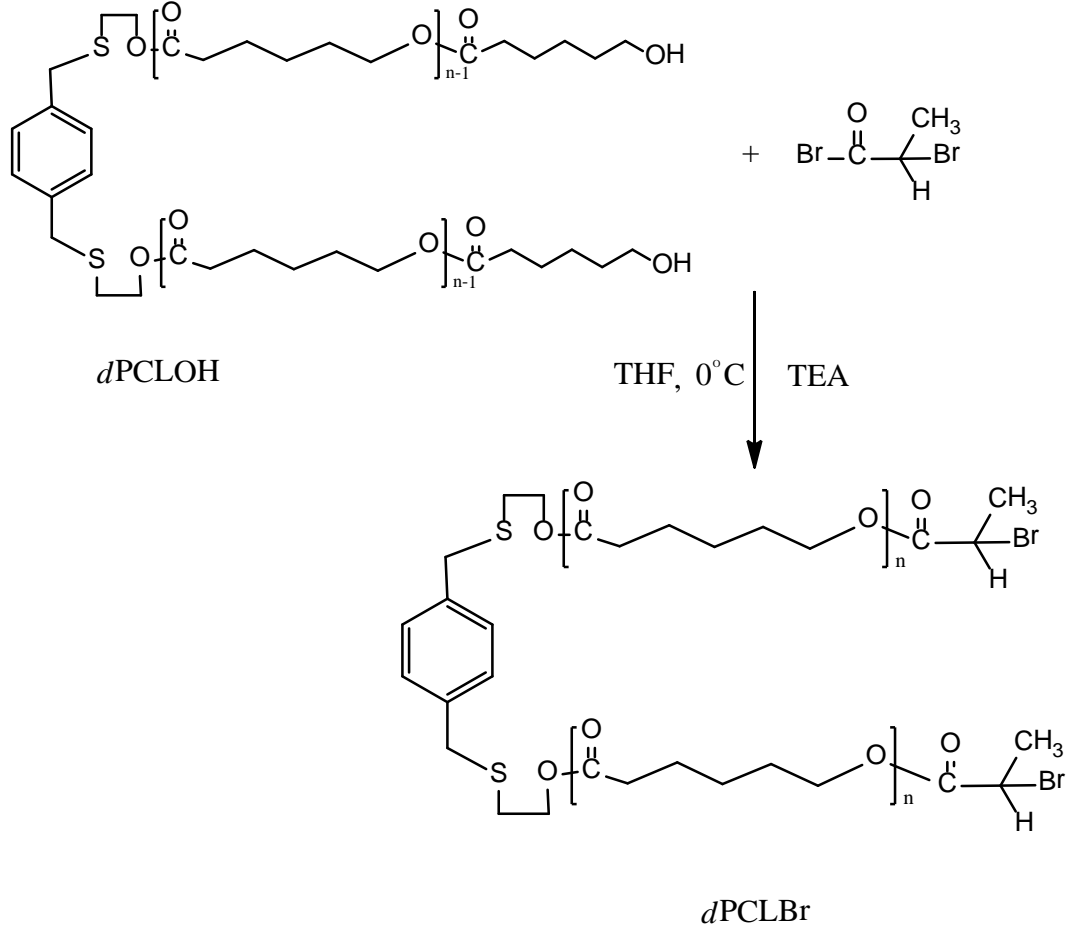


Şekil 48. *d*PCLOH makromonomerinin sentez reaksiyonu

100 ml'lik tek boyunlu balona; 0.516 g (2 mmol) (*d*) bileşiğinden ve 8.66 mL (9.12 g, 80 mmol) ε-kaprolakton ve 3.41x10<sup>-3</sup> mL (4.05 mg, 0,01 mmol) kalay (II) oktoat ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Balon önceden 120°C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırılarak karışmanın şiddetli olması sağlandı. Zamanla viskozlaşmanın arttığı gözlemlendi. 24 saat süre sonunda krem renkli viskoz madde elde edildi. Bu viskoz madde bir behere dekante edildi. Balon içinde kalan maddeaz miktarda diklorometan ile çalkalanarak alındı. Polimer 40 mL soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü. Çöken katı madde süzülüp kurutuldu. Metanoldan çöktürme işlemi iki kez

tekrarlandıktan sonra beyaz renkli katı polimer vakum altında oda sıcaklığında iki gün kurutuldu. Verim: 9.06 g (% 94.1)  $M_n(\text{GPC})= 8620 \text{ g/mol}$  H.I.= 1.29  $M_n(\text{NMR})= 7098 \text{ g/mol}$

### 2.3.2.2. İki-kollu Yeni Makrobaşlatıcı (*d*PCLBr) Sentezi



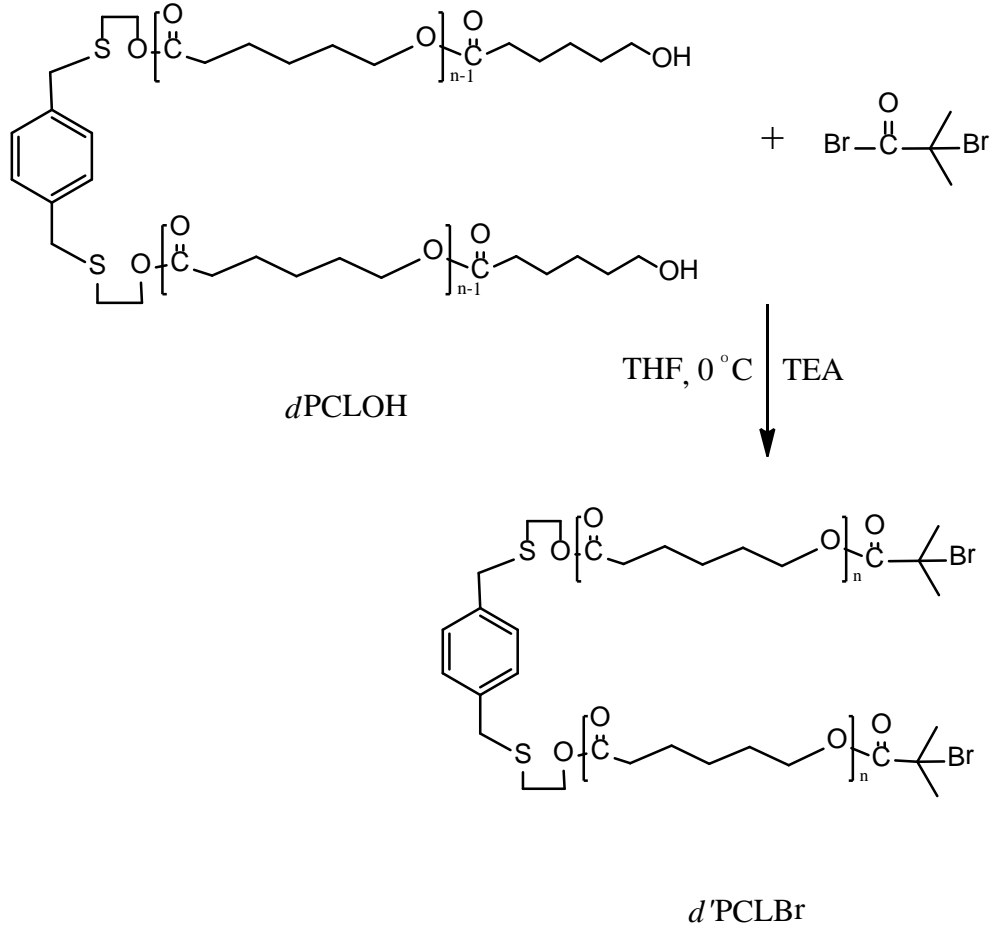
Şekil 49. PCL esaslı makrobaşlatıcı (*d*PCLBr) sentez reaksiyonu

100 ml'lik iki boyunlu balona 4.5 g (0.52 mmol,  $M_n= 8620 \text{ g/mol}$ ) (*d*PCLOH) ve 40 ml kuru THF ilave edilerek argon gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra 0.36 mL (0.26 g, 2.6 mmol) TEA ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dakika karışması sağlandı. Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı. Buz banyosunun sıcaklığı  $0^\circ\text{C}$ ' ye ayarlanarak balona bir damlatma hunisi yardımıyla 0.28 mL (0.55 g, 2.6 mmol) 2 bromopropanoil bromür ve 15 mL kuru THF damla damla yarım saatte ilave edildi. Damlatma esnasında bulanıklık ve tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına alınarak 48 saat bu



sıcaklıkta karıştırıldı. Balon içeriği süre sonunda süzüldü. Süzüntü evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı. Katı-yağimsı şeffaf madde içerisine 75 g ince kırılmış temiz buz ilave edildi ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Bu karışım 120 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4x30 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO<sub>3</sub> (2x25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü hacmi 5 mL kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen viskoz madde 50 mL soğuk metanole çöktürüldü. Buzdolabında bir gece bekletilen madde süzüldü. Vakum altında 30°C 'de 1 gün bekletilerek açık krem renginde katı PCL makrobaşlatıcı (*d*'PCLBr) elde edildi.  $M_{n(GPC)}=8900$  H.I.=1.32

### 2.3.2.3 İki-kollu Yeni Makrobaşlatıcının (*d*'PCLBr) Sentezi

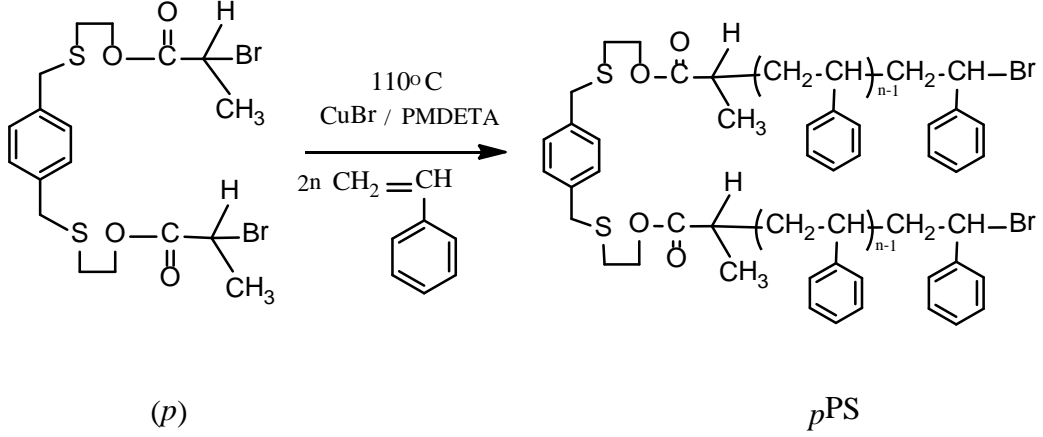


Şekil 50. PCL esaslı makrobaşlatıcı (*d*'PCLBr) sentez reaksiyonu

100 ml'lik iki boyunlu balona 3.5 g (0.41 mmol,  $M_n=8620$  g/mol) (*d*PCLOH) ve 30 ml kuru THF ilave edilerek azot gazı altında karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra 0.23 mL (0.16 g, 1.64 mmol) TEA ilave edilerek oda sıcaklığında 15 dakika karışması sağlandı. Karışma devam ederken bir buz banyosu hazırlandı. Buz banyosunun sıcaklığı 0°C'ye ayarlanarak balona bir damlatma hunisi yardımıyla 0.21 mL (0.37 g, 1.64 mmol) 2-bromoizobutiril bromür ve 15 mL kuru THF damla damla yarım saatte ilave edildi. Damlatma esnasında bulanıklık ve tuz oluşumu gözlemlendi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Balon içeriği süre sonunda süzüldü. Süzüntü evapore edilerek çözücü uzaklaştırıldı. Katı-yagimsı şeffaf madde içerisine 75 g ince kırılmış temiz buz ilave edildi ve buzlar tamamen eriyinceye kadar karıştırmaya devam edildi. Bu karışım 120 mL diklorometan ile oda sıcaklığında 15 dakika karıştırıldıktan sonra sırasıyla (4x30 mL) diklorometan ve %5'lik NaHCO<sub>3</sub> (2x25 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılarak susuz MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutulup mavi bant süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntü hacmi 5 mL kalıncaya kadar evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen viskoz madde 50 mL soğuk metanole çöktürüldü. Buzdolabında bir gece bekletilen madde süzüldü. Vakum altında 30°C'de 1 gün bekletilerek açık krem renginde katı PCL makrobaşılatıcı (*d*'PCLBr) elde edildi.  $M_n(\text{GPC})=8950$  H.I.=1.33

## 2.4. ATRP ile Yeni PS, PMMA ve PzBA Makrobaşlatıcılar Sentezi

### 2.4.1. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile pPS Makrobaşlatıcı Sentezi

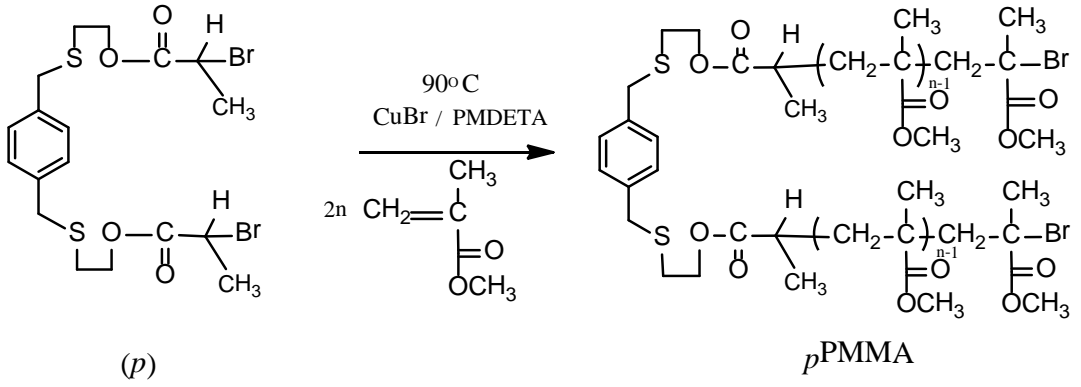


Şekil 51. ATRP ile pPS makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

Genel bir katı (bulk) ATRP yöntemi olarak: Temiz ve kuru iki boyunlu bir balon alınarak üst boynuna gaz musluğu, yan boynuna ise kauçuk septum takıldı. Balonun içerisine sırasıyla hesaplanan miktarlarda 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) başlatıcı, PMDETA (ligand olarak), stiren (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Ek Tablo 1, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. Örneğin; bir reaksiyonda  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 100:2:2:1 olduğunda, reaktiflerin miktarları birbirlerine olan bu oranlara göre hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Başlatıcının monomerde çözünmesi için magnetik karıştırıcı ile iyice karıştırılan çözelti içerisindeki oksijeni uzaklaştırmak için çözelti, sıvı azot ile tamamen donduruldu. Vakum uygulanarak balon içerisindeki hava dışarı alındı. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiye CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. İstenilen süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral  $Al_2O_3$  ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore

edildikten sonra çözelti üzerine 10 kat soğuk metanol ilave edildi. Çöken polimer minimum miktarda THF ile çözerek tekrar çöktürüldü. Elde edilen PS makrobaşlatıcı oda sıcaklığında vakum altında 1 gün kurutuldu.

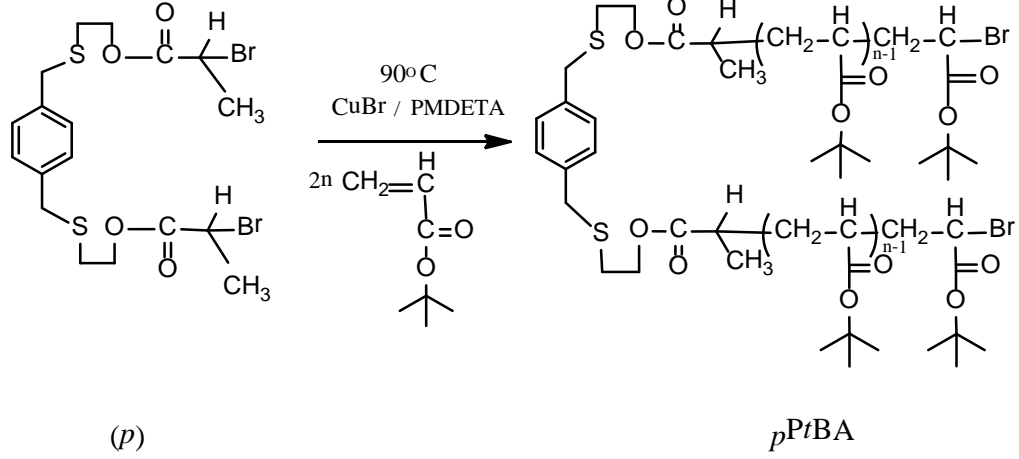
#### 2.4.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *p*PMMA Makrobaşlatıcı Sentezi



Şekil 52. ATRP ile *p*PMMA makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-propanoat) ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak 90°C’ de MMA’nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu bölüm 2.4.1.’de belirtildiği gibi gerçekleştirildi. Ek Tablo 2, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.

### 2.4.3. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *pPtBA* Makrobaşlatıcı Sentezi

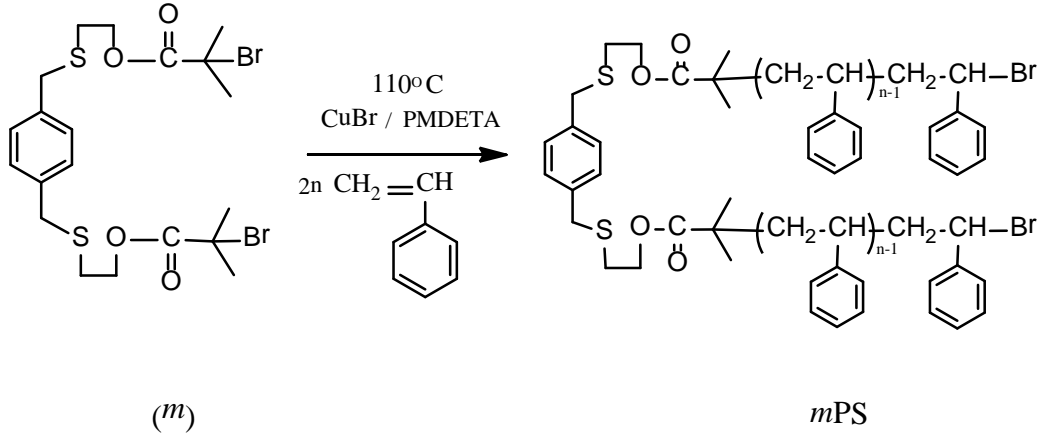


Şekil 53. ATRP ile *pPtBA* makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-propanoat) ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak 90°C' de *tBA*'ın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu *PtBA* makrobaşlatıcının 8:2 (metanol:su) karışımı ile çöktürülmesi dışında bölüm 2.4.1.'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi. Ek Tablo 3, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.

### 2.4.4. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *mPS* Makrobaşlatıcı Sentezi

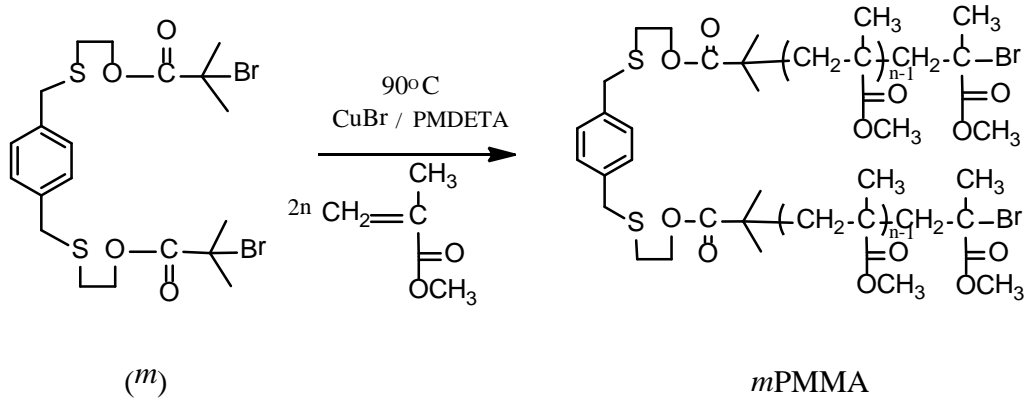
1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak Stirenin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu bölüm 2.4.1.'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi. Ek Tablo 4, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.



Şekil 54. ATRP ile *m*PS makrobaşılatıcı sentez reaksiyonu

#### 2.4.5. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *m*PMMA Makrobaşılatıcı Sentezi

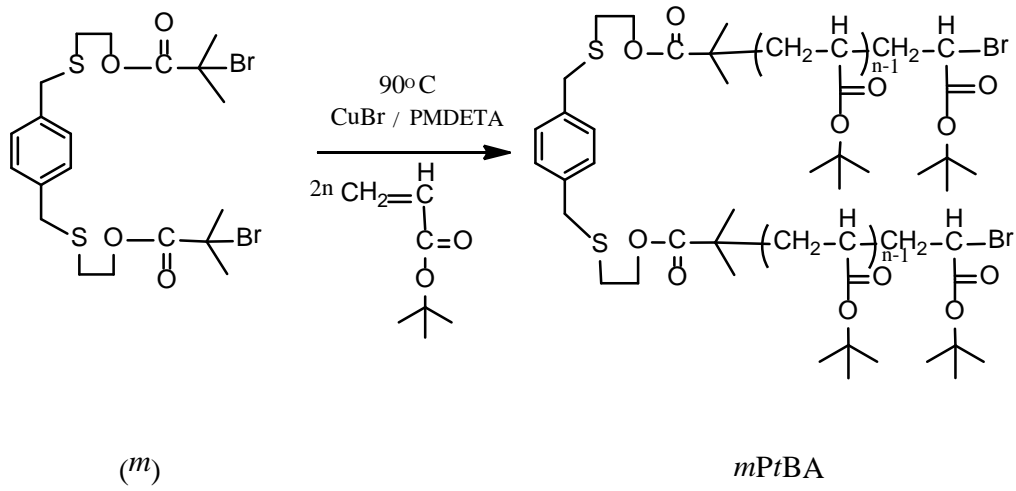
1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA katalizör sistemi kullanılarak 90°C'de MMA'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu bölüm 2.4.1.'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi. Ek Tablo 5, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.



Şekil 55. ATRP ile *m*PMMA makrobaşılatıcı sentez reaksiyonu

### 2.4.6. 1,4-fenilbis(metilentiyoeten-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *mPtBA* Makrobaşlatıcı Sentezi

1,4-fenilbis(metilentiyoeten-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat)ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak 90°C'de *tBA*'nın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu *PtBA* makrobaşlatıcının 8:2 (metanol:su) karışımı ile çöktürülmesi dışında bölüm 2.4.1.'de belirtildiği gibi gerçekleştirildi. Ek Tablo 6, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.



Şekil 56. ATRP ile *mPtBA* makrobaşlatıcı sentez reaksiyonu

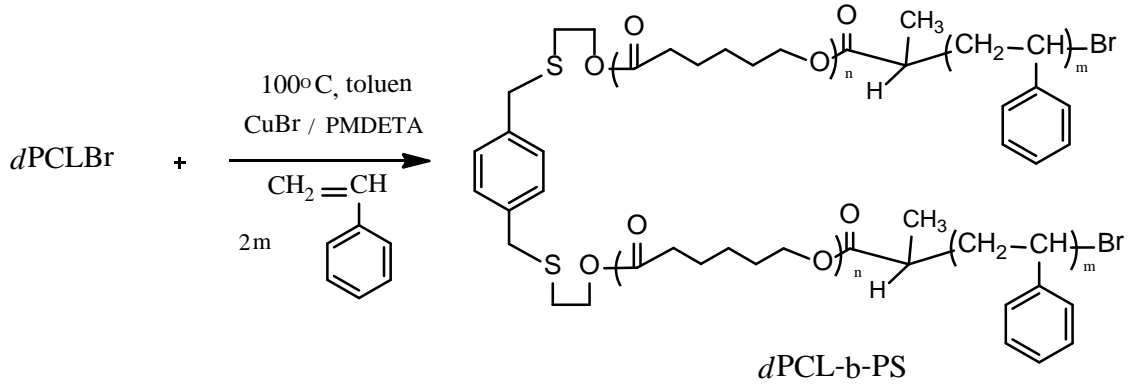
## 2.5. ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi

### 2.5.1. PCL Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi

#### 2.5.1.1. *dPCLBr* Makrobaşlatıcı Kullanarak Stirenin ATRP ile Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.445 g (0.05 mmol) *dPCLBr* makrobaşlatıcı, yaklaşık 1.9 mL toluende çözüldü. 21  $\mu$ L (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 5.73 mL (50 mmol) Stiren (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün

çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer (*d*PCL-*b*-PS) oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



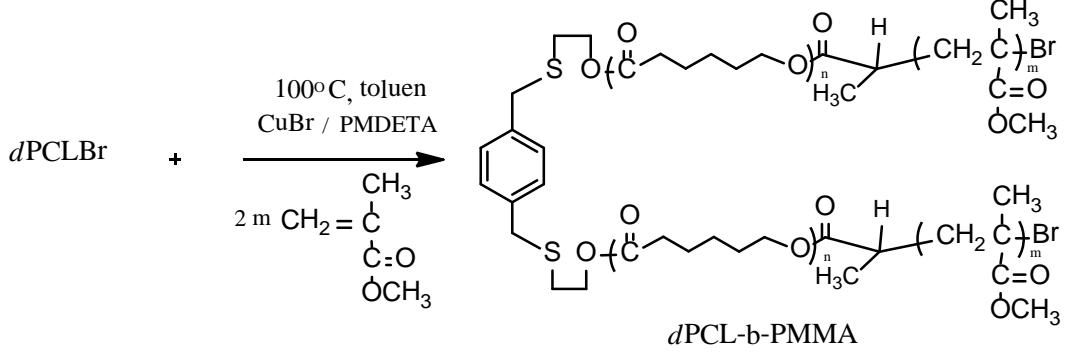
Şekil 57. *d*PCL-*b*-PS sentez reaksiyonu

### 2.5.1.2. *d*PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'ın ATRP ile Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.445 g (0.05 mmol) *d*PCLBr makrobaşlatıcı, yaklaşık 1.8 mL toluende çözüldü. 21  $\mu$ L (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 5.36 mL (50 mmol) metil metakrilat (MMA) (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine metanol ilave edilerek



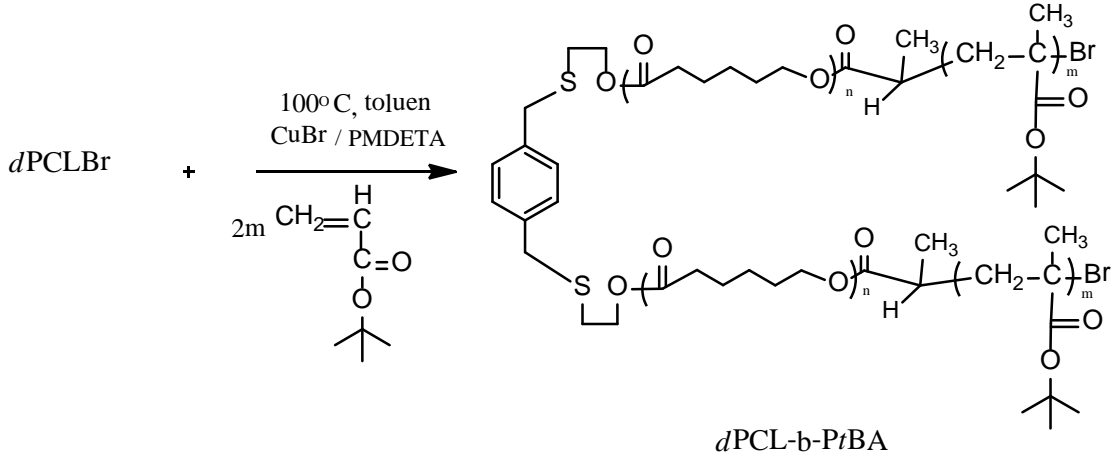
çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer (*d*PCL-*b*-PMMA) oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 58. *d*PCL-*b*-PMMA sentez reaksiyonu

### 2.5.1.3. *d*PCLBr Makrobaşılatıcı Kullanarak *t*BA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu

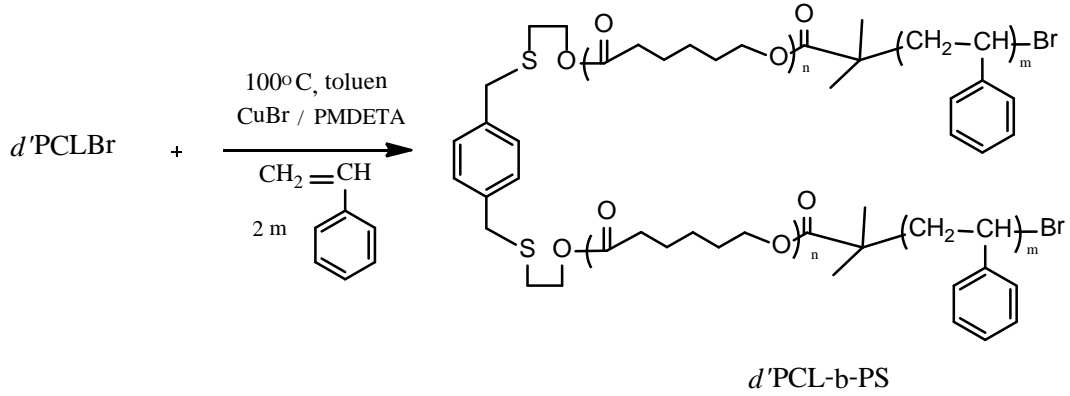
Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.445 g (0.05 mmol) *d*PCLBr makrobaşılatıcı, yaklaşık 2.4 mL toluende çözüldü. 21 µL (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 7.3 mL (50 mmol) *t*-butil akrilat (*t*-BA) (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak karışım içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiliye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol:su (7:3) karışımı ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer (*d*PCL-*b*-*Pt*BA) oda sıcaklığında vakum altında 3 gün kurutuldu.



Şekil 59. *d*PCL-*b*-PtBA sentez reaksiyonu

#### 2.5.1.4. *d*'PCLBr Makrobaşlatıcı Kullanarak Stirenin ATRP ile Kopolimerizasyonu

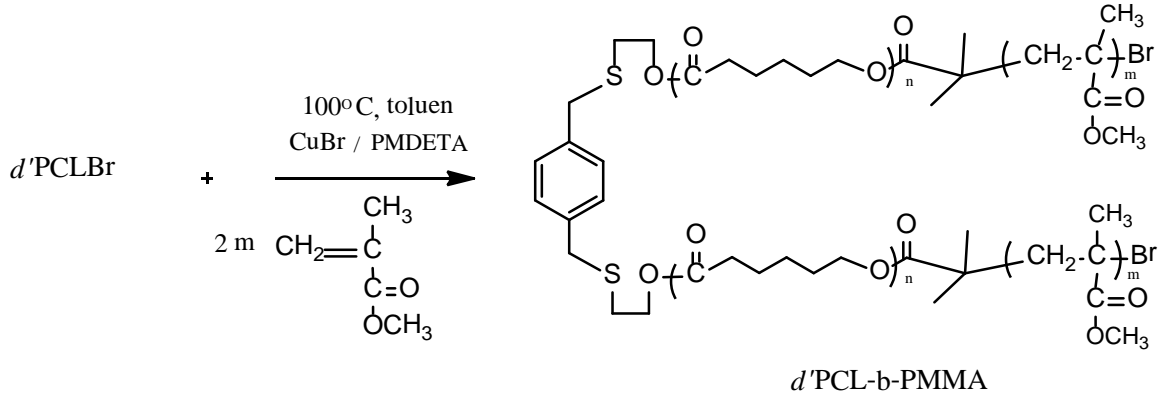
Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.447 g (0.05 mmol) *d*'PCLBr makrobaşlatıcı, yaklaşık 1.9 mL toluende çözüldü. 21  $\mu$ L (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 5.73 mL (50 mmol) Stiren (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiliye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral  $Al_2O_3$  ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer (*d*'PCL-*b*-PS) oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 60.  $d'PCL-b-PS$  sentez reaksiyonu

### 2.5.1.5. $d'PCLBr$ Makrobaşlatıcı Kullanarak MMA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu

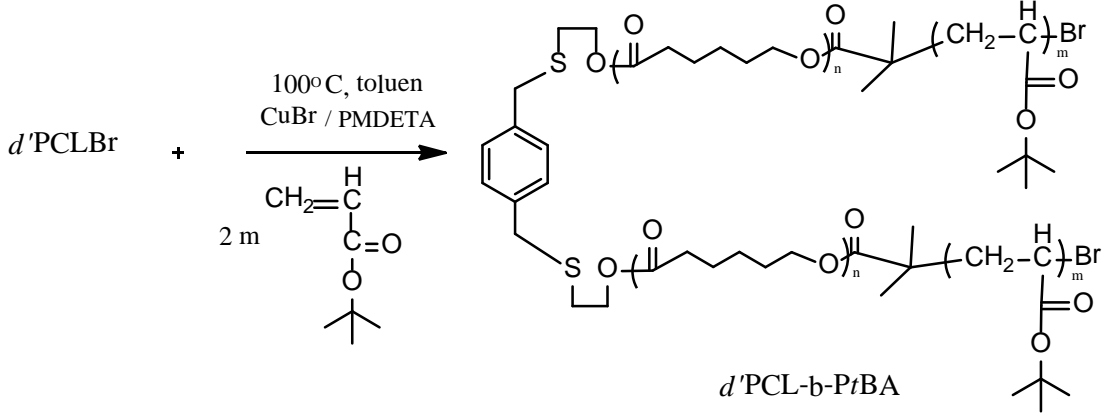
Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.447 g (0.05 mmol)  $d'PCLBr$  makrobaşlatıcı, yaklaşık 1.8 mL toluende çözüldü. 21  $\mu\text{L}$  (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 5.36 mL (50 mmol) metil metakrilat (MMA) (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak balon içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve 3 kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer ( $d'PCL-b-PMMA$ ) oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 61. *d'*PCL-*b*-PMMA sentez reaksiyonu

### 2.5.1.6. *d'*PCLBr Makrobaşılatıcı Kullanarak *t*BA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.445 g (0.05 mmol) *d'*PCLBr makrobaşılatıcı, yaklaşık 2.4 mL toluende çözüldü. 21 µL (0.1 mmol) PMDETA (ligand olarak), 7.3 mL (50 mmol) *t*-butil akrilat (*t*-BA) (monomer olarak) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Bu işlem üç kez tekrarlanarak karışım içerisindeki oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Son olarak, azot ortamında çözeltiliye 14.3 mg (0.1 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi ve bakır tuzlarının ayrılması sağlandı. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol:su (7:3) karışımı ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer (*d'*PCL-*b*-*Pt*BA ) oda sıcaklığında vakum altında 3 gün kurutuldu.

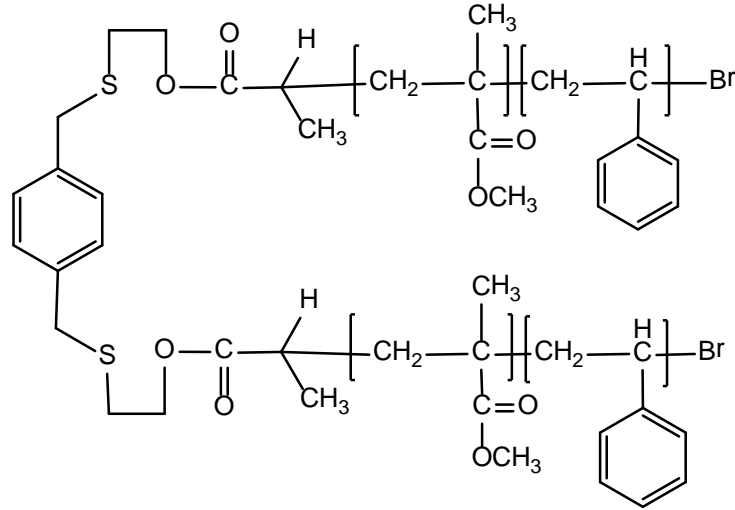


Şekil 62. *d'*PCL-*b*-PtBA sentez reaksiyonu

## 2.5.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Başlatıcılarla Elde Edilen Bazı Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi

### 2.5.2.1. *p*PMMA Makrobaşlatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu

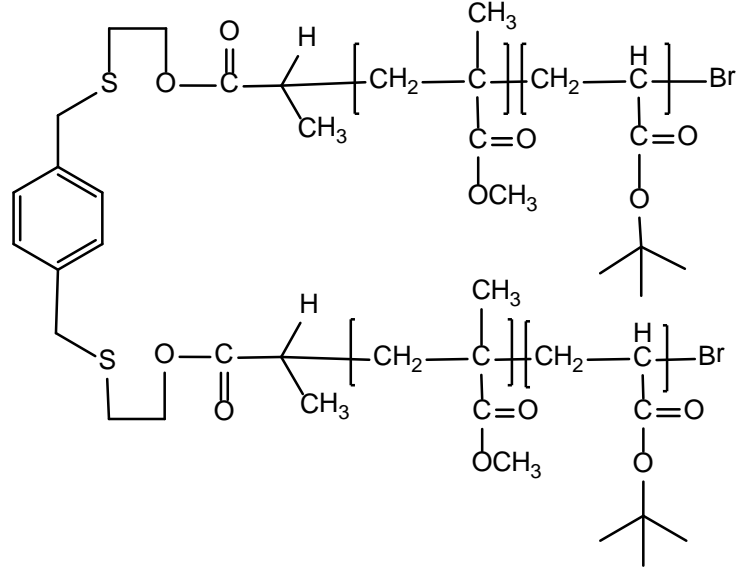
Manyetik karıştırıcıyla temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 1.53 g (0.1 mmol) (Ek Tablo 2, *p*PMMA05) makrobaşlatıcı, yaklaşık 1.9 mL DMF çözüldü. 42 µL (0.2 mmol) PMDETA, 5.73 mL (50 mmol) stiren (S) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 63. *p*PMMA-*b*-PS blok kopolimeri

#### 2.5.2.2. *p*PMMA Makrobaşılatıcı ile *t*BA' in Kopolimerizasyonu

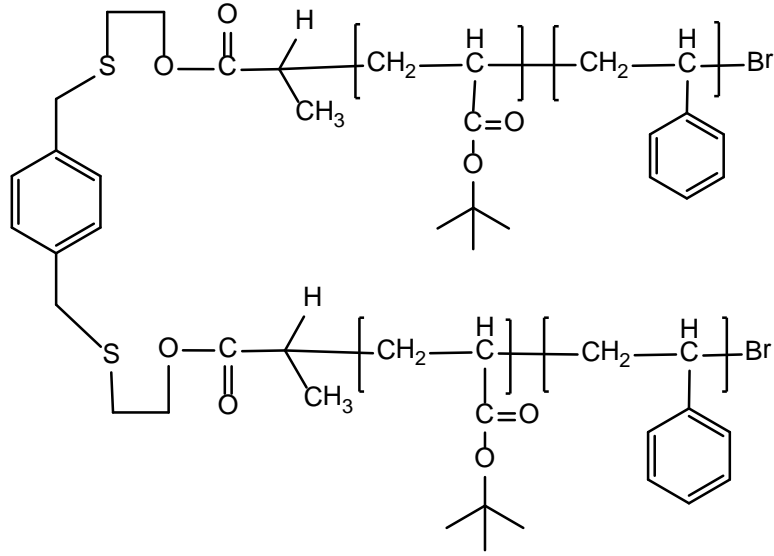
Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 1.53 g (0.1 mmol) (Ek Tablo 2, *p*PMMA05) makrobaşılatıcı, çözücü olarak yaklaşık 2.4 mL DMF, 42  $\mu$ L (0.2 mmol) PMDETA, 7.3 mL (50 mmol) *tert*-butil akrilat (*t*BA) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 100°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol:su (9:1) karışımı ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 3 gün kurutuldu.



Şekil 64. *p*PMMA-*b*-*Pt*BA blok kopolimeri

### 2.5.2.3. *pPt*BA Makrobaşlatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.96 g (0.1 mmol) (Ek Tablo 3, *pPt*BA05) makrobaşlatıcı, çözücü olarak yaklaşık 1.9 mL DMF, 42  $\mu$ L (0.2 mmol) PMDETA, 5.7 mL (50 mmol) stiren (S) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.

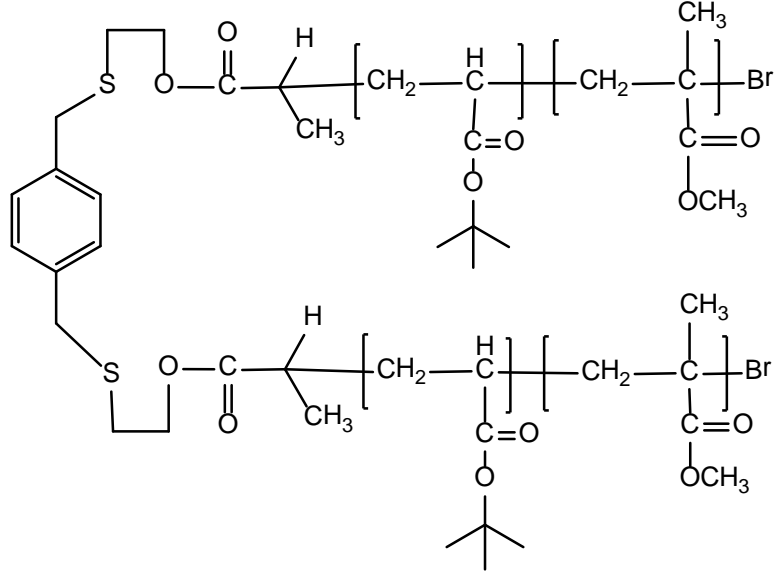


Şekil 65. *pPtBA*-b-PS blok kopolimeri

#### 2.5.2.4. *pPtBA* Makrobaşlatıcı ile MMA' nın Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.96 g (0.1 mmol) (Ek Tablo3, *pPtBA05*) makrobaşlatıcı, çözücü olarak yaklaşık 1.8 mL DMF, 42  $\mu$ L (0.2 mmol) PMDETA, 5.36 mL (50 mmol) metil metakrilat (MMA) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltiliye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110 °C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.

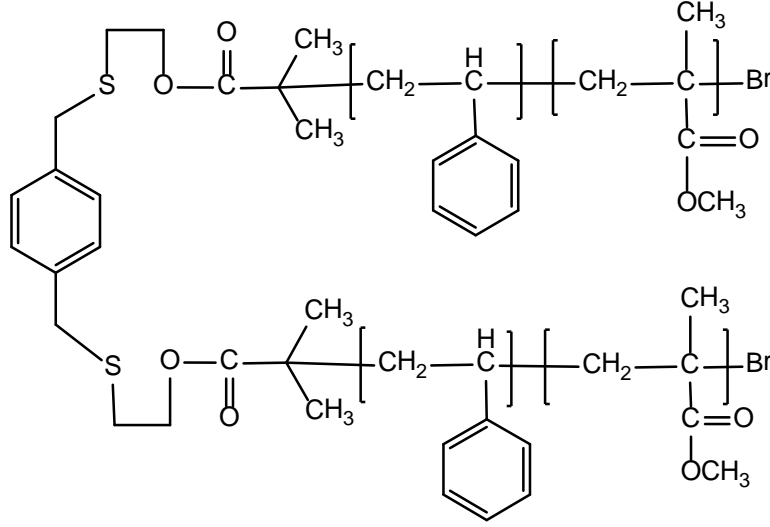




Şekil 66. *pPtBA-b-PMMA* blok kopolimeri

#### 2.5.2.5 *mPS* Makrobaşılatıcı ile MMA'nın Kopolimerizasyonu

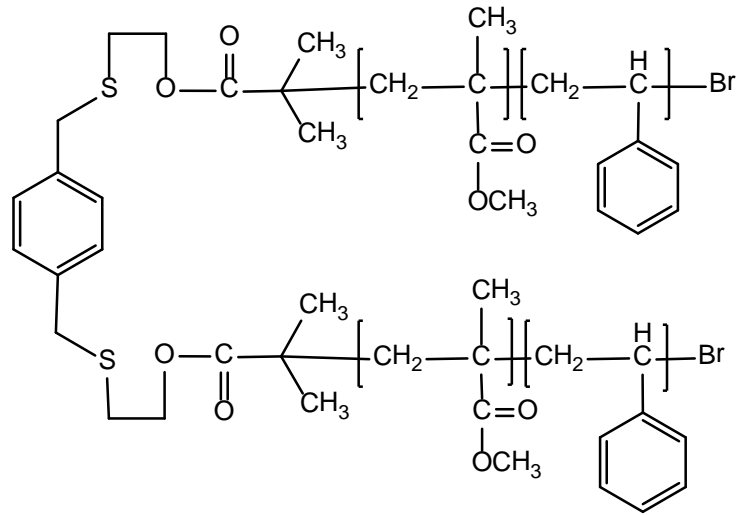
Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.68 g (0.1 mmol) (Ek Tablo 4, *mPS05*) makrobaşılatıcı, çözücü olarak yaklaşık 1.8 mL DMF, 42  $\mu$ L (0.2 mmol) PMDETA, 5.36 mL (50 mmol) metil metakrilat (MMA) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltiye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözelti üzerine soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 67mPS-b-PMMA blok kopolimeri

#### 2.5.2.6. *m*PMMA Makrobaşılatıcı ile Stirenin Kopolimerizasyonu

Manyetik karıştırıcılı temiz ve kuru Schlenk tüpü içerisine 0.65 g (0.1 mmol) (Ek Tablo 5, *m*PMMA05) makrobaşılatıcı, çözücü olarak yaklaşık 1.9 mL DMF, 42 µL (0.2 mmol) PMDETA, 5.7 mL (50 mmol) stiren (S) azot atmosferi altında konuldu. Sistem birçok kez vakumlandı ve kuru azot atmosferinde doyuruldu. Son olarak, azot ortamında çözeltilmeye 28.6 mg (0.2 mmol) CuBr ilave edildi ve birkaç kez degaz edildi. CuBr'ün çözünmesi için karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon 110°C 'deki yağ banyosuna daldırıldı ve reaksiyon başlatıldı. 24 saat süre sonunda balon alınarak ağzı havaya açıldı, buz içerisinde oda sıcaklığına soğutuldu. Balondaki karışım THF ile seyreltildi ve polimerizasyon sonlandırıldı. Seyreltilmiş reaksiyon karışımı nötral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Çözücünün çoğu evapore edildikten sonra çözeltili üzerine soğuk metanol ilave edilerek çöktürüldü ve süzülde. Elde edilen blok kopolimer oda sıcaklığında vakum altında 2 gün kurutuldu.



Şekil 68. *m*PMMA-*b*-PS blok kopolimeri

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Başlatıcıların Sentezi

##### 3.1.1. 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol Sentezi

Yapılan çalışmalar kısmında sentezi verilen 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol literatüre [142] uygun olarak  $\alpha,\alpha'$ -dikloro-p-ksilen ile 2-merkaptetanolanun KOH varlığında etil alkollü ortamda 1:2 oranında reaksiyonundan elde edilmiş ve % 84 verimle sentez gerçekleştirilmiştir. Beyaz renkli katı madde kloroform, diklorometan, benzen, DMF gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Bu bileşiğin yapısı,  $^1\text{H}$  NMR (Ek Şekil 1),  $^{13}\text{C}$  NMR (Ek Şekil 2) ve FT-IR (Ek Şekil 3) verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

(d) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (s, 4H, ArH), (s, 4H, Ar-S-CH<sub>2</sub>), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-), (s, 2H, -OH) protonlarına ait sinyallerin sırasıyla  $\delta = 7.28, 3.71, 3.66-3.60, 2.66-2.59, 2.24$  ppm değerlerinde çıkması hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

(d) Bileşiğinin aromatik halkadaki karbon atomlarına ait rezonanslar  $\delta = 137.2$  (C<sub>Ar</sub>H) ve  $\delta = 129.1$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 60.2$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH),  $\delta = 35.3$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S-),  $\delta = 34.2$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O) ppm'lerde gözlenmesi  $^1\text{H}$  NMR spektrumunu desteklemektedir.

(d) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda, 3318 cm<sup>-1</sup>'deki O-H titreşiminin varlığı bileşiğin oluşumunu desteklemektedir.

##### 3.1.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyo)etan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) Sentezi

2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol ile 2-bromopropoanil bromürün TEA varlığında 0°C'de THF çözücü ortamında reaksiyonu sonucunda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) için yeni bir başlatıcı olarak iki-kollu brom fonksiyonlu (p) bileşiği % 87 verimle sentezlendi. (d) bileşiğinin -OH grupları literatüre [143], uygun olarak bromo ester gruplarına dönüştürüldü.

Bu bileşiğin yapısı,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR ve kütle verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.  $^1\text{H}$  NMR ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında proton ve karbon atomlarına ait

sinyaller (*d*) bileşiğindekiyle benzerlikler göstermektedir. (*p*) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Ek Şekil 4'te verildi. (*p*) Bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (*d*) bileşiğinin  $\delta=2.24$  ppm'de görülen O-H protonuna ait sinyalin kaybolduğu görülmüştür. (*p*) Bileşiğinin  $^1\text{H NMR}$  spektrumunda (s, 4H, ArH), (q, 2H, C-CH(Br)-CH<sub>3</sub>), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (s, 4H, Ar-S-CH<sub>2</sub>), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-), (s, 6H, C-CH(Br)CH<sub>3</sub>) protonlarına ait sinyallerin sırasıyla  $\delta= 7.28, 4.43-4.31, 4.27-4.20, 3.70, 2.66-2.59, 1.80-1.76$  ppm değerlerinde çıkması hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

(*p*) Bileşiğinin yapısına ait detaylı veriler  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundan (Ek Şekil 5) elde edilmiştir. (*p*) Bileşiğinin karakteristik karbonil karbonlarına ait karbon rezonansı  $\delta= 169.9$  ppm'de, aromatik halkadaki karbon atomlarına ait rezonanslar  $\delta= 136.8$  (C<sub>Ar</sub>H) ve  $\delta= 129.1$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S-) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta= 64.8$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O),  $\delta= 39.8$  (C-CH(Br)-CH<sub>3</sub>),  $\delta= 35.8$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S),  $\delta= 29.1$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O),  $\delta= 21.5$  (C-CH(Br)CH<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir.

(*p*) bileşiğinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 6'da verildi. Sentezlenen (*p*) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, (*d*) bileşiğinin  $3318\text{ cm}^{-1}$ deki O-H titreşiminin kaybolması ve  $1737\text{ cm}^{-1}$ 'deki ester karboniline ait titreşimin varlığı (*p*) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. Spektrel yöntemlerin yanında (*p*) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 7) moleküler iyon piki  $m/z = 551$  [M+Na]<sup>+</sup> olarak tespit edilmiştir.

### 3.1.3. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Sentezi

[1,4-fenilbis(metilentiyo)]dimetanol ile 2-bromoizobutiril bromürün TEA varlığında 0°C'de THF çözücü ortamında reaksiyonu sonucunda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) için yeni bir başlatıcı olarak iki-kollu brom fonksiyonlu (*m*) bileşiği % 84 verimle sentezlendi. (*d*) bileşiğinin -OH grupları literatürlere[144-146], uygun olarak bromo ester gruplarına dönüştürüldü.

Bu bileşiğin yapısı,  $^1\text{HNMR}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$ , FT-IR ve kütle verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.  $^1\text{H NMR}$  ve  $^{13}\text{C NMR}$  spektrumlarında aromatik halkadaki proton ve karbon atomlarına ait sinyaller (*d*) bileşiğindekiyle benzerlikler göstermektedir.

(*m*) Bileşiğinin  $^1\text{H NMR}$  spektrumunda (Ek Şekil 8) (*d*) bileşiğinin  $\delta= 2.24$  ppm deki O-H protonuna ait sinyal kaybolmuştur. Ayrıca (*m*) bileşiğinin  $^1\text{H NMR}$  spektrumunda (s, 4H, ArH), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (s, 4H, Ar-S-CH<sub>2</sub>), (t, 4H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) ve (d, 12H,

$C(Br)(CH_3)_2$  protonlarına ait sinyallerin sırasıyla  $\delta = 7.28, 4.30-4.23, 3.76, 2.72-2.65, 1.93$  ppm değerlerinde çıkması hedeflenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

(*m*) Bileşiğinin yapısına ait detaylı veriler  $^{13}C$  NMR spektrumundan (Ek Şekil 9) elde edilmiştir. (*m*) Bileşiğinin karakteristik karbonil karbonlarına ait karbon rezonansı  $\delta = 171.4$  ppm'de ve aromatik halkadaki karbon atomlarına ait rezonanslar  $\delta = 136.8$  ( $C_{Ar}-CH_2S-$ ) ve  $\delta = 129.1$  ( $CH_{Ar}$ ) ppm değerlerinde gözlenmiştir. Alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 64.5$  ( $S-CH_2-CH_2O$ ),  $\delta = 55.5$  ( $C-Br(CH_3)_2$ ),  $\delta = 35.9$  ( $C_{Ar}-CH_2S$ ),  $\delta = 30.7$  ( $C-Br(CH_3)_2$ ),  $\delta = 29.2$  ( $S-CH_2-CH_2O$ ) ppm'lerde gözlenmiştir.

(*m*) bileşiğinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 10'da verildi. Sentezlenen (*m*) bileşiğinin FT-IR spektrumunda, (*d*) bileşiğinin  $3318\text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H titreşiminin kaybolması ve  $1734\text{ cm}^{-1}$ 'deki karbonile ait titreşimin varlığı (*m*) bileşiğinin oluşumunu desteklemektedir. (*m*) bileşiğinin kütle spektrumunda (Ek Şekil 11) moleküler iyon piki  $m/z = 579$   $[M+Na]^+$  olarak tespit edilmiştir.

## 3.2. Halka Açılma Polimerizasyon Reaksiyonları ile Yeni Makrobaşılatıcıların Sentezi

### 3.2.1. Halka Açılma Polimerizasyonu ile Yeni PCL Makromonomer Sentezi

Bölüm 2.3.2.1.'de anlatıldığı gibi, literatüre [147] uygun olarak 2,2'-[1,4-fenilenbis(metilentiyo)]dietanol, kalay (II) oktoatın katalizör olduğu  $\epsilon$ -kaprolaktonunun halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılarak  $120^\circ C$ 'de *d*PCLOH makromonomeri % 94 verimle sentezlendi. Sentezlenen makromonomer genel organik çözücülerde (THF,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ) iyi çözünmektedir.

*d*PCLOH makromonomerinin yapısı,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, FT-IR, TGA, SEM ve GPC verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

*d*PCLOH makromonomerinin  $^1H$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 12) terminal -OH gruplarına bağlı metilen grubuna ait sinyal 3.64 ppm'de görülmektedir.  $^1H$  NMR spektrumunda PCL tekrarlayan biriminin (t,  $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-COO-$ ), (t,  $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COO-$ ), (m,  $OCH_2CH_2CH_2-CH_2CH_2COO-$ ), (m,  $OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COO-$ ) alifatik protonlarına ait sinyaller  $\delta = 4.06, 2.30, 1.63, 1.36$  ppm değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında  $^1H$  NMR spektrumunda (*d*) bileşiğinin (s, ArH), (t,  $S-CH_2-CH_2O$ ), (s,  $Ar-S-CH_2$ ), (t,  $S-CH_2-CH_2O$ ) protonlarına ait

sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.28, 4.18, 3.76, 2.65$  ppm değerlerinde çıkması polimerizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.

*d*PCLOH makromonomer yapısına ait detaylı veriler  $^{13}\text{C}$ NMR spektrumundan (Ek Şekil 13) elde edilmiştir. PCL'nin tekrarlayan biriminin karakteristik karbonil karbon atomuna ait karbon rezonansı  $\delta = 173.7$  ppm'de ve alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 64.2, 34.1, 25.2, 25.1$  ve  $24.7$  ppm'de gözlenmiştir. Başlatıcı kısmına ait karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 137.7$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2\text{S}-$ ),  $\delta = 129.4$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ),  $\delta = 63.7$  ( $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ ),  $\delta = 35.9$  ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{CH}_2\text{S}-$ ),  $\delta = 29.1$  ( $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ ) ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*d*PCLOH makromonomerine ait FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 14)  $1721\text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil gerilme titreşim frekansının gözlenmesi PCL bloğunun oluşumunu desteklemektedir.

*d*PCLOH makromonomerine ait TGA termogramı Ek Şekil 15'te verildi. TGA termogramında PCL'nin  $T_{d1} = 418^\circ\text{C}$ 'de bozunduğu görüldü. *d*PCLOH makromonomerine ait DSC termogramları (Ek Şekil 16 ve Ek Şekil 17) incelendiğinde  $T_g = -57.8^\circ\text{C}$ ,  $T_k = 28.7^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 57.3^\circ\text{C}$  olarak tespit edildi. Bu değerler homo PCL'nin  $T_g, T_k$  ve  $T_m$  değerleri ile uyum içindedir. PCL homopolimeri [148] yaklaşık  $-60^\circ\text{C}$  'de camsı geçiş sıcaklığı,  $30^\circ\text{C}$  'de kristallenme sıcaklığı ve  $60^\circ\text{C}$ 'de erime sıcaklığına sahip olduğu bilindiğinden bulunan değerler sentezlenen *d*PCLOH makromonomerinin oluşumunu desteklemektedir.

*d*PCLOH makromonomerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 75'te verildi. SEM görüntülerinden *d*PCLOH makromonomeri gözenekli, kısmen pürüzsüz yüzeye sahiptir. Dar bir gözenek dağılımı vardır. Yüzey üzerinde polimerin membran olarak davranmasını sağlayacak küçük ve büyük gözenekler bulunmaktadır. Yüzey üzerinde *d*PCLOH zinciri büyüyerek yüzeyin düzgünlüğünü bozmuştur.

Ayrıca *d*PCLOH makromonomeri GPC ile karakterize edildi ve  $M_n$  değeri  $8620\text{ g/mol}$  ve heterojenlik indisi (H.I.)  $1.29$  olarak tespit edildi. PCL ve başlatıcının metilen gruplarının integrasyon oranlarından  $M_{n(\text{NMR})} = 7098\text{ g/mol}$  ve  $P_{n,\text{PCL}} = 60$  olarak bulunmuştur.

### 3.2.2. İki-kollu Yeni Makrobaşlatıcı (*d*PCLBr) Sentezi

*d*PCLBr makrobaşlatıcının sentezi için bölüm 2.3.2.1.'de sentezlenen PCL esaslı makromonomer kullanıldı. İki kollu *d*PCLOH makromonomerinin kolları ucunda bulunan

terminal –OH grupları literatüre [149] uygun olarak, 2-bromopropanoil bromür kullanılarak THF çözücü ortamında ve TEA varlığında bromo ester gruplarına dönüştürüldü. PCL kolları ucunda bulunan bromo ester grupları bir sonraki aşamada S, MMA ve *t*BA monomerlerinin ATRP ile polimerleşebilmesini sağladı. Bu makrobaşlatıcının yapısı  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR ve FT-IR spektrumları yardımıyla aydınlatıldı.

İki-kollu *d*PCLBr makrobaşlatıcının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 18)  $\delta = 1.77\text{-}1.80$  ppm ve  $\delta = 4.33\text{-}4.48$  ppm’de görülen sinyaller bromo ester gruplarına aittir. Ayrıca,  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda PCL tekrarlayan biriminin (t,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO-}$ ), (t,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$ ), (m,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$ ), (m,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO-}$ ) alifatik protonlarına ait sinyaller  $\delta = 4.06, 3.70, 2.30, 1.63, 1.36$  ppm değerlerinde gözlenmiştir. Bunun yanında  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda başlatıcının (s, ArH), (t, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O), (s, Ar–S–CH<sub>2</sub>), (t, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.28, 4.17, 3.70, 2.60$  ppm değerlerinde çıkması makrobaşlatıcının oluşumunu desteklemektedir.

*d*PCLBr makrobaşlatıcının yapısına ait detaylı veriler  $^{13}\text{C}$  NMR (Ek Şekil 19) spektrumundan elde edilmiştir. *d*PCLBr makrobaşlatıcının  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda  $\delta = 40.1$  ve  $\delta = 22.1$  ppm’de bromo ester grubunun karbonlarına ait sinyaller mevcuttur. Bu sinyallerin görülmesi esterleşmenin başarılı olduğunun kanıtıdır. PCL’nin tekrarlayan biriminin karakteristik karbonil karbon atomuna ait karbon rezonansı  $\delta = 173.5$  ppm’de ve alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 64.5, 34.1, 25.5, 25.3$  ve  $24.5$  ppm’de gözlenmiştir. Başlatıcı kısmına ait karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 137.6$  (C<sub>Ar</sub>–CH<sub>2</sub>S-),  $\delta = 129.1$  (C<sub>Ar</sub>),  $\delta = 63.5$  (S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>O),  $\delta = 35.7$  (C<sub>Ar</sub>–CH<sub>2</sub>S-),  $\delta = 28.9$  (S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>O) ppm değerlerinde gözlenmiştir.

Ayrıca *d*PCLBr makrobaşlatıcının FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 20), *d*PCLOH makromonomerinde gözlenen  $3444\text{ cm}^{-1}$ ’deki O-H titreşiminin kaybolması *d*PCLBr makrobaşlatıcının oluşumunu desteklemektedir.

Ayrıca esterleşme reaksiyonunu sonucu elde edilen *d*PCLBr makrobaşlatıcı GPC ile karakterize edildi.  $M_n$  değeri  $8900\text{ g/mol}$  ve heterojenlik indisi (H.I.)  $1.32$  olarak tespit edildi. Bu değerler makrobaşlatıcının sonraki aşamalarda farklı monomerlerle ATRP ile blok kopolimerizasyon adımlarında kullanılmıştır.



### 3.2.3. İki- kollu Yeni Makrobaşılatıcı *d*'PCLBr Sentezi

*d*'PCLBr makrobaşılatıcının sentezi için bölüm 2.3.2.1.'de sentezlenen PCL esaslı polimer tercih edildi. İki kollu *d*PCLOH makromonomerinin kolları ucunda bulunan terminal –OH grupları literatürlere [149] uygun olarak, 2-bromoizobutiril bromür kullanılarak THF çözücü ortamında ve TEA varlığında bromo ester gruplarına dönüştürüldü. PCL kolları ucunda bulunan bromo ester grupları bir sonraki aşamada S, MMA ve *t*BA monomerlerinin ATRP ile polimerleşebilmesini sağladı. Bu makrobaşılatıcının yapısı <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR ve FT-IR spektrumları yardımıyla aydınlatıldı.

*d*'PCLBr makrobaşılatıcının <sup>1</sup>H NMR spektrumu Ek Şekil 21'de verildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda esterleşme reaksiyonu sonucu PCL bloğu ucuna bağlanan bromo ester grubunun metil protonlarına ait  $\delta = 1.90$  ppm' deki sinyal *d*'PCLBr makrobaşılatıcının oluşumunun kanıtıdır. Ayrıca <sup>1</sup>H NMR spektrumunda PCL tekrarlayan biriminin (t, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COO-), (t, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-), (m, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-), (m, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO-) alifatik protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 4.06, 2.30, 1.63, 1.36$  ppm değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bunun yanında <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda başlatıcının (s, ArH), (t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (s, Ar-S-CH<sub>2</sub>), (t, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.28, 4.16, 3.70, 2.60$  ppm değerlerinde çıkması makrobaşılatıcının yapısını desteklemektedir.

*d*'PCLOH makromonomer yapısına ait detaylı veriler <sup>13</sup>C NMR spektrumundan (Ek Şekil 22) elde edilmiştir. *d*'PCLOH makrobaşılatıcının <sup>13</sup>C NMR spektrumunda  $\delta = 56.1$  ve  $\delta = 33.5$  ppm'de bromo ester grubunun karbonlarına ait sinyaller mevcuttur. PCL'nin tekrarlayan biriminin karakteristik karbonil karbon atomuna ait karbon rezonansı  $\delta = 173.7$  ppm'de gözlenmiştir. Tekrarlayan birimin alifatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 64.3, 34.1, 25.7, 25.5, \text{ ve } 24.7$  ppm'de gözlenmiştir. Başlatıcı karbonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 137.6$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S-),  $\delta = 129.1$  (CH<sub>Ar</sub>),  $\delta = 63.4$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O),  $\delta = 36.1$  (C<sub>Ar</sub>-CH<sub>2</sub>S-),  $\delta = 29.2$  (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-) ppm değerlerinde gözlenmiştir.

Ayrıca *d*'PCLBr makrobaşılatıcının FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 23), *d*PCLOH makromonomerinde görülen 3444 cm<sup>-1</sup>'deki O-H titreşiminin kaybolması *d*'PCLOH makrobaşılatıcının oluşumunu desteklemektedir.

Ayrıca *d*/PCLBr makromonomeri GPC ile karakterize edildi.  $M_n$  değeri 8950 g/mol ve heterojenlik indisi (H.I.) 1.29 olarak tespit edildi.

### 3.3. ATRP ile PS, PMMA ve PtBA Makrobaşlatıcılar Sentezi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için uygun fonksiyonel gruba sahip iki kollu, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) başlatıcıları ile CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP yoluyla PS, PMMA ve PtBA makrobaşlatıcılar sentezlendi [150-152].

#### 3.3.1. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/PMDETA Katalizör Sistemi Kullanılarak ATRP ile *p*PS, *p*PMMA ve *p*PtBA Makrobaşlatıcılarının Sentezi

*p*PS, *p*PMMA ve *p*PtBA makrobaşlatıcılar, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak farklı süreler için atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen makrobaşlatıcıların yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı. Makrobaşlatıcıların  $M_n$  ve heterojenlik indis değerleri GPC ile karakterize edildi. Bu değerler kullanılarak zamana ve dönüşüme karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. Ayrıca makrobaşlatıcılar için ATRP kinetik grafiği, yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi. Her bir adım için başlatıcı etkinliği ( $f$ ) =  $M_{n(th)} / M_{n(GPC)}$  bağıntısından hesaplandı.

Bölüm 2.4.1’de anlatıldığı gibi *p*PS makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak stiren (S) kullanılarak 110°C ‘de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 1, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *p*PS makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 olup hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 1’e bakıldığında polimerizasyon süresi ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 50, 61, 74 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değerleri 0.61, 0.63, 0.44 olarak bulunmuştur. Bunun yanında

aynı polimerizasyon sürelerinde sırasıyla  $M_n$  değerleri 9400, 10900, 18690 g/mol ve heterojenlik indis değerleri ile sırasıyla 1.35, 1.24 ve 1.81 olarak tespit edilmiştir.

*p*PS makrobaşlatıcının  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 24) makrobaşlatıcının uç grubu CH-Br'ye ait sinyal  $\delta= 4.4$  ppm'de gözlemlendi ve bu sinyal makrobaşlatıcının aktif brom ucuna sahip olduğunu göstermektedir. PS bloğunun aromatik ve alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta= 6.4-7.2$  ve  $\delta= 1.2-2.1$  ppm'de görülmektedir. Bunun yanında  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda başlatıcının (ArH), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (Ar-S-CH<sub>2</sub>), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta= 7.3, 4.1, 3.6, 2.6$  ppm değerlerinde gözlemlenmiştir.

*p*PS makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 25'te verildi. FT-IR spektrumunda 3080-3025cm<sup>-1</sup>'de aromatik (C-H), 2921-2849 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (C-H), 1731 cm<sup>-1</sup>'de karbonil gerilme titreşim frekansları gözlemlenmiştir. Bunun yanında PS makrobaşlatıcıya ait 1601-1451 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (C=C) gerilme ve 754-695 cm<sup>-1</sup>'de monosubstitue benzenin aromatik (C-H) eğilme titreşim frekanslarının gözlemlenmesi yapının oluşumunu desteklemektedir.

Ek Tablo 1'deki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 26) ve dönüşüme (Ek Şekil 27) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *p*PS makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 28) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi.

*p*PS makrobaşlatıcıya ait SEM mikrofilmleri Ek Şekil 76'da verildi. *p*PS makrobaşlatıcının SEM görüntülerinden makrobaşlatıcıdaki PS bloklarının nispeten iki-kollu kısa bloklar halinde yüzeyde dallandığı görülmektedir. Bu polimerik yapıda çok küçük mikro gözenekler bulunmaktadır. Yüzey üzerinde, dallanmalar küresel misellerin dağılımına benzemektedir, fakat bu dağılım homojen ve düzenli bir dağılım değildir.

Bölüm 2.4.2'de anlatıldığı gibi *p*PMMA makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılarak 90°C'de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 2, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *p*PMMA makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[\text{CuBr}]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 olup hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 2'ye bakıldığında polimerizasyon süresi ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 70, 88, 89 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değerleri 0.49, 0.53, 0.41 olarak bulunmuştur. Bunun yanında aynı

polimerizasyon sürelerinde sırasıyla  $M_n$  değerleri 15240, 16670, 21800 g/mol olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indis değerleri aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1.18, 1.32 ve 1.46 olarak tespit edilmiştir.

*p*PMMA makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Ek Şekil 29'da verildi. ATRP ile sentezlenen *p*PMMA makrobaşlatıcının  $^1\text{H}$  NMR spektrumu göre PMMA bloğu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7$  ( $\text{OCH}_3$ ),  $\delta = 1.7-2.0$  ( $\text{CH}_2$ ) ve  $\delta = 0.7-1.1$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm'lerde gözlenmiştir. Bunun yanında  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda başlatıcının ( $\text{ArH}$ ), ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), ( $\text{Ar-S-CH}_2$ ), ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.3$ , 4.1, 3.6, 2.6 ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*p*PMMA makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 30'da verildi. FT-IR spektrumunda, 2993-2846  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H), 1723  $\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil ve 1144  $\text{cm}^{-1}$ 'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi makrobaşlatıcı oluşumunu desteklemektedir.

Ek Tablo 2'deki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 31) ve dönüşüme (Ek Şekil 32) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *p*PMMA makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 33) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi. Ayrıca *p*PMMA makrobaşlatıcıya ait TGA termogramı (Ek Şekil 34) verildi. Termogramdan  $T_{d1} = 307^\circ\text{C}$  ve  $T_{d2} = 396^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere bozunma sıcaklıkları gözlemlendi.

*p*PMMA makrobaşlatıcının SEM görüntüleri Ek Şekil 77'de yer almaktadır. Makrobaşlatıcıdaki iki-kollu olarak dallanmış PMMA bloklarının homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Yüzey bazı bölgelerde pürüzsüz ve düzenli bir zincir dizilimi göstermektedir.

Bölüm 2.4.3'te anlatıldığı gibi *pPtBA* makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak *tert*-butil akrilat (*tBA*) kullanılarak  $90^\circ\text{C}$ 'de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 3, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *pPtBA* makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[\text{M}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{L}]_0:[\text{I}]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 3'e bakıldığında süre ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 35, 45, 47 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değerleri 0.51, 0.43, 0.23 olarak bulunmuştur. Bunun yanında aynı polimerizasyon sürelerinde sırasıyla  $M_n$  değerleri 9600, 14570, 28170 g/mol

olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indis değerleri aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1.23, 1.67 ve 1.33 olarak tespit edilmiştir.

*pPtBA* makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Ek Şekil 35'te verildi.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda *pPtBA* makrobaşlatıcının uç grubu CH-Br'ye ait sinyal 4.1 ppm'de gözlemlendi ve bu sinyal makrobaşlatıcının aktif brom ucuna sahip olduğunu göstermektedir. *PtBA* bloğunun protonlarına ait diğer kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.2(-\text{CH})$ ,  $\delta = 1.8-2.0 (\text{CH}_2)$  ve  $\delta = 1.5 \text{C}(\text{CH}_3)_3$  ppm'lerde gözlenmiştir. Bunun yanında  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda başlatıcının (ArH), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (Ar-S-CH<sub>2</sub>), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.3, 4.1, 3.6, 2.6$  ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*pPtBA* makrobaşlatıcıya ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 36'da verildi. FT-IR spektrumunda 2975-2949 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (C-H), 1722 cm<sup>-1</sup>'de karbonil ve 1142 cm<sup>-1</sup>'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi makrobaşlatıcı oluşumunu desteklemektedir.

Ek Tablo 3'deki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 37) ve dönüşüme (Ek Şekil 38) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *pPtBA* makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 39) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi

### 3.3.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/ PMDETA Katalizör Sistemi kullanılarak ATRP ile *mPS*, *mPMMA* ve *mPtBA* Makrobaşlatıcılarının Sentezi

*mPS*, *mPMMA* ve *mPtBA* makrobaşlatıcılar, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak farklı süreler için atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen makrobaşlatıcıların yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı. Makrobaşlatıcıların  $M_n$  ve heterojenlik indis değerleri GPC ile karakterize edildi. Bu değerler kullanılarak zamana ve dönüşüme karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. Ayrıca makrobaşlatıcılar için ATRP kinetik grafiği yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi. Her bir adım için başlatıcı etkinliği ( $f$ ) =  $M_{n(th)} / M_{n(GPC)}$  bağıntısından hesaplandı.

Bölüm 2.4.4'te anlatıldığı gibi *mPS* makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak stiren (S) kullanılarak 110°C'de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 4, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *mPS*

makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 4'e bakıldığında süre ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 23, 26, 80; başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değerleri 0.43, 0.37, 0.35 olarak bulunmuştur. Bunun yanında aynı polimerizasyon sürelerinde sırasıyla  $M_n$  değerleri 6780, 8700, 25270 g/mol olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indisi aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1.30, 1.34 ve 1.49 olarak değerler almıştır.

*mPS* makrobaşlatıcıya ait  $^1H$ NMR spektrumunda (Ek Şekil 40) 3-PS makrobaşlatıcının uç grubu CH-Br'ye ait sinyal  $\delta = 4.4$  ppm'de gözlemlendi ve bu sinyal makrobaşlatıcının aktif brom ucuna sahip olduğunu göstermektedir. PS bloğunun aromatik ve alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 6.4-7.2$  ve  $\delta = 1.2-2.1$  ppm'de görülmektedir. Bunun yanında başlatıcının (ArH), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (Ar-S-CH<sub>2</sub>), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.3, 4.1, 3.6, 2.6$  ppm değerlerinde gözlemlenmiştir.

*mPS* makrobaşlatıcıya ait Ek Tablo 4'deki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 41) ve dönüşüme (Ek Şekil 42) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *mPS* makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 43) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi.

*mPS* makrobaşlatıcının yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 78'te verildi. *mPS* makrobaşlatıcının SEM görüntüleri PS zincirlerinin yüzeyde topaklandığını ve bu yapının *pPS* makrobaşlatıcının yapısına benzer olduğunu göstermektedir. Ayrıca yüzeyin pürüzlü olduğu görülmektedir.

Bölüm 2.4.5'de anlatıldığı gibi *mPMMA* makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılarak 90°C'de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 5, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *mPMMA* makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 5'e bakıldığında süre ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 12, 55, 65 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değerleri 0.41, 0.35, 0.35 olarak bulunmuştur. Bunun yanında aynı polimerizasyon sürelerinde

sırasıyla  $M_n$  değerleri 6500, 17440, 20300 g/mol olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indis değerleri aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1.28, 1.31 ve 1.75 olarak tespit edilmiştir.

*m*PMMA makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Ek Şekil 44'te verildi. ATRP ile sentezlenen *m*PMMA makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu göre PMMA bloğuna ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7$  (OCH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.7-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ve  $\delta = 0.7-1.1$  (CH<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir. Bunun yanında başlatıcının (ArH), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (Ar-S-CH<sub>2</sub>), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.2, 4.1, 3.6, 2.6$  ppm değerlerinde gözlenmiştir. *m*PMMA makrobaşlatıcıya ait Ek Tablo 5'deki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 45) ve dönüşüme (Ek Şekil 46) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *m*PMMA makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 47) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi.

Bölüm 2.4.6.'da anlatıldığı gibi *m*PtBA makrobaşlatıcı, 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak tert butil akrilat (*t*BA) kullanılarak 90°C 'de farklı süreler için ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 6, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *m*PtBA makrobaşlatıcı sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[\text{CuBr}]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:1:1:0.5 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 6 'ya bakıldığında polimerizasyon süresi ile yüzde dönüşüm ve  $M_n$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Tercih edilen 0.5, 1, 2 saat polimerizasyon sürelerinde sırasıyla yüzde dönüşüm değerleri 50, 55, 60 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değerleri 0.68, 0.69, 0.30 olarak bulunmuştur. Bunun yanında aynı polimerizasyon sürelerinde sırasıyla  $M_n$  değerleri 10290, 11000, 27350 g/mol olarak tespit edilmiştir. Heterojenlik indis değerleri aynı polimerizasyon süresi ile sırasıyla 1.39, 1.54 ve 1.27 olarak tespit edilmiştir.

*m*PtBA makrobaşlatıcıya ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Ek Şekil 48'de verildi.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda *m*PtBA makrobaşlatıcının uç grubu CH-Br'ye ait sinyal 4.1 ppm'de gözlemlendi ve bu sinyal makrobaşlatıcının aktif brom ucuna sahip olduğunu göstermektedir. PtBA bloğunun protonlarına ait diğer kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.2$  (-CH),  $\delta = 1.8-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ve  $\delta = 1.5$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir. Bunun yanında  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda başlatıcının (ArH), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), (Ar-S-CH<sub>2</sub>), (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 7.2, 4.1, 3.6, 2.6$  ppm değerlerinde gözlenmiştir.

*mPtBA* makrobaşlatıcıya ait Ek Tablo 6'daki değerler kullanılarak zamana (Ek Şekil 49) ve dönüşüme (Ek Şekil 50) karşı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değişimi verildi. *mPtBA* makrobaşlatıcı için ATRP kinetik grafiği (Ek Şekil 51) yüzde dönüşüm değerlerinden faydalanılarak çizildi. Ayrıca *mPtBA* makrobaşlatıcıya ait TGA termogramı Ek Şekil 52'de verildi. Termogramdan  $T_{d1}= 245^\circ\text{C}$  ve  $T_{d2}= 384^\circ\text{C}$ 'de olmak üzere bozunma sıcaklıkları gözlemlendi. *mPtBA* makrobaşlatıcının yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 79'da verildi. *mPtBA* makro başlatıcının SEM görüntüsünden yüzeyin pürüzsüz olduğu ve yüzey üzerinde bazı bölgelerde katlanmalar, gözenekler bulunmaktadır. Bu SEM görüntüsü *pPtBA* makro başlatıcının yüzey özelliğine benzemektedir.

### 3.4. PCL Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimerlerin Sentezi

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için uygun fonksiyonel gruba sahip iki farklı *dPCLBr* ve *d'PCLBr* makrobaşlatıcıları ile  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  katalizör sistemi kullanılarak ATRP yoluyla altı adet yeni blok kopolimer sentezlendi. Uç grubunda bromo ester grubu taşıyan *dPCLBr* ve *d'PCLBr* makrobaşlatıcılar kullanılarak S, MMA ve *tBA*'ın ATRP ile blok kopolimerizasyon deneylerinde çözücü olarak toluen kullanılmıştır.

#### 3.4.1. *dPCLBr* Makrobaşlatıcı Kullanılarak S, MMA ve *tBA*'ın ATRP ile Kopolimerizasyonu

*dPCL-b-PS*, *dPCL-b-PMMA* ve *dPCL-b-PtBA* blok kopolimerler, *dPCLBr* makrobaşlatıcı ve  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  katalizör sistemi kullanılarak atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen blok kopolimerlerin yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

Bölüm 2.5.1.1'de anlatıldığı gibi *dPCL-b-PS* blok kopolimer, *dPCLBr* (başlatıcı olarak),  $\text{CuBr}$ ,  $\text{PMDETA}$  (ligand olarak) ve monomer olarak stiren (S) kullanılarak  $100^\circ\text{C}$  'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *PCLpBr-b-PS* blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[\text{M}]_0:[\text{CuBr}]_0:[\text{L}]_0:[\text{I}]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında  $100^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde dönüşüm % 52 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.49 olarak



bulunmuştur. Ayrıca blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 130000 g/mol ve 1.18 olarak tespit edilmiştir. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı. PCL ve PS blokların integrasyon oranlarından  $M_{n(NMR)}= 58950$  g/mol ve  $P_{n,PCL}= 60$  ve  $P_{n,PS}= 501$  olarak bulunmuştur.

*d*PCL-b-PS blok kopolimere ait  $^1H$  NMR spektrumu Ek Şekil 53'te verildi.  $^1H$  NMR spektrumunda *d*PCL-b-PS blok kopolimerinin PCL ve PS bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin (OCH<sub>2</sub>) ve (O=CCH<sub>2</sub>) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta= 4.05$  ve  $\delta= 2.30$  ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PS bloğu alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PS bloğunun aromatik ve alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta= 6.4-7.2$  ve  $\delta= 1.2-2.1$  ppm'de görülmektedir.

*d*PCL-b-PS blok kopolimere ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 54'te verildi. FT-IR spektrumunda, PS bloğa ait 3077-3025cm<sup>-1</sup>'de aromatik (C-H) gerilme, 2921-2849 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (C-H) gerilme, 1601-1451 cm<sup>-1</sup>'de aromatik (C=C) gerilme ve 754-696 cm<sup>-1</sup>'de monosubstitue benzenin aromatik (C-H) eğilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Bunun yanında PCL bloğa ait 1734 cm<sup>-1</sup>'de karbonil ve 1155 cm<sup>-1</sup>'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir.

*d*PCL-b-PS blok kopolimere ait DSC termogramları Ek Şekil 55 ve Ek Şekil 56'da verildi. Literatürde  $T_g$  değerleri homo PCL için yaklaşık -60°C ve homo PS için 100°C olarak verilmektedir [148]. *d*PCL-b-PS blok kopolimerine ait termogramlarda  $T_g= 17^\circ C$  ve  $T_g= 24^\circ C$ 'de iki adet camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Sıcaklıkların homo  $T_g$  değerleri arasında olması blok kopolimer oluşumunu destekler niteliktedir.

*d*PCL-b-PS blok kopolimerinyüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 80'de verildi. SEM görüntülerinden PCL ve PS bloklarının birbiri ile uyumlu bir şekilde blokta yer aldığı görülmektedir. Yüzeyde büyük gözenekler, boşluklar bulunmaktadır. Polimer zincirleri fiber şeklinde yönelmiştir. Yüzey üzerinde fiber şeklinde polimer zincirleri olduğu gibi tanecikli polimer zincirleri de bulunmaktadır.

Bölüm 2.5.1.2'de anlatıldığı gibi *d*PCL-b-PMMA blok kopolimer, *d*PCLBr (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılarak 100°C 'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *d*PCL-b-PMMA blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 seçilip hesaplanarak

kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 44 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.66 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 99720 g/mol ve 1.17 olarak tespit edilmiştir. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PMMA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı. PCL ve PMMA blokların integrasyon oranlarından  $M_{n(NMR)} = 94840$  g/mol ve  $P_{n,PCL} = 60$  ve  $P_{n,PMMA} = 880$  olarak bulunmuştur.

$dPCL$ -b-PMMA blok kopolimere ait  $^1H$  NMR spektrumu Ek Şekil 57'de verildi.  $^1H$  NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin ( $O=CCH_2$ ) ve ( $OCH_2$ ) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 4.05$  ve  $\delta = 2.30$  ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PMMA bloğu alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PMMA bloğuna ait karakteristik kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7(OCH_3)$ ,  $\delta = 1.7-2.0 (CH_2)$  ve  $\delta = 0.7-1.1 (CH_3)$  ppm'lerde gözlenmiştir.

$dPCL$ -b-PMMA blok kopolimere ait FT-IR spektrumu Ek Şekil 58'de verildi. FT-IR spektrumunda 2921-2849  $cm^{-1}$ 'de alifatik (C-H) gerilme, 1723  $cm^{-1}$ 'de karbonil ve 1143  $cm^{-1}$ 'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir.

$dPCL$ -b-PMMA blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 81'de verildi.  $dPCL$ -b-PMMA blok kopolimerinde farklı bölgelerden alınan SEM görüntülerinde gözenekli, dallanmış yüzeylerin yanında pürüzsüz yüzeyler bulunmaktadır. Yüzey üzerindeki boşluklar, gözenekler ve taneciklenme homojen bir dağılıma sahip değildir.

Bölüm 2.5.1.3'te anlatıldığı gibi  $dPCL$ -b-*Pt*BA blok kopolimer,  $dPCLBr$  (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak *tert* butil akrilat (*t*BA) kullanılarak 100°C'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.  $dPCL$ -b-*Pt*BA blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 55 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.95 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 77860 g/mol ve 1.22 olarak tespit edilmiştir. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi,

PtBA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı. PCL ve PtBA blokların integrasyon oranlarından  $M_n(\text{NMR}) = 75580 \text{ g/mol}$  ve  $P_{n,\text{PCL}} = 60$  ve  $P_{n,\text{PtBA}} = 537$  olarak bulunmuştur.

$d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimere ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumu Ek Şekil 59'da verildi.  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve PtBA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin ( $\text{O}=\text{CCH}_2$ ) ve ( $\text{OCH}_2$ ) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 4.05$  ve  $\delta = 2.30$  ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PtBA bloğu alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PtBA bloğuna ait karakteristik kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.2$  (-CH),  $\delta = 1.8-2.0$  ( $\text{CH}_2$ ) ve  $\delta = 1.5$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ppm'lerde gözlenmiştir.

$d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimerin FT-IR spektrumu Ek Şekil 60'ta verildi. FT-IR spektrumunda,  $2977-2950 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H) gerilme,  $1722 \text{ cm}^{-1}$ 'de karbonil ve  $1141 \text{ cm}^{-1}$ 'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir.

Ayrıca blok kopolimere ait DSC termogramı Ek Şekil 61'de verildi.  $T_g$  değerleri homo PCL için yaklaşık  $-60^\circ\text{C}$  ve homo PtBA için  $34^\circ\text{C}$  olarak verilmektedir [148].  $d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimerine ait Ek Şekil 61'de verilen termogramda  $T_g = -4.7^\circ\text{C}$ 'de camı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Sıcaklıkların homo  $T_g$  değerleri arasında olması blok kopolimer oluşumunu destekler niteliktedir.

$d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 82'de verildi. SEM görüntüleri  $d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimerinin homojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. Yüzey üzerinde çok az polimer zincir birikimi vardır. İkinci SEM görüntüsünde, blok kopolimer zincirlerinin arada duvarlar bulunarak yönlendiği görülmektedir. Üçüncü şekilde çok küçük mikro faz ayrılması blok kopolimerin amfibilik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bu mikro faz ayrılmasının çok fazla dikkat çekmemesinin nedeni hidrofobik PCL zincirin hidrofolik zincir PtBA yanında az olmasından kaynaklanmaktadır. PCL ile PtBA bloğu homojen olarak blok kopolimerde yer almıştır.

### 3.4.2. $d\text{PCL}$ Makrobaşlatıcı Kullanarak S, MMA ve tBA'nın ATRP ile Kopolimerizasyonu

Bu amaçla  $d\text{PCL-b-PS}$ ,  $d\text{PCL-b-PMMA}$  ve  $d\text{PCL-b-PtBA}$  blok kopolimerler,  $d\text{PCLBr}$  makrobaşlatıcı ve  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  katalizör sistemi kullanılarak

atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlendi. Elde edilen blok kopolimerlerin yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

Bölüm 2.5.1.4'te anlatıldığı gibi *d*'PCL-b-PS blok kopolimer, *d*'PCLBr (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak stiren (S) kullanılarak 100°C'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *d*'PCL-b-PS blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında tercih edilen diğer monomerlerle aynı süre ve sıcaklıkta polimerizasyon gerçekleştirildi. 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 60 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değeri 0.55 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 131500 g/mol ve 1.21 olarak tespit edilmiştir. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

*d*'PCL-b-PS blok kopolimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Ek Şekil 62'de verildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve PS bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin (O=CCH<sub>2</sub>) ve (OCH<sub>2</sub>) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 4.05$  ve  $\delta = 2.30$  ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PS bloğun alifatik proton sinyal bölgesinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PS bloğunun aromatik ve alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 6.4-7.2$  ve  $\delta = 1.2-2.1$  ppm'de görülmektedir.

*d*'PCL-b-PS blok kopolimere ait DSC termogramı Ek Şekil 63'te verildi.  $T_g$  değerleri homo PCL için yaklaşık -60°C ve homo PS için 100°C olarak verilmektedir [148]. *d*'PCL-b-PS blok kopolimerine ait termogramda  $T_g = 25^\circ\text{C}$ 'de camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi. Camsı geçiş sıcaklığının homo  $T_g$  değerleri arasında olması blok kopolimer oluşumunu destekler niteliktedir.

*d*'PCL-b-PS blok kopolimerinin SEM görüntüleri Ek Şekil 83'te yer almaktadır. Bu blok kopolimerin tanecikli ve gözenekli bir yapısı vardır. Ayrıca bu yapı gözenekli ve birbiri ile bağlantılıdır. Boşluklar oldukça büyüktür. Boşluk dağılımı ise düzensizdir.

Bölüm 2.5.1.5'te anlatıldığı gibi *d*'PCL-b-PMMA blok kopolimer, *d*'PCLBr (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak metil metakrilat (MMA) kullanılarak 100°C 'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir. *d*'PCL-b-PMMA blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları

birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 44 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.92 olarak bulunmuştur. Bunun yanısıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 82790 g/mol ve 1.40 olarak tespit edilmiştir. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PMMA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

$d$ 'PCL-b-PMMA blok kopolimere ait  $^1H$  NMR spektrumu Ek Şekil 64'te verildi.  $^1H$  NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin (O=CCH<sub>2</sub>) ve (OCH<sub>2</sub>) protonlarına ait sinyaller sırasıyla  $\delta = 4.05$  ve  $\delta = 2.30$  ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller PMMA bloğu alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak PMMA bloğuna ait karakteristik kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7$ (OCH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.7-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ve  $\delta = 0.7-1.1$  (CH<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir.

Ayrıca  $d$ 'PCLb-PMMA blok kopolimere ait TGA termogramı Ek Şekil 65'te verildi. Termogramdan  $T_{d1} = 310^\circ C$  ve  $T_{d2} = 378^\circ C$ 'de olmak üzere bozunma sıcaklıkları gözlemlendi.

$d$ 'PCL-b-PMMA blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 84'te verildi. Blok kopolimerin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntülerinde gözenekli ve dallanmış yüzeyler bulunmaktadır. Yüzey üzerindeki boşluklar, gözenekler ve taneciklenme homojen bir dağılıma sahip değildir.

Bölüm 2.5.1.6'da anlatıldığı gibi  $d$ 'PCL-b-*Pt*BA blok kopolimer,  $d$ 'PCLBr (başlatıcı olarak), CuBr, PMDETA (ligand olarak) ve monomer olarak *tert*-butil akrilat (*t*BA) kullanılarak 100°C 'de ATRP ile sentezlendi. Ek Tablo 7, reaksiyon şartlarını ve sonuçlarını vermektedir.  $d$ 'PCL-b-*Pt*BA blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan  $[M]_0:[CuBr]_0:[L]_0:[I]_0$  mol oranı 50:0.1:0.1:0.05 seçilip hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Ek Tablo 7'ye bakıldığında 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 55 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.92 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 62520 g/mol ve 1.31 olarak tespit edilmiştir. PCL ve *Pt*BA blokların integrasyon oranlarından  $M_{n(NMR)} = 70580$  g/mol ve  $P_{n,PCL} = 60$  ve  $P_{n,PtBA} = 498$  olarak bulunmuştur.

GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, *Pt*BA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

*d*'PCL-*b*-*Pt*BA blok kopolimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Ek Şekil 66'da verildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda blok kopolimerin PCL ve *Pt*BA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PCL tekrarlayan biriminin (O=CCH<sub>2</sub>) ve (OCH<sub>2</sub>) protonlarına ait sinyaller sırasıyla δ= 4.05 ve δ= 2.30 ppm'de gözlenmektedir. PCL bloğunun diğer alifatik protonlarına ait sinyaller *Pt*BA bloğu alifatik proton sinyal bölgesinde kalmıştır. PCL'nin karakteristik sinyallerine ilave olarak *Pt*BA bloğuna ait karakteristik kimyasal kayma değerleri δ= 2.2 (-CH), δ= 1.8-2.0 (CH<sub>2</sub>) ve δ= 1.5 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ppm'lerde gözlenmiştir.

Ayrıca *d*'PCL-*b*-*Pt*BA blok kopolimere ait DSC termogramı Ek Şekil 67'de verildi. T<sub>g</sub> değerleri homo PCL için yaklaşık -60°C ve homo *Pt*BA için 34°C olarak verilmektedir [148]. *d*'PCL-*b*-*Pt*BA blok kopolimerine ait verilen termogramda her iki değer üzerinde T<sub>g</sub>= 47°C'de camsı geçiş sıcaklığı gözlemlendi.

### **3.5.2. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) (2) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) Başlatıcılarla Elde Edilen Bazı Makrobaşlatıcılar Kullanılarak ATRP ile Blok Kopolimer Sentezi**

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu için uygun fonksiyonel gruba sahip PS, PMMA ve *Pt*BA makrobaşlatıcılar ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP yoluyla blok kopolimerler sentezlendi. Bazı makrobaşlatıcılar seçilerek gerçekleştirilen ATRP ile blok kopolimerizasyon, bütün adımlar için DMF çözücü ortamında ve 24 saat süre ile gerçekleştirildi. Ayrıca blok kopolimer sentezinde reaktiflerin miktarları birbirlerine olan [M]<sub>0</sub>: [CuBr]<sub>0</sub>: [L]<sub>0</sub>: [I]<sub>0</sub> mol oranı 100:0.2:0.2:0.1 hesaplanarak kullanıldı (M: monomer, L: ligand ve I: başlatıcı). Elde edilen blok kopolimerlerin yüzde dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

Bu amaçla, bölüm 2.5.2.1'de anlatıldığı gibi *p*PMMA (Ek Tablo 2, Deney no 4) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak stirenin ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu blok kopolimer (*p*PMMA-*b*-PS) elde edildi. Ek Tablo 8'de polimerizasyon sonuçları görülmektedir. Ek Tablo 8'de (deney no 25) 110°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm 31.6 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değeri 0.54 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin M<sub>n</sub> ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 89310 g/mol ve 1.09 olarak tespit edildi. Ayrıca, GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

Bölüm 2.5.2.2’de anlatıldığı gibi *p*PMMA (Ek Tablo 2, Deney no 4) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak 100° C’de *tert*-butil akrilatın ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu *p*PMMA-*b*-*Pt*BA blok kopolimeri elde edildi. Ek Tablo 8’de polimerizasyon sonuçları görülmektedir. Ek Tablo 8’de (deney no 26) 100° C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm 22.4 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değeri 0.95 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 46180 g/mol ve 1.27 olarak tespit edildi. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, *Pt*BA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

Bölüm 2.5.2.3’te anlatıldığı gibi, *pPt*BA (Ek Tablo 3, deney no 7) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak stirenin ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu *pPt*BA-*b*-PS blok kopolimeri elde edildi.

Ek Tablo 8’de (deney no 27) 110°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm 41.9 ve başlatıcı etkinliği (*f*) değeri 0.60 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 88800 g/mol ve 1.21 olarak tespit edildi. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

*pPt*BA-*b*-PS blok kopolimere ait <sup>1</sup>H NMR spektrumu Ek Şekil 68’de verildi. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda blok kopolimerin *Pt*BA ve PS bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. *Pt*BA tekrarlayan biriminin karakteristik kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.2$  (-CH) ve  $\delta = 1.5$  (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)ppm’lerde gözlenmiştir. *Pt*BA bloğunun ait  $\delta = 1.8-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ppm’deki sinyal PS alifatik proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. *Pt*BA bloğunun karakteristik sinyallerine ilave olarak PS bloğunun aromatik ve alifatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla  $\delta = 6.4-7.2$  ve 1.2-2.1 ppm’de görülmektedir.

Ayrıca *pPt*BA05-*b*-PS blok kopolimere ait FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 69) PS bloğa ait 3082-3026cm<sup>-1</sup>’de aromatik (C-H) gerilme, 2921-2845 cm<sup>-1</sup>’de alifatik (C-H) gerilme, 1601-1451 cm<sup>-1</sup>’de aromatik (C=C) gerilme ve 754-695 cm<sup>-1</sup>’de monosubstitue benzenin aromatik (C-H) eğilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Bunun yanında *Pt*BA bloğa ait 1729 cm<sup>-1</sup>’de karbonil ve 1153 cm<sup>-1</sup>’de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir

*pPt*BA-*b*-PS blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 85’te verildi. *pPt*BA-*b*-PS blok kopolimeri fiber morfolojisi göstermiştir. *Pt*BA ve PS blokları blok kopolimer yüzeyinde uzanan fiberler şeklindedir ve iki polimer kopolimer zincirinde birbiri ile homojen şekilde yer almıştır.

Bölüm 2.5.2.4'te anlatıldığı *pPtBA* (Ek Tablo 3, deney no 7) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak metil metakrilatın ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu *pPtBA-b-PMMA* blok kopolimeri elde edildi.

Ek Tablo 8'de (deney no 28) 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm 22.3 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.95 olarak bulunmuştur. Bunun yanısıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 33750 g/mol ve 1.39 olarak tespit edildi. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PMMA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

*pPtBA-b-PMMA*  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 70) blok kopolimerin *PtBA* ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. *PtBA* tekrarlayan biriminin karakteristik kimyasal kayma değerleri  $\delta = 2.2$  (-CH) ve  $\delta = 1.5$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ppm'lerde gözlenmiştir. *PtBA* bloğunun ait  $\delta = 1.8-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ppm'deki sinyal PMMA bloğu proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. *PtBA* bloğunun karakteristik sinyallerine ilave olarak PMMA bloğu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7$  (OCH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.7-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ve  $\delta = 0.7-1.1$  (CH<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir.

Ayrıca *pPtBA-b-PMMA* blok kopolimere ait FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 71) 2977-2939 cm<sup>-1</sup>'de alifatik (C-H) gerilme, 1720 cm<sup>-1</sup>'de karbonil ve 1142 cm<sup>-1</sup>'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir.

Bölüm 2.5.2.5'te anlatıldığı *mPS* (Ek Tablo 4, deney no 10) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak metil metakrilatın ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu *mPS-b-PMMA* blok kopolimeri elde edildi. Ek Tablo 8'de (deney no 29) 100°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm 23.2 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.96 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 31225 g/mol ve 1.34 olarak tespit edildi. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PMMA bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

$^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 72) blok kopolimerin PS ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PS makrobaşlatıcının aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri  $\delta = 6.4-7.2$  ppm'de görülmektedir.  $\delta = 1.2-2.1$  ppm'de beklenen PS bloğun alifatik proton sinyali PMMA bloğu proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PMMA bloğu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7$  (OCH<sub>3</sub>),  $\delta = 1.7-2.0$  (CH<sub>2</sub>) ve  $\delta = 0.7-1.1$  (CH<sub>3</sub>) ppm'lerde gözlenmiştir.



*mPS-b-PMMA* blok kopolimerinin yüzey filmlerini gösteren SEM mikrofilmleri Ek Şekil 86'da verildi. *pPS-b-PMMA* blok kopolimerin SEM görüntülerinden yüzeyin pürüzlü ve makro ve mikro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir.

Bölüm 2.5.2.6'da anlatıldığı *mPMMA* (Ek Tablo 5, deney no 13) makrobaşlatıcı ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak stirenin ATRP ile kopolimerizasyonu sonucu *mPMMA-b-PS* blok kopolimeri elde edildi. Elde edilen blok kopolimerin yüzde dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı. Ek Tablo 8'de (deney no 30) 110°C sıcaklıkta ve 24 saat polimerizasyon süresinde yüzde dönüşüm % 26.6 ve başlatıcı etkinliği ( $f$ ) değeri 0.74 olarak bulunmuştur. Bunun yanısıra blok kopolimerin  $M_n$  ve heterojenlik indisi değeri sırasıyla 46000 g/mol ve 1.52 olarak tespit edildi. GPC ile molekül ağırlığında artış görülmesi, PS bloklarının yapıya girdiğini kanıtladı.

$^1\text{H}$  NMR spektrumunda (Ek Şekil 73) blok kopolimerin PS ve PMMA bloğuna ait karakteristik sinyaller gözlenmektedir. PS makrobaşlatıcının aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değeri  $\delta = 6.4-7.2$  ppm'de görülmektedir.  $\delta = 1.2-2.1$  ppm'de beklenen PS bloğun alifatik proton sinyali PMMA bloğu proton sinyal bölgesi içerisinde kalmıştır. PMMA bloğu protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3.7(\text{OCH}_3)$ ,  $\delta = 1.7-2.0$  ( $\text{CH}_2$ ) ve  $\delta = 0.7-1.1$  ( $\text{CH}_3$ ) ppm'lerde gözlenmiştir.

Ayrıca *mPMMA-b-PS* blok kopolimere ait FT-IR spektrumunda (Ek Şekil 74) PS bloğa ait  $3082-3025\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik (C-H) gerilme,  $2921-2850\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik (C-H) gerilme,  $1601-1451\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik (C=C) gerilme ve  $754-696\text{cm}^{-1}$ 'de monosubstitue benzenin aromatik (C-H) eğilme titreşim frekansları gözlenmiştir. Bunun yanında PMMA bloğa ait  $1730\text{cm}^{-1}$ 'de karbonil ve  $1151\text{cm}^{-1}$ 'de (C-O) gerilme titreşim frekanslarının gözlenmesi blok kopolimer yapısını desteklemektedir

*mPS-b-PMMA* blok kopolimerinin SEM mikrofilmleri Ek Şekil 87'de verildi. *mPMMA-b-PS* blok kopolimerinin birinci ve ikinci SEM görüntülerinde blok kopolimer yüzeyleri keskin, kıvrımlı, lifli şekiller halindedir (1. ve 2. görüntüler). Ayrıca 3. ve 4. SEM görüntülerinde blok kopolimerdeki PMMA-PS blokları ipliksi bir yapı göstermektedir ve bu ipliksi zincirler yatay ve dikey olarak yüzeyde dizilmektedir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, sentezlenen yeni başlatıcılarla iki ayrı kontrollü/yaşayan polimerizasyon sistemi olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) yöntemleri kullanılarak PS, PMMA, PtBA ve poli( $\epsilon$ -kaprolakton) makrobaşlatıcıların sentezi ve blok kopolimerizasyonda kullanılmaları incelendi. Sentezlenen başlatıcı, makrobaşlatıcı ve blok kopolimerler kimyasal ve fiziksel metodlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektral teknikler tercih edildi.

Sentezlenen yeni bileşikler 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) ve 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) ucunda bromo ester grubu taşımalarından dolayı ATRP reaksiyonları için başlatıcı sınıfında polimer kimyasına kazandırıldı.

Sentezlenen bu yeni başlatıcıların; CuBr/PMDETA katalizör sisteminde S, MMA ve tBA monomerleriyle makrobaşlatıcı sentezinde ATRP reaksiyonları için genelde başarılı olduğu görüldü.

Aynı başlatıcının farklı monomerlerle ATRP yolu ile makrobaşlatıcı sentezinde dikkat çeken 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) başlatıcının kullanıldığı aynı polimerizasyon sürelerinde PMMA ve PS makrobaşlatıcıları sentezinde PS' ye nazaran PMMA makrobaşlatıcıda daha yüksek dönüşüm ve  $M_n$  değerleri elde edildiği görülmüştür. Farklı monomerlerin kullanılması, polimerizasyon sıcaklığı ve reaktant miktarlarının birbirinden bağımsız oluşu karşılaştırmayı zorlaştırmıştır.

Monomerlerin ve reaksiyon şartlarını aynı olduğu makrobaşlatıcı sentezinde başlatıcılar daha kolay karşılaştırılabilir. Reaksiyon şartlarının aynı olduğu başlatıcıların ATRP yoluyla stirenin polimerleştirilmesinde kullanılabilmesi incelenmiştir. Sonuç olarak başlatıcıların aktivitelerinin, % dönüşüm, ürün miktarı ve sayıca ortalama molekül ağırlığı bakımından hemen hemen benzer aktivite gösterdiği ancak H.I. bakımından 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) başlatıcının kullanılması durumunda zincir uzunlukları birbirine daha yakın (H.I.= 1,30-1,49) polimerlerin elde edildiği tespit edilmiştir. Yani stirenin 110°C'de polimerleştirilmesinde 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) başlatıcının kullanılmasının düşük heterojenlik indisine sahip polimerlerin elde edilmesinde daha uygun olacağı tespit edilmiştir.

PMMA makrobaşlatıcı sentez çalışmalarında, 90°C’de aynı başlatıcılar kullanılarak metilmetakrilatın (MMA) ATRP yoluyla polimerizasyonu incelenmiş ve H.I. değerleri bakımından MMA’nın bu yolla polimerizasyonunda 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) başlatıcının kullanılmasının daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

PtBA makrobaşlatıcı sentezi çalışmalarında ise *tert*-butil akrilatın (*t*BA) 90°C’de ATRP yoluyla polimerizasyonunda ürün miktarı, % dönüşüm,  $M_n$  ve H.I. değerleri incelendiğinde sonuçların birbirine oldukça yakın ve H.I. değerlerinin de ATRP’nin sınırları içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda *t*BA’nın ATRP yoluyla 90°C’de polimerleştirilmesinde başlatıcıların her ikisinin de kullanılabilceği düşünölmektedir.

PS, PMMA ve PtBA makrobaşlatıcıların yanısıra ROP ile elde edilen PCL makromonomerinden ucunda bromo ester grubu taşıyan yeni makrobaşlatıcılar sentezlendi. Bir ATRP başlatıcısı olarak tasarlanan PCL esaslı bu makrobaşlatıcılar, CuBr/PMDETA katalizör sisteminde S, MMA ve *t*BA monomerleriyle blok kopolimer sentezinde başarıyla kullanıldılar.

ROP ve ATRP polimerizasyon teknikleri ardarda kullanılarak blok kopolimer sentezi geręekleřtirildi. Bu amaçla önce ROP ile *d*PCLOH makromonomeri, esterleşme ile PCL esaslı bromo ester grubu taşıyan iki yeni makrobaşlatıcı sentezlendi. Bu PCL makrobaşlatıcılar ile aynı süre ve sıcaklıkta ATRP ile blok kopolimerizasyonda üç farklı monomer kullanılarak altı adet yeni PCL esaslı blok kopolimer elde edildi. Her iki PCL makrobaşlatıcısının S, MMA ve *t*BA monomerleriyle blok kopolimerizasyonunda en düşük dönüşüm ve  $M_n$  değerleri PCL-b-PtBA blok kopolimerinde elde edilirken ve PCL-b-PS blok kopolimerinde bu değerler en yüksek olarak elde edildi. Sentezlenen PCL makrobaşlatıcıların ATRP ile blok kopolimerizasyonunda en uygun monomerin stiren olduğu göröldü. Genelde, blok kopolimerlerin heterojenlik indis değerleri PCL makrobaşlatıcıların heterojenlik indis değerlerinden daha düşük olduğu gözlemlendi.

Yeni sentezlenen başlatıcılarla sentezlenen makrobaşlatıcılar ve CuBr/PMDETA katalizör sistemi kullanılarak ATRP ile blok kopolimerizasyonda elde edilen sonuçlar iyi birer başlatıcı olduklarını ortaya koydu. Nispeten düşük heterojenlik indisine sahip makrobaşlatıcıların sentezi ATRP reaksiyonlarının kontrollü reaksiyonlar olduğunu gösterdi.

ATRP ve ROP reaksiyonlarının birlikte yürüdüğü reaksiyonlar ile başlatıcı sentezi ve bunların kopolimer sentezinde kullanılmaları oldukça yenidir. Sentezlenen blok

kopolimerlerin biyobozunur kısım içerdiğinden biyoyumlu hale getirilerek biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir olması mümkündür. Bunun yanında PCL homo ve blok kopolimeri halinde polimerik biyomateryal olarak kullanılabilir. Biyolojik uygulamalarda fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal olarak modifiye edilerek, kullanım amacına göre vücudun herhangi bir fonksiyonu (yapay organ), yara tedavisinde (ameliyat ipliği) ve tedaviye yardımcı olmakta (ilaç salınım sistemleri) kullanılabilir.

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Polimer Araştırma Grubuyla PCL esaslı polimerlerin tarihi eserler üzerine kaplanması ile ilgili çalışmalar proje kapsamında devam etmektedir

Bunun yanında sentezlenen polimerlerin kükürt içermesi nedeniyle ağır metallerin uzaklaştırılması işleminde kullanılabilir.

## 5. KAYNAKLAR

1. Allen, G. ve Bevington, J., C., Comprehensive Polymer Science, Vol. 1-7, Pergamon, New York, 1989.
2. Billmeyer, F. W., Textbook of Polymer Science, Third Edition, Wiley Interscience, New York, 1984.
3. Savaşkan, S., Yeni İyon Değişiricilerin Sentezi ve İyon Değişim Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1994.
4. Baysal, B., Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara, 1994.
5. Young, R., J. ve Lovell, P. A., Introductions to Polymers, Second Edition, Chapman & Hall Inc., Cambridge, 1991.
6. Carraher, C. E., Polymer Chemistry, 4th. Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1996.
7. Hazer, B., Polimer Teknolojisi, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1993.
8. Öztürk, T., Yeni Bir Başlatıcı Sistemi ile Metil Metakrilatın Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
9. Fried, J.R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
10. Peebles, L. H., Molecular Weight Distribution in Polymers, Interscience, New York, 1971.
11. Billingham, N. C., Molar Mass Measurements in Polymer Science, Wiley, New York, 1977.
12. Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., Contemporary Polymer Chemistry, First Edition, Prentice-Hall, New Jersey, 1981.
13. Champell, D. ve White, J. R., Polymer Characterization, Chapman & Hall Inc., London, 1989.
14. Sandler, S. R., Karo, W., Bonesteel, J. ve Pearce, E. M., Polymer Synthesis and Characterization, Academic Press, San Diego, 1998.
15. Hatakeyama, T. ve Quinn, F. X., Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, Second Edition, John Wiley & Sons, England, 1999.

16. Painter, P. C. ve Coleman, M. M., Fundamentals of Polymer Science, Second Edition, Technomic, Pennsylvania, 1997.
17. Misra G. S. ve Bajpai, U. D. N., Redox Polymerization, Prog. Polym. Sci., 8 (1982) 61-131, .
18. Kul, D., Poli(Etilenoksit) Merkezli ve Poli(*tert*-Butil Akrlat) Kabuklu Yıldız-Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
19. Odian, G., Principles of Polymerization, 2nd Edn., Wiley-Interscience, New York, 1981.
20. Saunders, K. J., Organic Polymer Chemistry, Second Edition, Chapman & Hall, London, 1988.
21. Kumar, A. ve Gupta, R. K., Fundamentals of Polymers, McGraw-Hill, New York, 1998.
22. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2000.
23. Tsuruta, T., Polimer Kimyası, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 2001.
24. Mishra, M. K. ve Yagci, Y., Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
25. Matyjaszewski, K., Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series), Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C., 1998.
26. Matyjaszewski, K. ve Müller, A. H. E., Naming of Controlled, Living, and "Living" Polymerizations, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38, 1 (1997) 6-9.
27. Davis, A. K. ve Matyjaszewski, K., Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations, Adv. Polym. Sci., 159 (2002) 1-169.
28. Madruga, E. L., From Classical to Living/Controlled Statistical Free-Radical Copolymerization, Prog. Polym. Sci., 27 (2002) 1879-1927.
29. Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polym. Sci., 26 (2001) 337-377.
30. Kamigaito, M., Ando, T. ve Sawamoto, M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, Chem. Rev., 101 (2001) 3689-3746.
31. Hawker, C. J., Bosman, A. W. ve Harth, E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, Chem. Rev., 101 (2001) 3661-3688.

32. Pyun, J. ve Matyjaszewski, K., Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/Living Radical Polymerization, Chem. Mater., (2001) 3436-3448.
33. Otsu, T., Iniferter Concept and Living Radical Polymerization, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 38 (2000) 2121-2136.
34. Benoit, D., Chaplinski, V., Braslau, R. ve Hawker, C. J., Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 3904-3920.
35. Hawker, C. J., Barclay, G. G. ve Dao, J., Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 118 (1996) 11467-11471.
36. Hawker, C. J., Barclay, G. G., Orellana, A., Dao, J. ve Devonport, W., Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, Macromolecules, 29 (1996) 5245-5254.
37. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization, Macromolecules, 30 (1997) 7348-7350.
38. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, Macromolecules, 31 (1998) 5967-5969.
39. Angot, S., Murthy, K. S., Taton, D. ve Gnanou, Y., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars, Macromolecules, 31(1998) 7218-7225.
40. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P. T., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, Macromolecules, 31 (1998) 5559-5562.
41. Chong, Y. K., Le, T. P. T., Moad, G., Rizzardo, E. ve Thang, S. H., A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, Macromolecules, 32 (1999) 2071-2074.
42. Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E., Chiefari, J., Krstina, J., Moad, G., Postma, A. ve Thang, S. H., Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps, Macromolecules, 33 (2000) 243-245.

43. Cuervo-Rodriguez, R., Bordegé, V., Fernández-Monreal, M. C., Fernández-García, M., Madruga, E. L., Nitroxide-Mediated Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42 (2004) 4168-4176.
44. Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 854, American Chemical Society, Washington D.C., 2003
45. Kharasch, M. S. and Zavist, A. F., Reactions of Atoms and Free Radicals in Solution. XXIII. The Peroxide-Induced Addition of Sulfuryl Chloride to 1-Alkenes, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 964-967.
46. Nakagawa, Y., Miller P. J. and Matyjaszewski, K., Development of Novel Attachable Initiators for Atom Transfer Radical Polymerization. Synthesis of Block and Graft Copolymers from Poly (Dimethylsiloxane) Macroinitiators, Polymer, 39,(1998) 5163-5170
47. Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K., ve Granel, C., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Water-Borne System, Macromolecules, 34 (2001) 6641-6648.
48. Hong, S.C., Pakula, T. ve Matyjaszewski, K., 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 (2001) 3392-3402.
49. Tang, C.,Kowalewski, T., ve Matyjaszewski, K., Preparation of Polyacrylonitrile-block-Poly(n-buthylacrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes, Macromolecules, 36 (2003) 1465-1473
50. Tsarevsky , N. W., Sarbu, T., Goebelt, B. ve Matyjaszewski, K., Synthesis of Styrene-Acrylonitrile Copolymers and Related Block Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35 (2002) 6142-6148
51. Ramakrishnan, A. ve Dhamodharan, R., Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Buthyl Acrylate and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, Macromolecules, 36 (2003) 1039-1046
52. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5614-5615.
53. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T., 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 (1995) 1721-1723.



54. Percec, V. ve Barboiu, B., "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and  $\text{CuI}(\text{bpy})_n\text{Cl}$ , Macromolecules, 28 (1995) 7970-7972.
55. Davis, K. A., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., Kinetic Investigation of The Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32 (1999) 1767-1776
56. Matyjaszewski, K., Nakagawa, Y., ve Jasieczek, C. B., Polymerization of n-Buthyl by Atom Transfer Radical Polymerization. Remarkable Effect of Ethylene Carbonate and Other Solvents, Macromolecules, 31 (1998) 1535-1541
57. Wang, J. L. Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., Kinetic Study of Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30 (1997) 6507-6512
58. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Rev., 101 (2001) 2921-2990.
59. Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. J. ve Gaynor, S.B., Synthesis of Well-Defined Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30 (1997) 6398-6400
60. Ando, T., Kamigaito, M. Ve Sawamoto, M., Iron(II) Chloride Complex for Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, Macromolecules, 30 (1997) 4507-4510.
61. Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 29 (1996) 8576-8582.
62. Xu, W., Zhu, X., Cheng, Z., Chen, G. ve Lu, J., Atom Transfer Radical Polymerization of n-octyl Acrylate Under Microwave Irradiation, European Polymer Journal, 39 (2003) 1349-1953.
63. Patten, T. E., Xia, J., Abernathy, T. ve Matyjaszewski, K., Polymers with Very Low Polydispersities from Atom Transfer Radical Polymerization, Science, 272 (1996) 866-868.
64. Wang, J. S. ve Matyjaszewski, K., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a  $\text{Cu(I)/Cu(II)}$  Redox Process, Macromolecules, 28 (1995) 7901-7910.
65. Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium (II) / Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butyl phenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, Macromolecules, 28 (1995) 1721-1723.

66. Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, Macromolecules, 31 (1998) 542-544.
67. Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. ve Jerome, R., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, Macromolecules, 30 (1997) 7631-7633.
68. Teodorescu, M., Gaynor, S. ve Matyjaszewski, K., Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 33 (2000) 2335-2339.
69. Fischer, H., The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37 (1999) 1885-1901.
70. Bütün, V., Synthesis, Characterization and Evaluation of Novel Methacrylate Based Water Soluble Block Copolymers, Ph.D. Thesis, Sussex University, U.K., 1999.
71. Teodorescu, M. ve Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)Acrylamides, Macromolecules, 32 (1999) 4826-4831.
72. Xia, J. ve Matyjaszewski, K., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, Macromolecules, 30 (1997) 7697-7700.
73. Davis, K. A., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Macromolecules, 32 (1999) 1767-1776.
74. Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. ve Matyjaszewski, K., Polymerization of Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization. Homopolymerization of 2-Hydroxyethyl Acrylate, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 36 (1998) 1417-1424.
75. Matyjaszewski, K., Patten, T. E. ve Xia, J., Controlled/"Living" Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 674-680.
76. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Living Radical Polymerization of Para-Substituted Styrenes and Synthesis of Styrene-Based Copolymers with Rhenium and Iron Complex Catalysts, Macromolecules, 33 (2000) 6746-6751.
77. Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 30 (1997) 2216-2218.
78. Robinson, K. L., Khan M. A., De Paz Banes, M. V., Wang, X. S. ve Armes, S. P., Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature, Macromolecules, 34 (2001) 3155-3158.

79. Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve McDermott, N. E., Controlled/"Living" Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Catalyzed by Iron Complexes, Macromolecules, 30 (1997) 8161-8164.
80. Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, Macromolecules, 32 (1999) 3531-3533.
81. Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T. ve Shipp, D. A., Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, Macromolecules, 31 (1998) 1527-1534.
82. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:  $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2/\text{R-I}$  Initiating Systems, Macromolecules, 32 (1999) 2420-2424.
83. Xia, J., Development and Applications of New Catalysts in Atom Transfer Radical Polymerization, Ph.D. Thesis, Carnegie Mellon University, Akron, U.S.A
84. Shipp, D. A., Wang, J. L. ve Matyjaszewski, K., Synthesis of Acrylate and Methacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 31 (1998) 8005-8008.
85. Haddleton, D. M., Jasieczek, C. B., Hannon, M. J. ve Shooter, A. J., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper (I) Complexes. Macromolecules, 30 (1997) 2190-2193.
86. Sarbu T. ve Matyjaszewski, K., ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Ionic Liquids with Ferrous and Cuprous Anions, Macromol. Chem. Phys., 202 (2001) 3379-3391.
87. Lutz, J. F. ve Matyjaszewski, K., Kinetic Modeling of the Chain-End Functionality in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromol. Chem. Phys., 203 (2002) 1385-1395.
88. Honigfort, M. E., Brittain, W. J., Bosanac, T. ve Wilcox, C. S., Use of Precipitons for Copper Removal in Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 35 (2002) 4849-4851.
89. Frisch, K. C. ve Reegan S. L., Ring Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York, 1969
90. Allcock, H. R., Ring-Chain Equilibria, J. Macromol. Sci. Res. Macromol. Chem., 4 (1970) 149-186.
91. Sawada, H., Thermodynamics of Polymerization, Marcel Dekker, New York, 1976.

92. Jacobson, H. ve Stockmayer, W. H., Intramolecular Reaction in Polycondensation. I. The Theory of Linear Systems, J. Chem. Phys., 18 (1950) 1600-1606.
93. Semlyen, J. A., Large Ring Molecules, Vol. 16, Wiley, New York, 1996.
94. Carothers, W. H., Dorough, G. L. ve Van Natta, F. J., The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters, J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) 761-772.
95. Van Natta, F. J., Hill, J. W. ve Carothers, W. H.,  $\epsilon$ -Caprolactone and Its Polymers, J. Am. Chem. Soc., 56 (1934) 455.
96. Hill J. W., Adipic Anhydride, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 4110
97. Carothers W. H. ve Van Natta F. J., Glycol Esters of Carbonic Acid, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930) 314-326.
98. Jérôme, R., Henriouille-Granville, M., Boutevin B. ve Robin J. J., Telechelic Polymers: Synthesis Characterization and Applications, Prog. Polym. Sci., 16 (1991) 837-906.
99. Degée, P., Dubois, P. ve Jérôme, R., Bulk Polymerization of Lactides Initiated by Aluminium Isopropoxide, Macromol. Chem. Phys., 198 (1997) 1985-1995.
100. Sosnowski S.; Gadzinowski M.; Slomkowski S., Poly (L,L-lactide) Microspheres by Ring-Opening Polymerization, Macromolecules, 29 (1996) 4556-4564.
101. Gadzinowski M., Sosnowski S. ve Slomkowski S., Kinetics of the Dispersion Ring Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone Initiated with Diethylaluminum Ethoxide, Macromolecules, 29 (1996) 6404-6407.
102. Albertsson, A. C. ve Palmgren, R., Cationic Polymerization of 1,5-dioxepan-2-one with Lewis Acids in Bulk and Solution, J. Macromol. Chem., Pure Appl. Chem., A33 (1996) 747-758
103. Johns, D. B., Lenz, R. W. ve Luecke, A., Lactones in Ring-Opening Polymerization, Elsevier, London, 1984.
104. Rozenberg, B. A., Cationic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone in the Presence of Diols via Activated Monomer Mechanism, Macromol. Chem., Macromol. Symp., 60 (1992) 177-186.
105. Cherdron, H., Ohse H. ve Korte, F., Die Polymerization von Lactonen. Teil 1: Homopolymerization 4-,6- und 7-Gliedriger Lactone mit Kationischen Initiatoren, Macromol. Chem., 56 (1962) 179 -186.
106. Penczek, S., Cationic Ring-Opening Polymerizations (CROP) Major Mechanistic Phenomena, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 38 (2000) 1919-1933

107. Kubisa, P, ve Penczek, S., Cationic Activated Monomer Polymerization of Heterocyclic Monomers, Prog. Polym. Sci. 24 (1999) 1409-1437
108. Penczek, S. ve Slomkowski, S., Progress In Anionic Ring Opening Polymerization, in ‘Recent Advances In Anionic Polymerization, Elsevier, New York, 1987.
109. Jedlinski, Z., Kurcok, P. ve Kowalczuk, M., Polymerization of Beta Lactones Initiated by Potassium Solutions, Macromolecules, 18 (1985) 2679-2683.
110. Lofgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P. ve Jérôme, R., Recent Advances in Ring-Opening Polymerization of Lactones and Related Compounds, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys., 3 (1995) 379-418.
111. Mecerreyes, D., Jérôme, R. ve Dubois, P., Novel Macromolecular Architectures Based in Aliphatic Polysters: Relevance of the ‘Coordination-Insertion’ Ring-Opening Polymerization, Adv. Polym. Sci., 147 (1999) 1-59.
112. Lundberg, R. D. ve Cox, E. F., Lactones in Ring-Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York, 1969.
113. Kricheldorf, H.R. ve Meier, H. J., Polylactones.22. ABA Triblock Copolymers of L-lactide and Poly(ethylene glycol)) Macromol.Chem. 194 (1993) 715-725.
114. Albertsson, A. C., Degradable Aliphatic Polyesters. Adv. Polym Sci., 157 (2002), 1-40
115. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Stricker, A., Polylactones: 48. Sn(Oct)<sub>2</sub>-Initiated Polymerization of Lactide: A Mechanistic Study, Macromolecules, 33 (2000) 702.
116. Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I. ve Boettcher, C., Polylactones: 31. Sn(II) Octoate-Initiated Polymerization of L-Lactide: A Mechanistic Study, Polymer, 36 (1995) 1253.
117. Kowalski, A., Duda, A. ve Penczek, S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated Tin (II) Octoate. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spektra, Macromolecules, 33 (2000) 689-695
118. Grijpma D.W. ve Pennings A. J., Polymerization Temperature Effects on the Properties of L-Lactide and ε-Caprolactone Copolymers, Polym Bull., 25 (1991) 335-341
119. Grijpma, D. W., Zondervan, G. J. ve Pennings, A. J., High Molecular Weight Copolymers of L-Lactide and ε-Caprolactone as Biodegradable Elastomeric Implant Materials, Polym Bull., 25 (1991) 327-333.
120. Kricheldorf, H. R., Boettcher, C. ve Tönnes, K. U., Polylactones: 23 Polymerization of Racemic and Meso D,L-Lactide with Various Organotin Catalysts, Polymer, 33 (1992) 2817-2824.

121. Kowalski, A., Libiszowski, J., Duda, A. ve Penczek, P., Polymerization of L, L-Dilactide Initiated by Tin(II) Butoxide, Macromolecules, 33 (2000) 1964-1971.
122. Mclain, S. J. ve Drysdale, N. E., Living Ring-Opening Polymerization of (L,L)-Lactide by Yttrium and Lanthanum Alkoxides, Polym. Prep., Am. Chem. Soc., 33 (1992) 463-464.
123. Bero, M., Czapla, B., Dobrzynski, P., Janeczek H. ve Kasperczyk, J., Copolymerization of Glycolide and  $\epsilon$ -Caprolactone, Random Polymerization in the Presence of Tin Octoate, Macromol. Chem. Phys., 200 (1999) 911-916.
124. Hall, H. K. ve Schneider, A. K., Polymerization of Cyclic Esters, Urethanes, Ureas and Imides, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 6409-6412.
125. Albertsson, A. C ve Lofgren, A., Synthesis and Characterization of Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-L-Lactic Acid) and Poly(1,5-Dioxepan-2-one-co-D,L-Lactic Acid), J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem., A32 (1995) 41-59.
126. Albertsson, A. C. ve Gruvegard, M., Degradable High-molecular-weight Copolymers of  $\epsilon$ -Caprolactone and 1,5-Dioxepan-2-one, with Non-Crystallizable Unit Inserted in the Crystalline Structure, Polymer, 36 (1995) 1009-1016.
127. Lofgren, A., Albertsson, A. C., Dubois, P., Jérôme, R. ve Teyssié, P., Synthesis and Characterization of Biodegradable Homopolymers and Block Copolymers Based on 1,5-Dioxepan-2-on., Macromolecules, 27 (1994) 5556-5562.
128. Lefevre, C., Tidjani, A., Wauven, C. V. ve David, C., The Interaction Mechanism between Microorganisms and Substrate in the Biodegradation of Polycaprolactone, J. App. Poly. Sci., 83 (2001) 1334-1340.
129. Albertsson, A. C., Renstad, R., Erlandson, B., Eldsater ve C., Karlson, S., Effect of Processing Additives on Biodegradability of Film-Blown Poly( $\epsilon$ -caprolactone), J. Appl. Polym. Sci., 70 (1998) 61-74.
130. Tsuji, H. ve Suzuyoshi, K., Environmental Degradation of Biodegradable Polyesters, Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] (R-PHB), and Poly(L-lactide) (PLLA) Films in Controlled Static Seawater, Polymer Degredation and Stability, 75 (2002) 347-355.
131. Ponsart, S., Coudane, J., Saulnier, B., Morgart, J. L. ve Vert, M., Biodegradation of [ $^3$ H] Poly( $\epsilon$ -caprolactone), in the Presence of Active Sludge Extracts, Biomacromolecules, 2 (2001) 373-377.
132. Bei, J. Z., Li, J. M., Wang, Z. F., Le, J. C. ve Wang, S. G., Polycaprolactone-Poly(Ethylene Glycol) Block Copolymer. IV: Biodegradation Behavior *in vitro* and *in vivo*, Polym. Adv. Technol., 8 (1997) 693-696.
133. Barakat, I., Dubois, P., Grandfils, C. ve Jerome, R., Macromolecular Engineering of Poly lactones and Poly lactids. XXV. Synthesis and Characterization of Bioerodible Amphiphilic Networks and Their Use as Controlled Delivery Systems, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 37 (1999) 2401.

134. Ciardelli, G., Chiono, V., Vozzi, G., Ahluwalia, A. ve Barbani, N. Blends of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications, Biomacromolecules, 6 (2005) 1961.
135. Kikuchi, M., Koyama, Y., Yamada, T., Imamura, Y., Okada, T. ve Shirahama, N., Developments of Guided Bone Regeneration Membrane, Composed of  $\beta$ -tricalcium phosphate and, poly (L-lactide-co-glycolide-co- $\epsilon$ -caprolactone), Biomaterials, 25 (2004) 5979.
136. Özgöz, G., Kemik İyileşmesinde Biyodegradable Polimerik Kontrollü İlaç Salım Sistemleri, Bilim Uzmanlığı Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2002
137. Mohanty, A. K., Misra, M., ve Hinrichsen, G., Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview, Macromol. Mater. Eng., 276/277 (2000) 1-24.
138. Amass, W., Amass, A., ve Tighe, B., A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Development in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies, Polymer Int., 47 (1998) 89-144.
139. Dubois, P., Krishnan, M. ve Narayan, R., Aliphatic Polyester-Grafted Starch-Like Polysaccharides by Ring-Opening Polymerization, Polymer, 40 (1998) 3091-3100.
140. Averous, L., Moro, L., Dole, ve P., Frignant, C., Properties of Thermoplastic Blends: Starch Poly( $\epsilon$ -caprolactone), Polymer, 41 (1999) 4157-4167.
141. Mani, R. ve Bhattacharya, M., Properties of Injection Moulded Blends of Starch and Modified Biodegradable Polyesters, European Polymer Journal, 37 (2001) 515-526.
142. Bilgin A., Yagci C., Yıldız U., Novel Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Characterization, Macromol. Chem. Phys., 206, (2005) 2257–2268.
143. Gungor E., Hızal G., Tunca U., One-Pot Double Click Reactions for the Preparation of H-Shaped ABCDE-Type Quintopolymer, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47, (2009) 3409–3418.
144. Dag A., Durmaz H., Tunca U., Hızal G, Multiarm Star Block Copolymers via Diels-Alder Click Reaction, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47, (2009) 178–187.
145. Gordin , C., Delaite, C., Medlej, H., Lefebvre, J., Hariri, K. ve Rusu, M., Synthesis of ABC miktoarm star block copolymers from a new heterotrifunctional initiator by combination of ATRP and ROP , Polym. Bull., 63 (2009) 789–801.
146. Glaied, O., Delaite, C., Dumas, P., Synthesis of PS(PEO)<sub>3</sub> Star Block Copolymers From a Heterotetrafunctional Initiator, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 45,(2007) 4179-4183.

147. Liao, X., Zhang, H., Chen, J Wang, X., Preparation and Properties of Azobenzene-Containing Amphiphilic Miktoarm Star Polymers, PolymBull., 58 (2007) 819–828.
148. Brandrup, J. ve Immergut, E.H., Polymer Handbook, Second Edition, John Wiley&Sons, New York, 1975.
149. Colak, D.G., I. Cianga, I Yagci, Y., Cirpan, A., ve Karasz F. E., Novel Poly (phenylene vinylenes) with Well-Defined Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) or Polystyrene as Lateral Substituents: Synthesis and Characterization, Macromolecules, 40, (2007) 5301-5310.
150. Gou, P-F., Zhu, W-P., Zhu , N., Shen Z-Q., Synthesis and Characterization of Novel Resorcinarene-Centered Amphiphilic Star-Block Copolymers Consisting of Eight ABA Triblock Arms by Combination of ROP, ATRP, and Click Chemistry, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47 (2009) 2905–2916.
151. Shi, G-Y., Pan C-Y., An Efficient Synthetic Route to Well-Define Theta-Shaped Copolymers, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 47, (2009) 2620-2630.
152. Zhao, K., Zhu, X., Cheng, Z., Wang, G., Zhu, J., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene with 2-(1-Bromoethyl)-Anthraquinone as an Initiator, Journal of Applied Polymer Science, 102 (2006) 2081-2085.
153. Li, C., Shi, Y., Fu, Z., Synthesis of Well-Defined Polystyrene-*graft* Poly( Methyl Methacrylate), Polym Int., 55 (2006) 25-30.
154. Liu, Q., Chen, Y., Synthesis of Well-Defined Macromonomers by The Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and a Click Reaction, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 44 (2006) 6103–6113



## **6. EKLER**

Ek Tablo 1. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) kullanılarak elde edilen *p*PS makrobaşlatıcının 110°C’deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$

Deney No	Polimer kodu	Süre (saat)	Ürün miktarı (g)	% Dönüşüm	$M_{n(GPC)}$	$M_{n(th)}$	H.I.
1	<i>p</i> PS05	0.5	2.73	49.9	9400	5717	1.35
2	<i>p</i> PS1	1	3.35	61.3	10900	6903	1.24
3	<i>p</i> PS2	2	4.05	74.1	18690	8234	1.81

Ek Tablo 2. 1,4-fenilenbis(metilentiyooetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) kullanılarak elde edilen *p*PMMA makrobaşlatıcının 90°C’deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$

Deney No	Polimer kodu	Süre(saat)	Ürün miktarı (g)	% Dönüşüm	$M_{n(GPC)}$	$M_{n(th)}$	H.I.
4	<i>p</i> PMMA05	0.5	3.67	69.7	15240	7498	1.18
5	<i>p</i> PMMA1	1	4.38	83.2	16670	8848	1.32
6	<i>p</i> PMMA2	2	4.45	84.5	21800	8978	1.46

Ek Tablo 3. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat) kullanılarak elde edilen *pPtBA* makrobaşlatıcının 90°C’deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$  (mol oranları)

Deney No	Polimer kodu	Süre(saat)	Ürün miktarı (g)	% Dönüşüm	$M_{n(GPC)}$	$M_{n(th)}$	H.I.
7	<i>pPtBA05</i>	0.5	2.28	34.2	9600	4905	1.23
8	<i>pPtBA1</i>	1	2.98	44.7	14570	6249	1.67
9	<i>pPtBA2</i>	2	3.12	46.8	28170	6518	1.33

Ek Tablo 4. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) kullanılarak elde edilen *mPS* makrobaşlatıcının 110°C’deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$

Deney No	Polimer kodu	Süre(saat)	Ürün miktarı(g)	% Dönüşüm	$M_{n(GPC)}$	$M_{n(th)}$	H.I.
10	<i>mPS05</i>	0.5	1.25	22.8	6780	2927	1.30
11	<i>mPS1</i>	1	1.41	25.7	8700	3228	1.34
12	<i>mPS2</i>	2	4.40	80.3	25270	8907	1.49

Ek Tablo 5. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) kullanılarak elde edilen *m*PMMA makrobaşlatıcının 90° C'deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$

Deney No	Polimer kodu	Süre(saat)	Ürün(g)	% Verim	$M_n(GPC)$	$M_n(th)$	H.I.
13	<i>m</i> PMMA05	0.5	1.13	21.4	6500	2696	1.28
14	<i>m</i> PMMA1	1	2.92	55.3	17440	6086	1.31
15	<i>m</i> PMMA2	2	3.44	65.1	20300	7066	1.75

Ek Tablo 6. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) kullanılarak elde edilen *m*PtBA makrobaşlatıcının 90° C'deki ATRP reaksiyon şartları ve sonuçları  $[M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = 50:1:1:0.5$

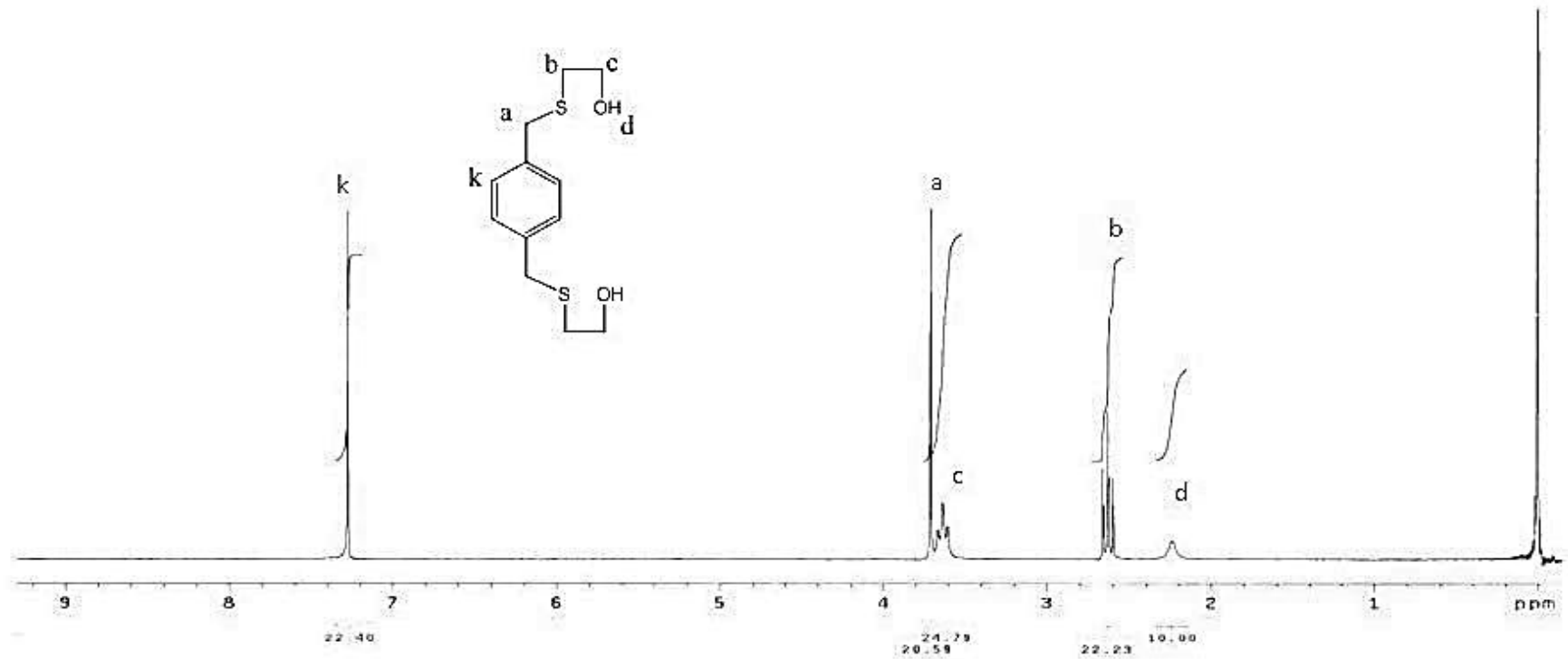
Deney No	Polimer kodu	Süre(saat)	Ürün miktarı(g)	% Dönüşüm	$M_n(GPC)$	$M_n(th)$	H.I.
16	<i>m</i> PtBA05	0.5	3.35	50.1	10290	6968	1.39
17	<i>m</i> PtBA1	1	3.66	54.8	11000	7540	1.54
18	<i>m</i> PtBA2	2	3.97	59.4	27350	8159	1.27

Ek Tablo 7. PCL makrobaşlatıcıları kullanılarak S, MMA ve *t*BA monomerlerinin ATRP ile blok kopolimerizasyonu.  $M]_0:[CuBr]_0:[PMDETA]_0:[I]_0 = [50]:[0.1][0.1][0.05]$  (çözücü toluen 1:3 monomer (v/v))

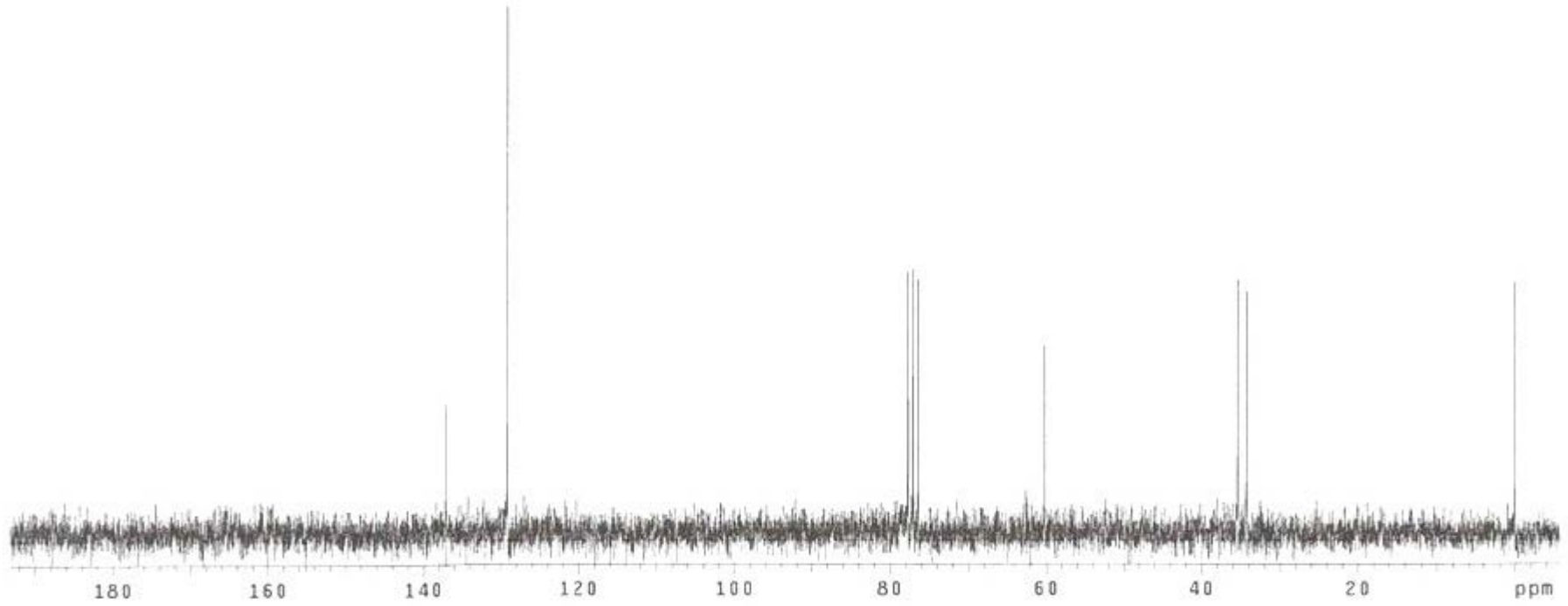
Deney No	Polimer Adı	Makrobaşlatıcı Kodu	Monomer	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün miktarı (g)	% Dönüşüm	$M_n(NMR)$	$M_n(th)$	$M_n(GPC)$	H.I.
19	<i>d</i> PCL- <i>b</i> -PS	<i>d</i> PCLBr	S	24	100	2.98	52.7	57400	63708	130000	1.18
20	<i>d</i> PCL- <i>b</i> -PMMA	<i>d</i> PCLBr	MMA	24	100	3.12	57.3	94840	66200	99720	1.17
21	<i>d</i> PCL- <i>b</i> - <i>Pt</i> BA	<i>d</i> PCLBr	<i>t</i> BA	24	100	3.01	43.9	75580	73992	77860	1.22
22	<i>d</i> 'PCL- <i>b</i> -PS	<i>d</i> 'PCLBr	S	24	100	3.42	60.5	-	71870	131500	1.21
23	<i>d</i> 'PCL- <i>b</i> -PMMA	<i>d</i> 'PCLBr	MMA	24	100	3.68	67.5	-	76450	82790	1.40
24	<i>d</i> 'PCL- <i>b</i> - <i>Pt</i> BA	<i>d</i> 'PCLBr	<i>t</i> BA	24	100	2.76	40.3	70580	60534	62520	1.31

Ek Tablo 8. 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromopropanoat)ve 1,4-fenilenbis(metilentiyoetan-2,1-diil)bis(2-bromo-2-metilpropanoat) başlatıcılar kullanılarak elde edilen makrobaşlatıcıların S, MMA ve *t*BA monomerleriyle ATRP yoluyla blok kopolimerizasyonu .[M]<sub>0</sub>:[CuBr]<sub>0</sub>:[PMDETA]<sub>0</sub>:[I]<sub>0</sub>= [100]:[0.2][0.2][0.1] (çözücü DMF 1:3 monomer (v/v))

Deney No	Polimer Adı	Makrobaşlatıcı Kodu	Monomer	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Ürün miktarı (g)	% Dönüşüm	M <sub>n</sub> (GPC)	M <sub>n</sub> (th)	H.I
25	<i>p</i> PMMA-b-PS	<i>p</i> PMMA05	S	24	110	3.77	31.6	89310	48104	1.09
26	<i>p</i> PMMA-b- <i>Pt</i> BA	<i>p</i> PMMA05	<i>t</i> BA	24	100	3.21	22.4	46180	43912	1.27
27	<i>pPt</i> BA-b-PS	<i>pPt</i> BA05	S	24	110	4.76	41.9	88800	53176	1.21
28	<i>pPt</i> BA-b-PMMA	<i>pPt</i> BA05	MMA	24	100	2.45	22.3	33750	31900	1.39
29	<i>m</i> PS-b-PMMA	<i>m</i> PS05	MMA	24	100	2.48	23.2	31225	30001	1.34
30	<i>m</i> PMMA-b-PS	<i>m</i> PMMA05	S	24	110	2.94	26.6	46000	34164	1.52

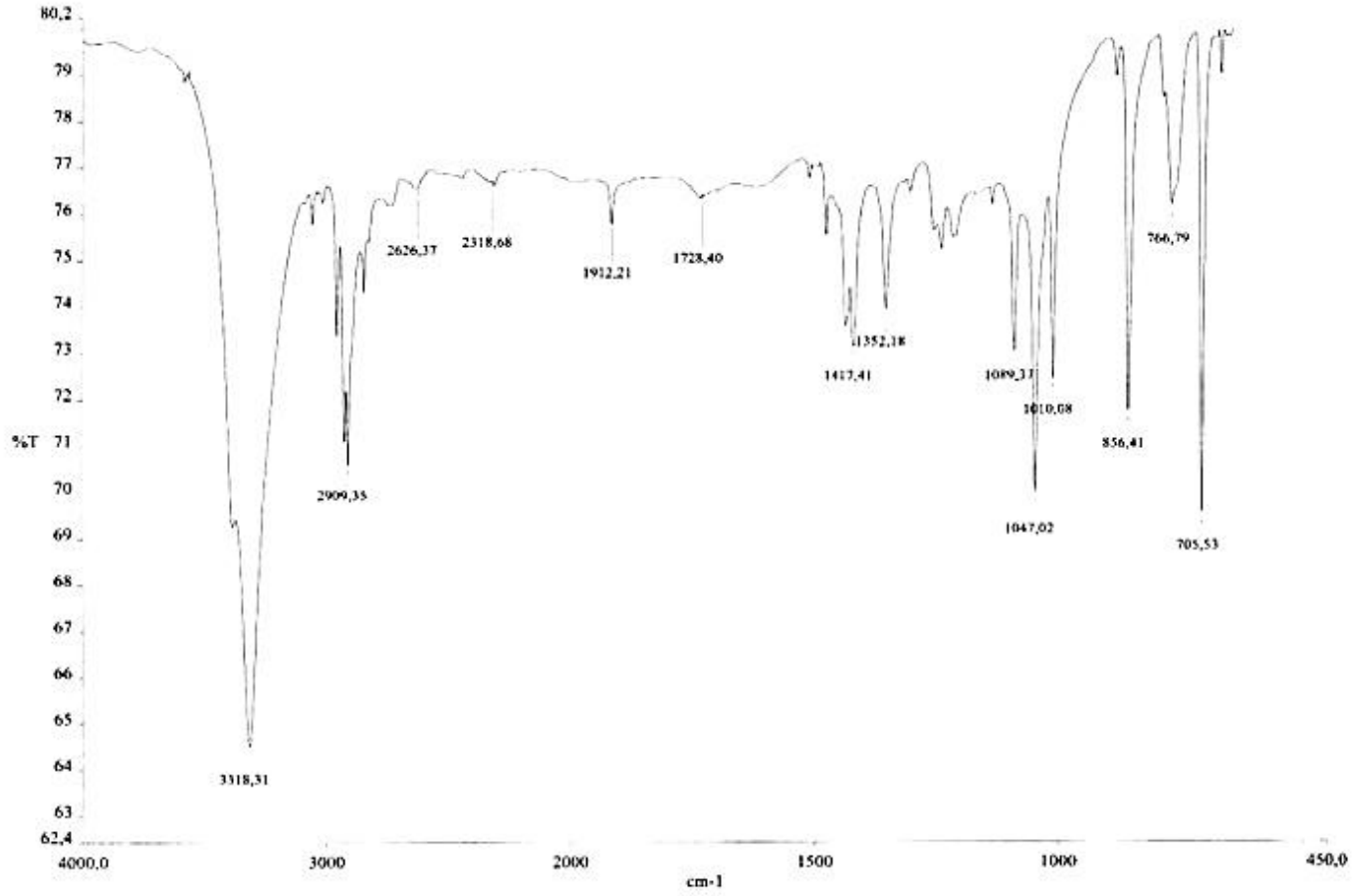


Ek Şekil 1. (d) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

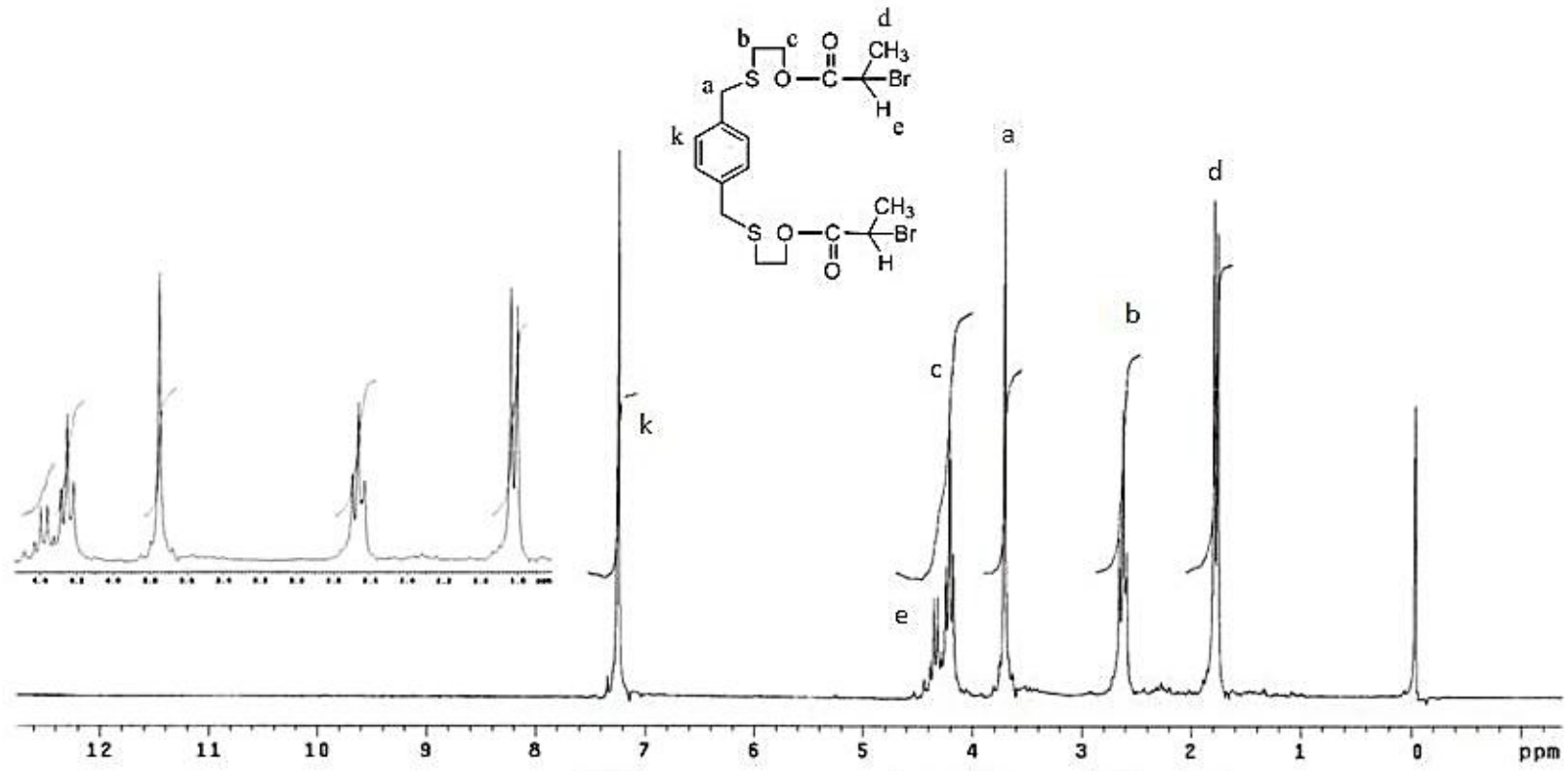


Ek Şekil 2. (d) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

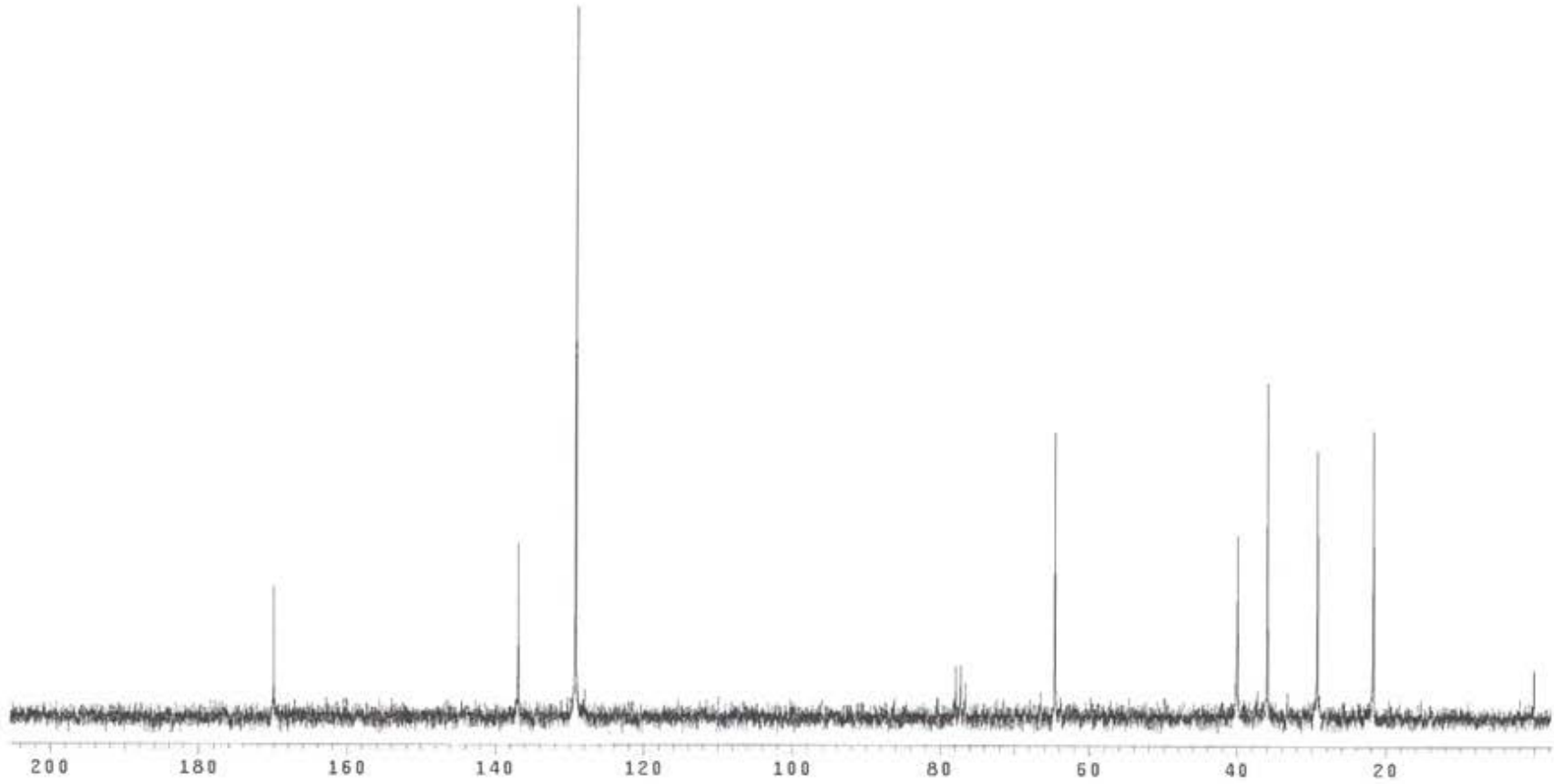




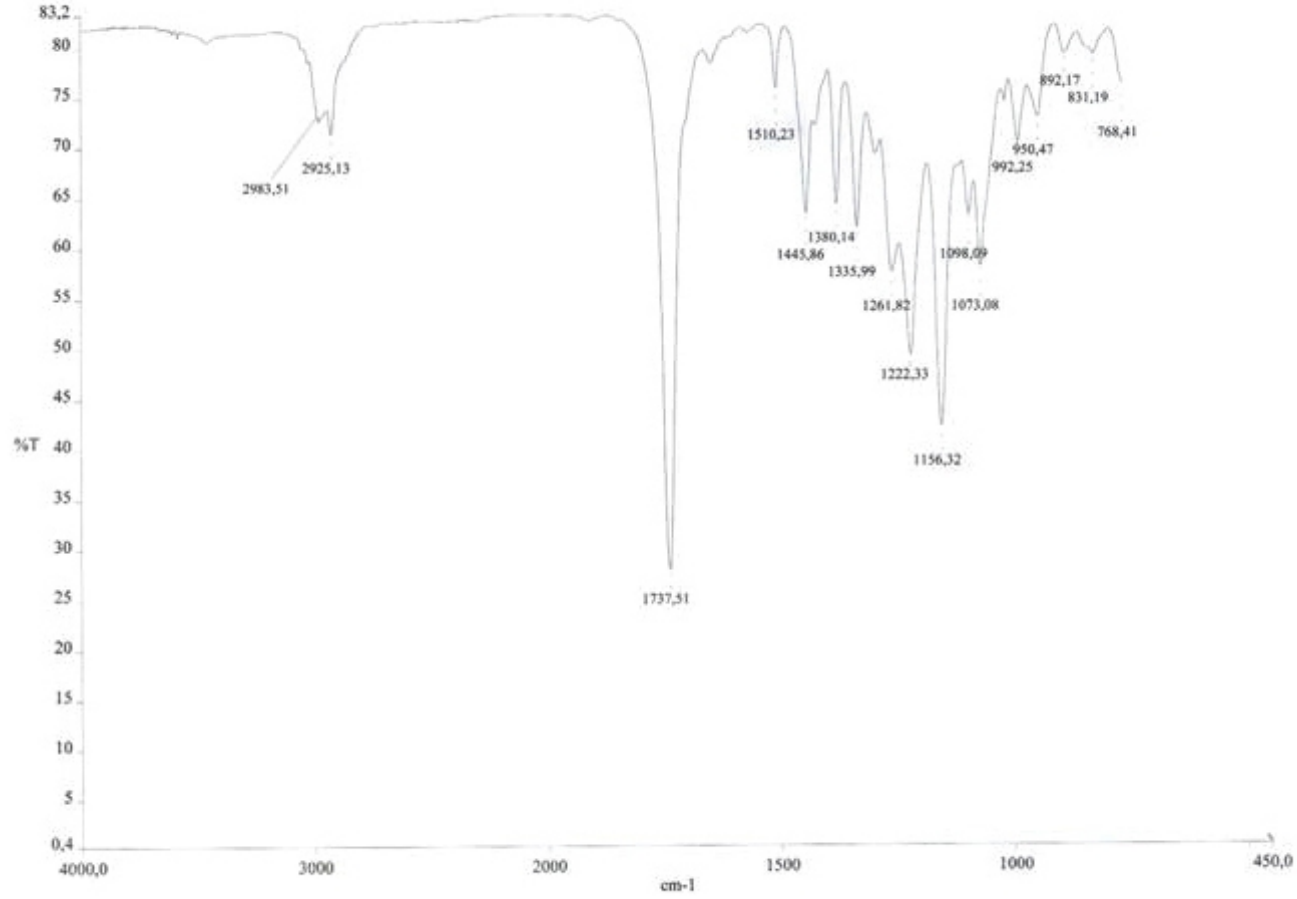
Ek Şekil 3. (d) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



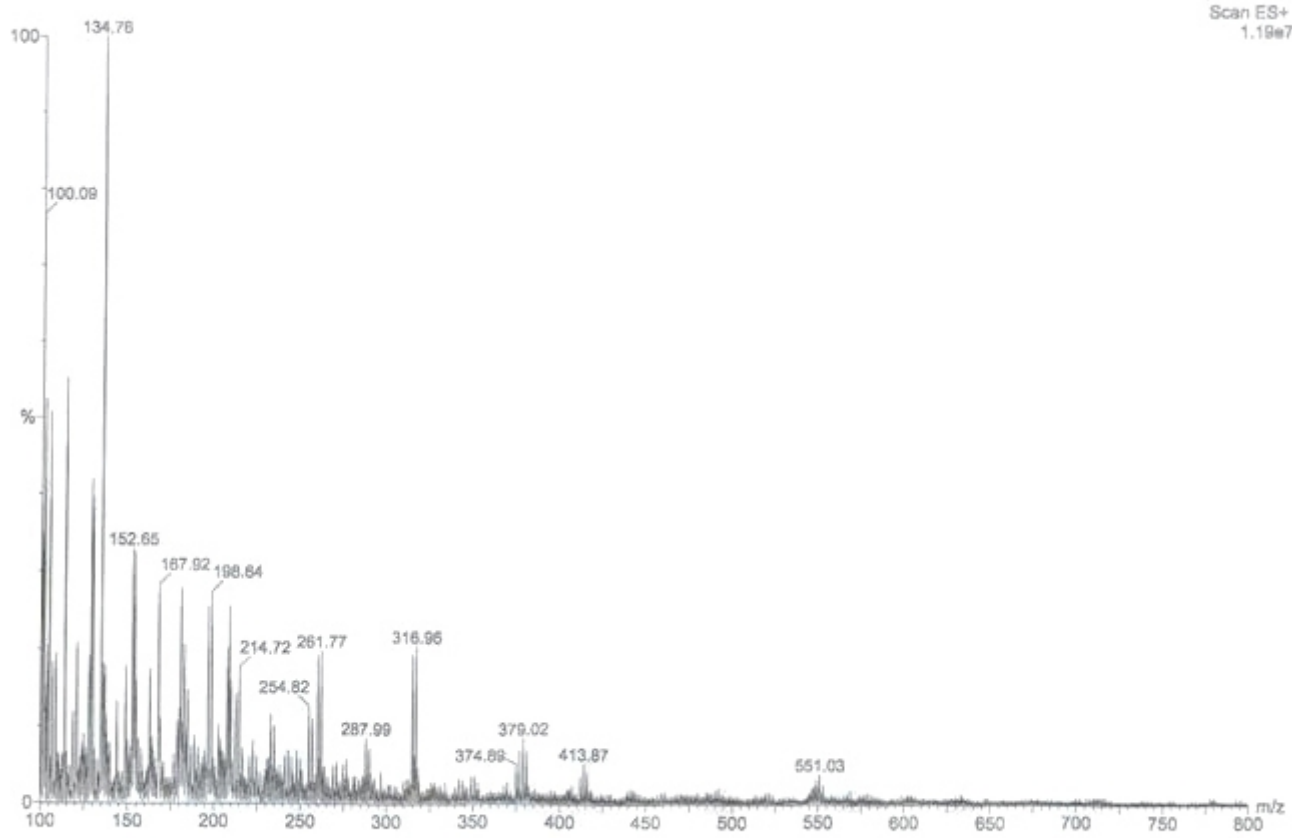
Ek Şekil 4. (p) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



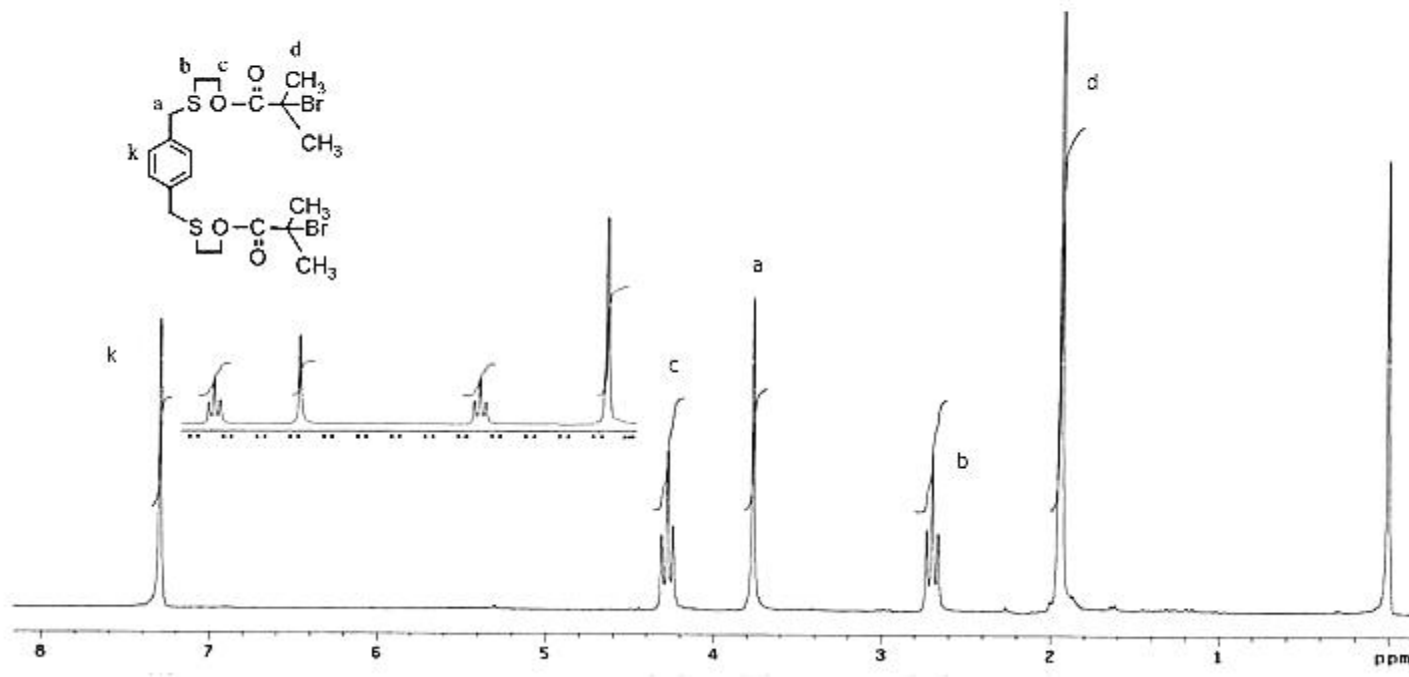
Ek Şekil 5. (p) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



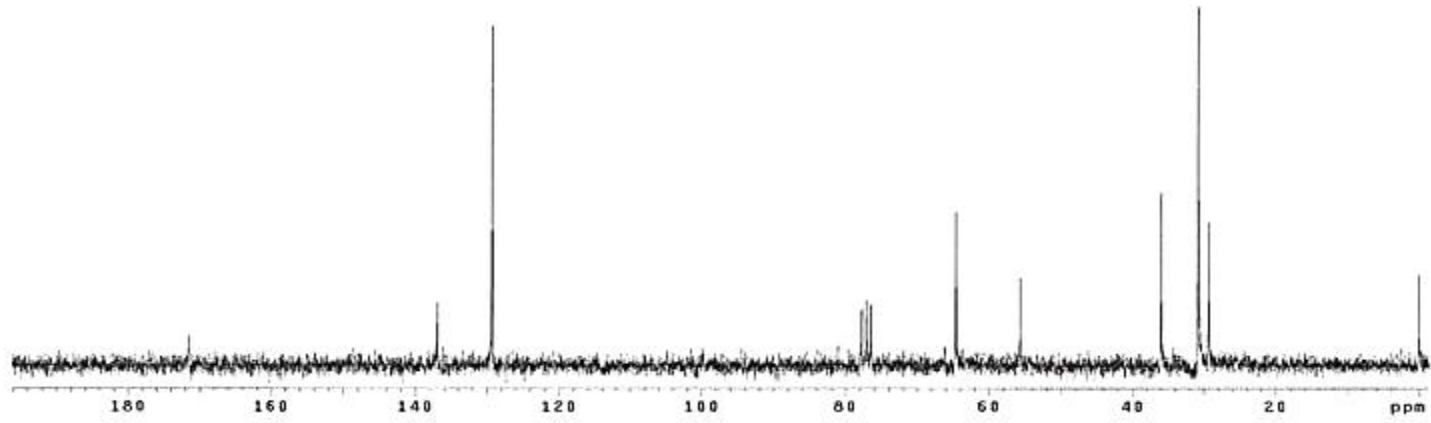
Ek Şekil 6. (p) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.



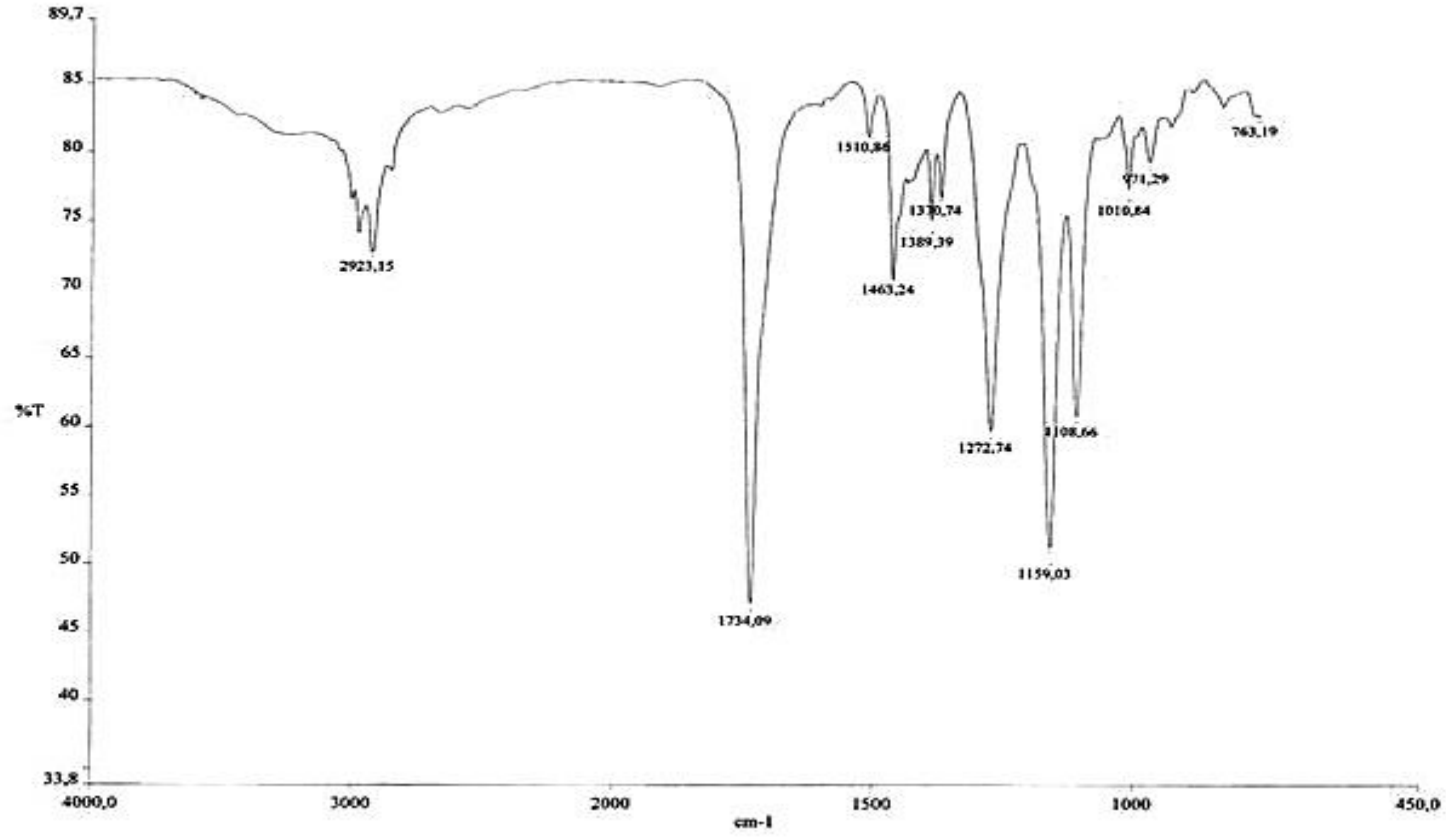
Ek Şekil 7. (p)Bileşğinin kütle spektrumu.



Ek Şekil 8. (m) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

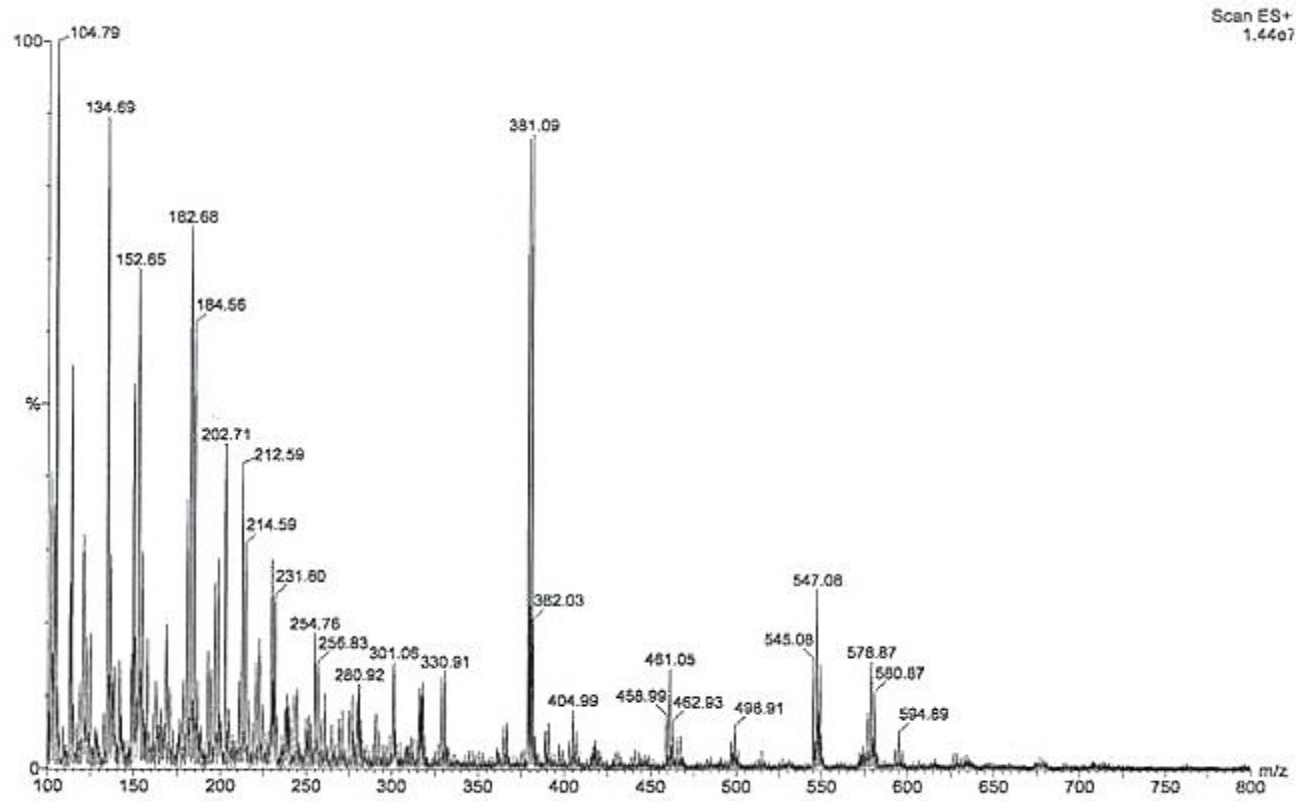


Ek Şekil 9. (m)Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).

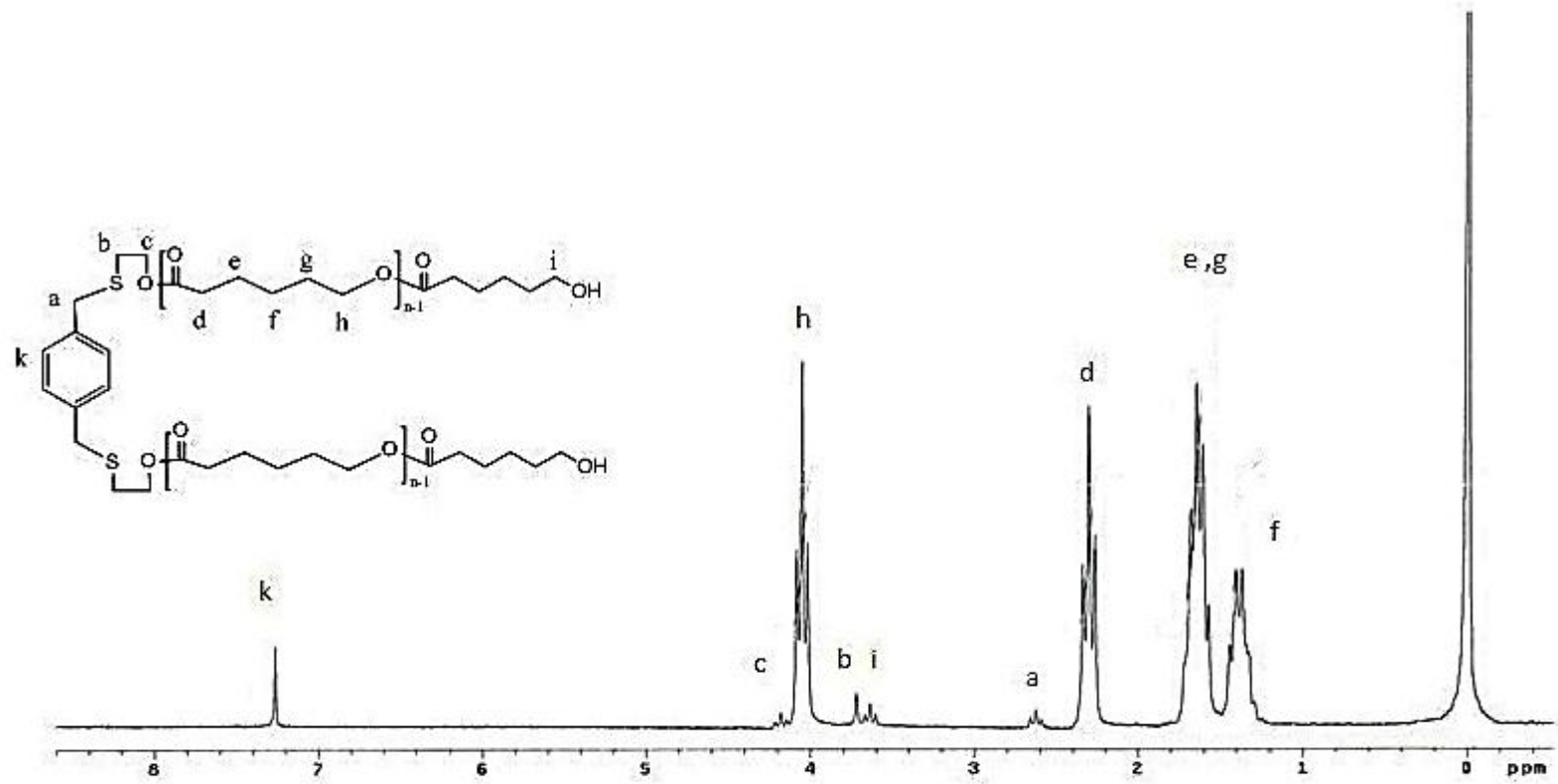


Ek Şekil 10. (m) Bileşğinin FT-IR spektrumu.

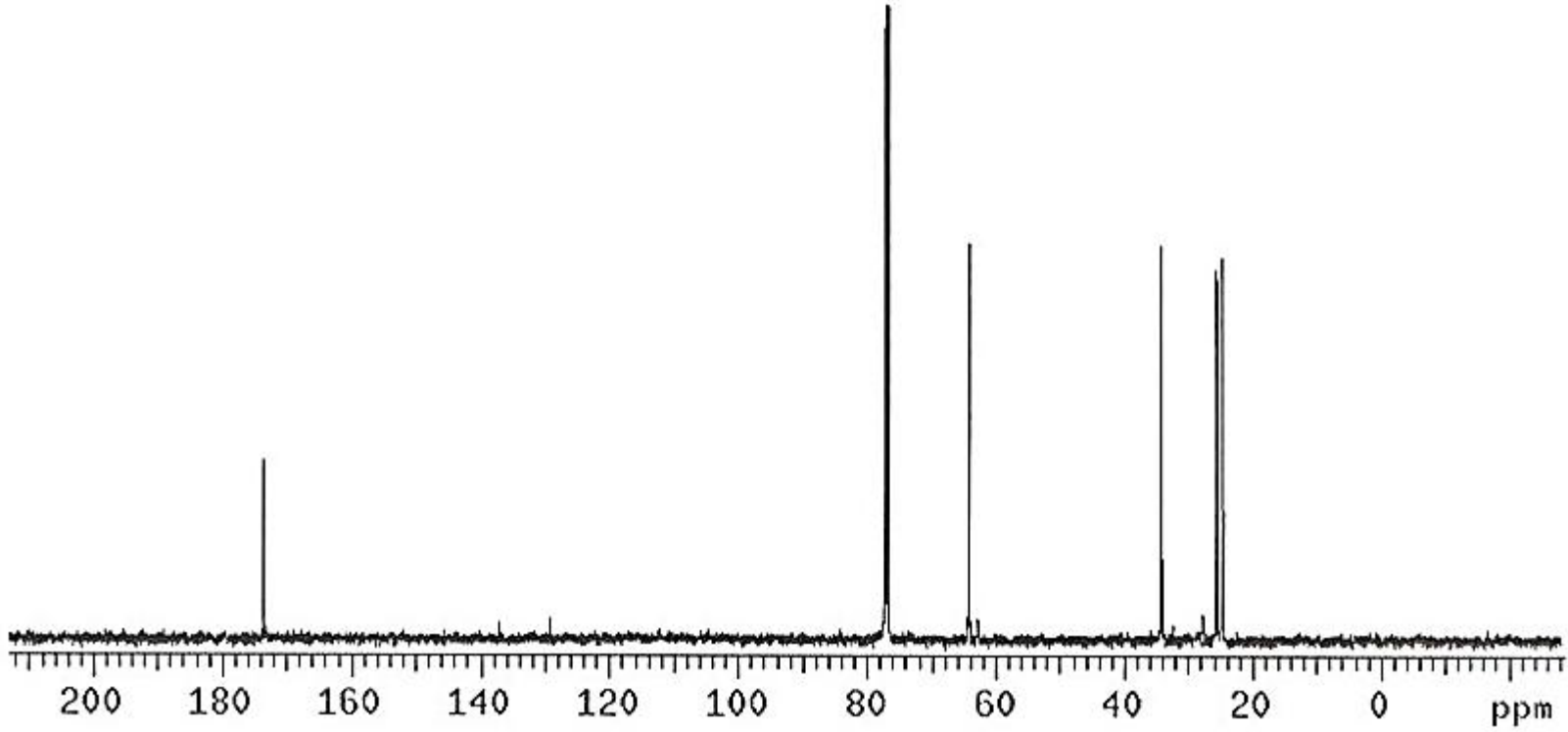




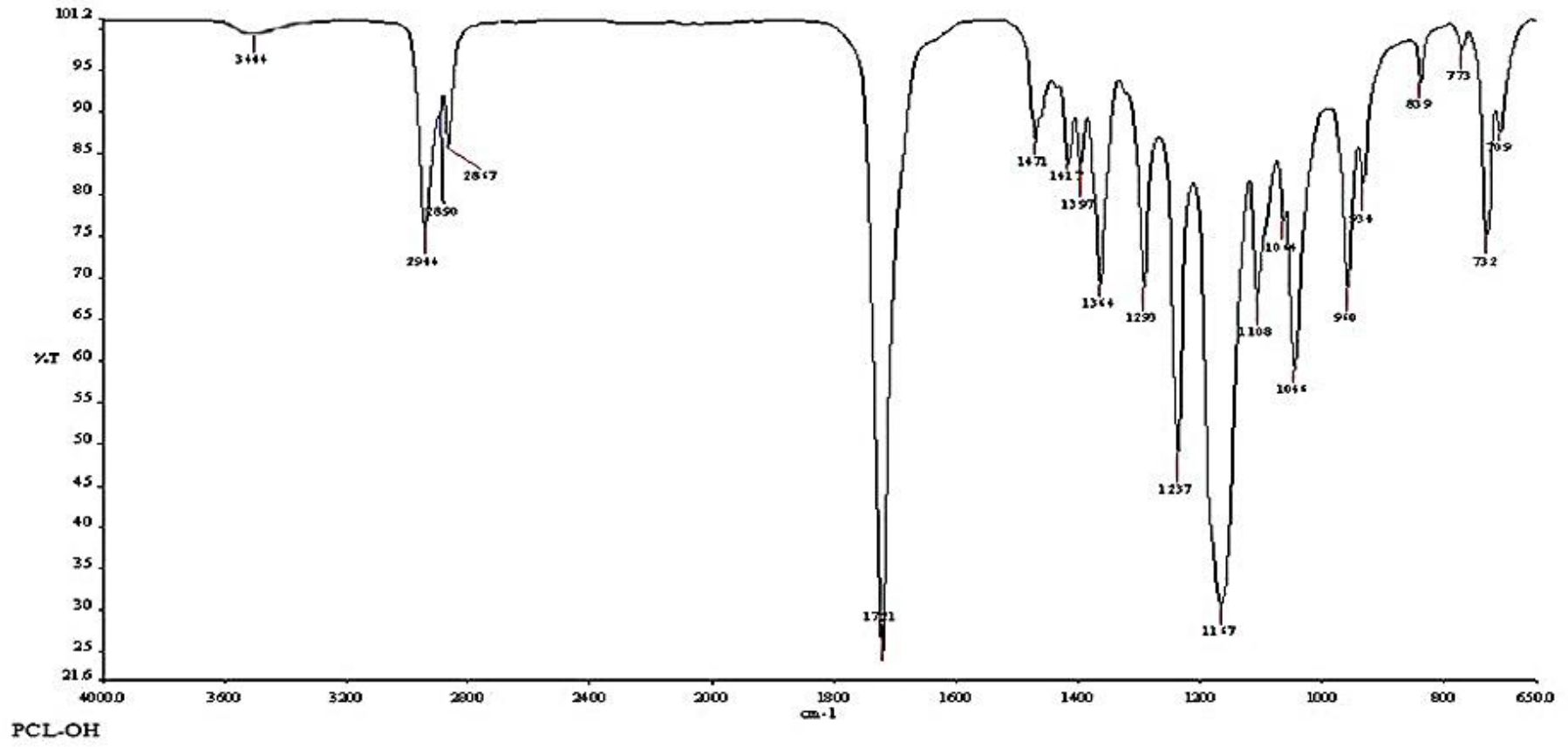
Ek Şekil 11. (m)Bileşğinin kütle spektrumu.



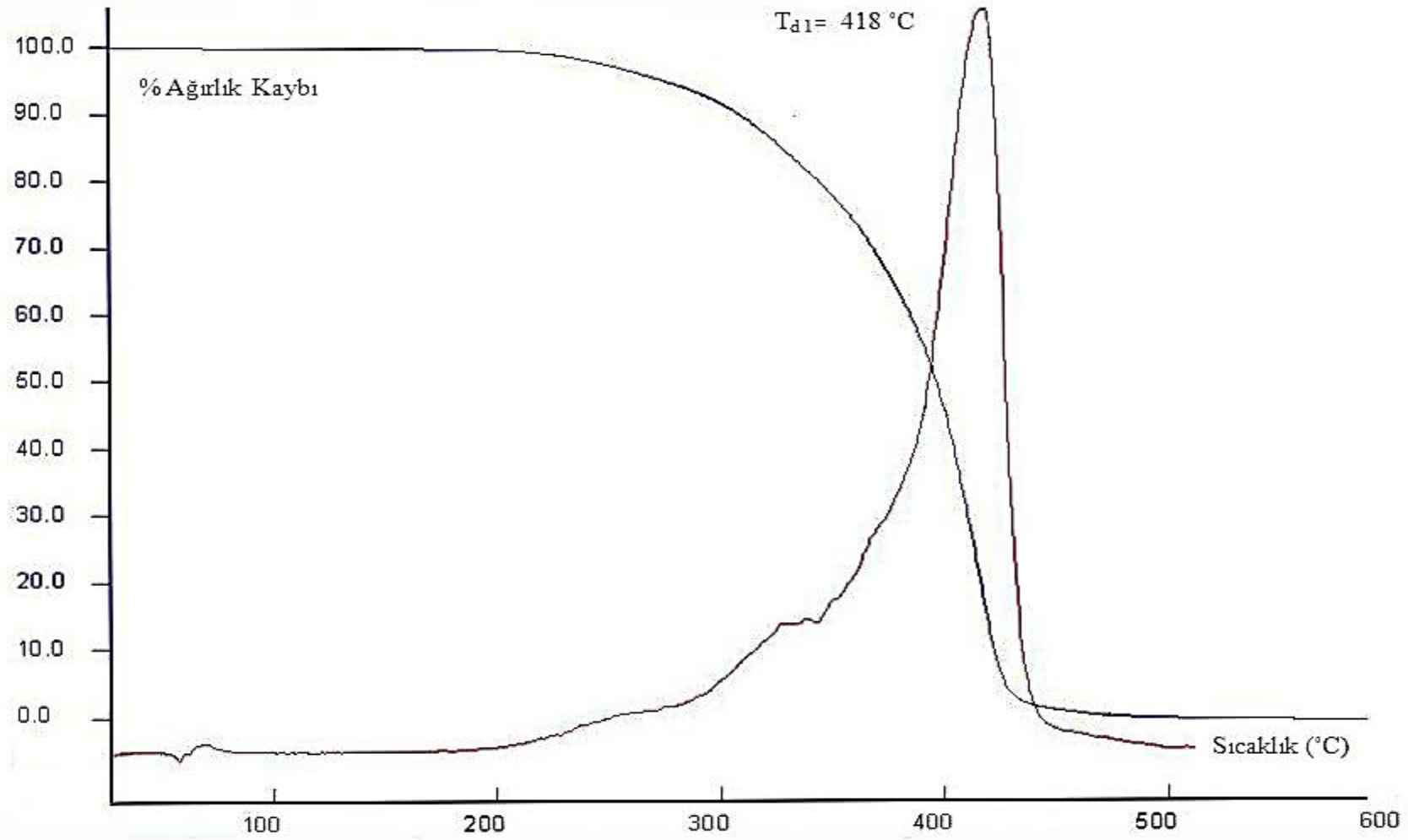
Ek Şekil 12. *d*PCLOH makromonomerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



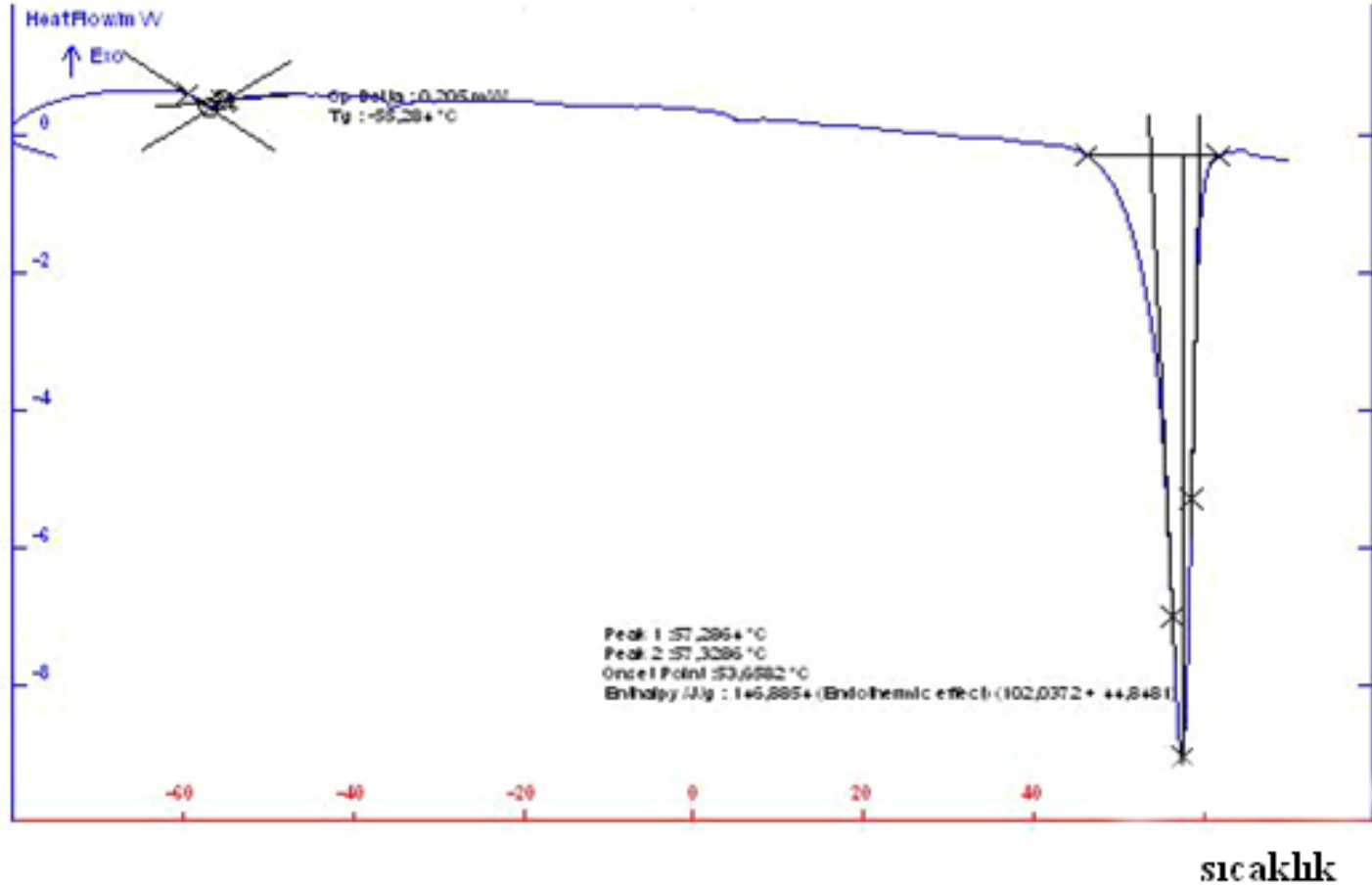
Ek Şekil 13. *d*PCLOH makromonomerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



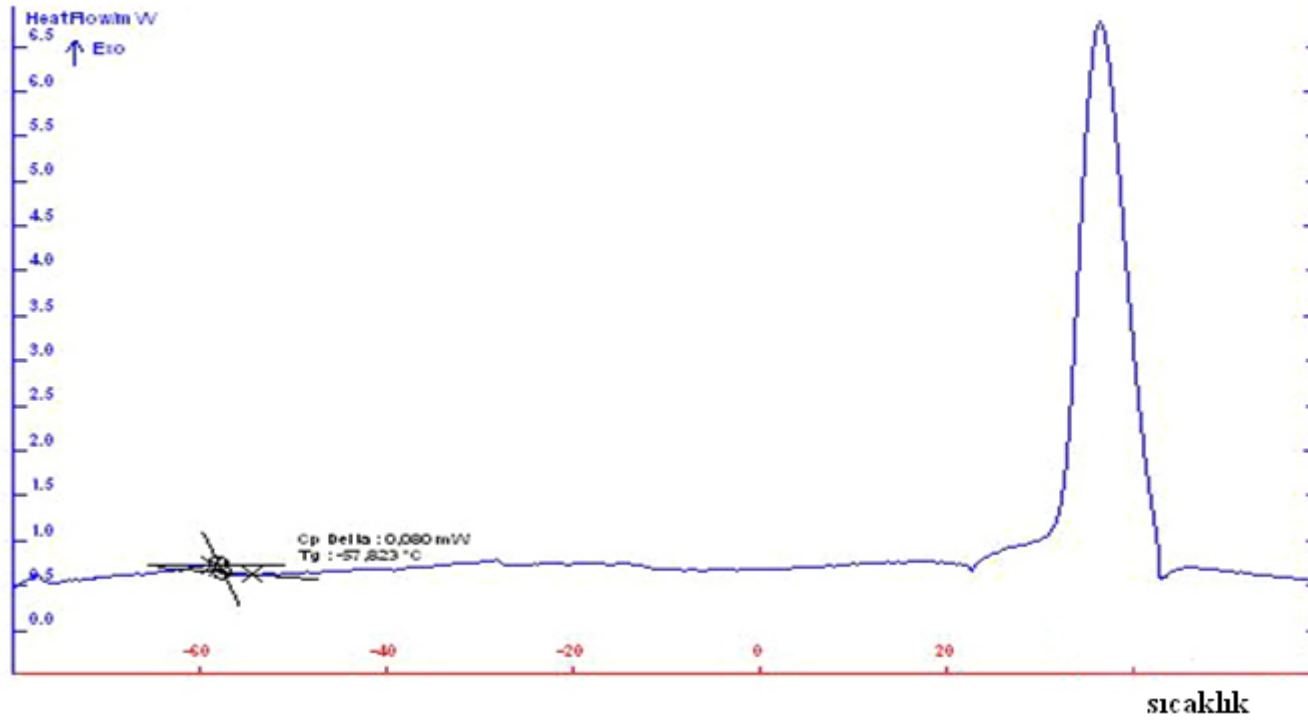
Ek Şekil 14. *d*PCLOH makromonomerinin FT-IR spektrumu.



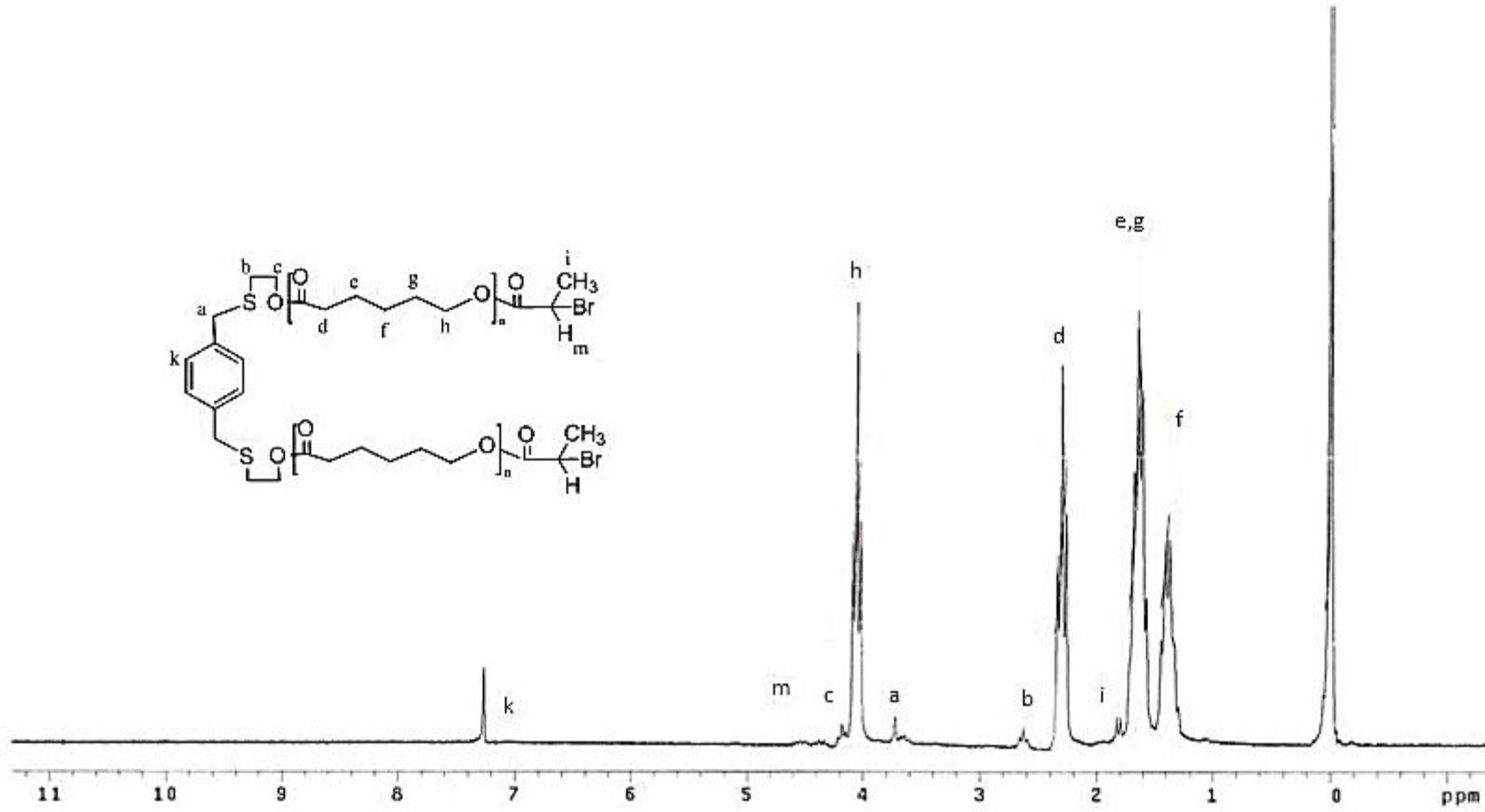
Ek Şekil 15. dPCLOH makromonmerinin TGA eğrisi.



Ek Şekil 16. dPCLOH DSC termogramı.

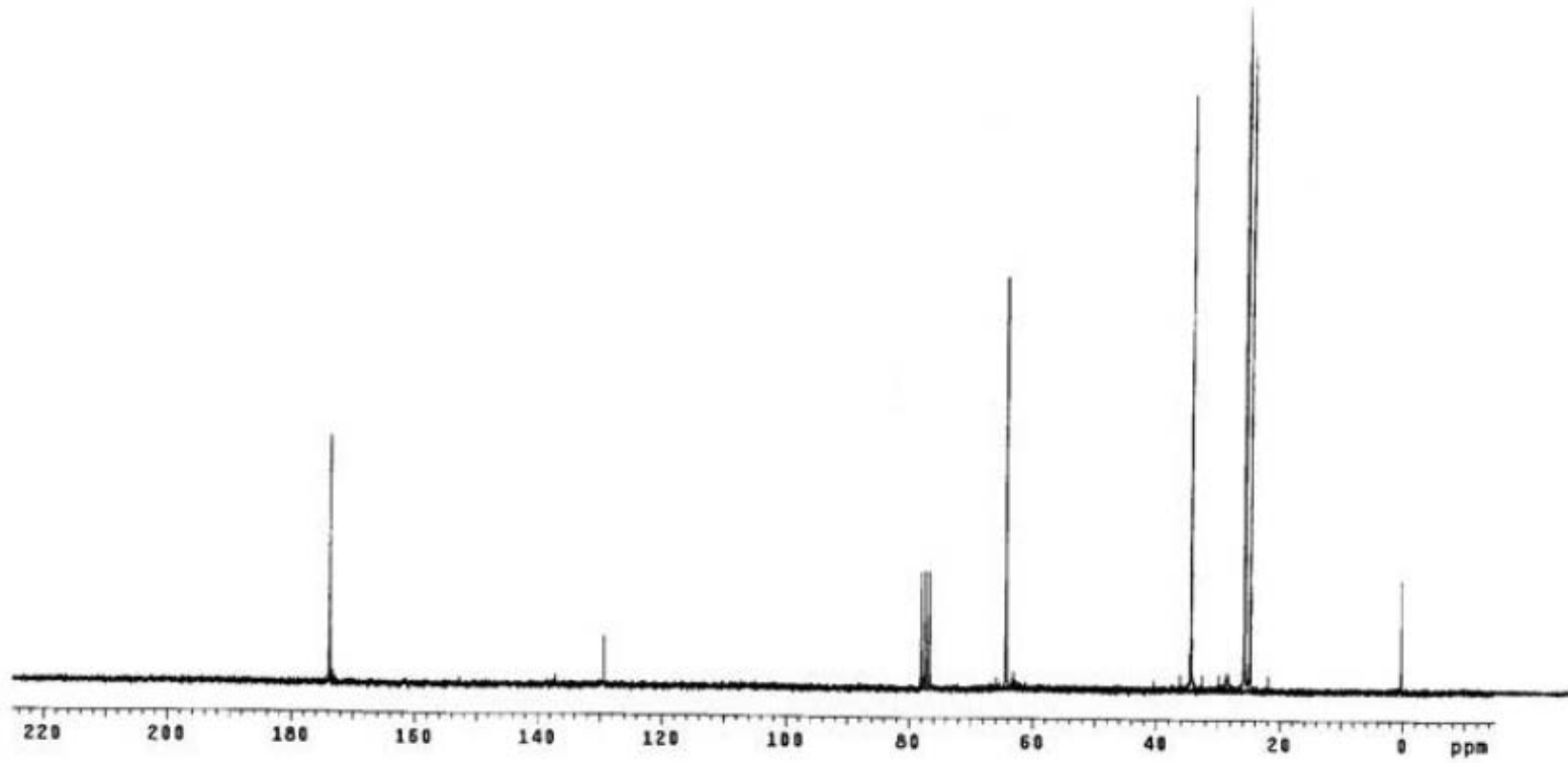


Ek Şekil 17. *d*PCLOH DSC(2) termogramı.

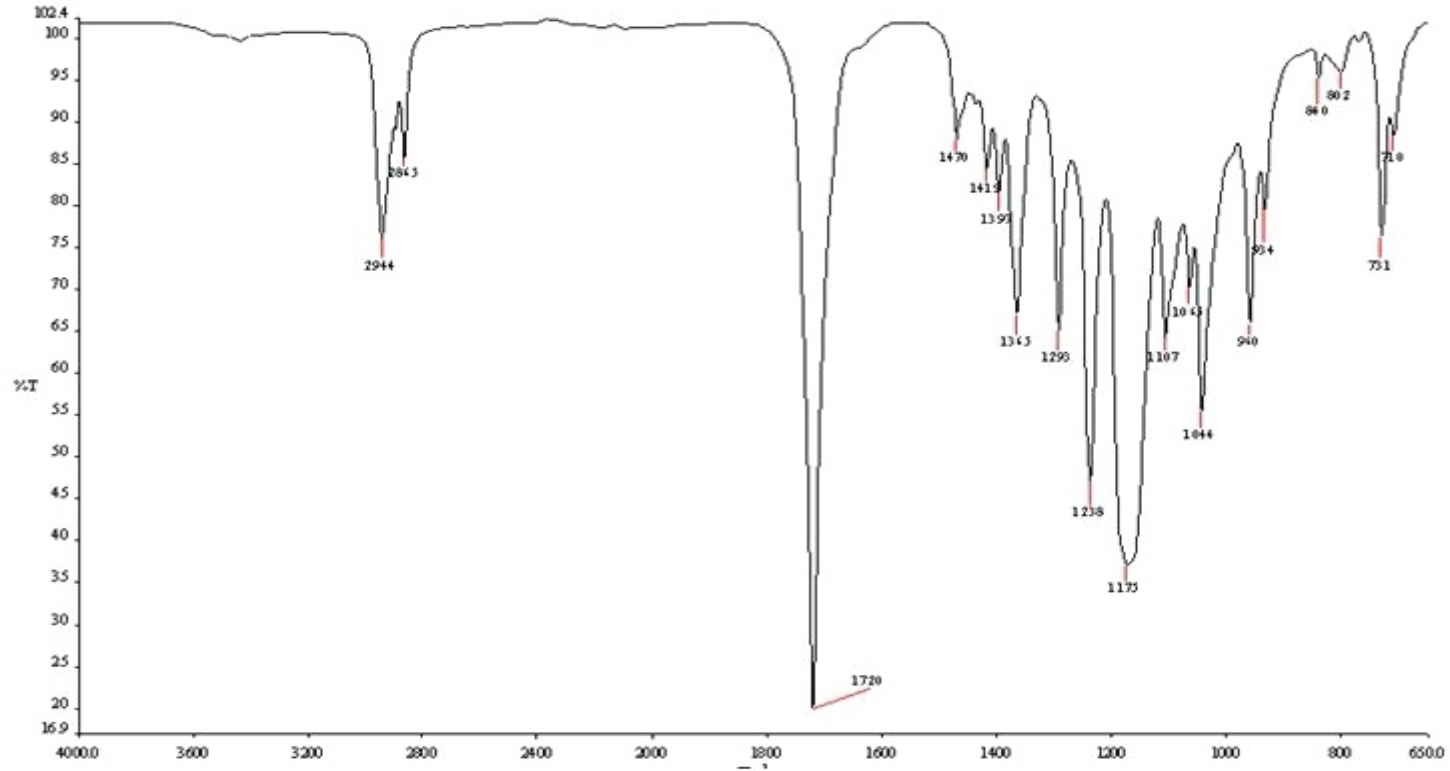


Ek Şekil 18. *d*PCLBr makrobaşlatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

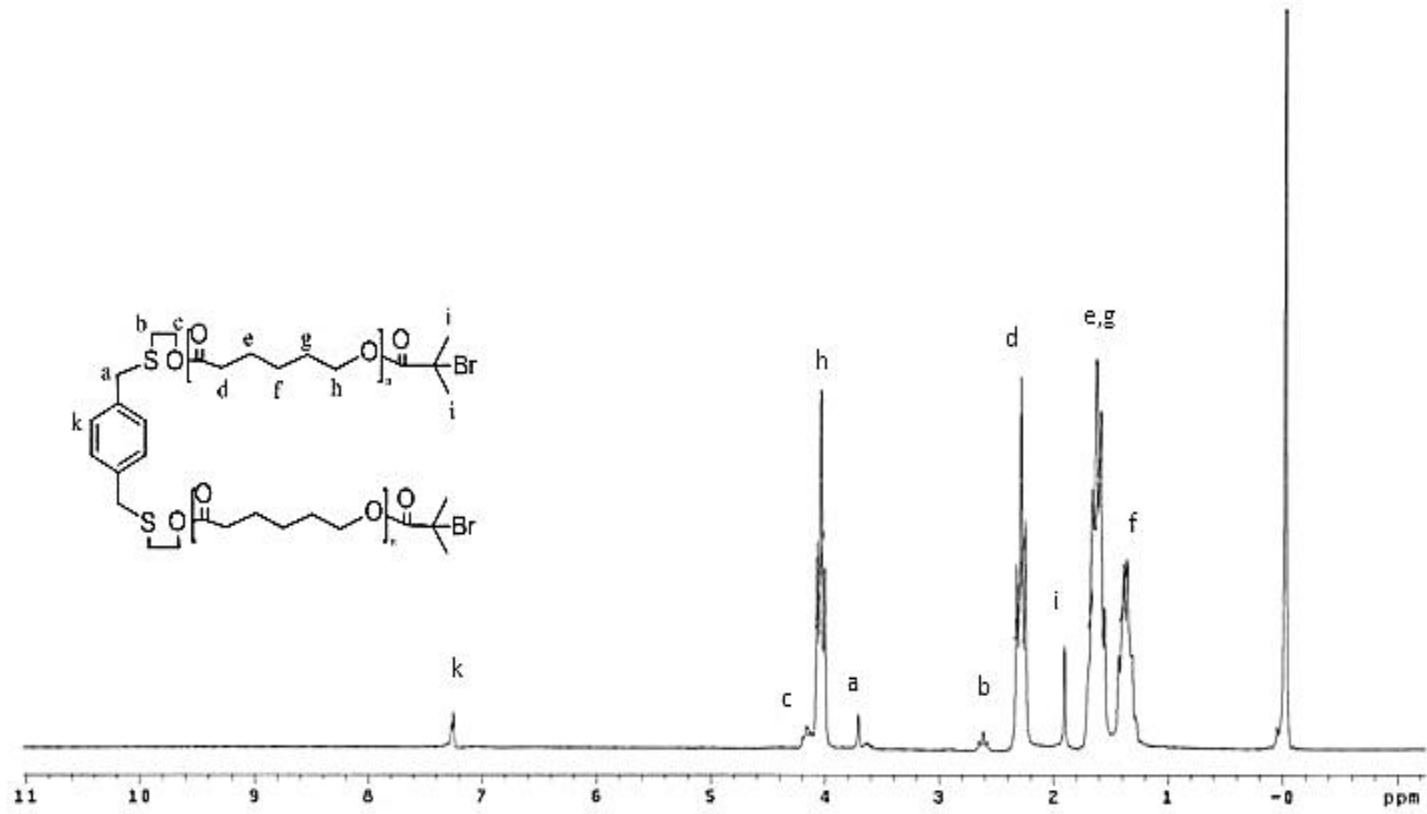




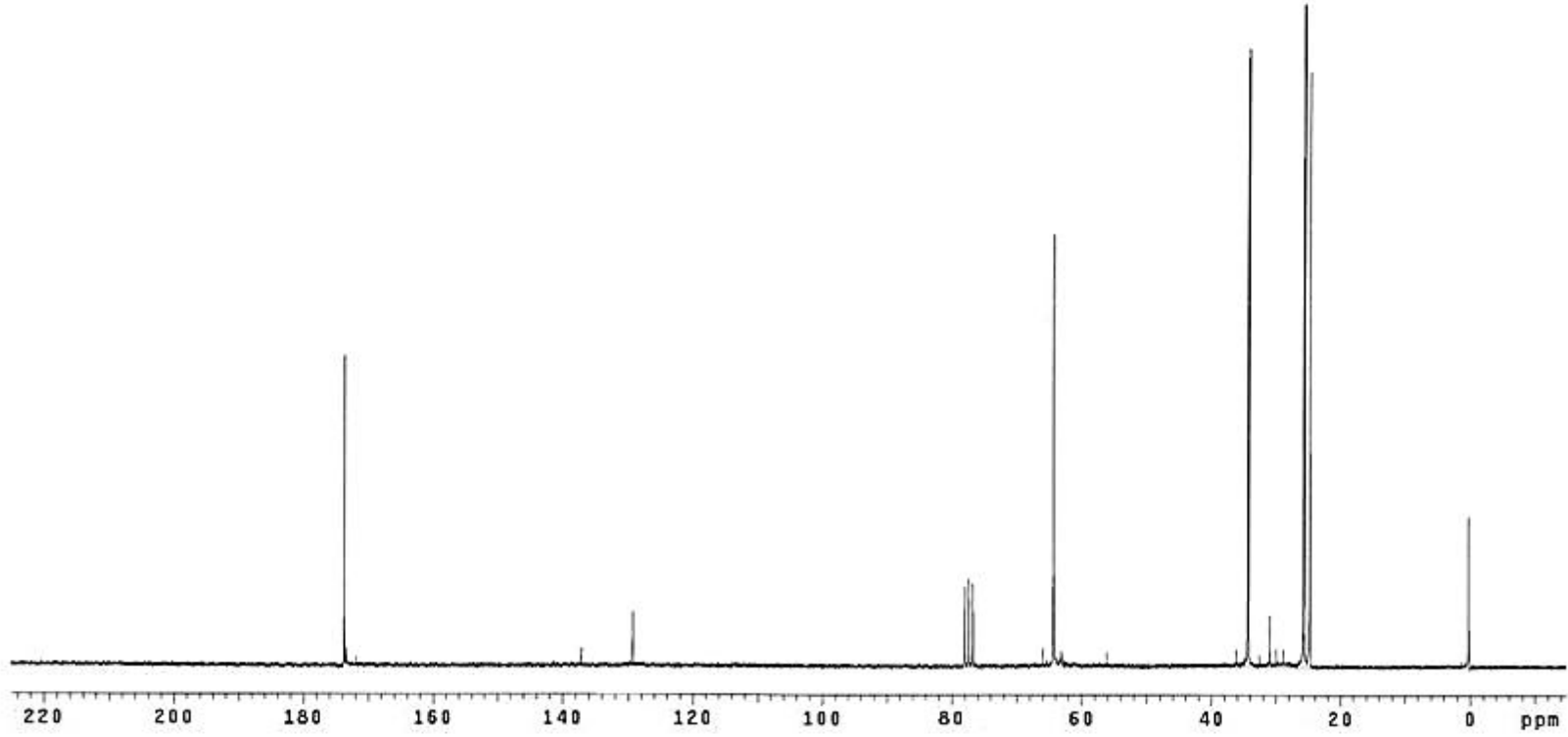
Ek Şekil 19. *d*PCLBr makrobaşlatıcı  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



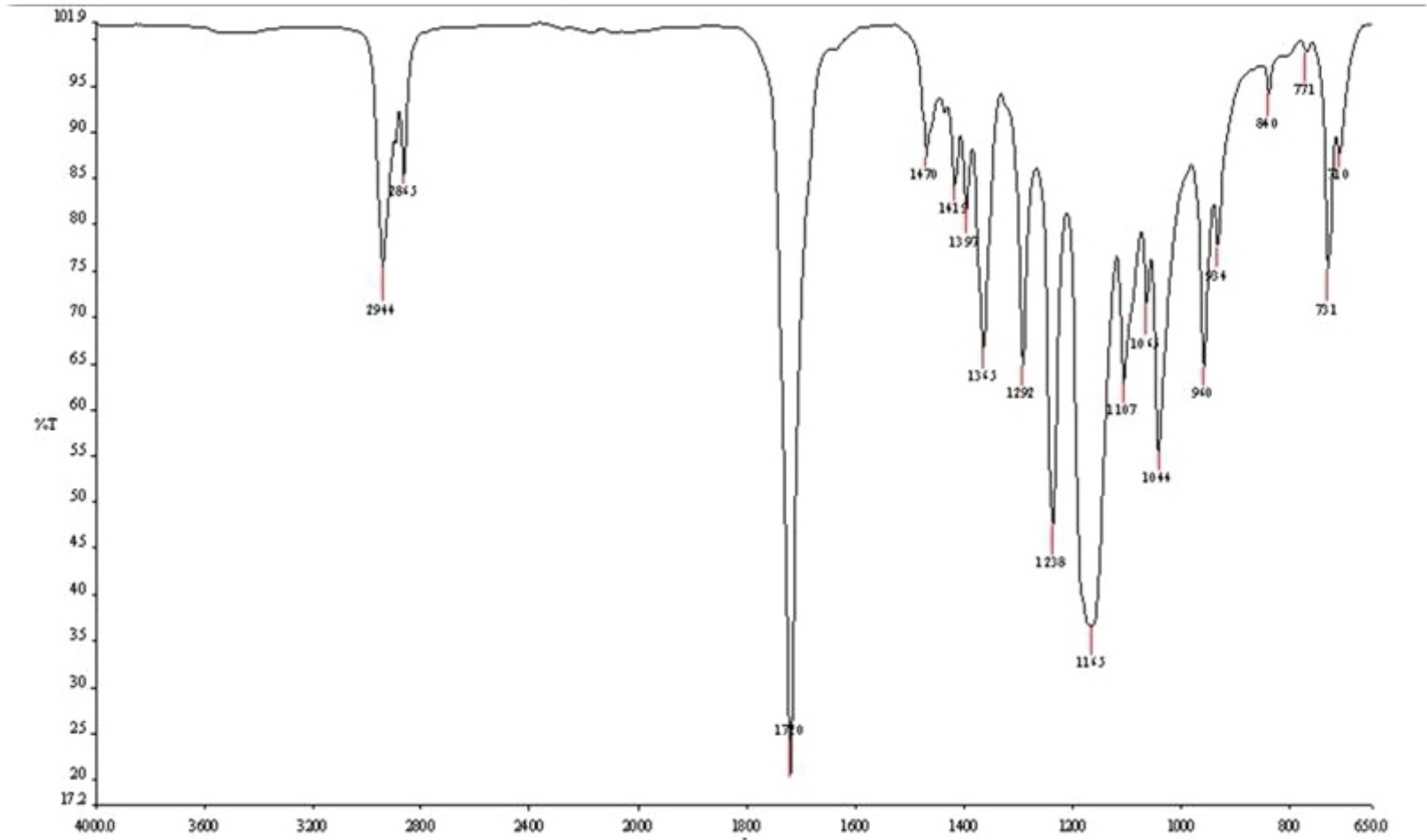
Ek Şekil 20. dPCLBr makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu.



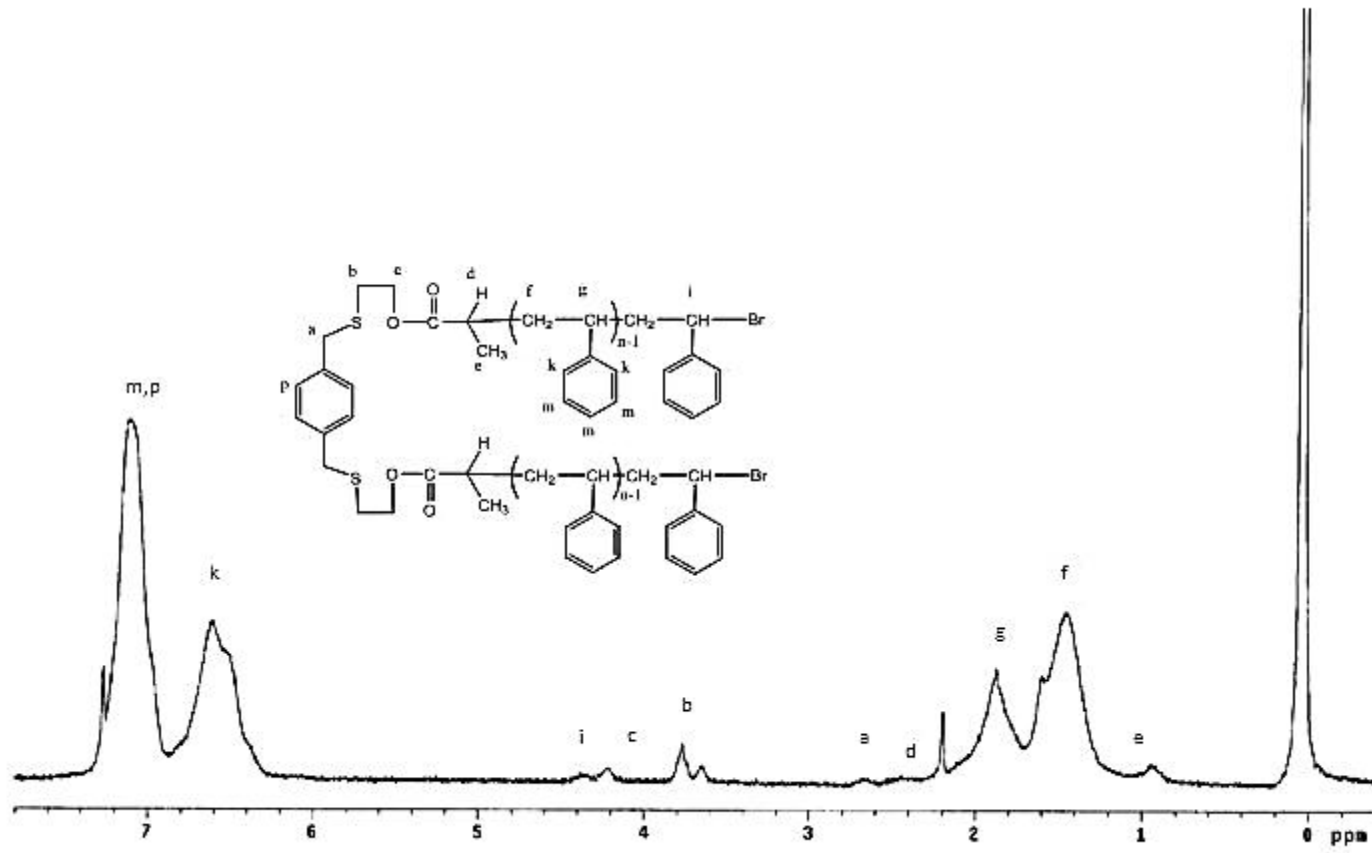
Ek Şekil 21. *d'*PCLBr makrobaşılatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



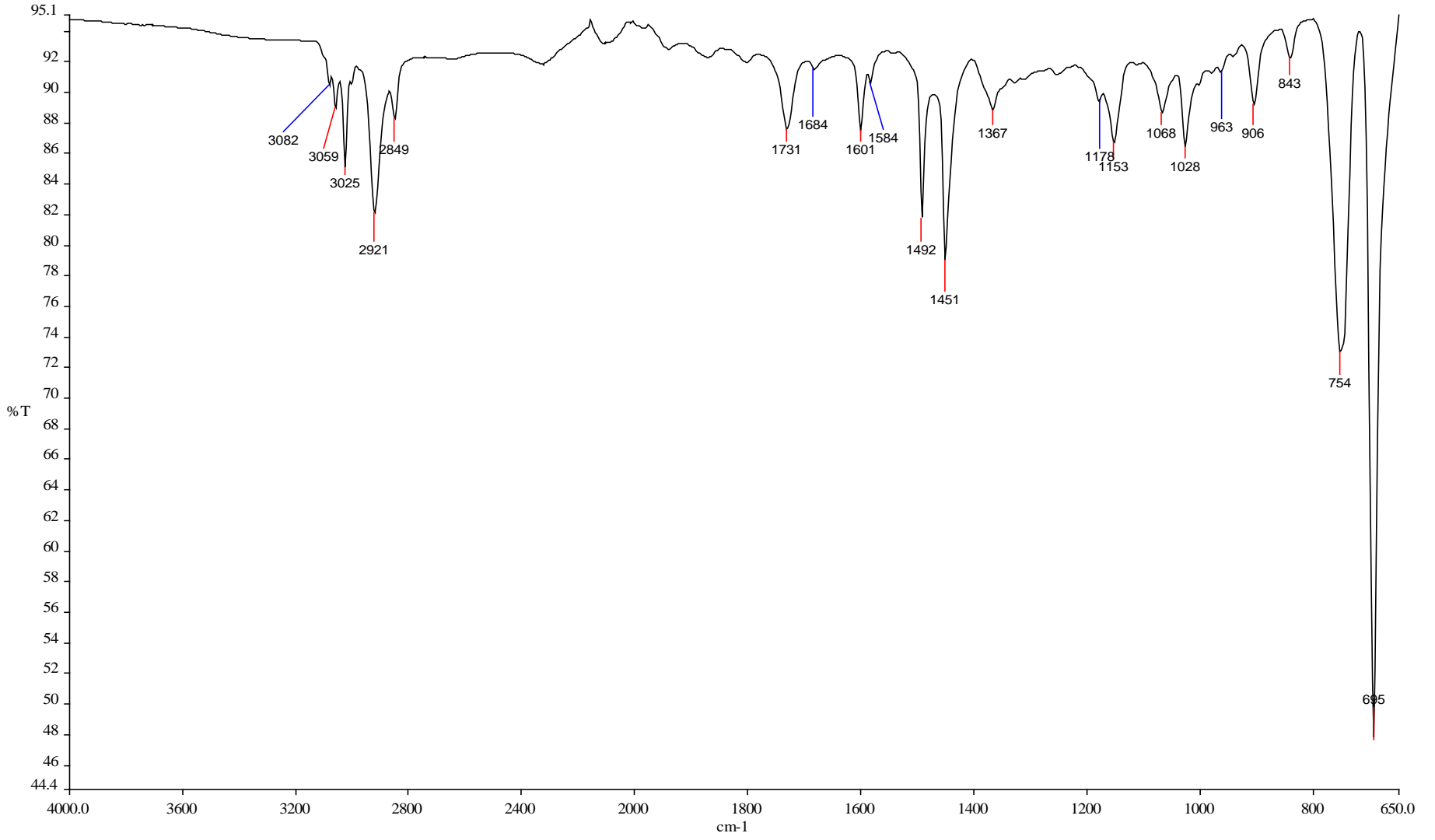
Ek Şekil 22. *d'*PCLBr makrobaşlatıcı  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



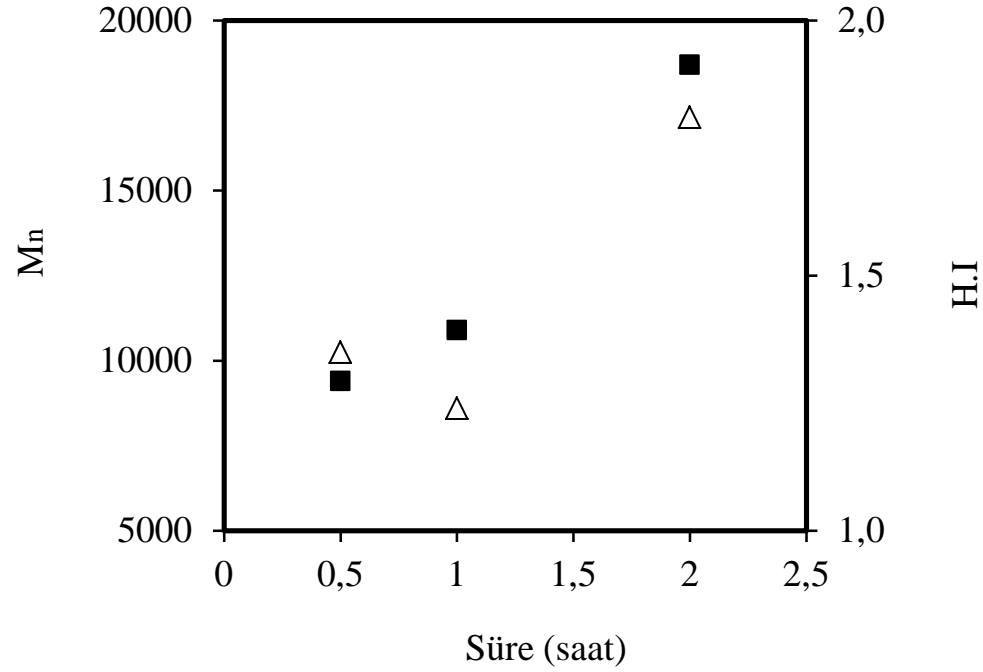
Ek Şekil 23. *d'*PCLBr makrobaşılatıcı FT-IR spektrumu.



Ek Şekil 24. pPS makrobaşlatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



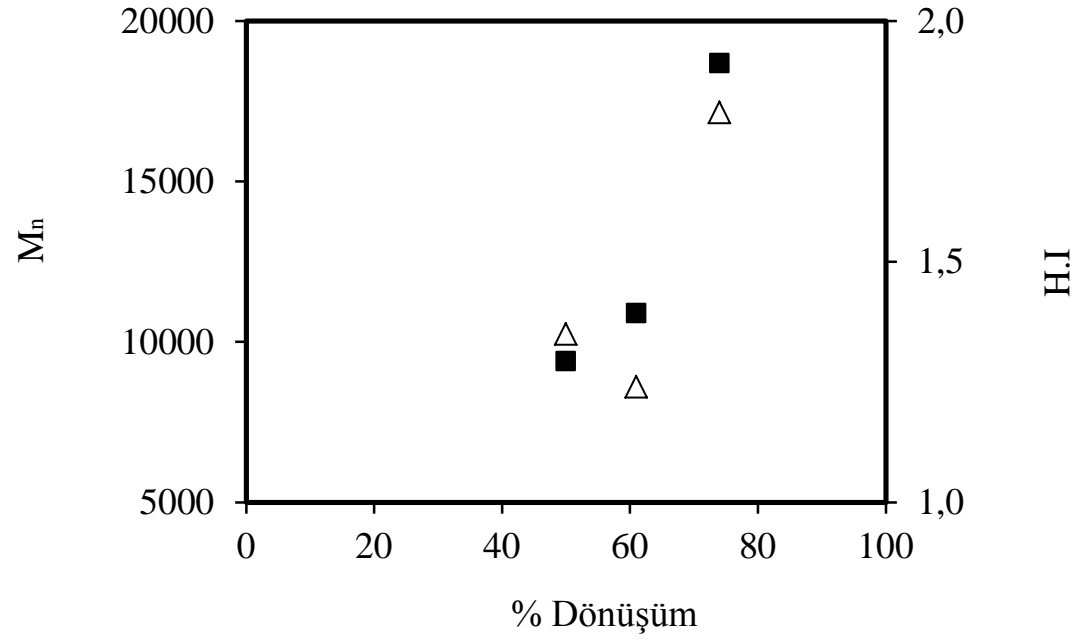
Ek Şekil 25. pPS makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu.



- : Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim  
Δ: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 26. *p*PS makrobaşlatıcının  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.

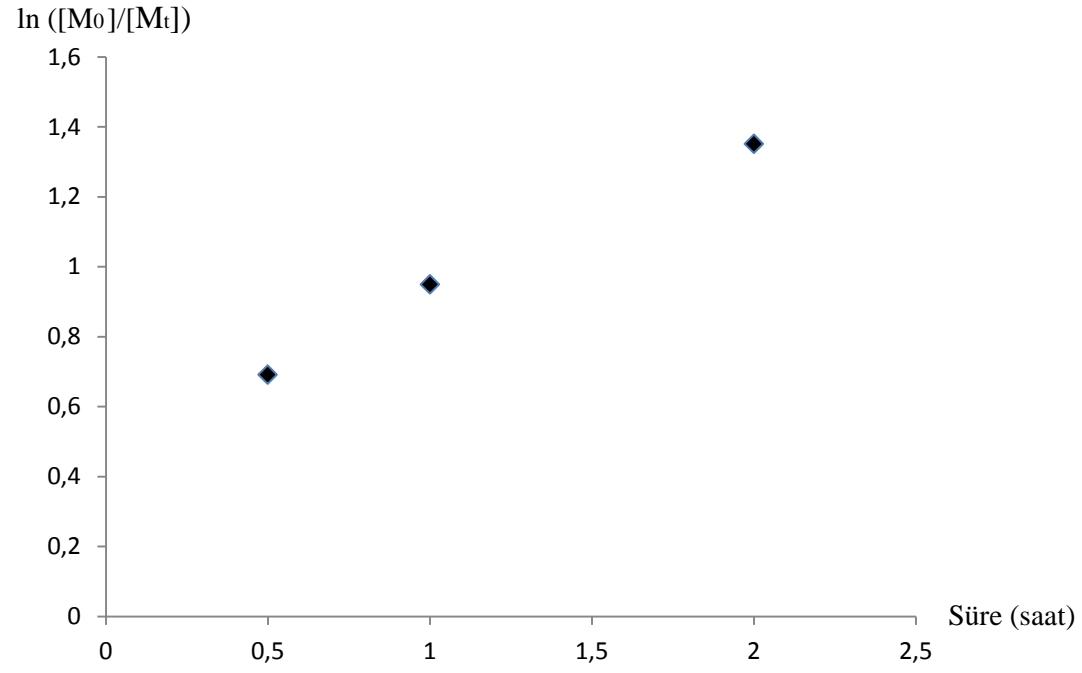




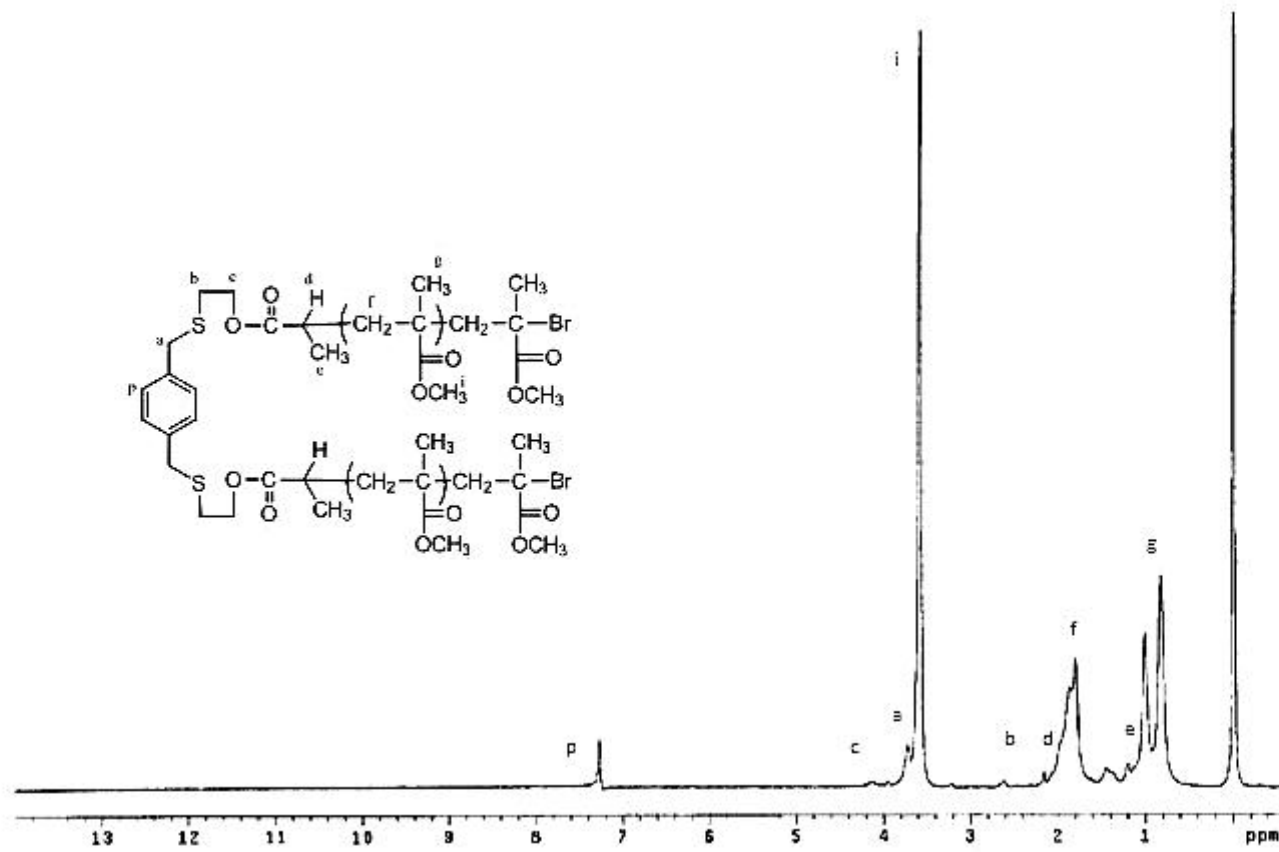
■: % Dönüşüm ile M<sub>n</sub> arasındaki değişim

Δ: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

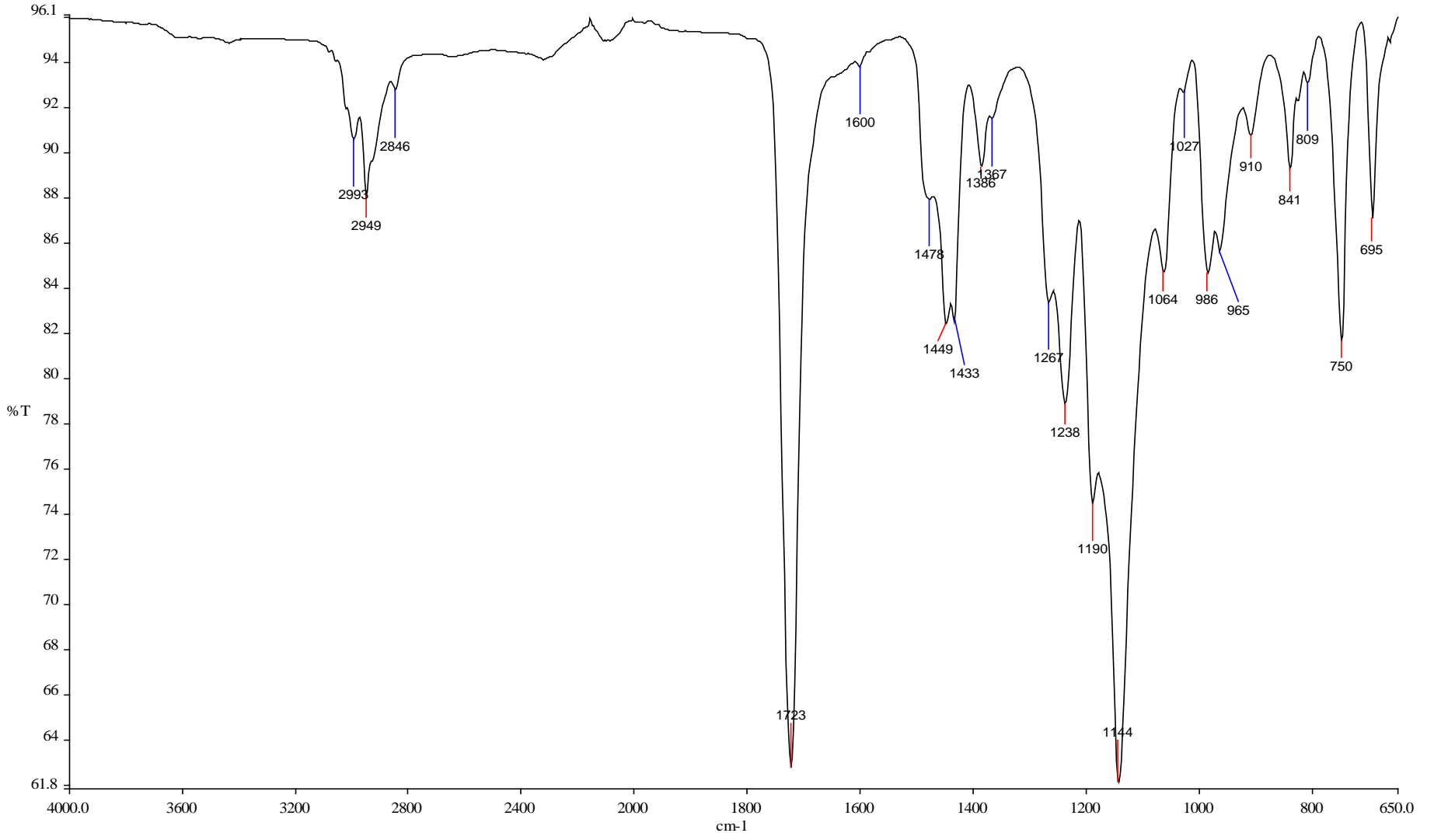
Ek Şekil 27. *p*PS makrobaşlatıcının M<sub>n</sub> ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.



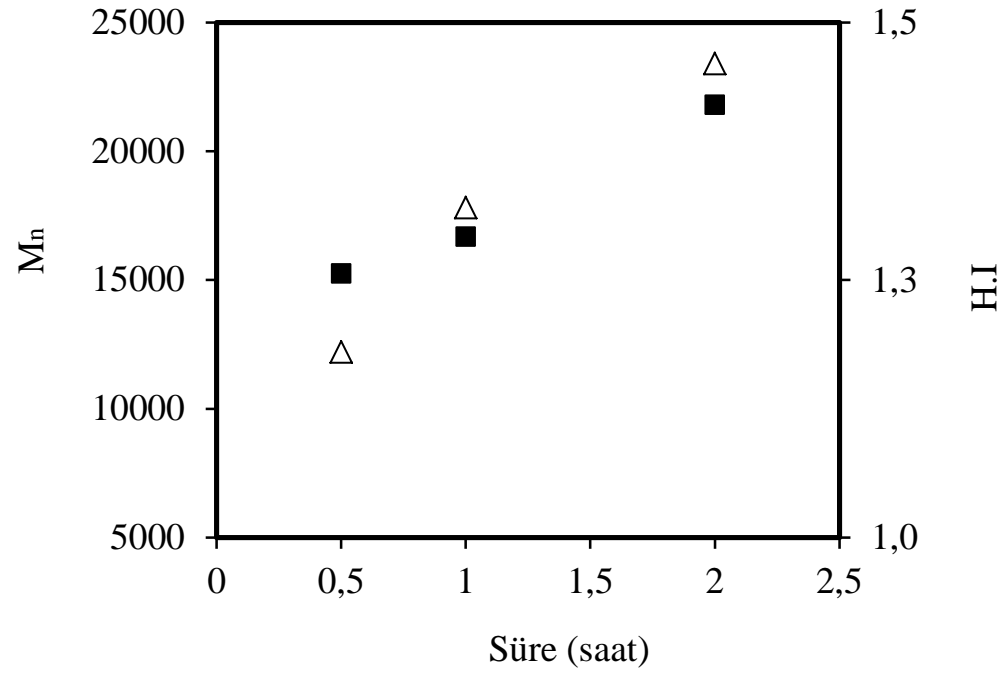
Ek Şekil 28. *p*PS makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.



Ek Şekil 29. *p*PMMA makrobaşlatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

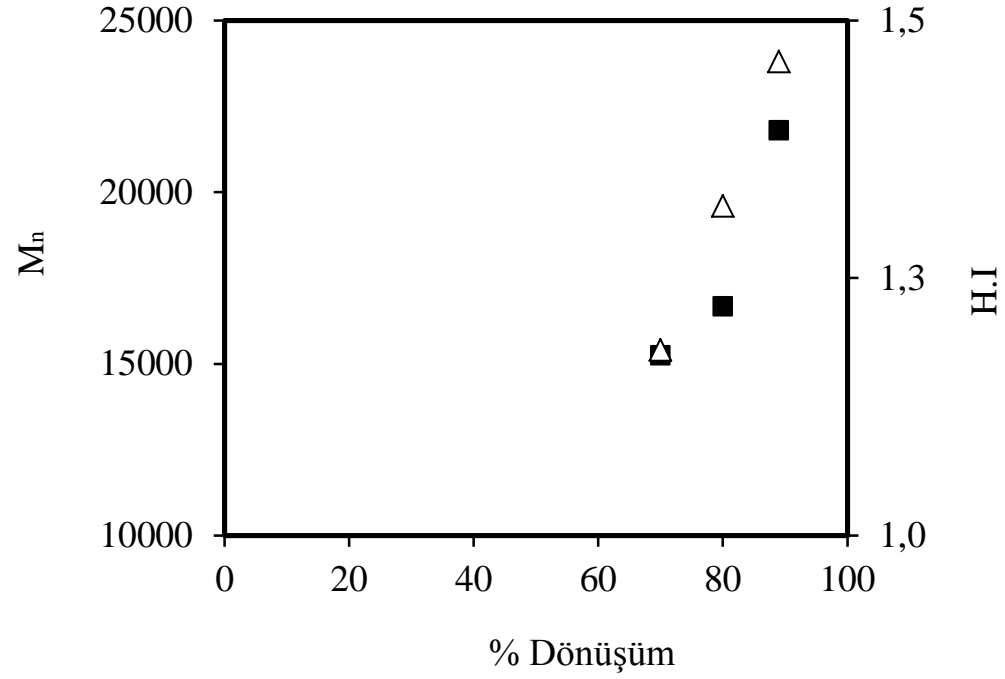


Ek Şekil 30. pPMMA makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu.



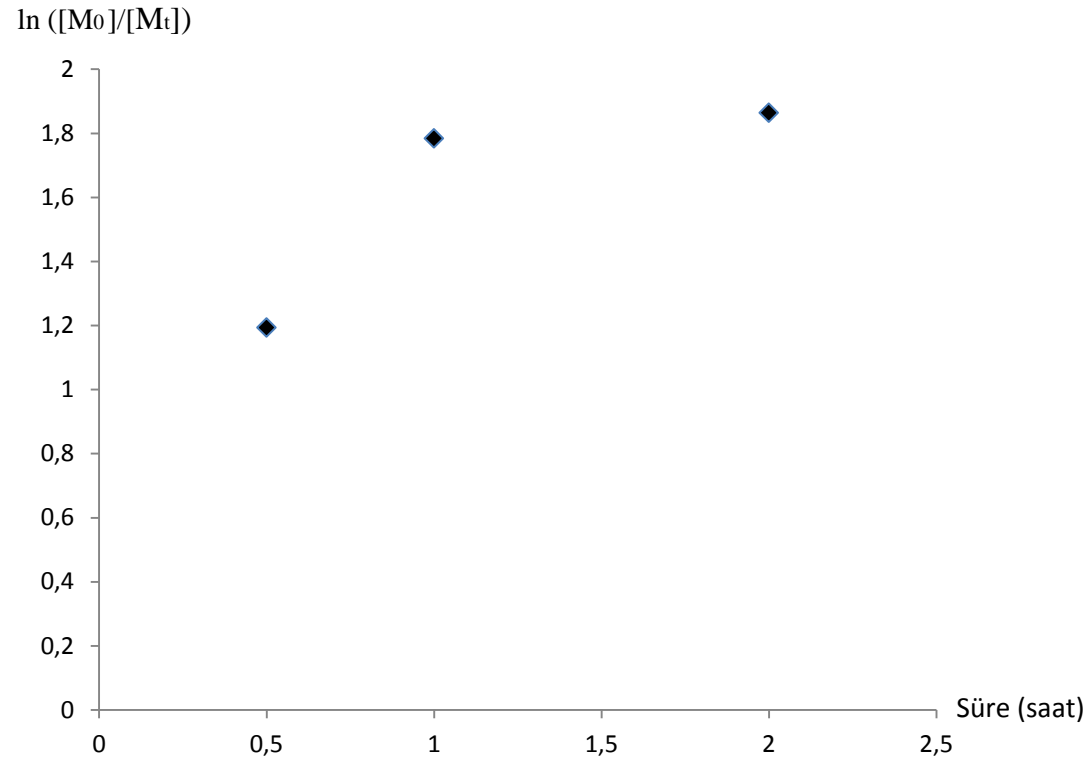
■: Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim  
△: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 31. *p*PMMA makrobaşlatıcı için  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.

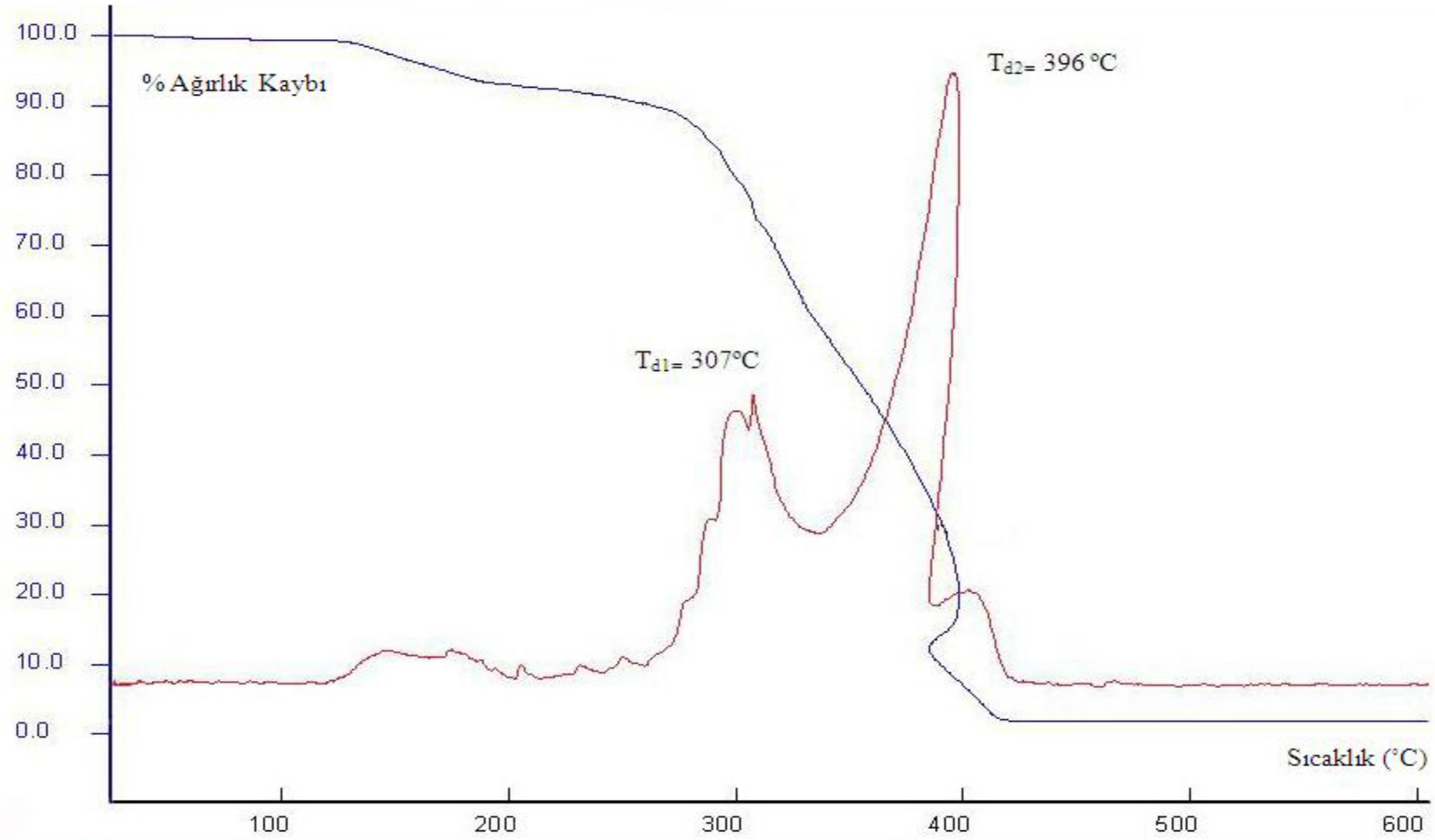


■: % Dönüşüm ile M<sub>n</sub> arasındaki değişim  
△: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 32. *p*PMMA makrobaşılatıcının M<sub>n</sub> ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.

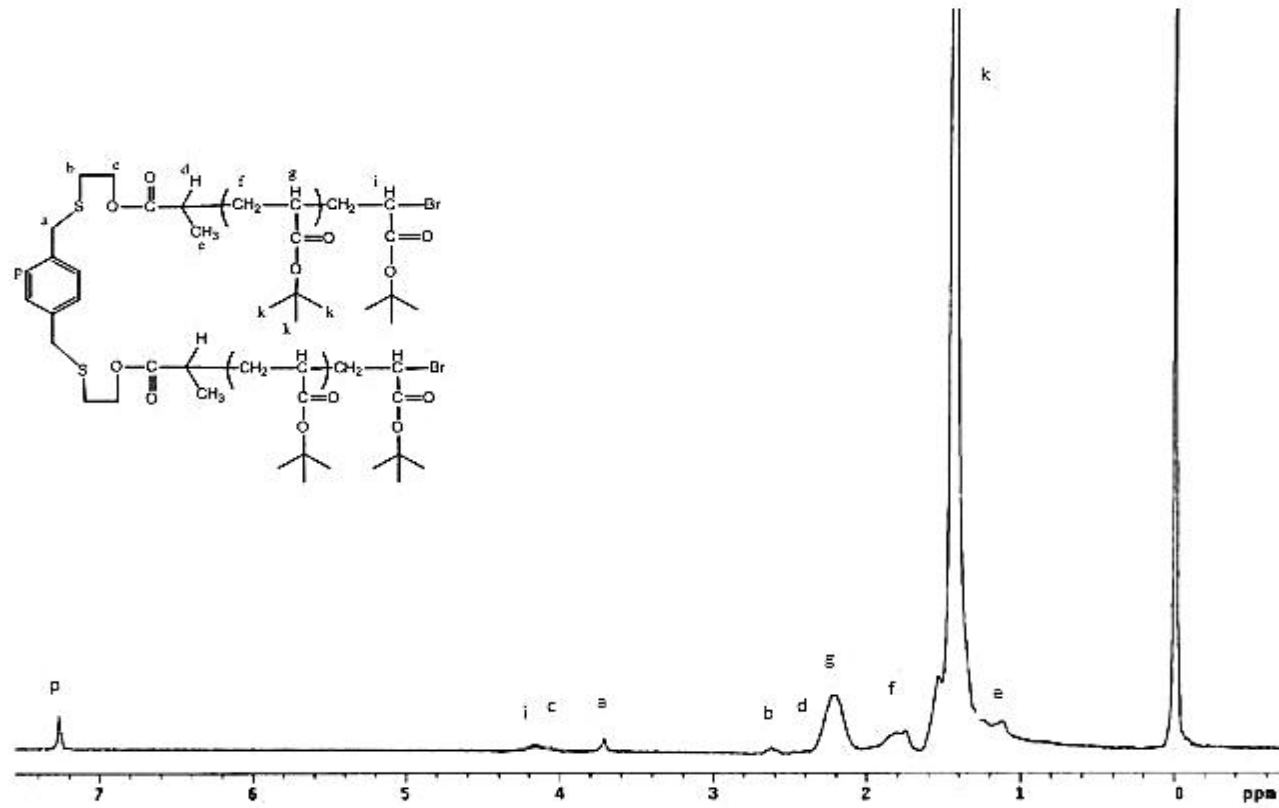


Ek Şekil 33. *p*PMMA makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.

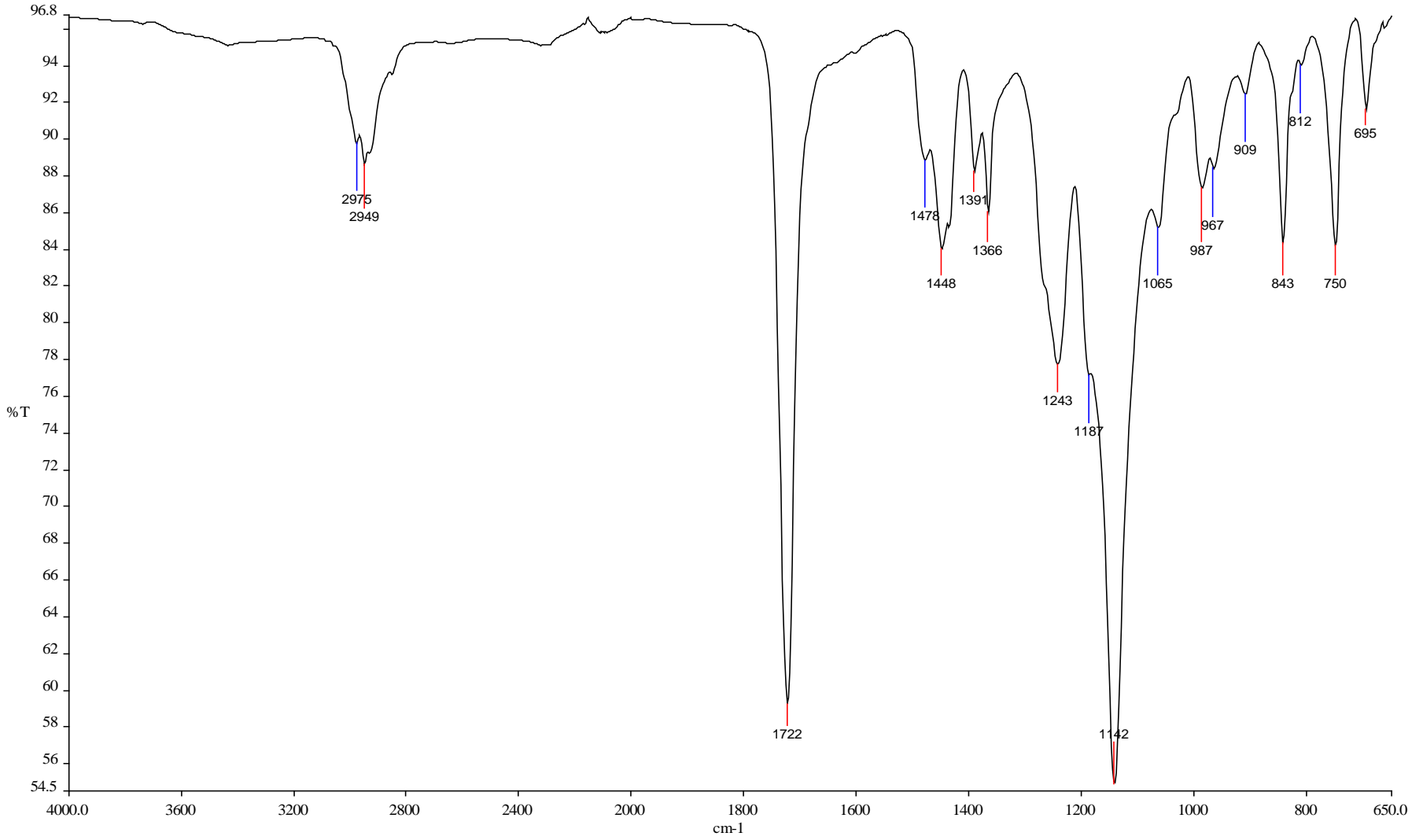


Ek Şekil 34. pPMMA makrobaşlatıcının TGA termogramı.

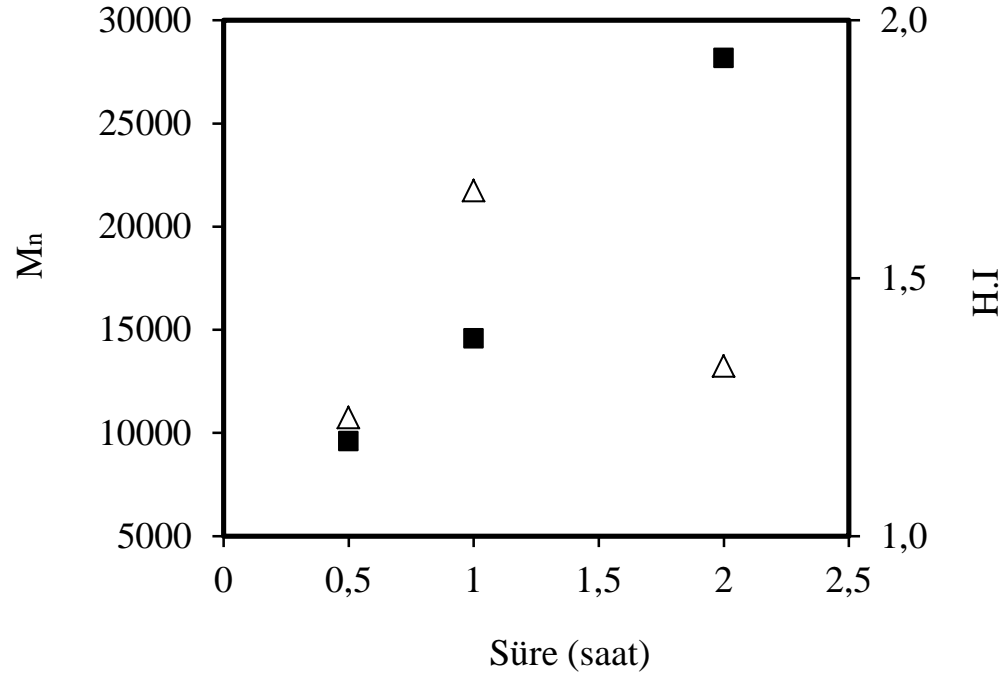




Ek Şekil 35. *p*PtBA makrobaşılatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

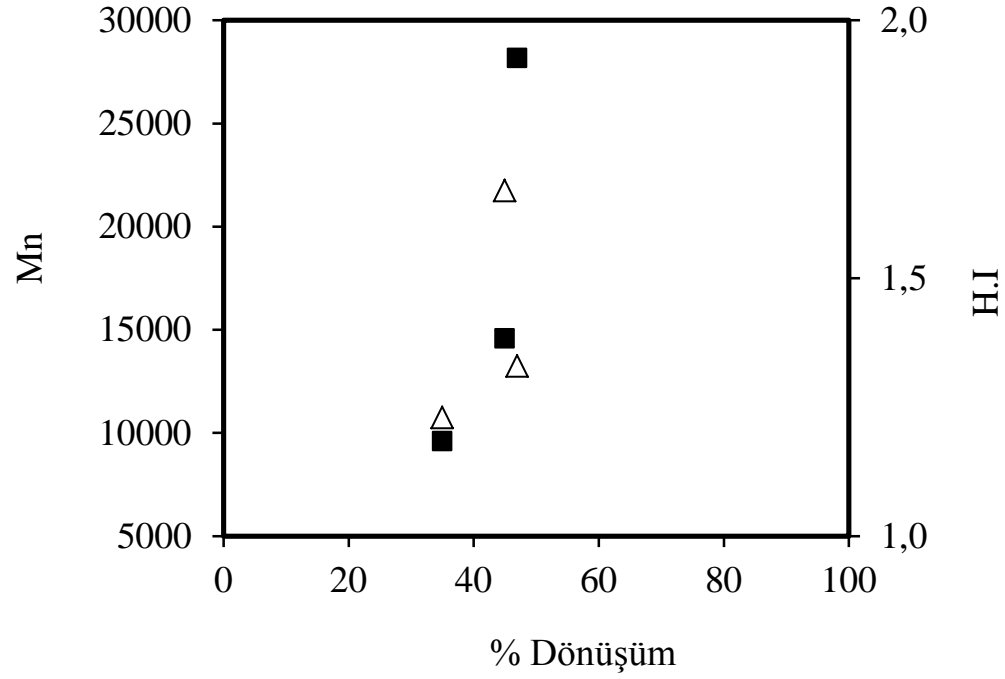


Ek Şekil 36. pPtBA makrobaşlatıcı FT-IR spektrumu.



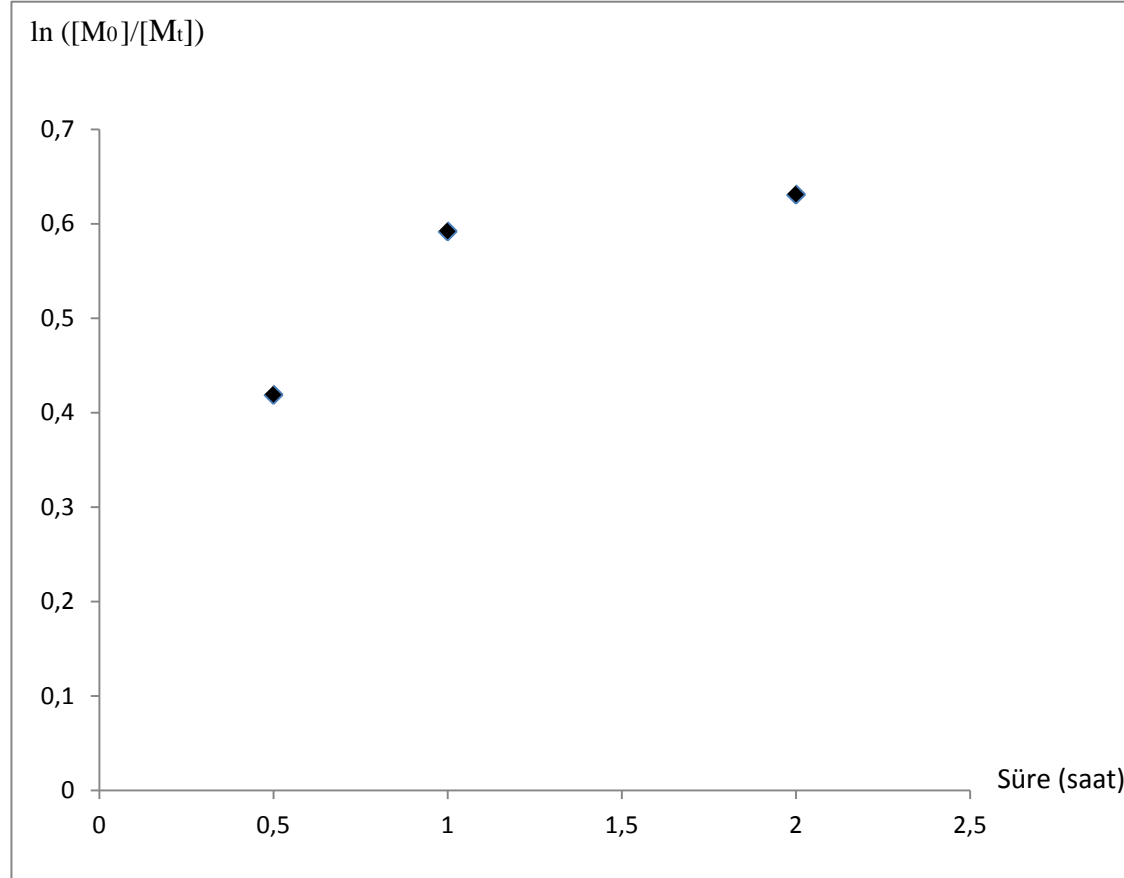
- : Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim
- △: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 37. *pPtBA* makrobaşlatıcı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.

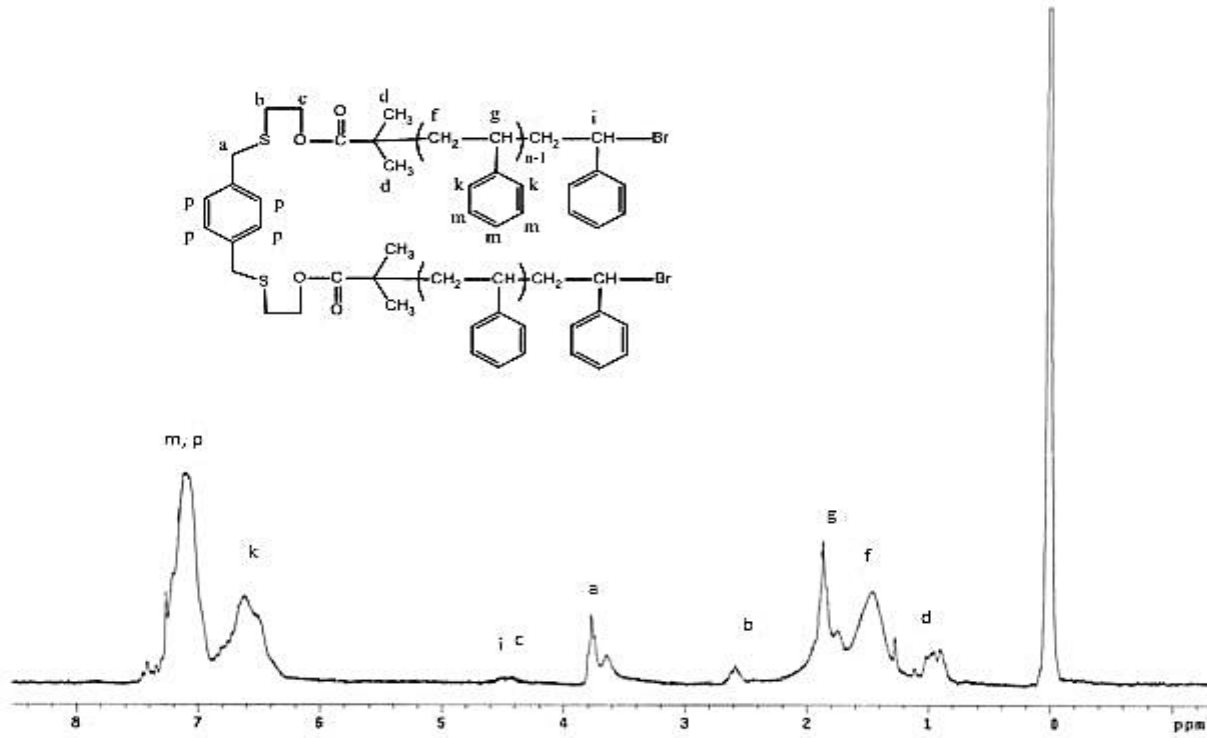


■: % Dönüşüm ile  $M_n$  arasındaki değişim  
Δ: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

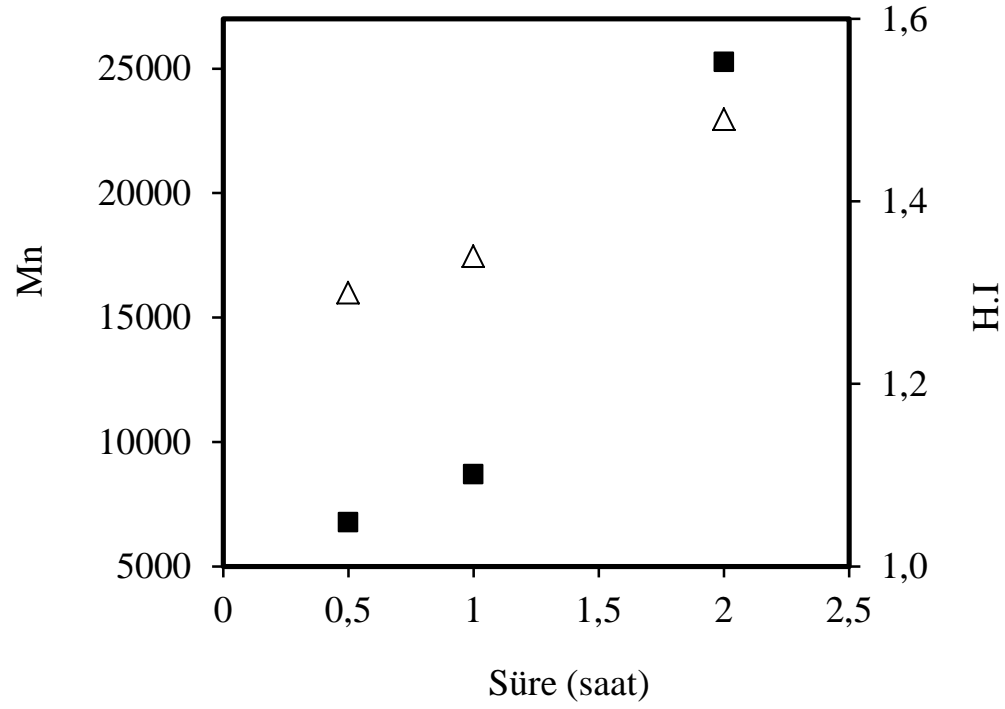
Ek Şekil 38. *pPtBA* makrobaşlatıcının  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.



Ek Şekil 39. *pPtBA* makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.



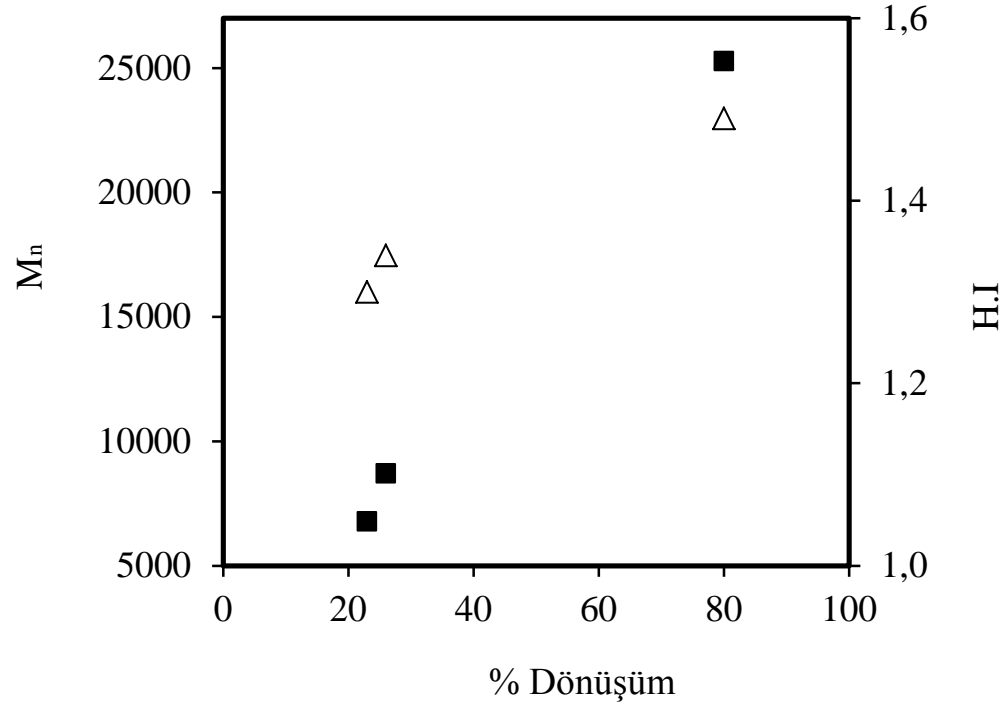
Ek Şekil 40. *m*PS makrobaşılatıcının <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



■: Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim

Δ: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

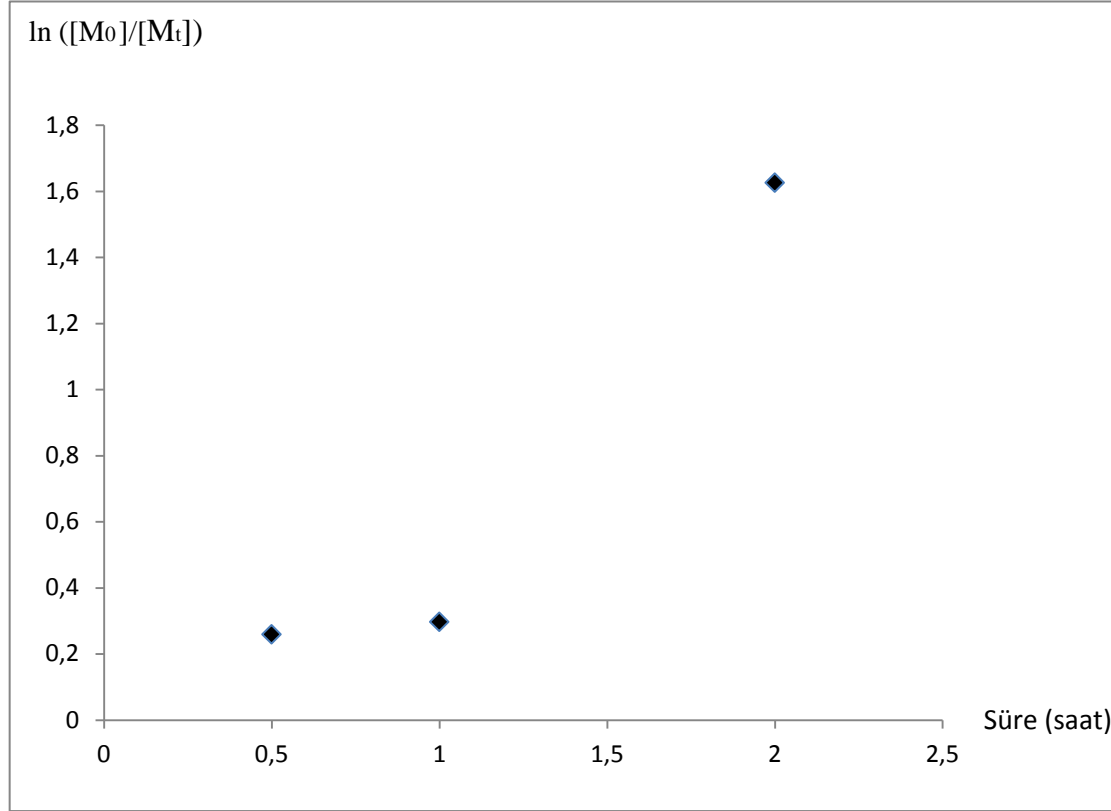
Ek Şekil 41. *m*PS makrobaşlatıcı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.



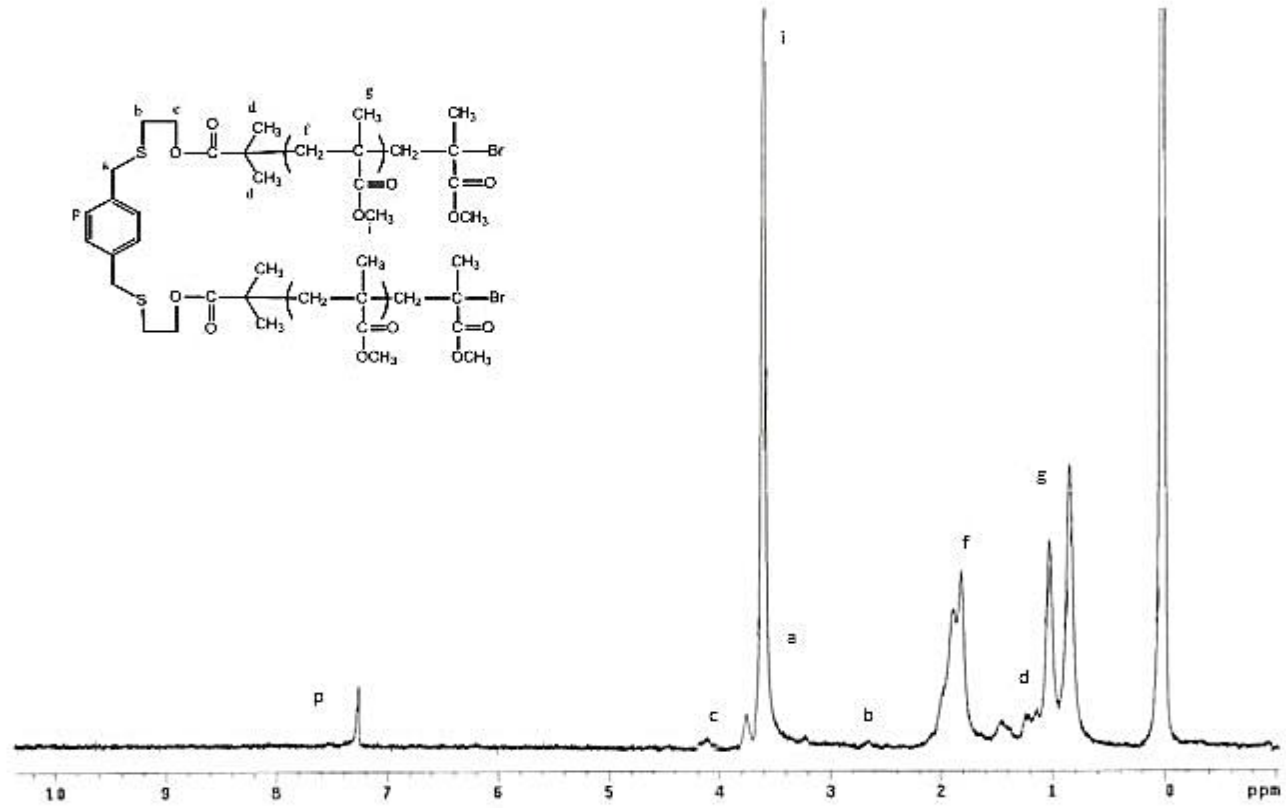
- : % Dönüşüm ile  $M_n$  arasındaki değişim  
Δ: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 42. *m*PS makrobaşılatıcının  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.

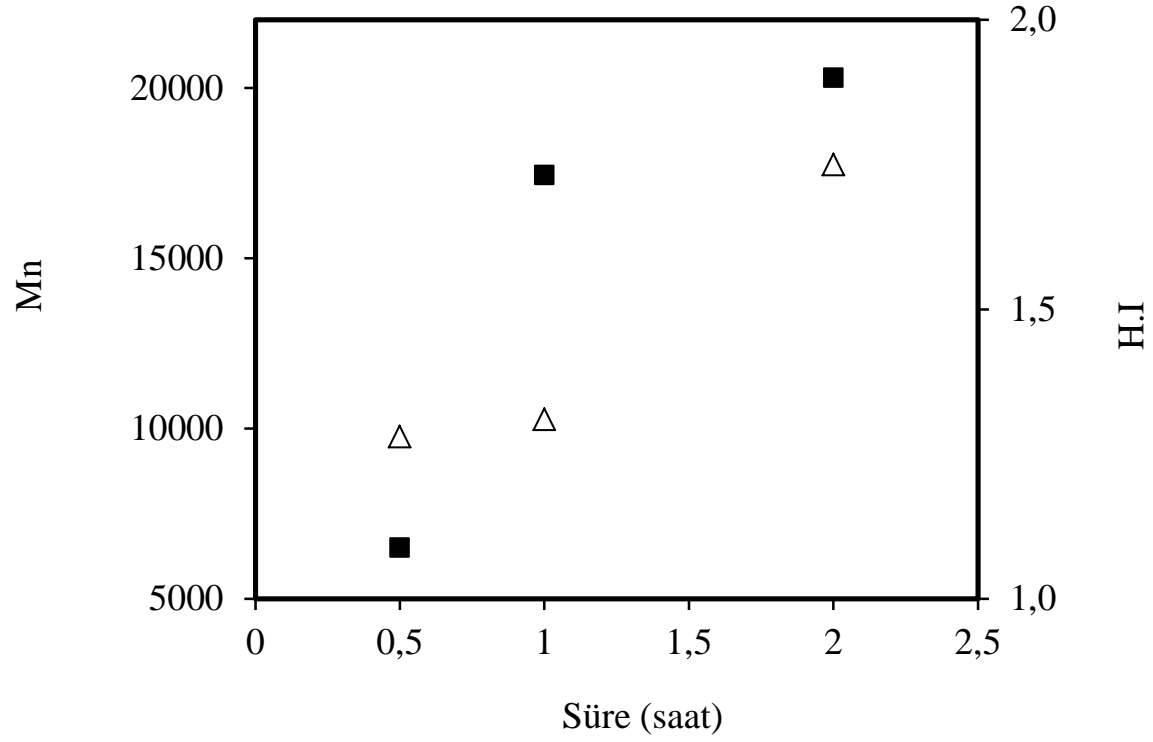




Ek Şekil 43. *m*PS makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.

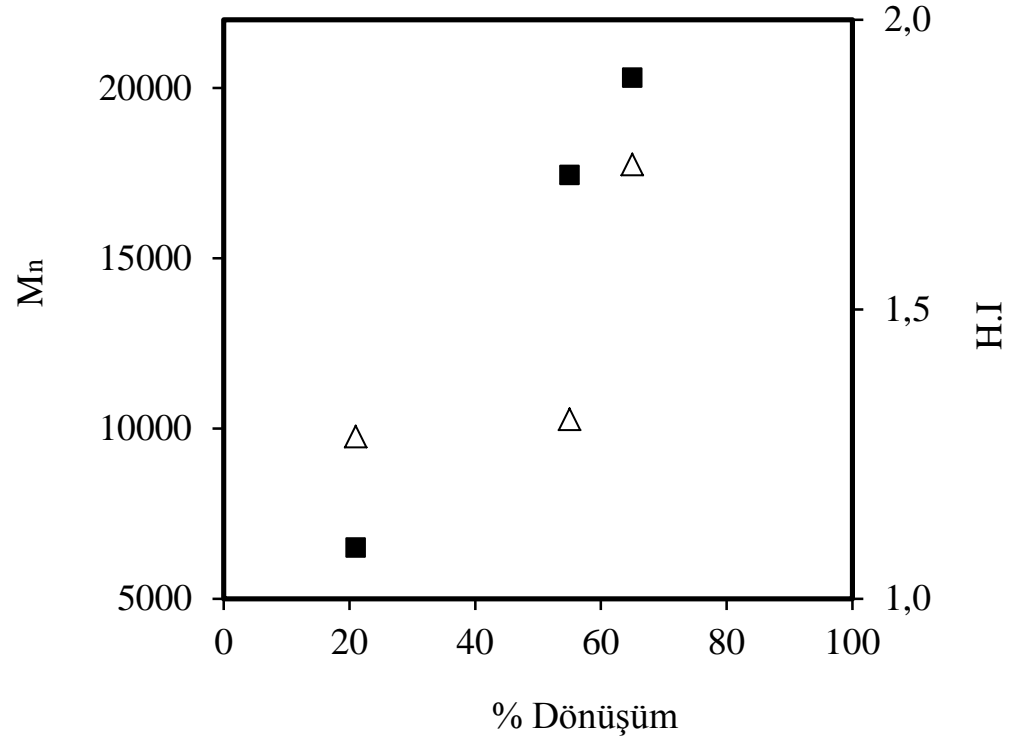


Ek Şekil 44. *m*PMMA makrobaşlatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



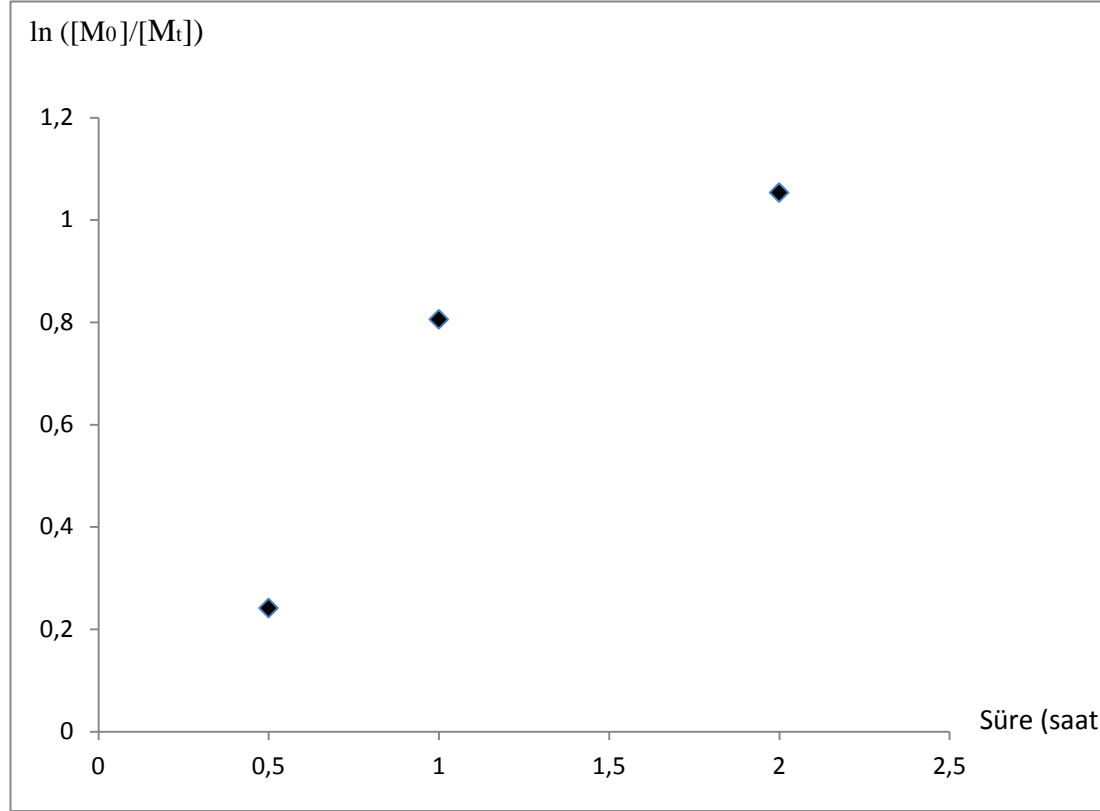
■: Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim  
△: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 45. *m*PMMA makrobaşlatıcı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.

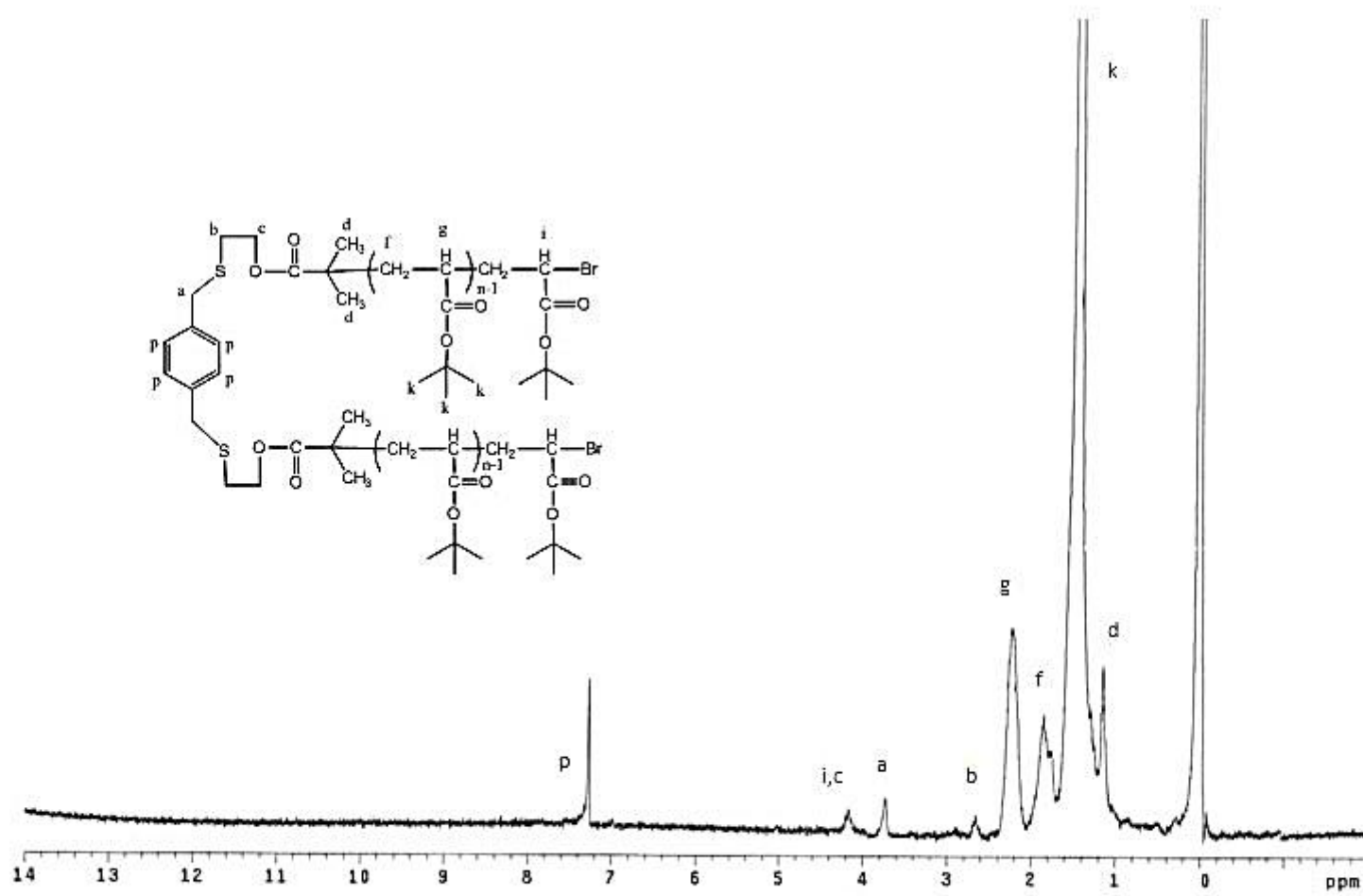


■: % Dönüşüm ile M<sub>n</sub> arasındaki değişim  
△: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

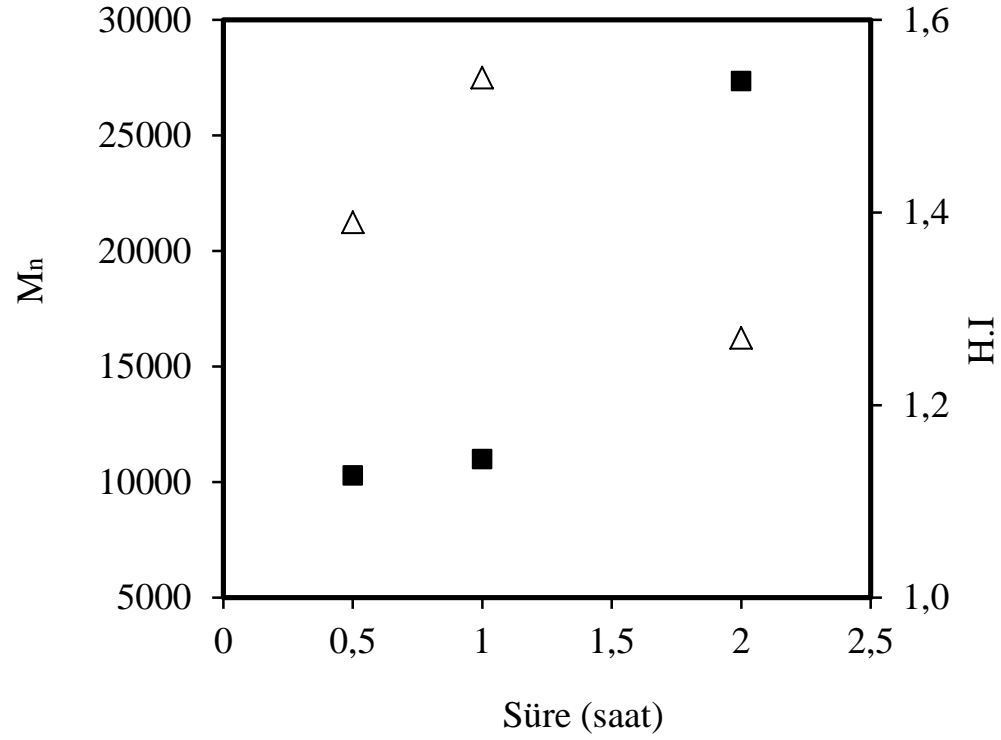
Ek Şekil 46. *m*PMMA makrobaşlatıcının M<sub>n</sub> ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.



Ek Şekil 47. *m*PMMA makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.



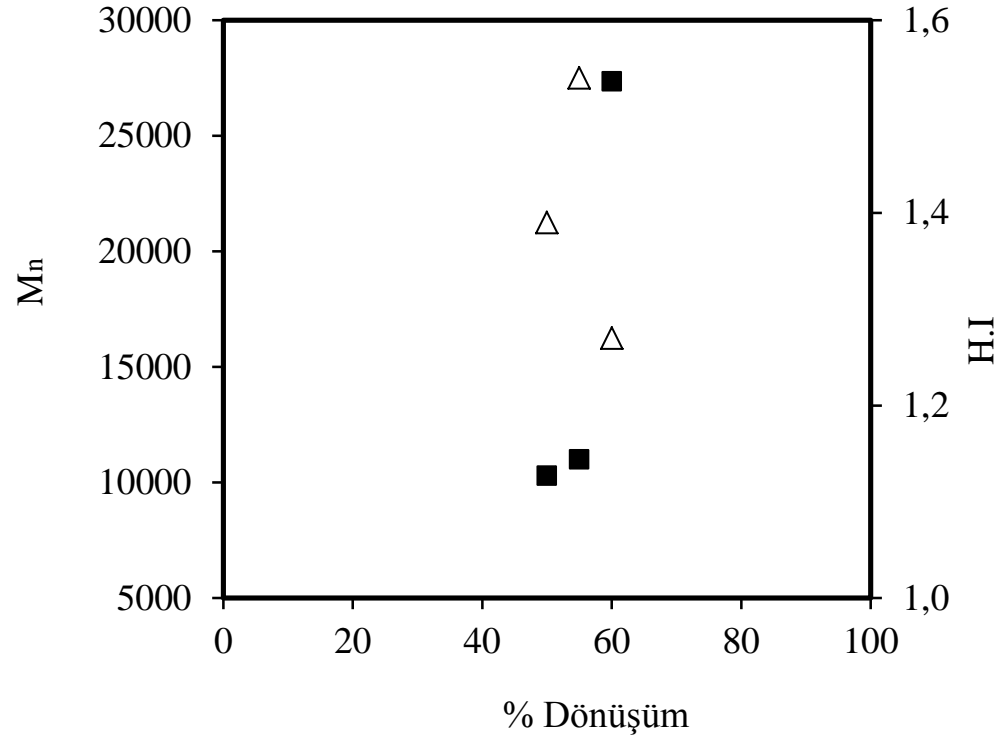
Ek Şekil 48. *mPrBA* makrobaşılatıcı <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



■: Polimerizasyon süresi ile  $M_n$  arasındaki değişim

△: Polimerizasyon süresi ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 49. *mPtBA* makrobaşılatıcı  $M_n$  ve heterojenlik indisi değerlerinin polimerizasyon süresi ile değişim grafiği.

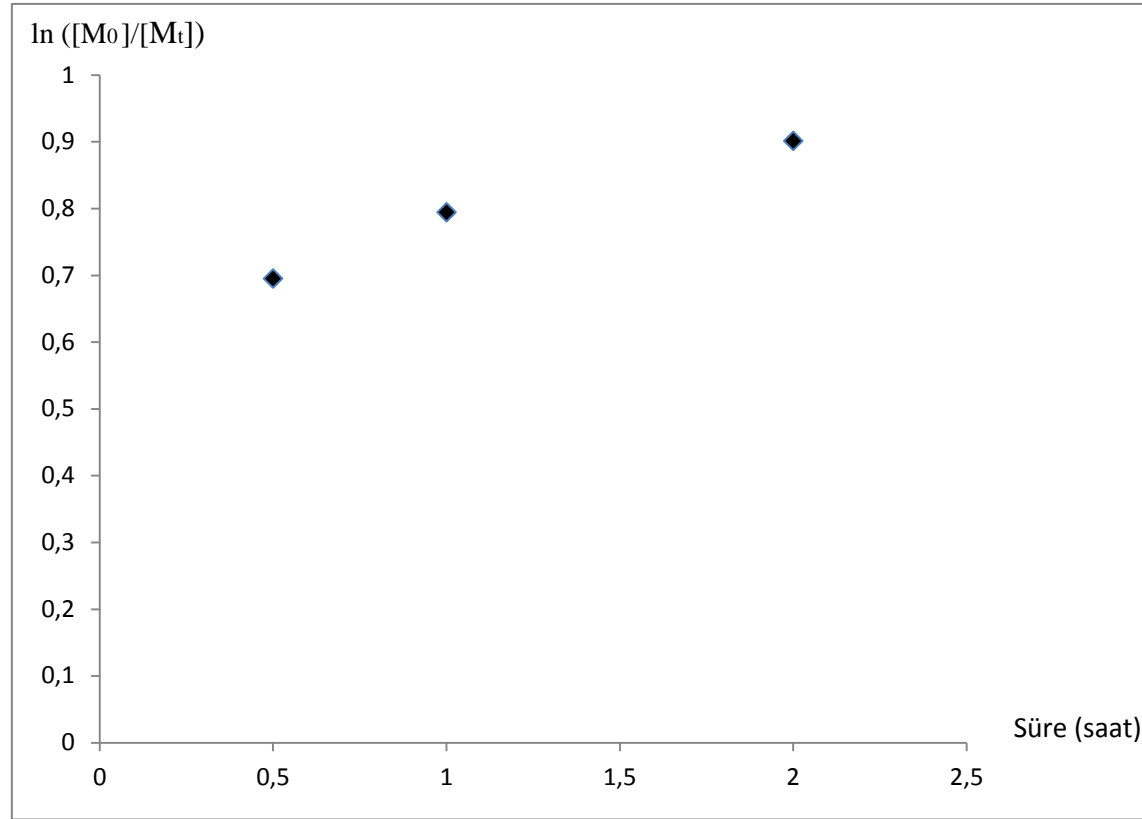


■: % Dönüşüm ile M<sub>n</sub> arasındaki değişim

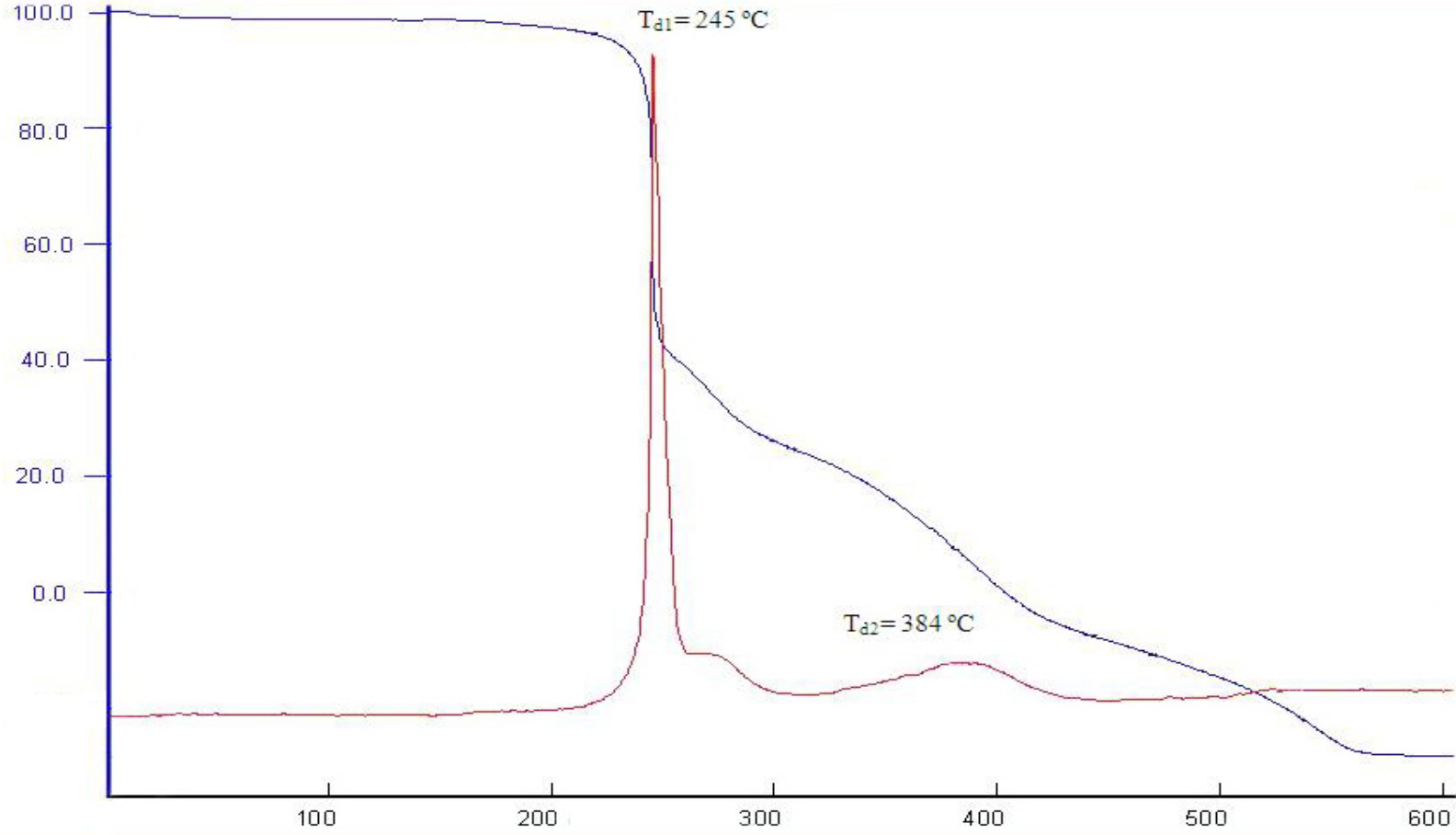
△: % Dönüşüm ile H.I. arasındaki değişim

Ek Şekil 50. *mPtBA* makrobaşılatıcının M<sub>n</sub> ve heterojenlik indisi değerlerinin % dönüşüm ile değişim grafiği.

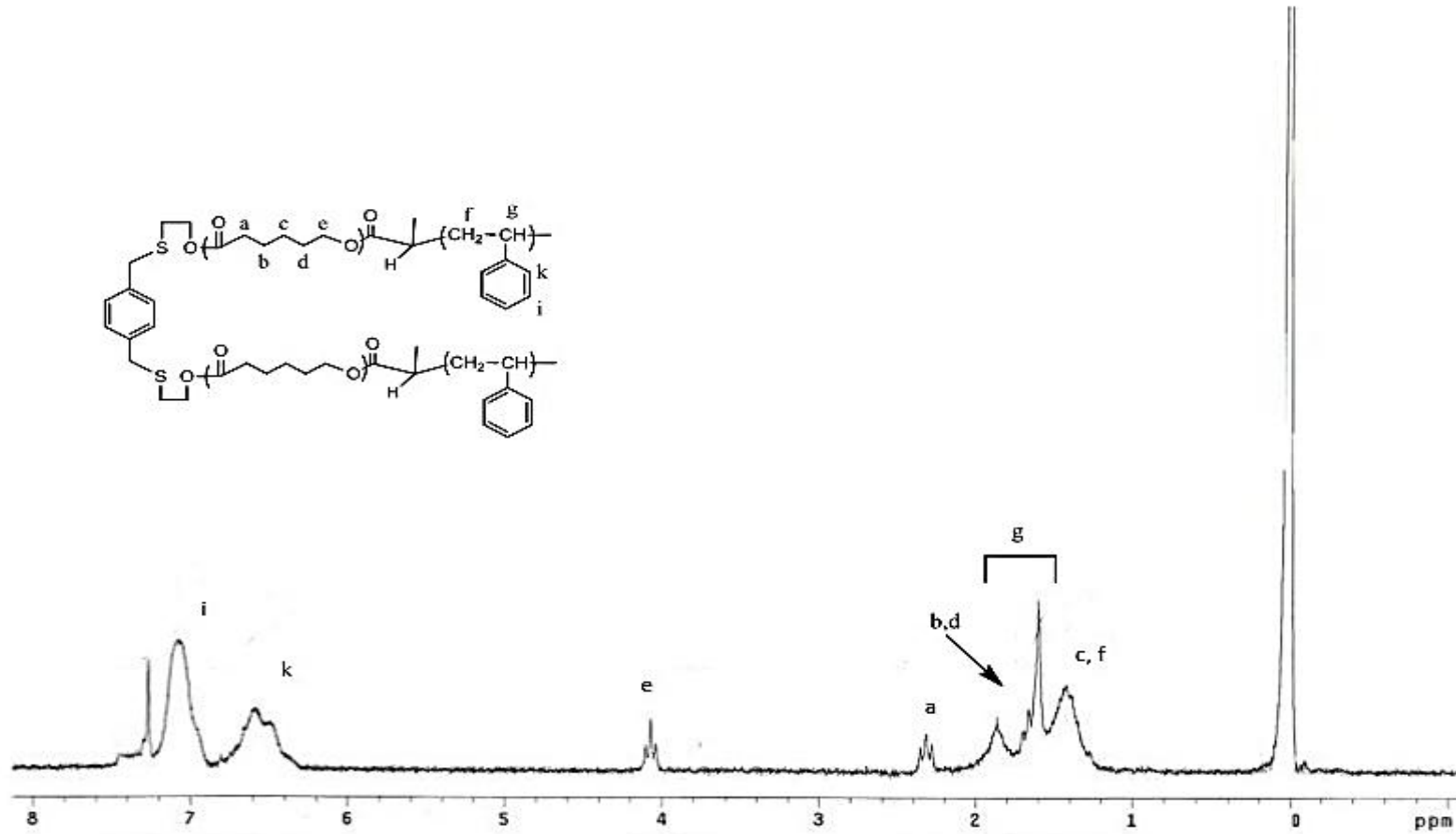




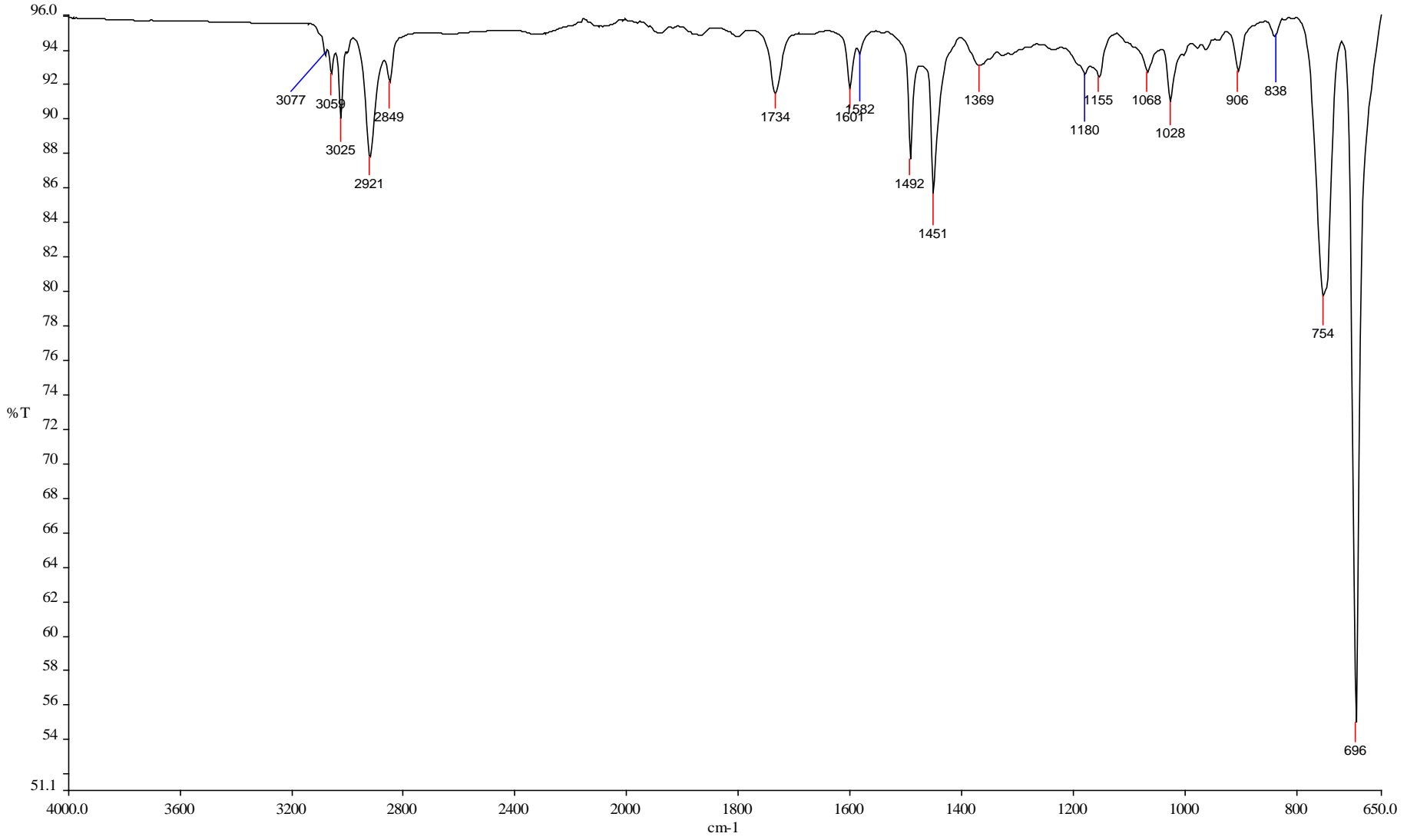
Ek Şekil 51. *mPtBA* makrobaşlatıcının ATRP kinetik grafiği.



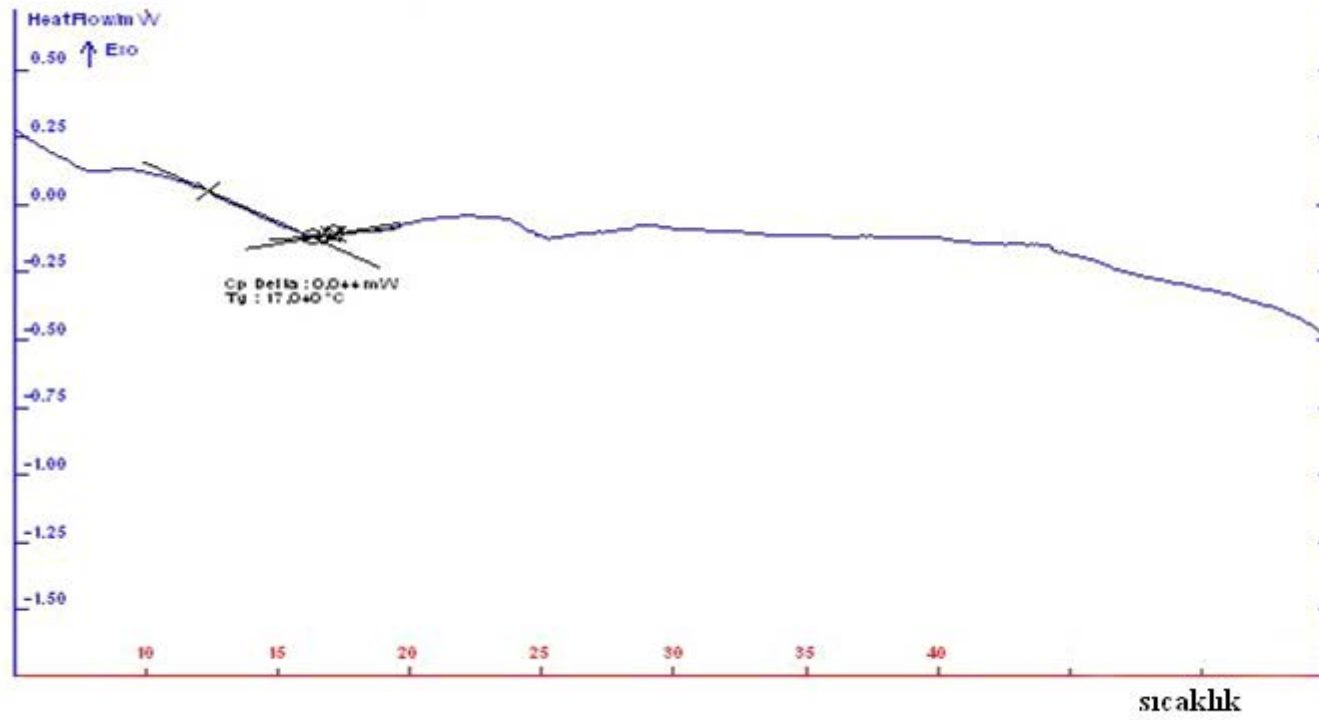
Ek Şekil 52. *mPtBA* makrobaşlatıcının TGA termogramı.



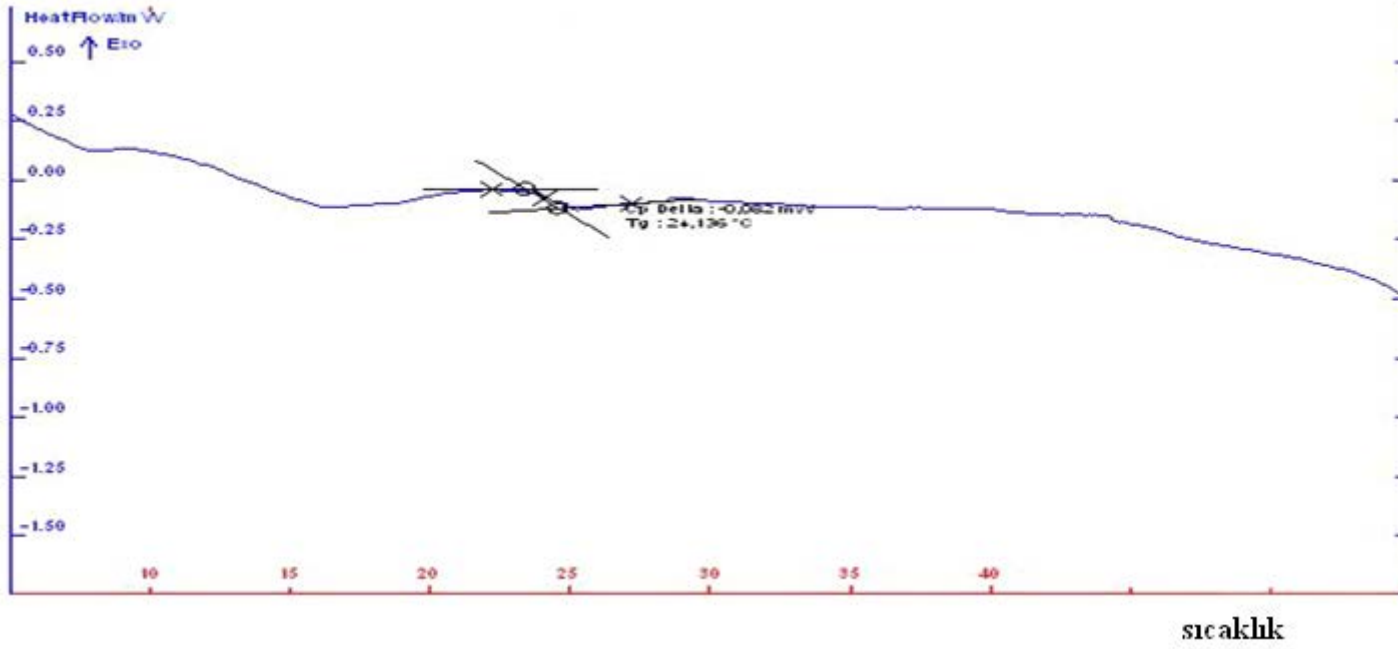
Ek Şekil 53. *d*PCL-*b*-PS blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu(CDCl<sub>3</sub>).



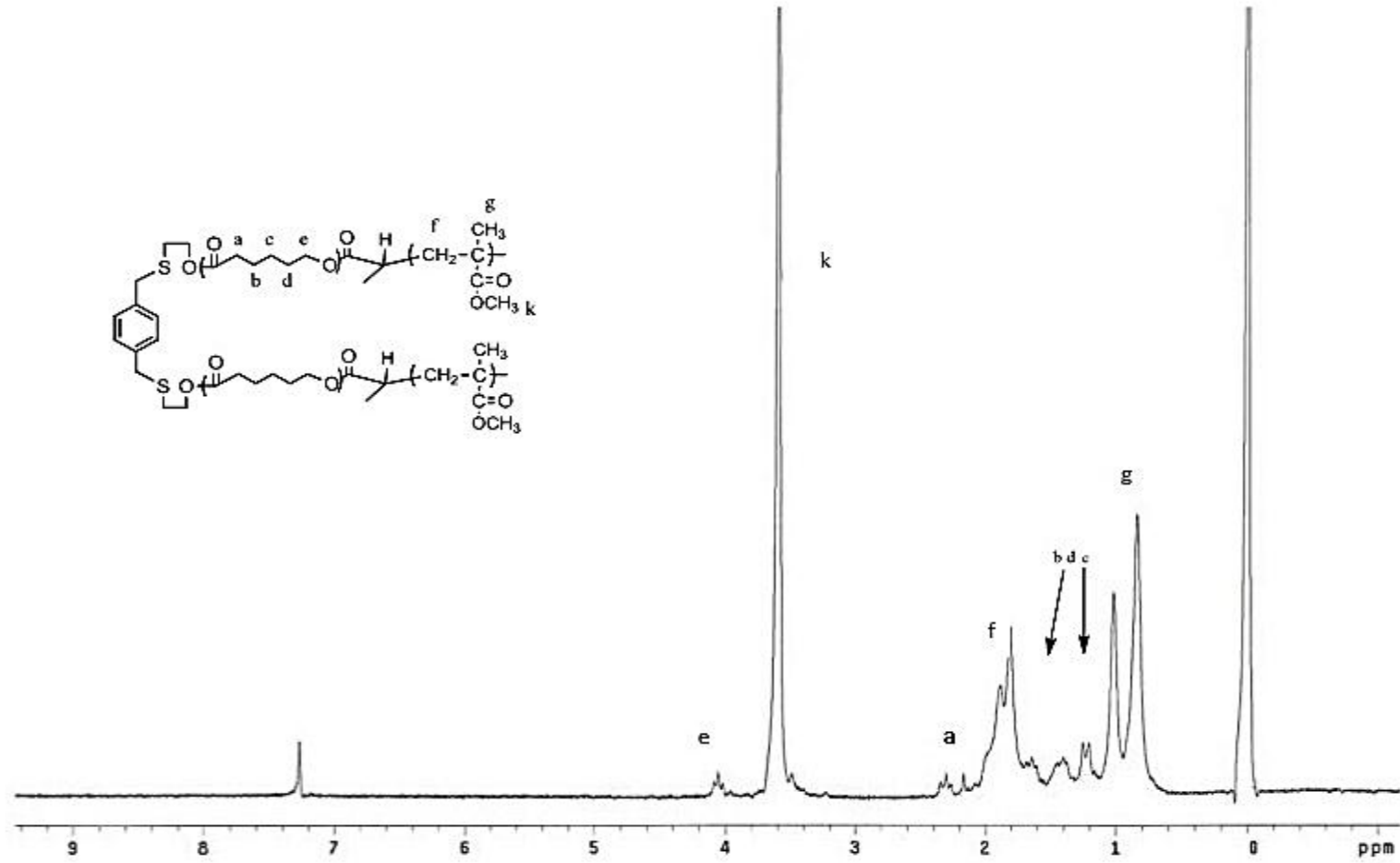
Ek Şekil 54. dPCL-b-PS blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.



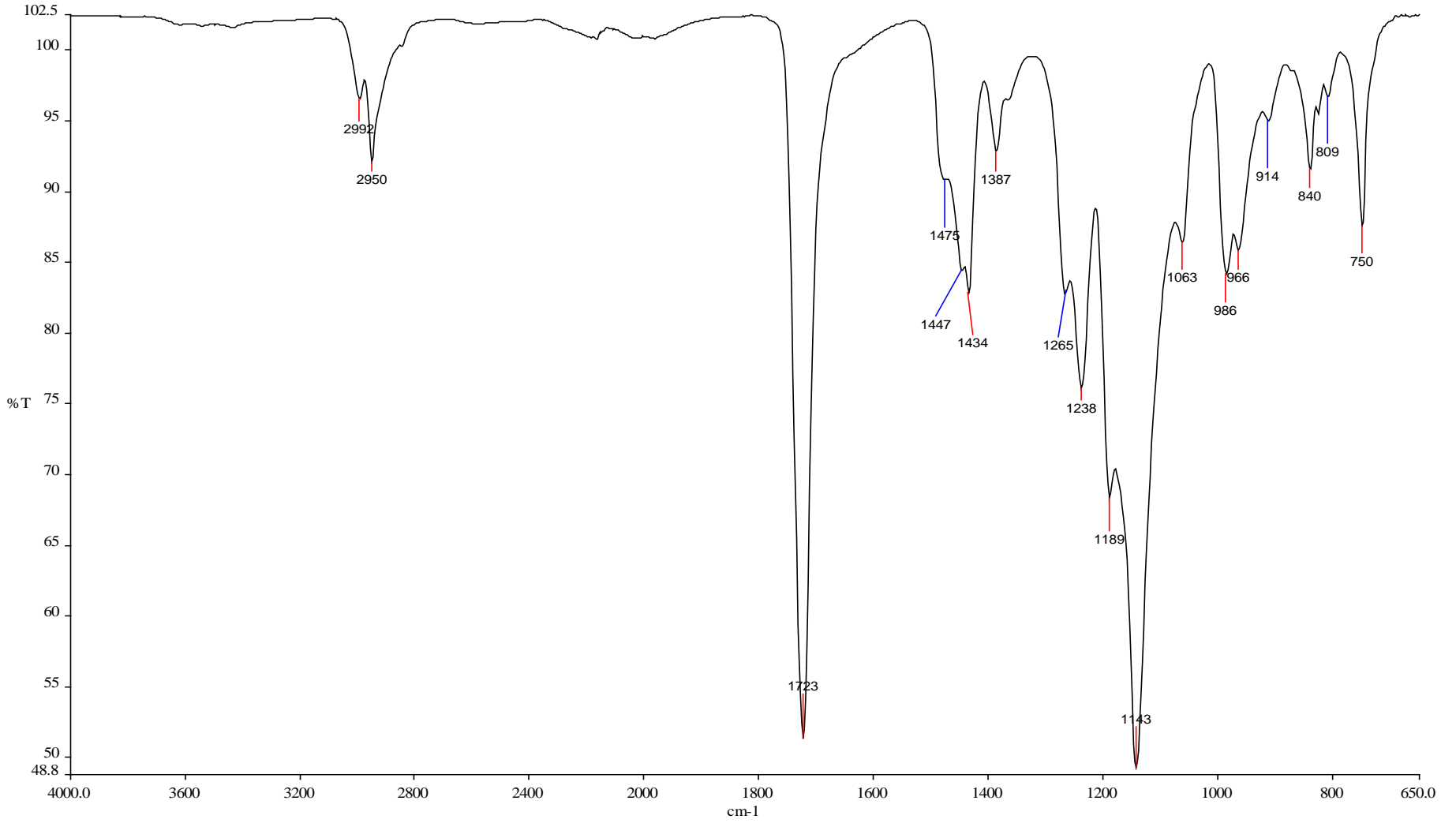
Ek Şekil 55. dPCL-b-PS blok kopolimerinin DSC (1) termogramı.



Ek Şekil 56. dPCL-b-PS blok kopolimerinin DSC(2) termogramı.

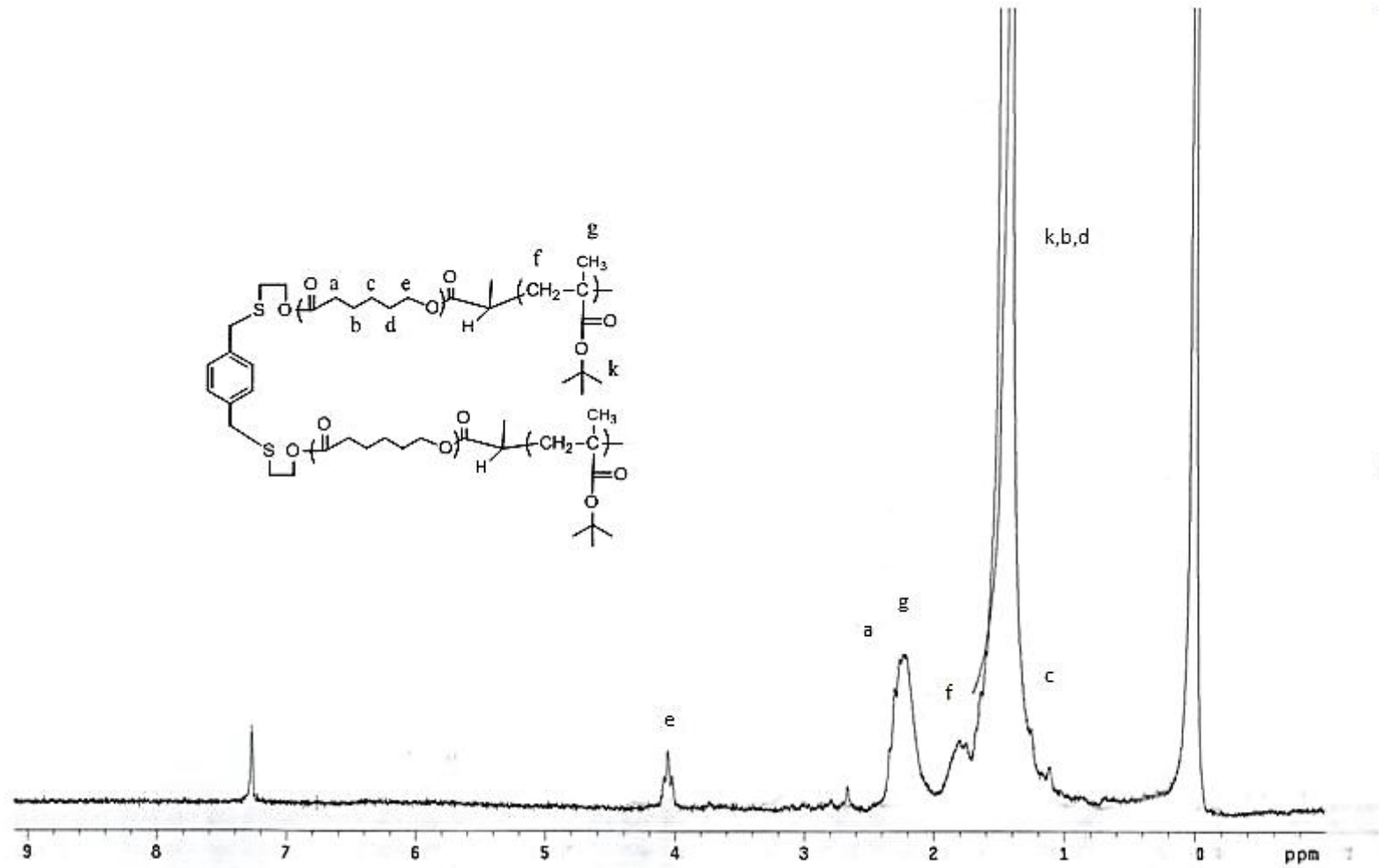


Ek Şekil 57. dPCL-b-PMMA blok kopolimerin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

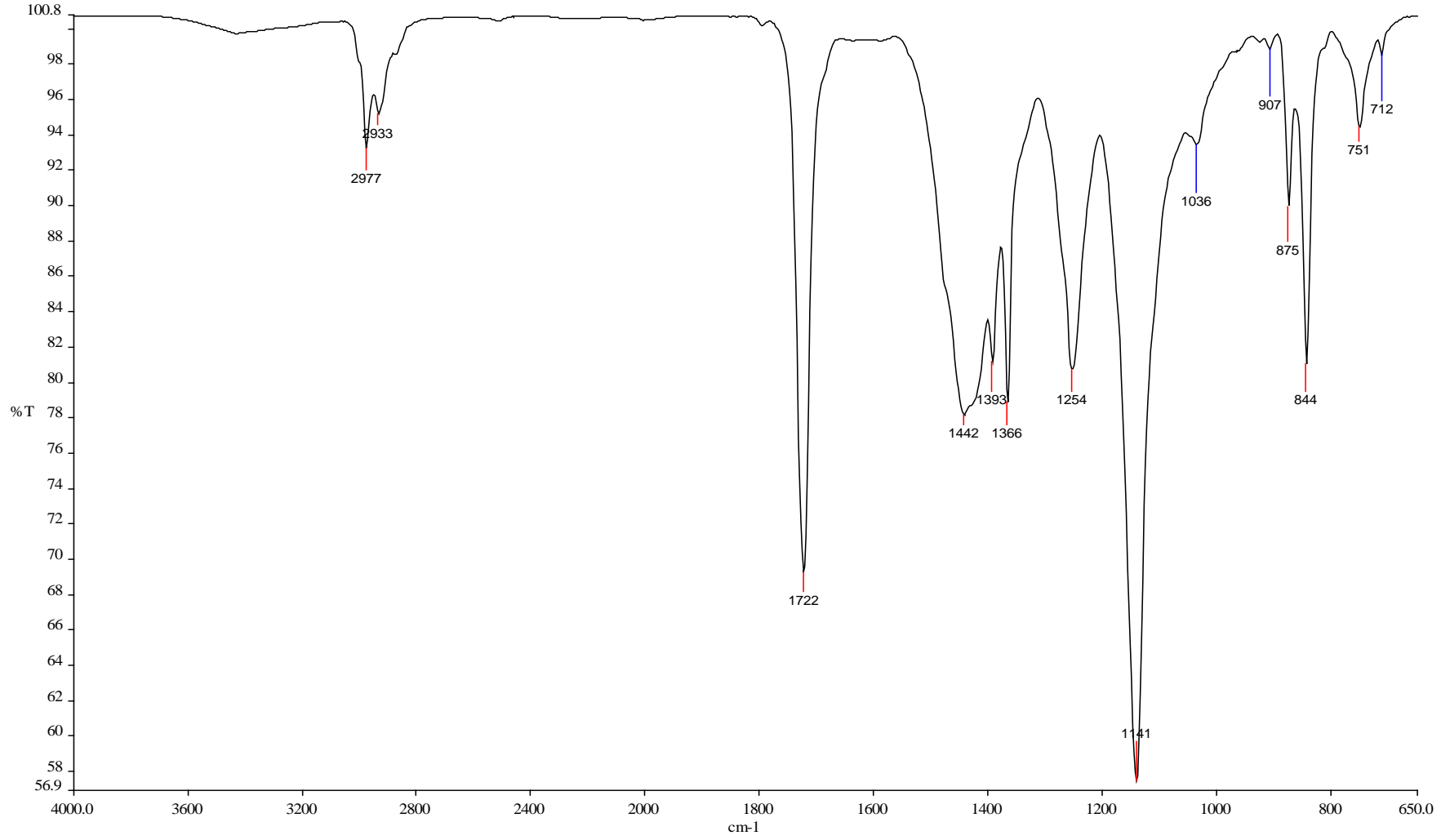


Ek Şekil 58. dPCL-b-PMMA blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.

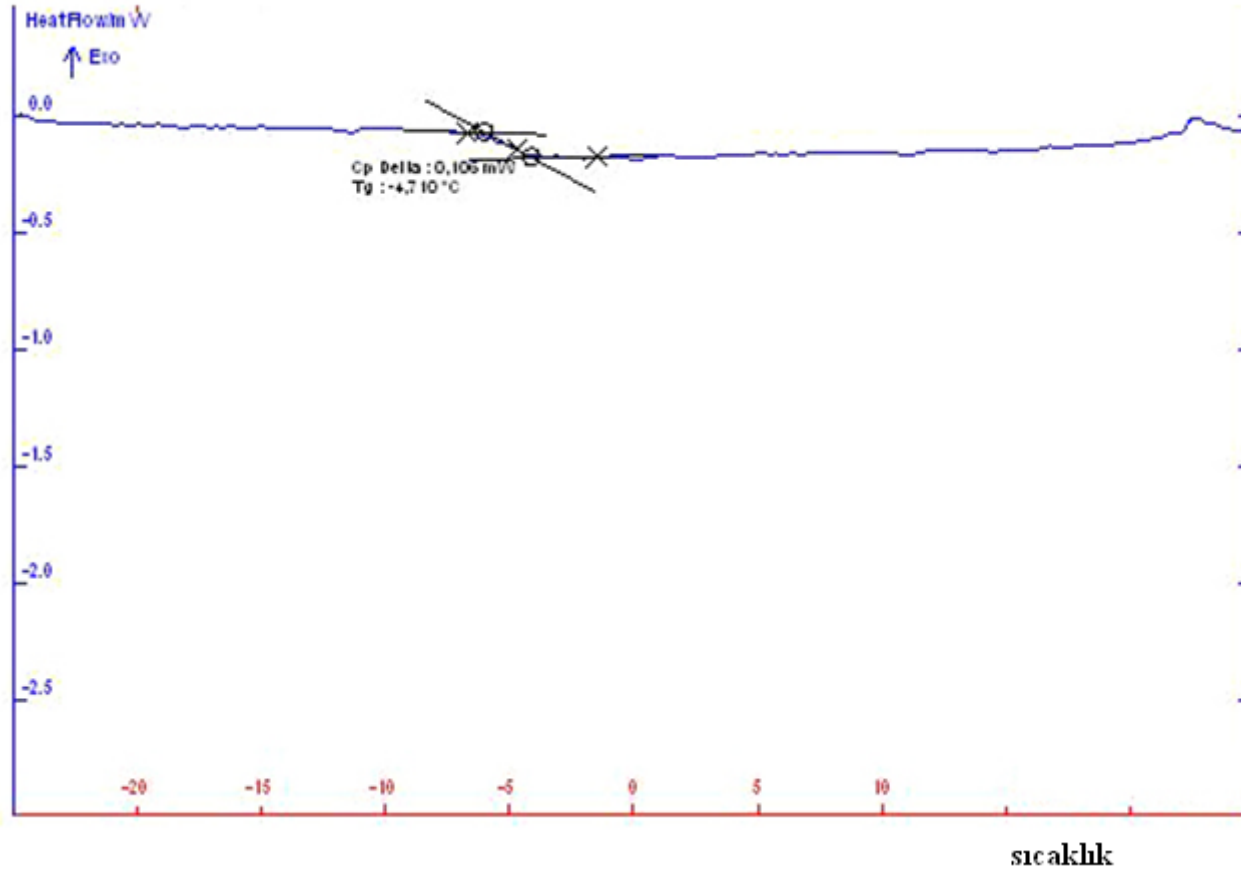




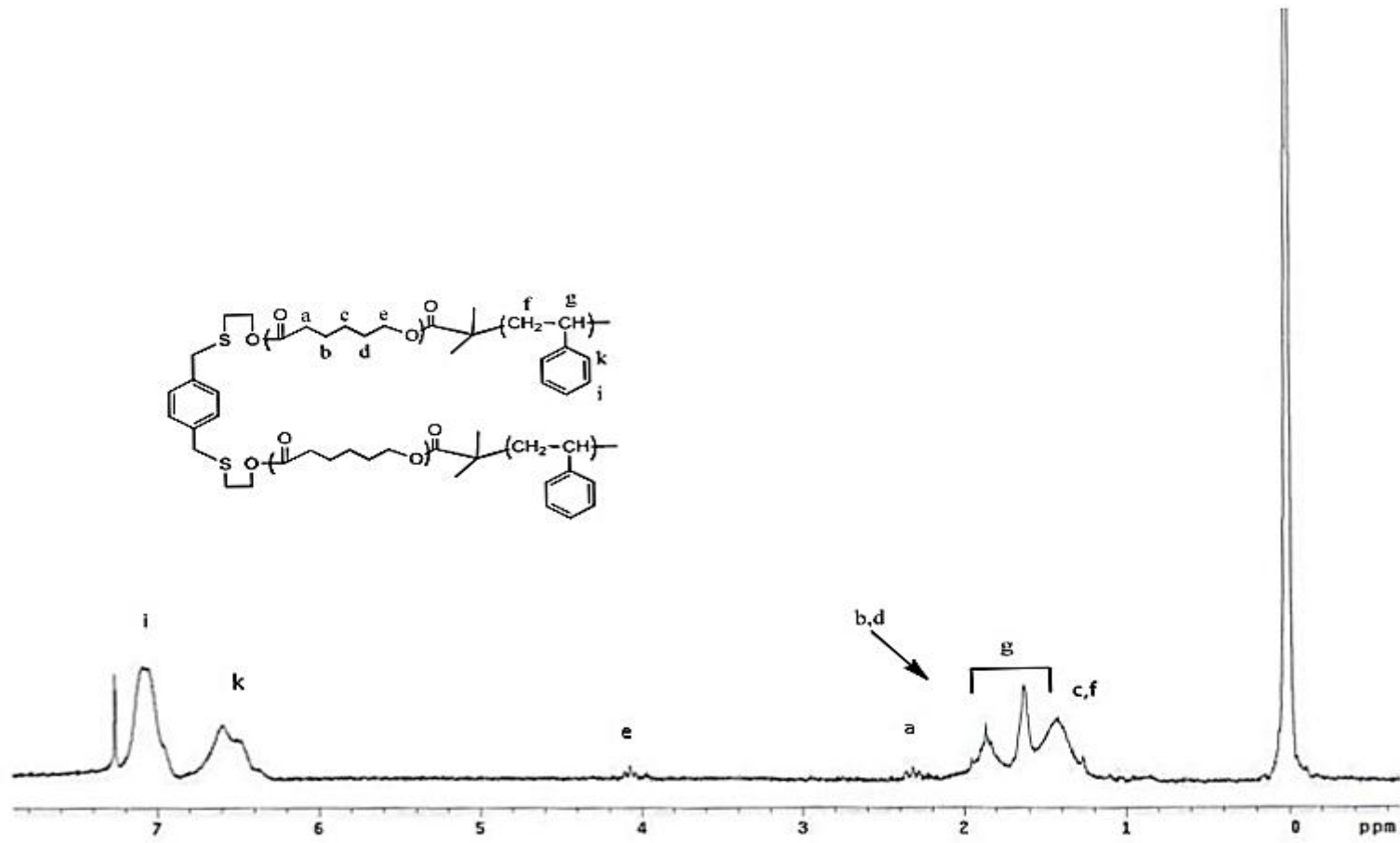
Ek Şekil 59. *d*PCL-*b*-PtBA blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



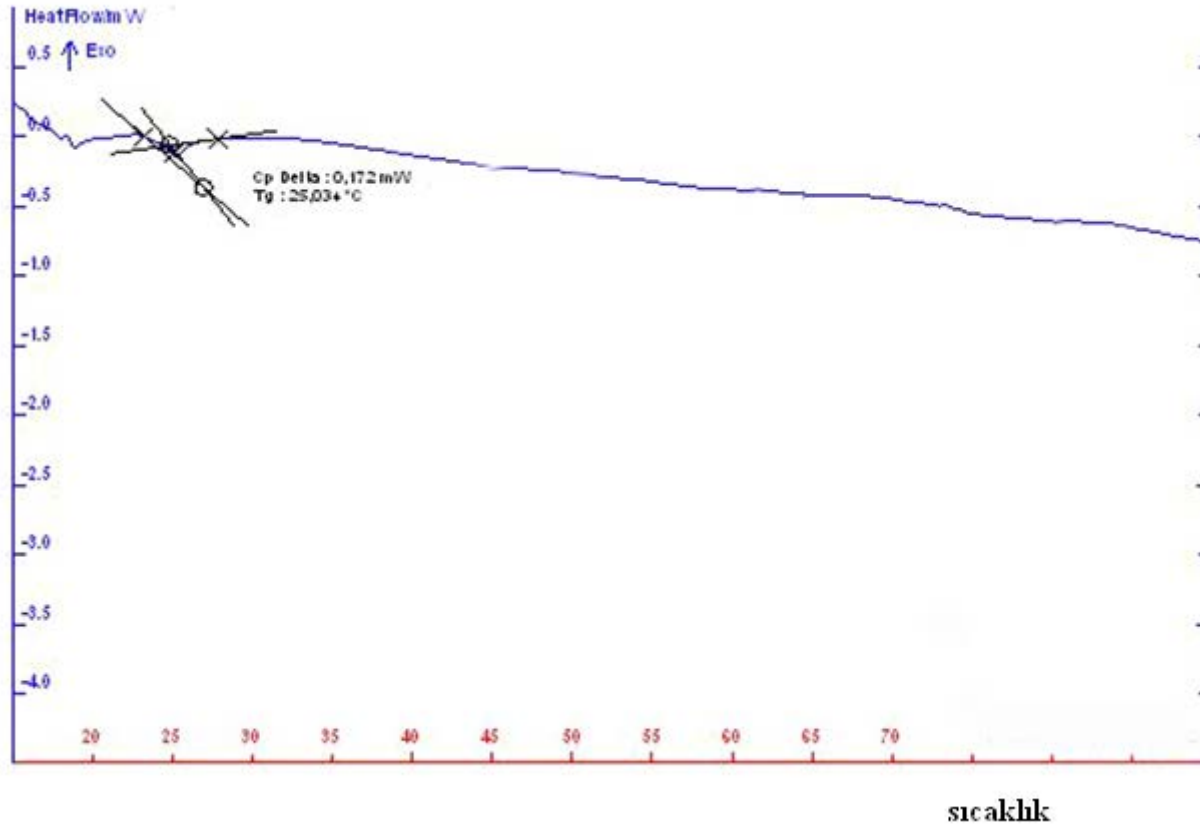
Ek Şekil 60. dPCL-b-PtBA blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.



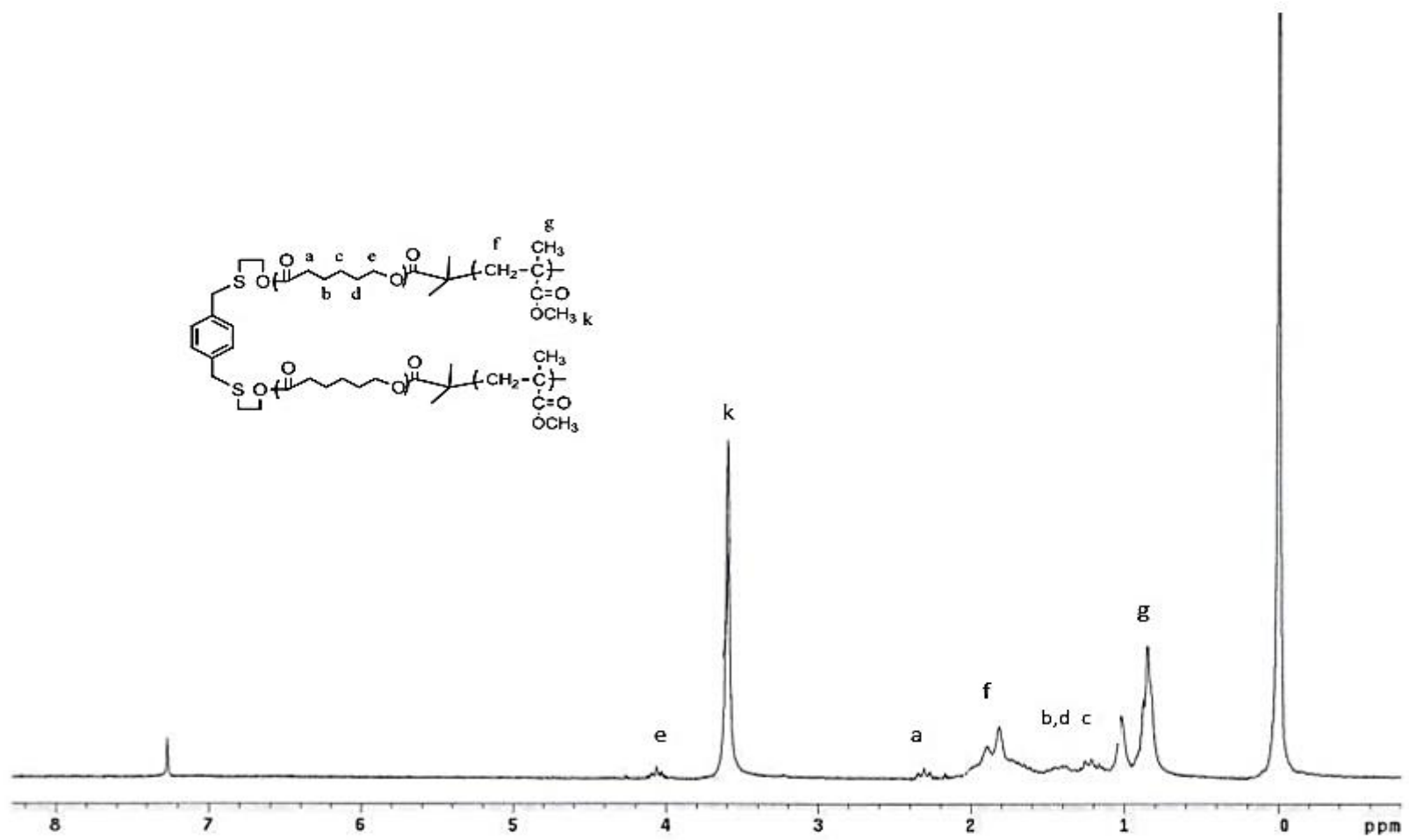
Ek Şekil 61. dPCL-b-PtBA blok kopolimerinin DSC termogramı.



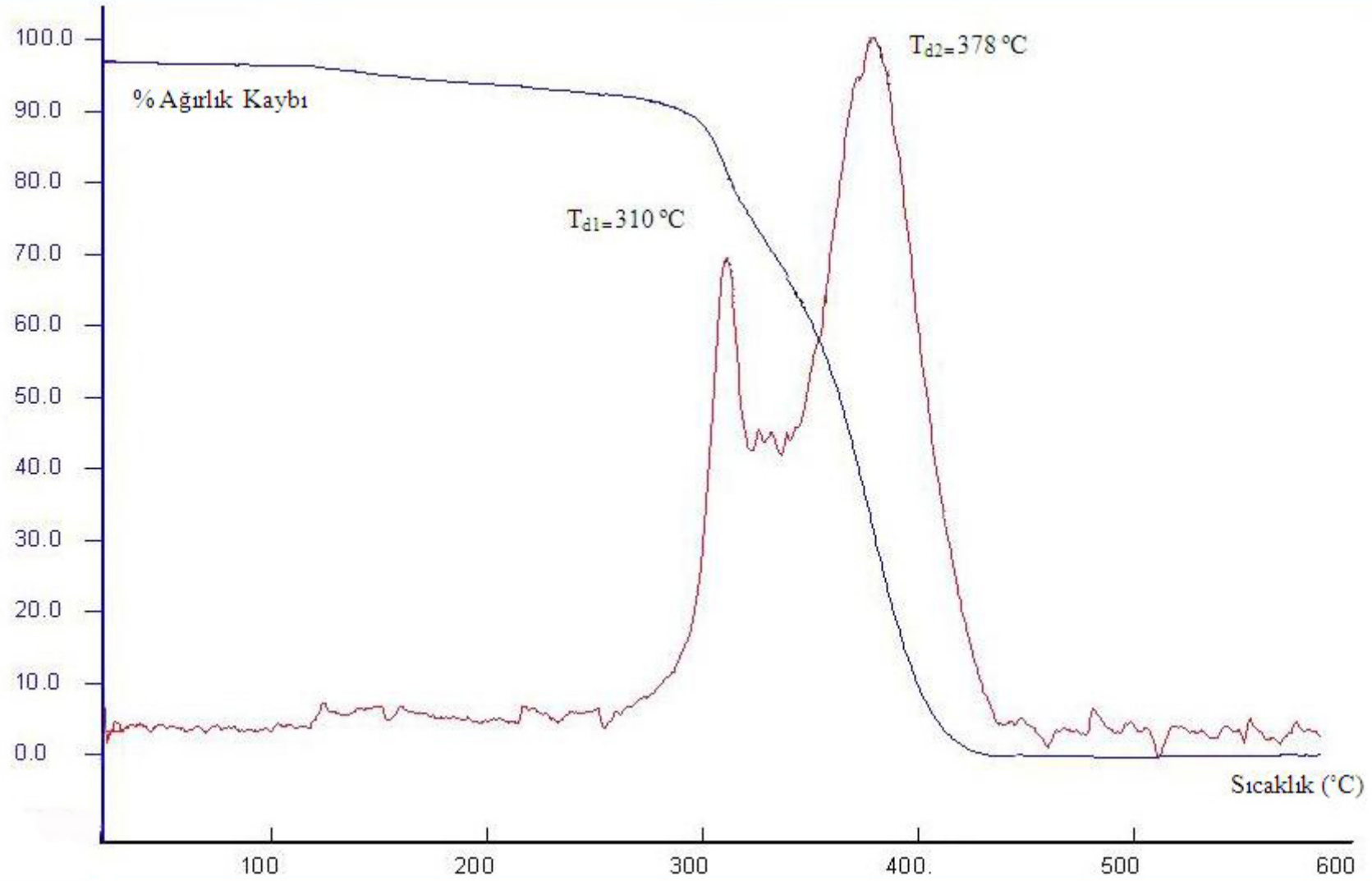
Ek Şekil 62. *d'*PCL-*b*-PS blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



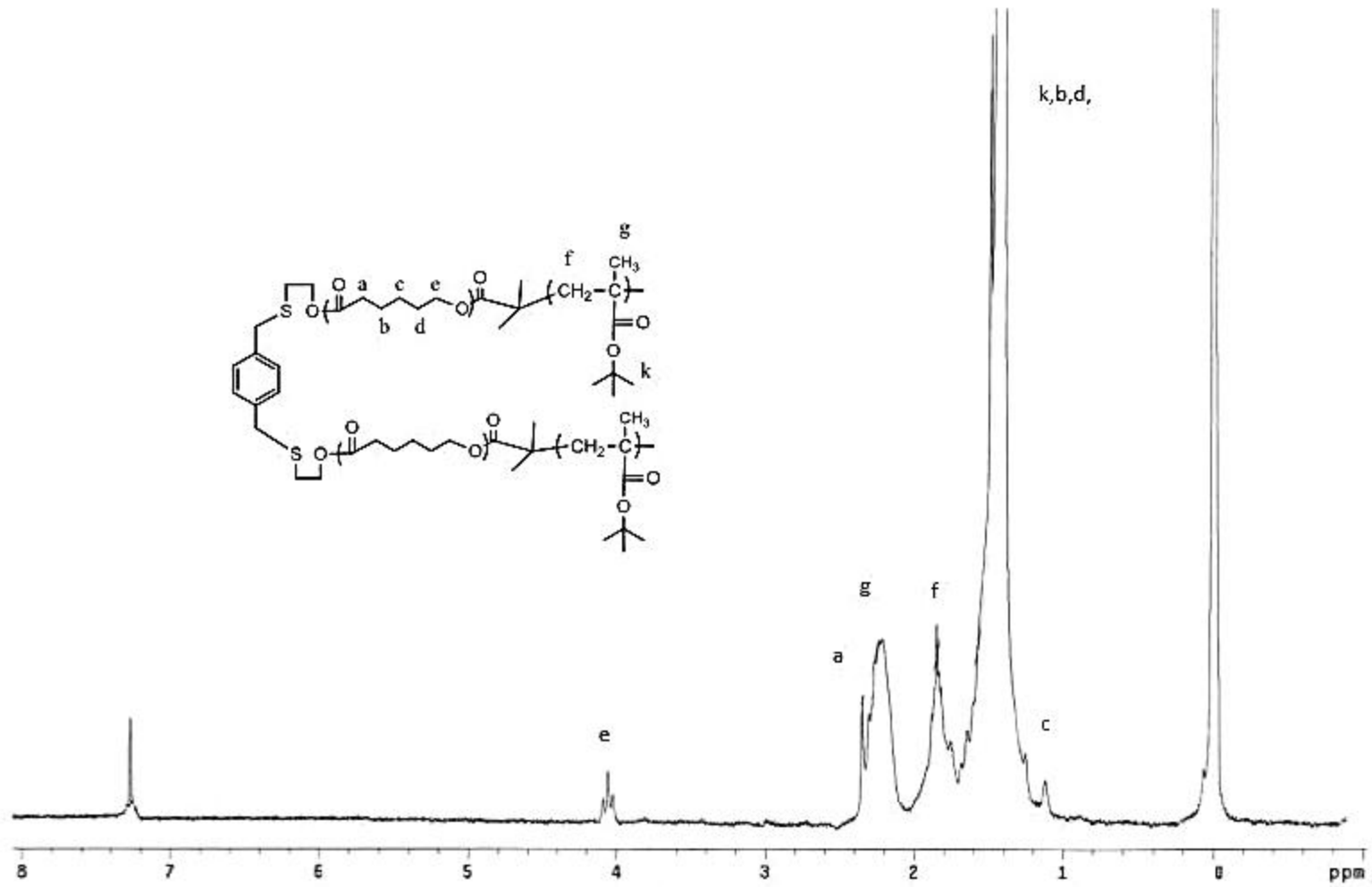
Ek Şekil 63. *d'*PCL-b-PS blok kopolimerinin DSC termogramı.



Ek Şekil 64. *d'*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

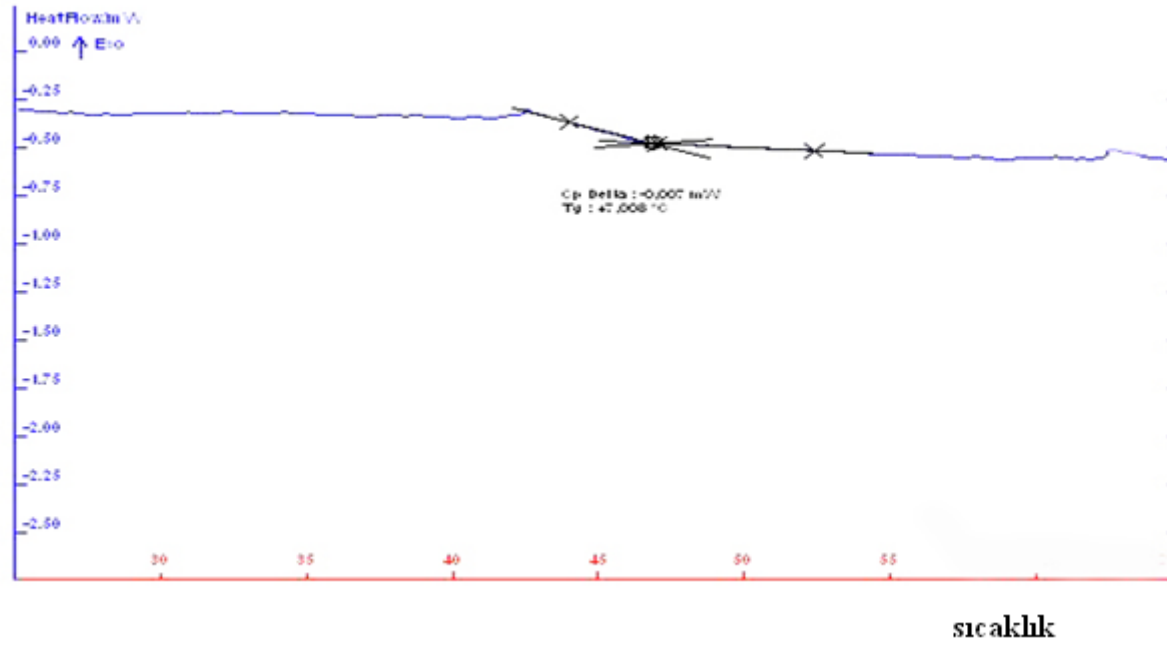


Ek Şekil 65. *d'*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinin TGA termogramı.

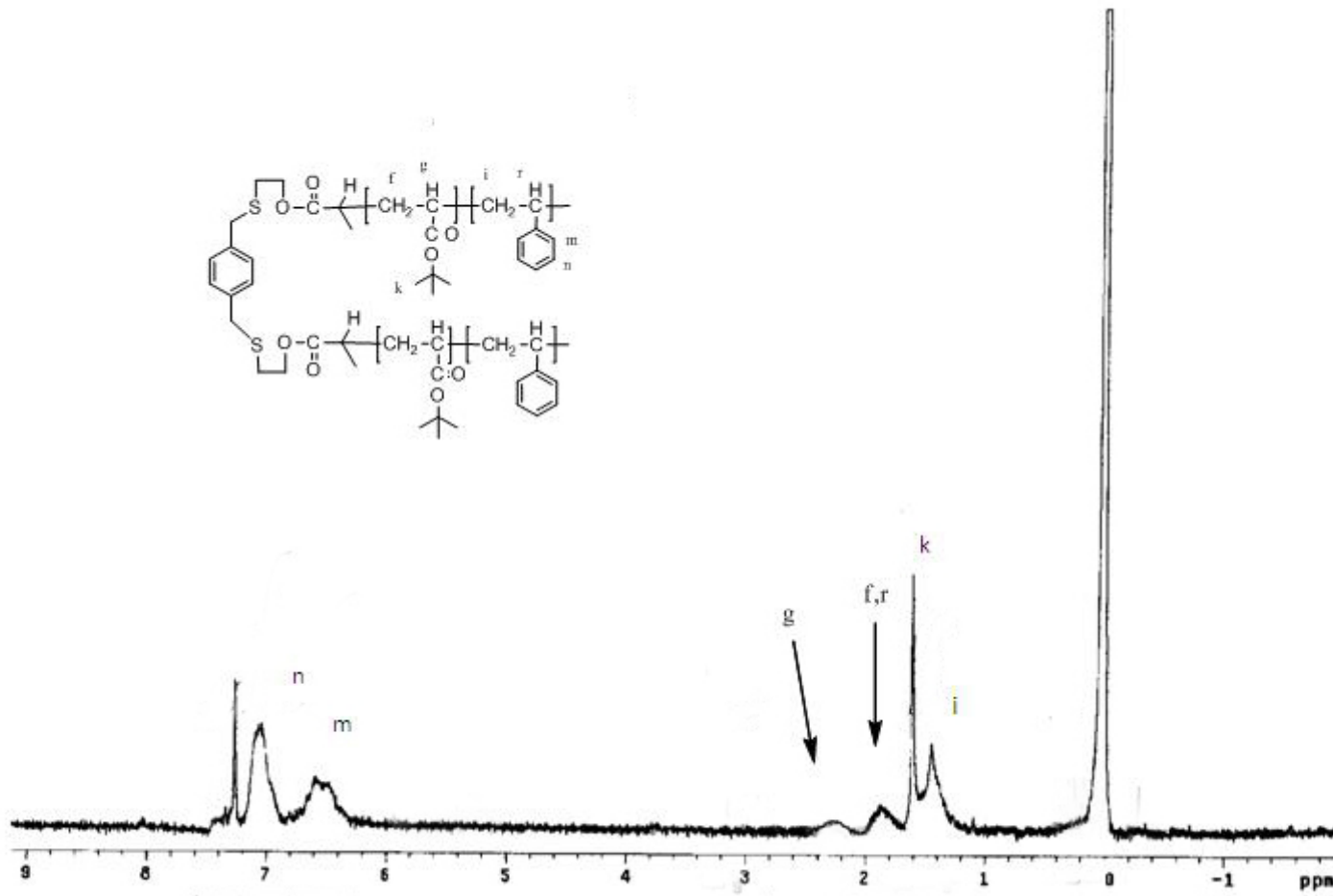


Ek Şekil 66. *d'*PCL-*b*-PtBA blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

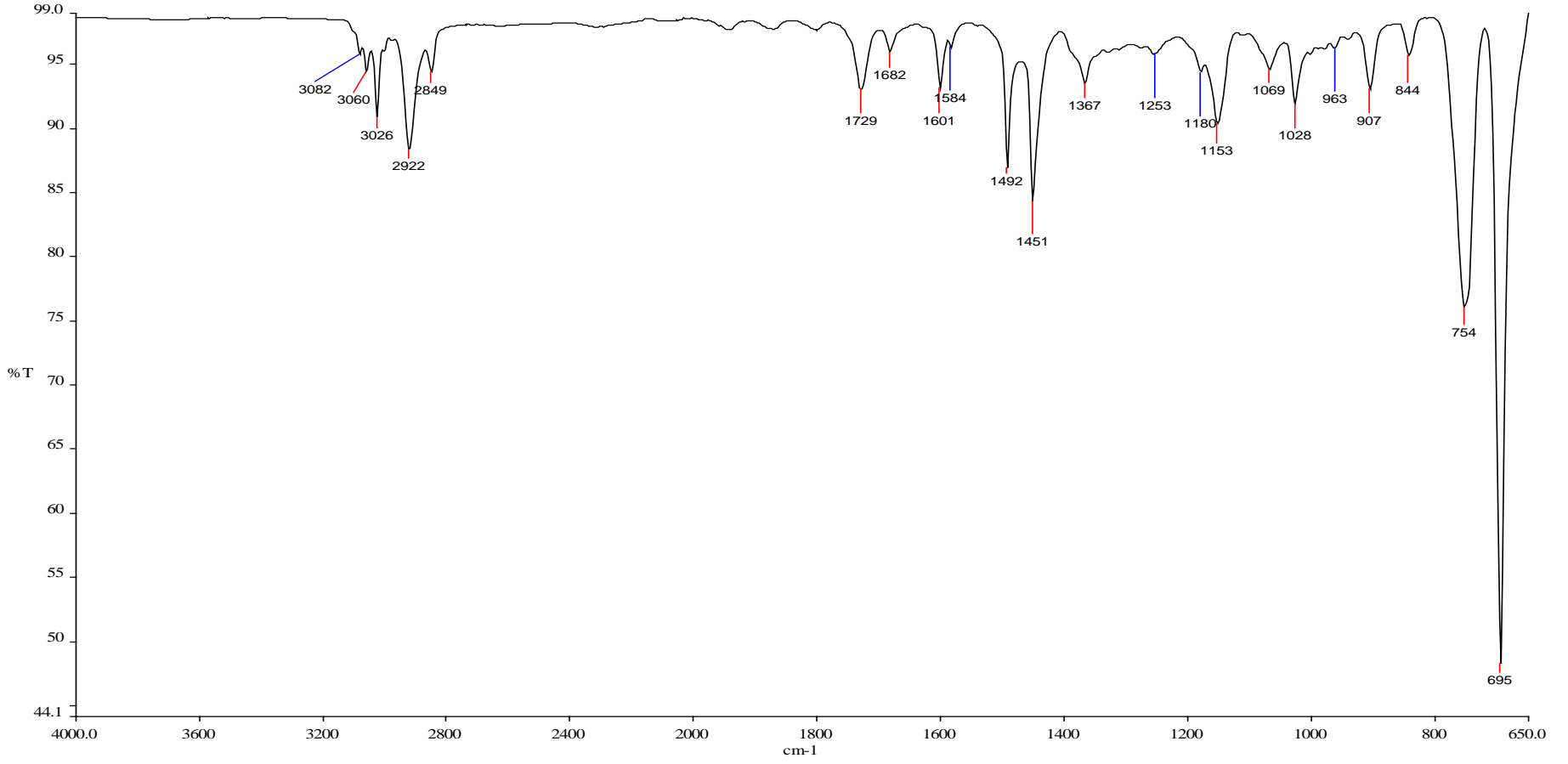




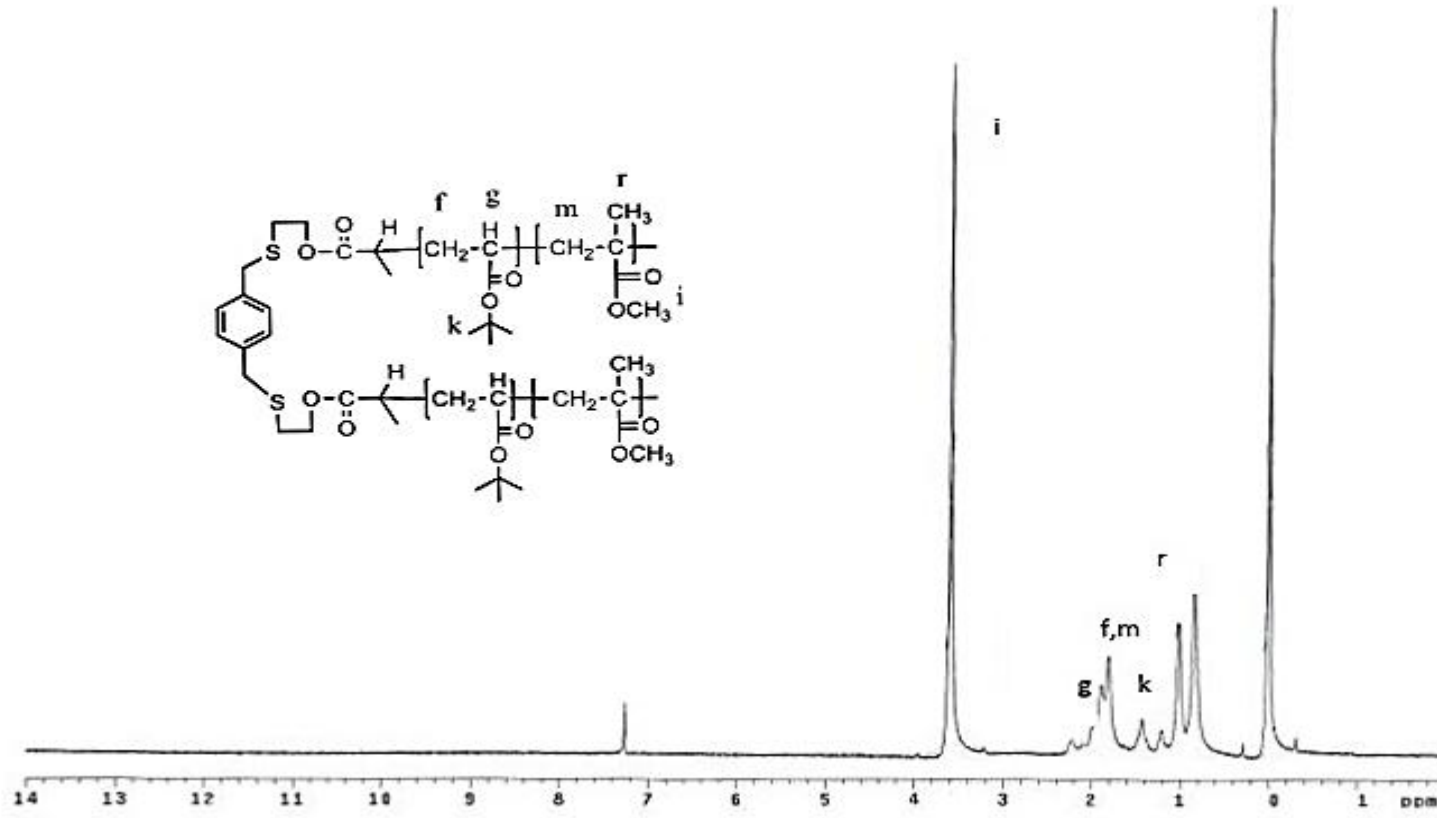
Ek Şekil 67. *d*/PCL-b-PtBA blok kopolimerinin DSC termogramı.



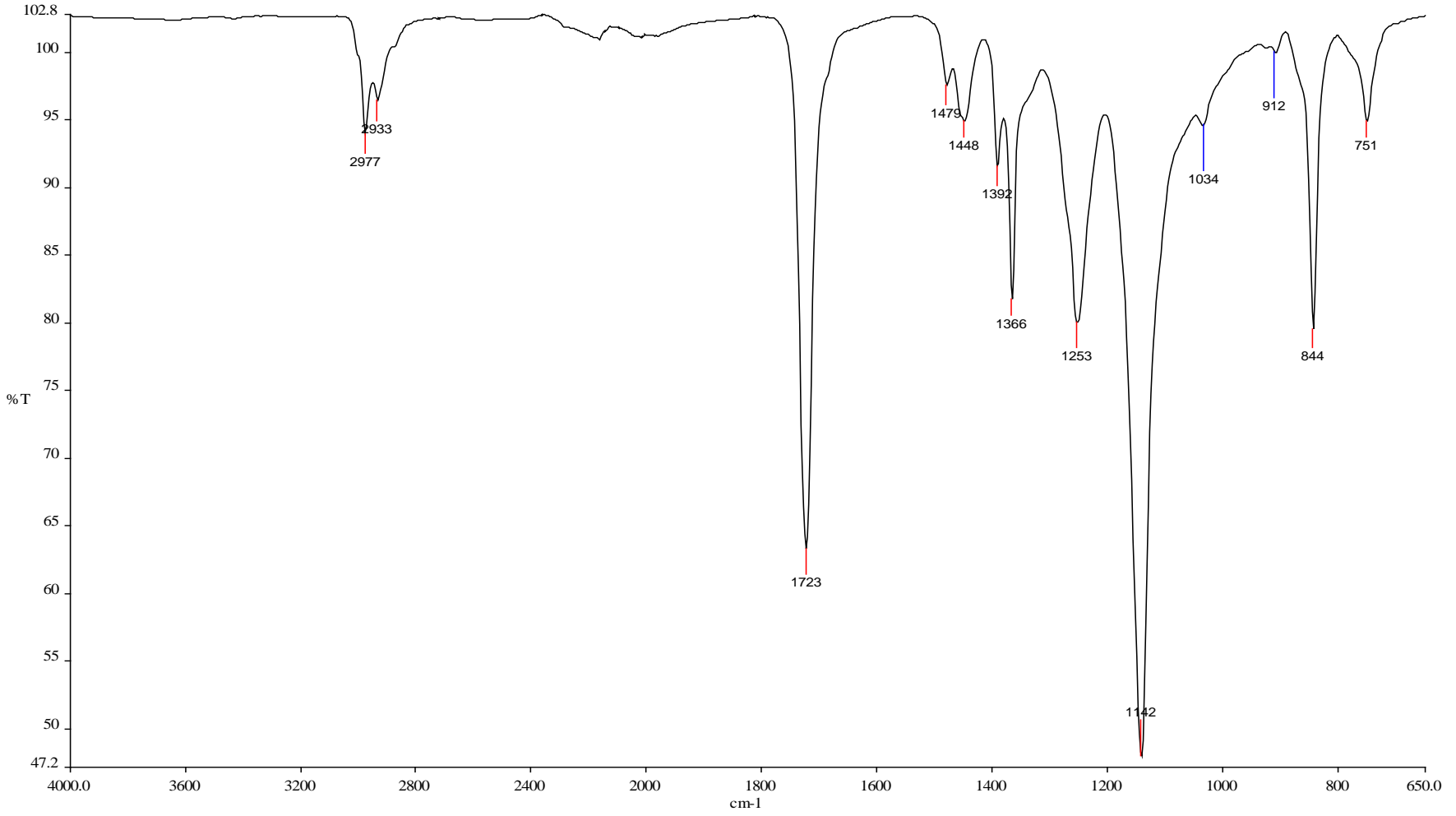
Ek Şekil 68. *pPtBA-b-PS* blok kopolimerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu ( $\text{CDCl}_3$ ).



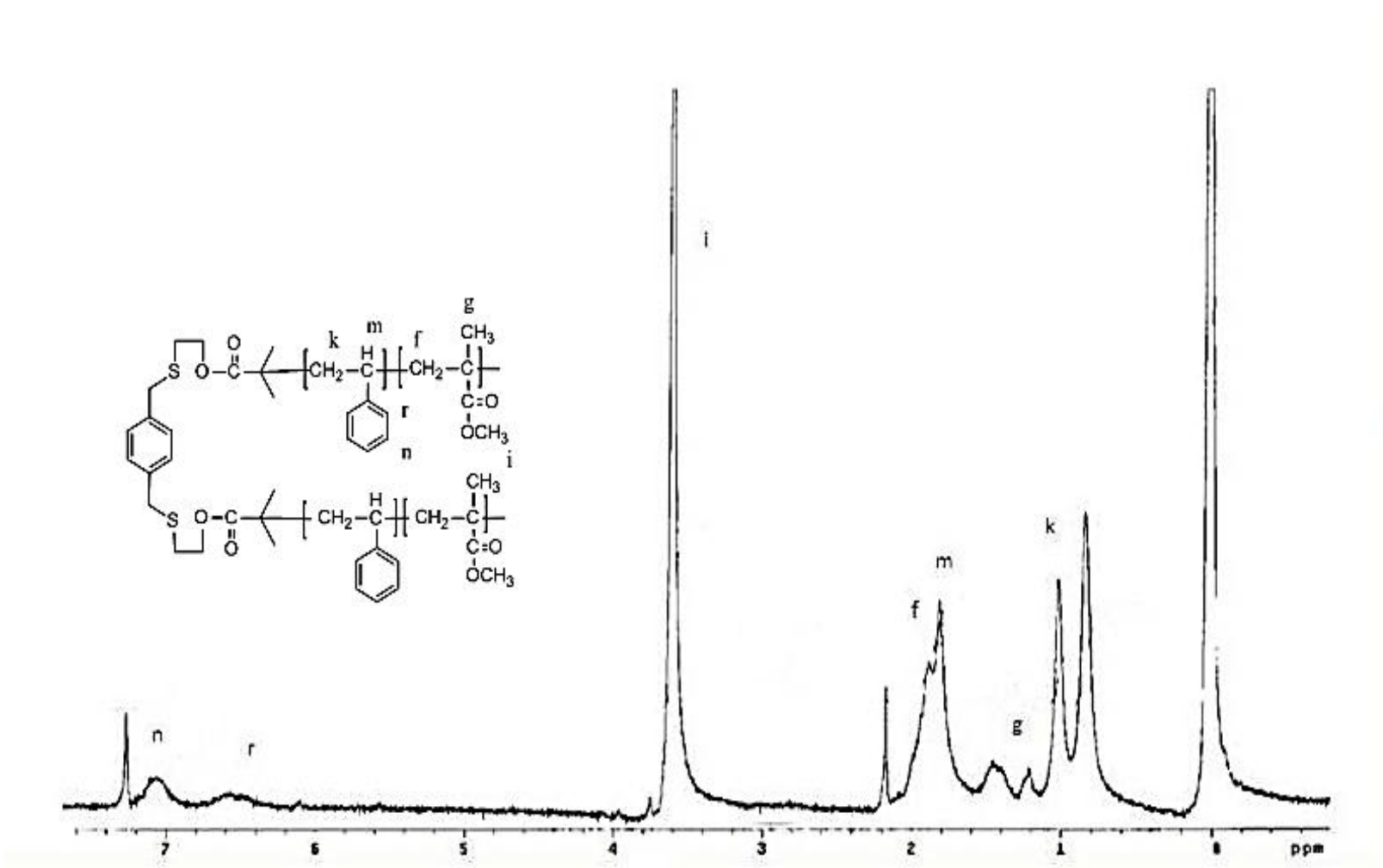
Ek Şekil 69. pPtBA-b-PS blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.



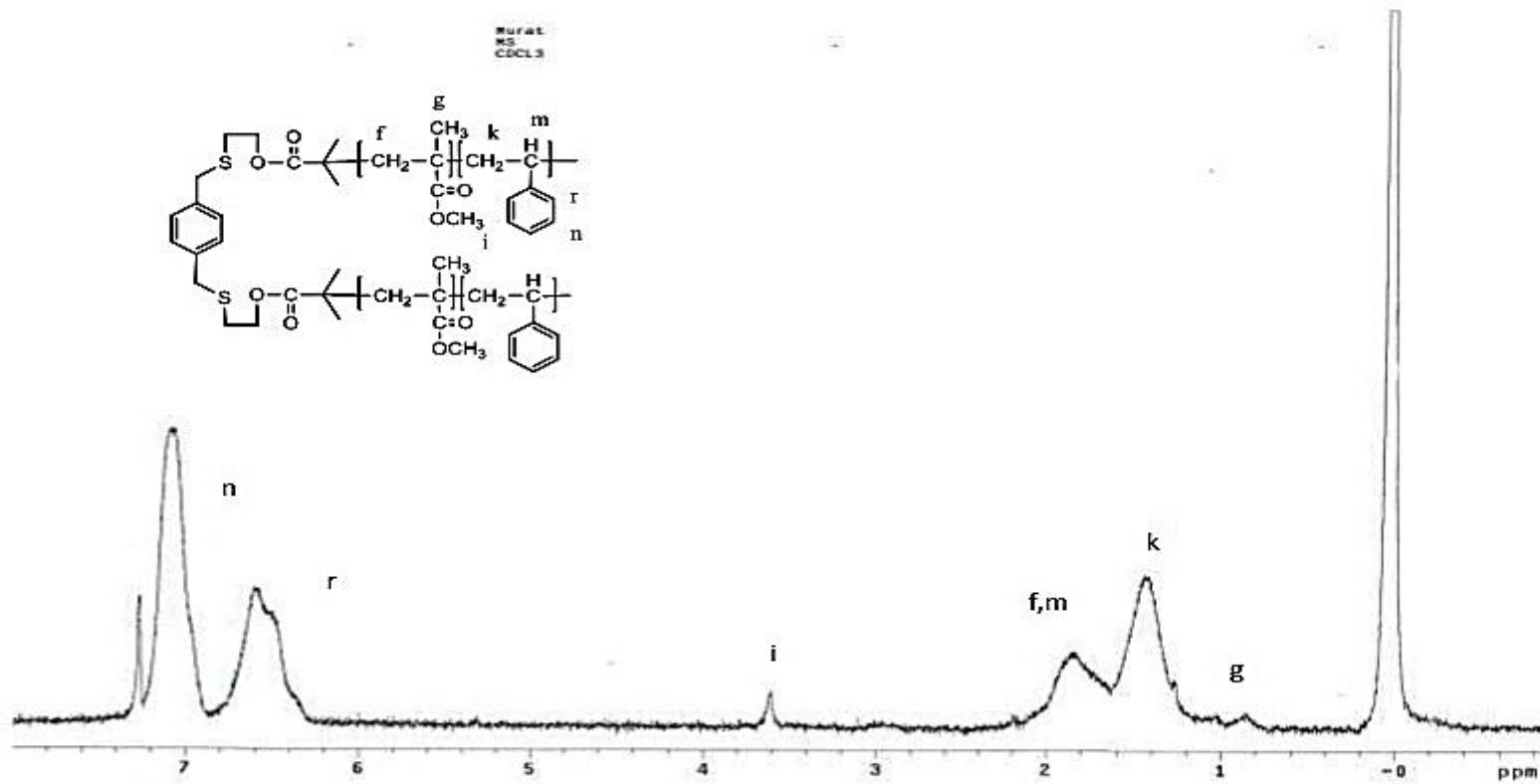
Ek Şekil 70. *pPtBA-b-PMMA* blok kopolimerin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).



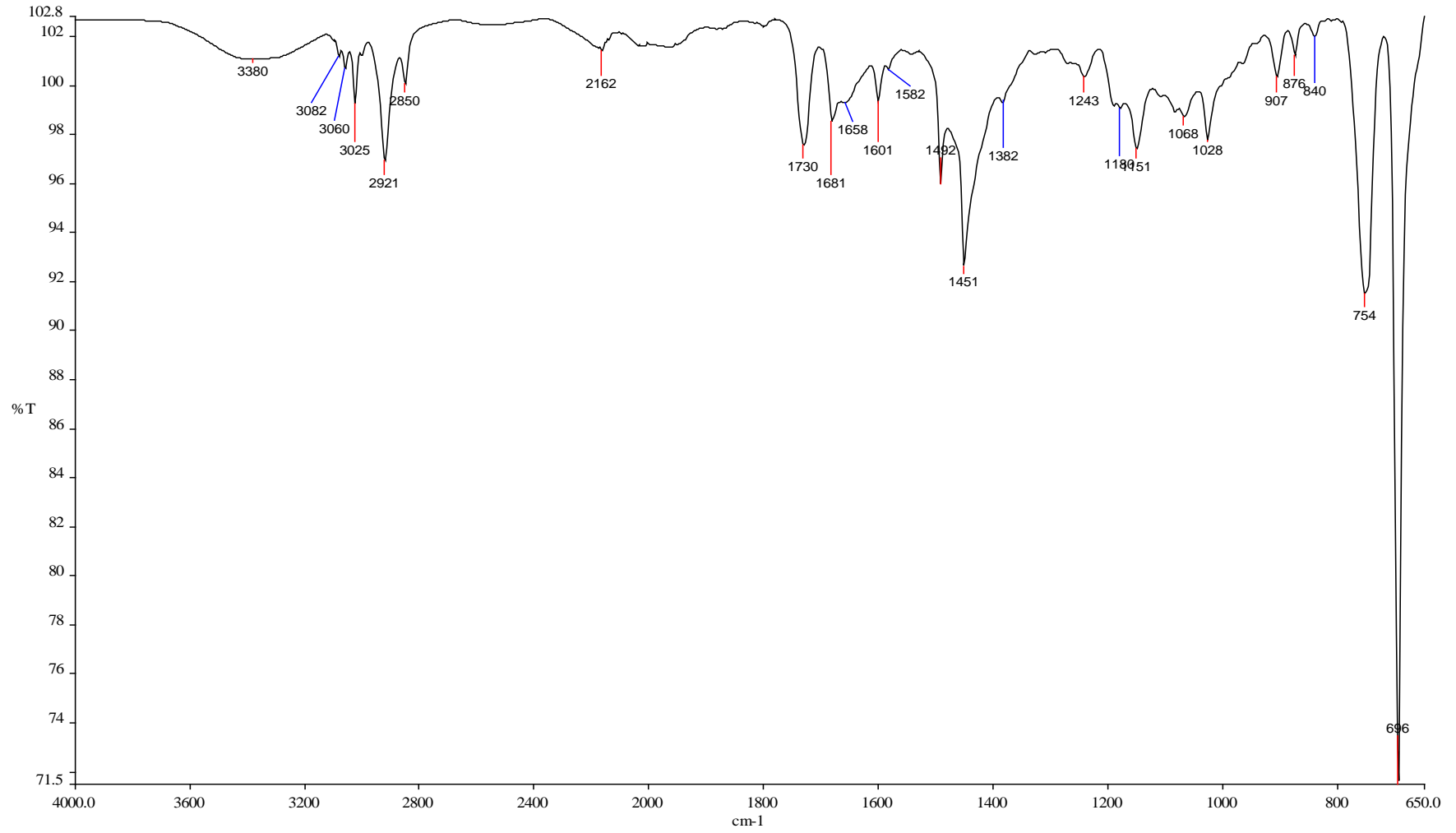
Ek Şekil 71. pPtBA-b-PMMA blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.



Ek Şekil 72. *m*PS-*b*-PMMA blok kopolimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

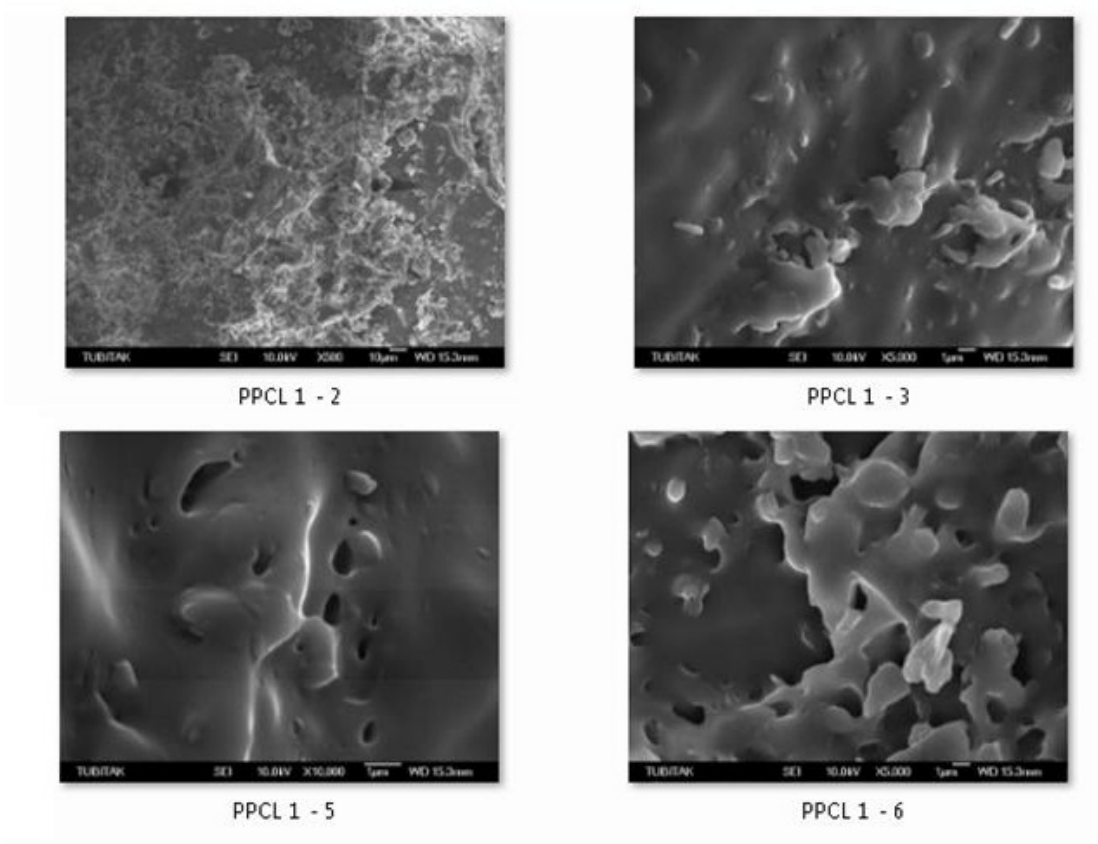


Ek Şekil 73. *m*PMMA-*b*-PS blok kopolimerin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (CDCl<sub>3</sub>).

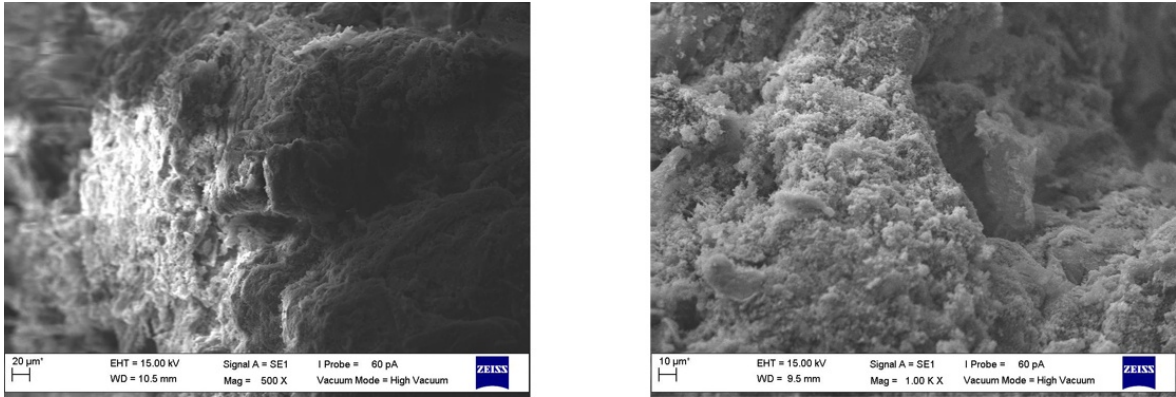


Ek Şekil 74. *m*PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin FT-IR spektrumu.

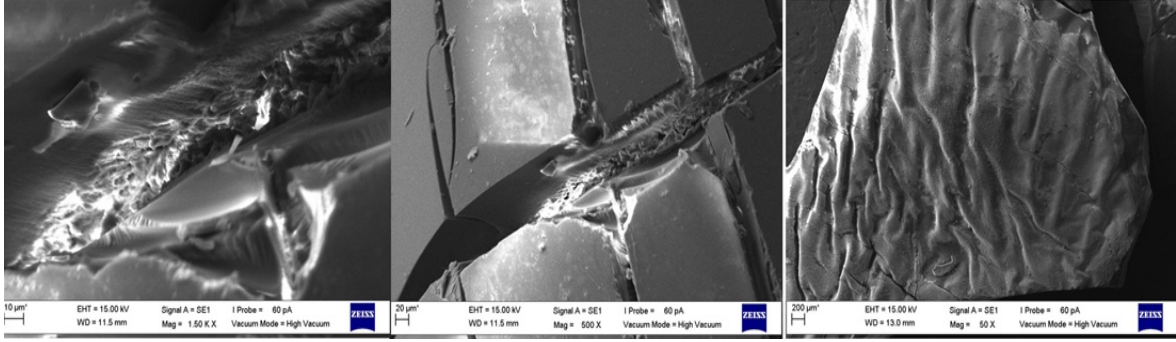




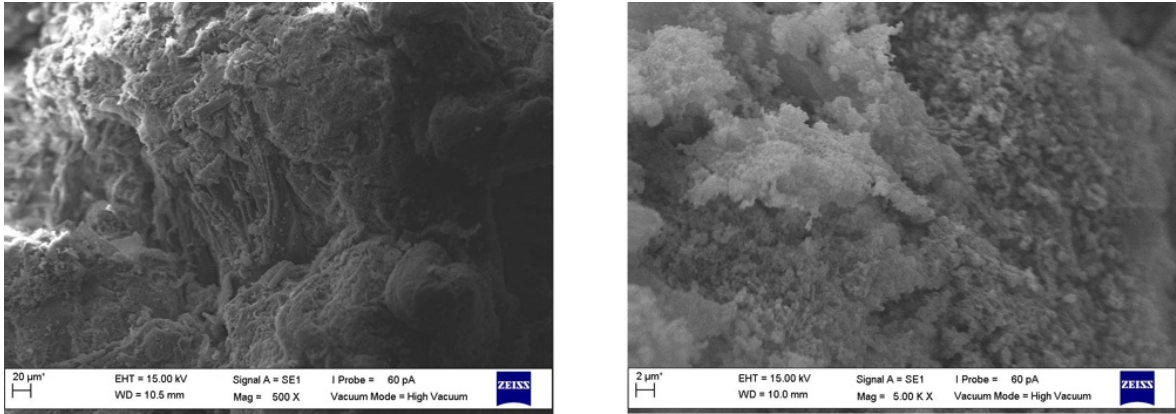
Ek Şekil 75. *p*PCLOH SEM görüntüleri.



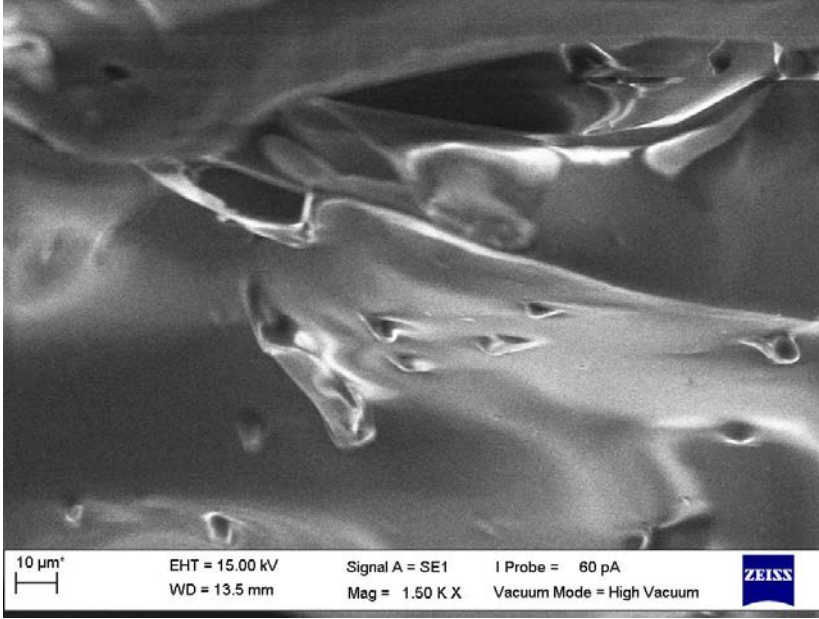
Ek Şekil 76. *p*PS makrobaşlatıcı SEM görüntüleri.



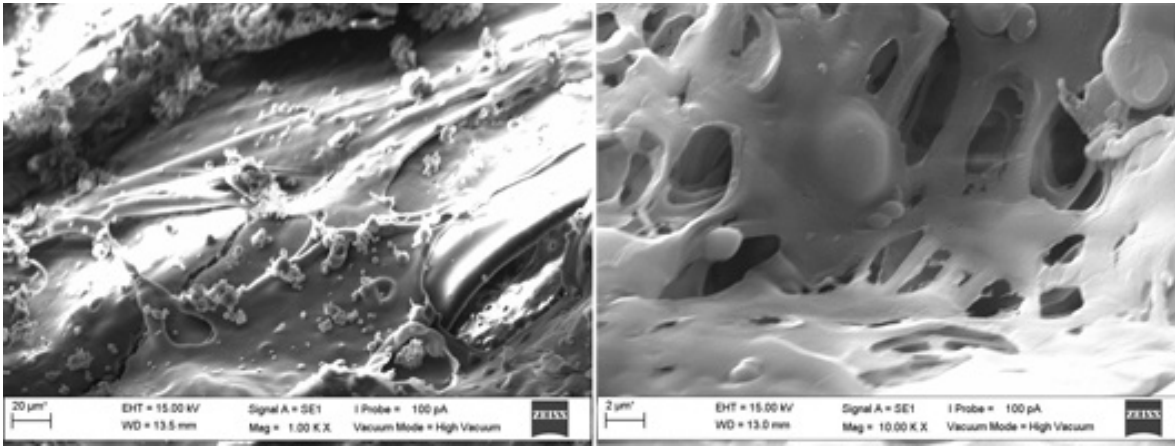
Ek Şekil 77. *pPMMA* makrobaşlatıcı SEM görüntüleri.



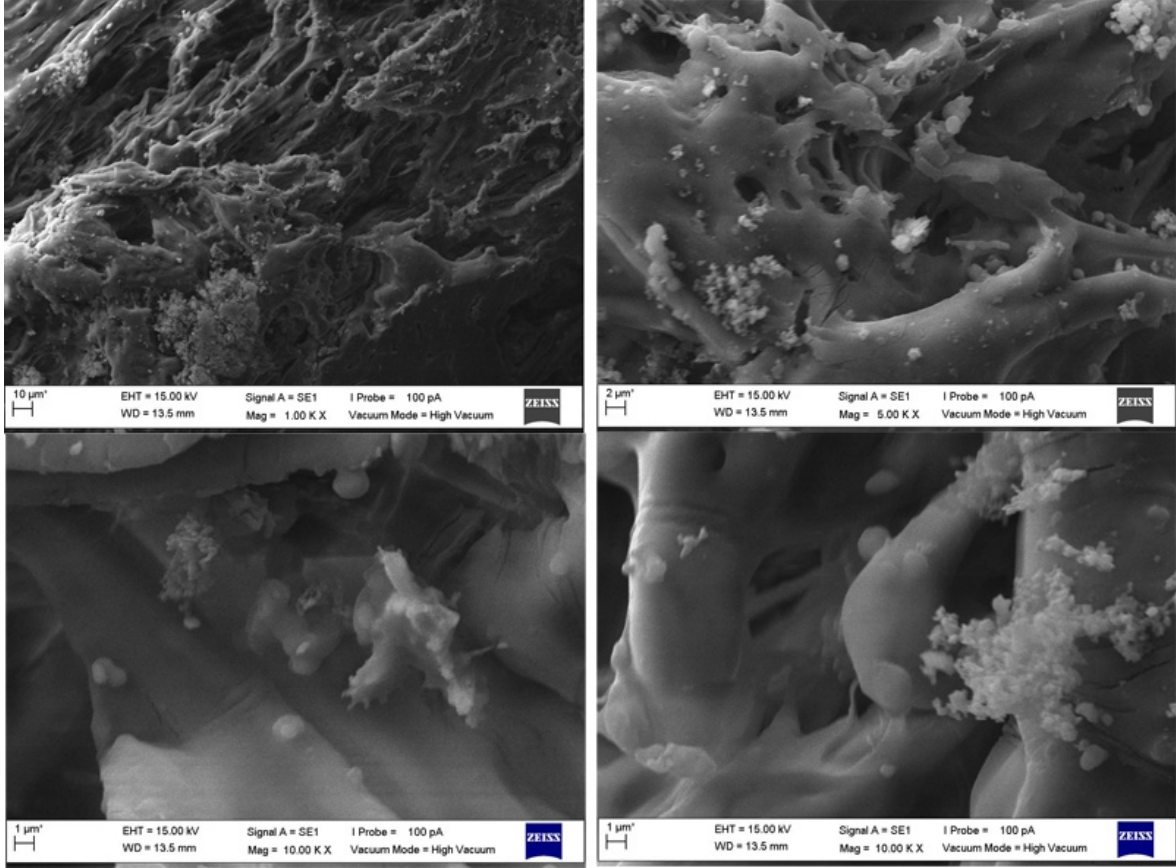
Ek Şekil 78. *mPS* makrobaşlatıcı SEM görüntüleri.



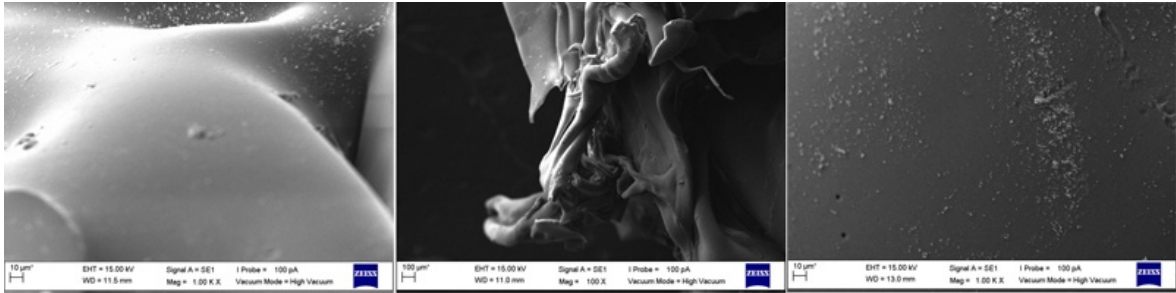
Ek Şekil 79. *mPtBA* Makrobaşlatıcı SEM görüntüleri.



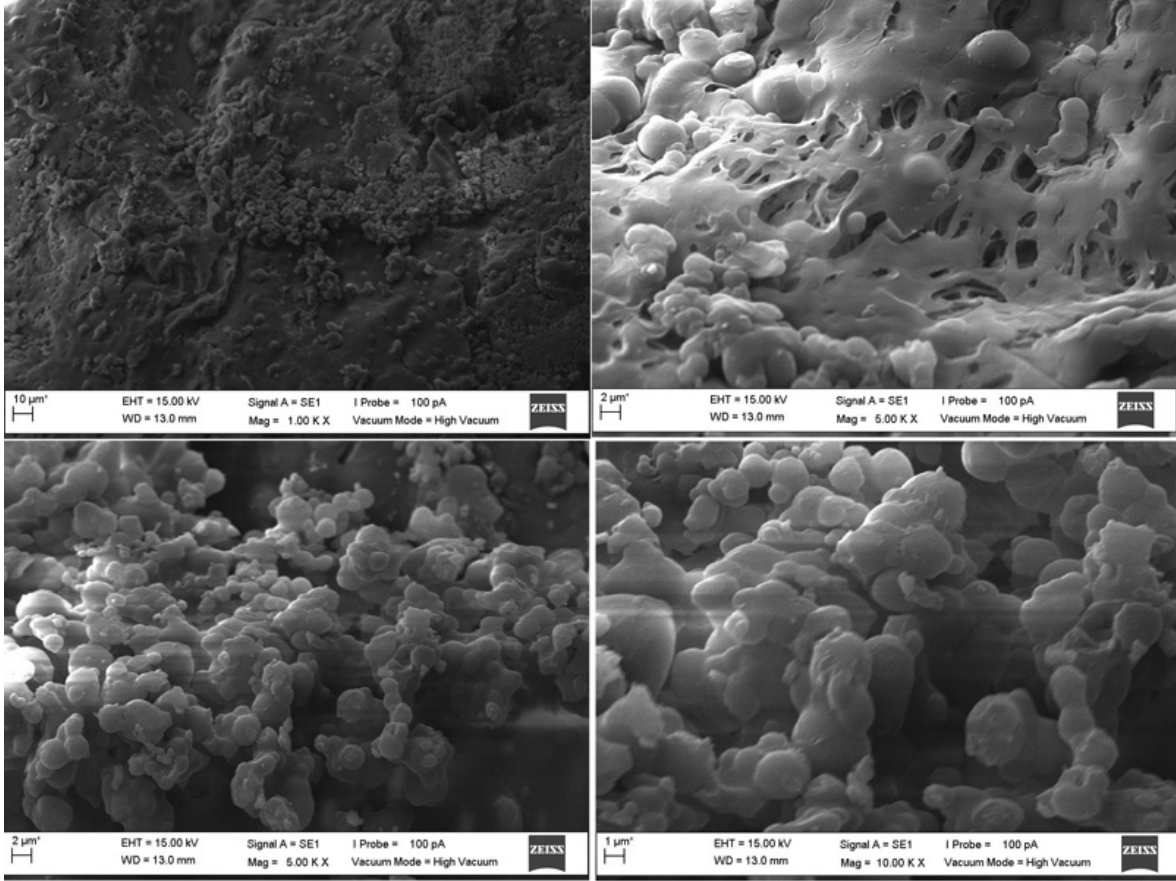
Ek Şekil 80. *dPCL-b-PS* blok kopolimerin SEM görüntüleri.



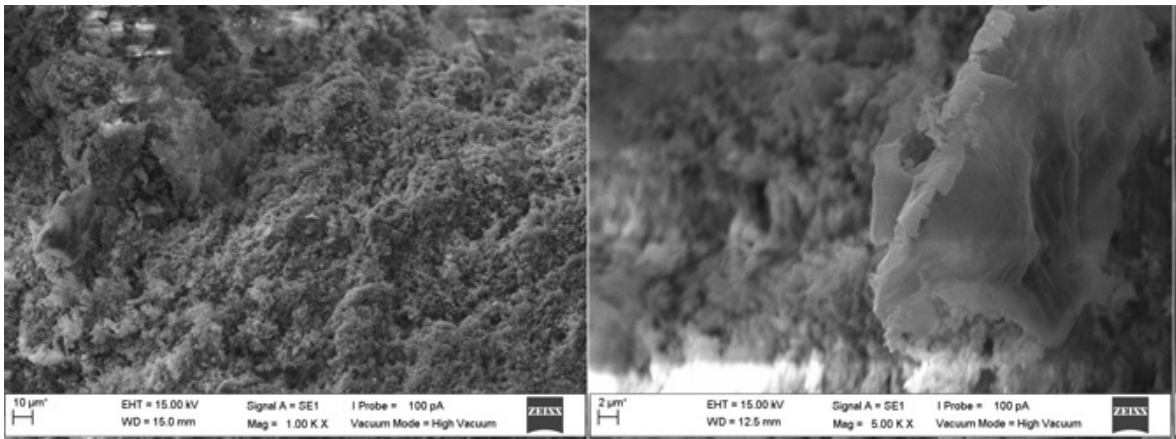
Ek Şekil 81. *d*PCL-b-PMMA blok kopolimerine ait SEM görüntüleri.



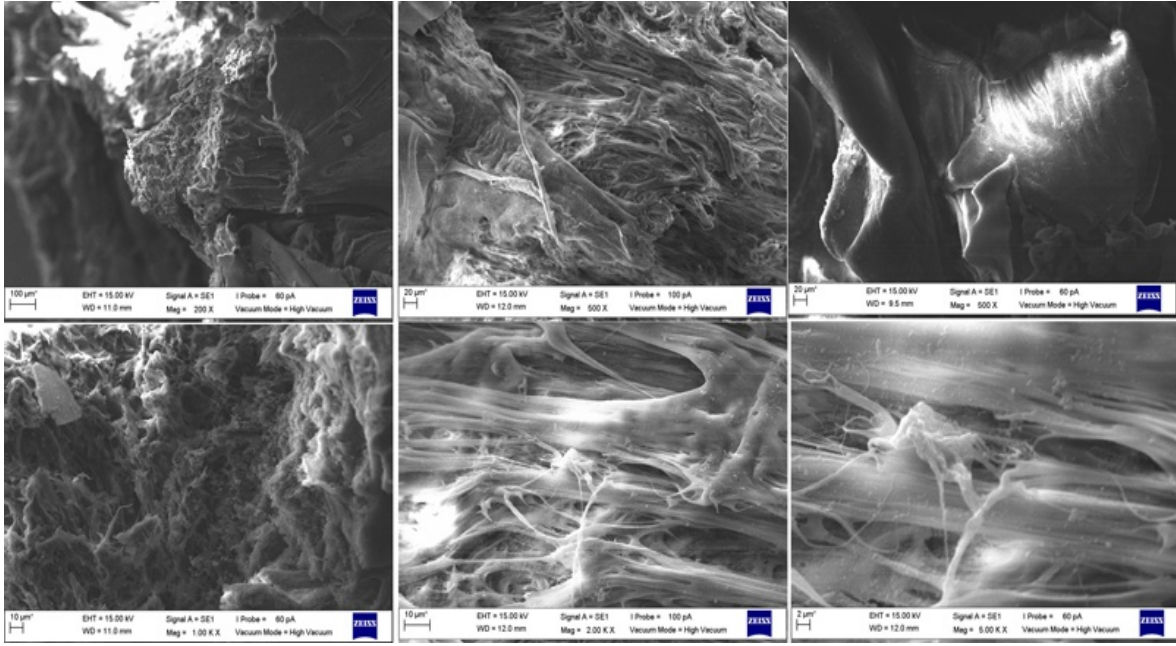
Ek Şekil 82. *d*PCL-b-PtBA blok kopolimerinin SEM mikrofilmleri



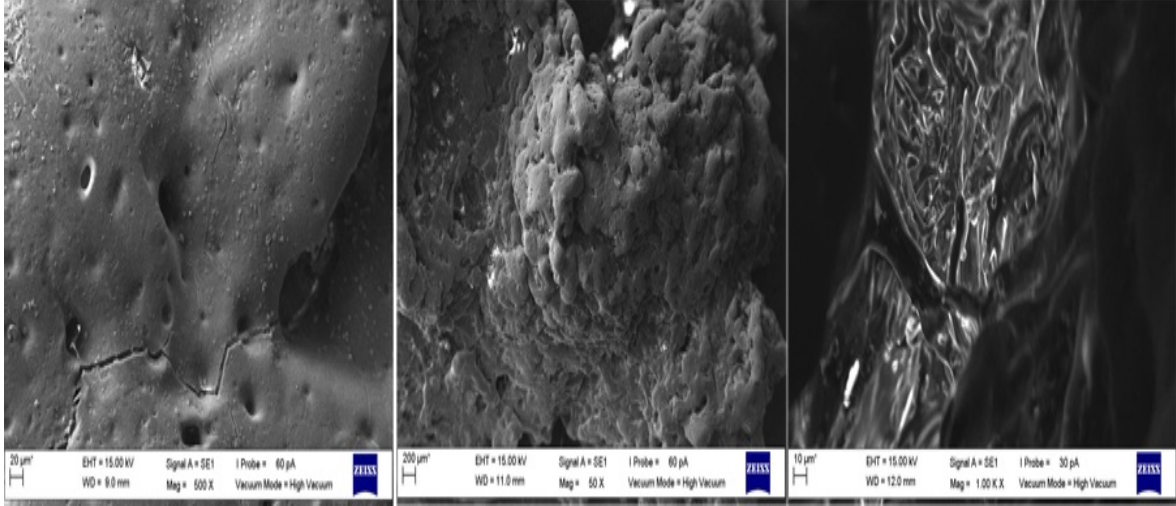
Ek Şekil 83. *d'*PCL-*b*-PS blok kopolimerinin SEM görüntüleri.



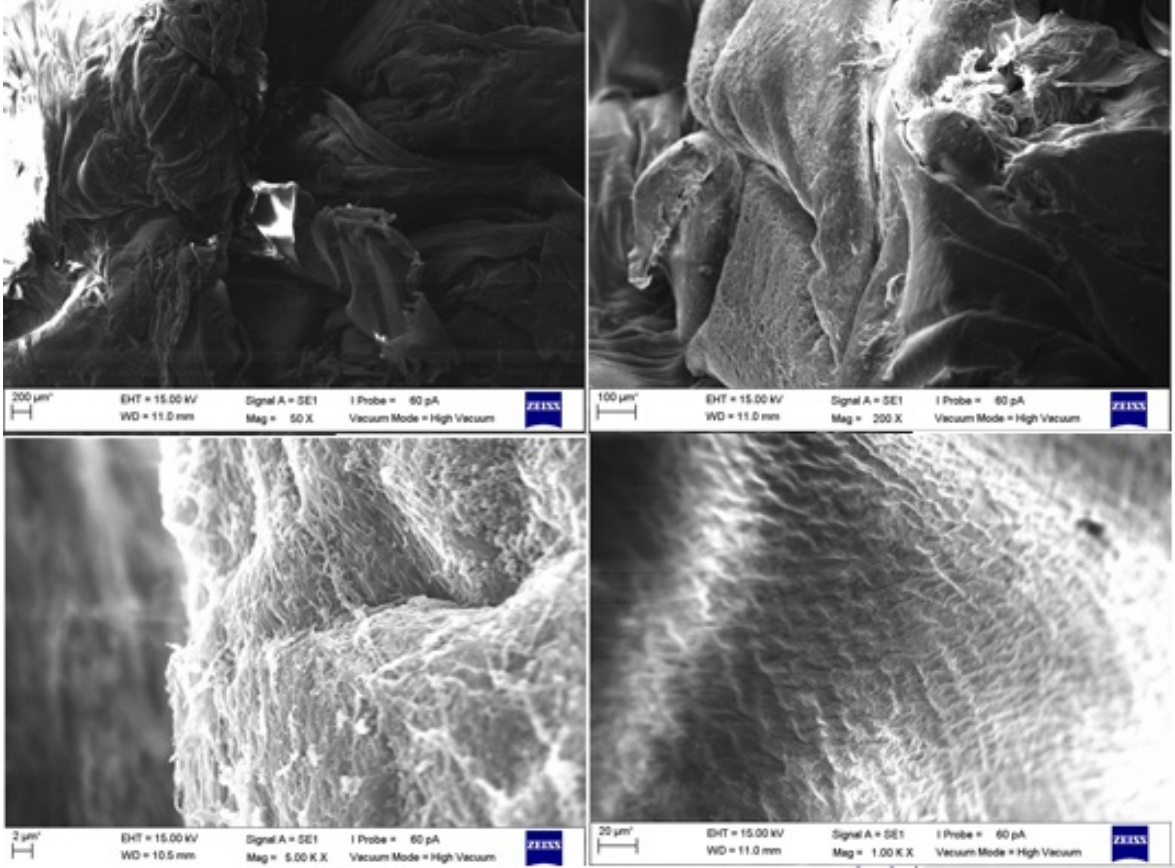
Ek Şekil 84. *d'*PCL-*b*-PMMA blok kopolimerinin SEM görüntüleri.



Ek Şekil 85. *pP7BA-b-PS* blok kopolimerinin SEM görüntüleri.



Ek Şekil 86. *mPS-b-PMMA* blok kopolimerinin SEM görüntüleri



Ek Şekil 87. *m*PMMA-*b*-PS blok kopolimerinin SEM görüntüleri

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Kırşehir’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kırşehir’de tamamladı. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 2001 yılında “Kimyager” ünvanı ile mezun oldu ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2002 yılında Fizikokimya Anabilim Dalına “Araştırma Görevlisi” olarak atandı. 2005 yılında yüksek lisanstan mezun oldu. Aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora başladı. Halen aynı üniversitede görevini sürdürmekte olan Murat Mısır evli olup İngilizce bilmektedir.