

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE BİYOBOZUNUR İKİ  
KOLLU POLİ(3-HİDROKSİUNDESONAT)-GRAFT-POLİMETİLMETAKRİLAT  
(PHU-g-PMMA) VE POLİ(3-HİDROKSİUNDESONAT)-GRAFT-  
POLİAKRİLONİTRİL (PHU-g-PAN) GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SÜMEYYE AKKAYA**

**HAZİRAN 2015  
TRABZON**



**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE BİYOBOZUNUR İKİ KOLLU  
POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİMETİLMETAKRİLAT(PHU-g-PMMA)  
VE POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİAKRİLONİTRİL(PHU-g-PAN  
GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU**

**Sümeyye AKKAYA**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**

**YÜKSEK LİSANS(KİMYA)**

**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 26 / 05 / 2015**

**Tezin Savunma Tarihi : 17 / 06 / 2015**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN YILMAZ**

**Trabzon 2015**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Kimya Anabilim Dalında  
Sümeyye AKKAYA Tarafından Hazırlanan**

**ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE BİYOBOZUNUR İKİ KOLLU  
POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİMETİLMETAKRİLAT(PHU-g-PMMA)  
VE POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİAKRİLONİTRİL(PHU-g-PAN)  
GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02/ 06 /2015 gün ve 1605 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof.Dr.Sevil SAVAŞKAN YILMAZ**

**Üye .: Prof.Dr. Rıza ABBASOĞLU**

**Üye : Yrd.Doç.Dr. Mustafa EMİRİK**



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programında hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalar K.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleşmiştir. K.T.Ü. Kimya Bölüm Başkanlığına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimin danışmanlığını üstlenerek çalışmalarımın düzenli bir şekilde ilerlemesini sağlayan, sürekli yanımda olan, engin bilgisinden yararlandığım ve yapılan çalışmalarda benden desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Sevil Savaşkan YILMAZ'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Poli(3-hidroksiundesenoat) başlatıcısı gönderen Bülent Ecevit Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Baki HAZER'e desteğinden ötürü çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan sevgili arkadaşım yüksek lisans öğrencisi Ertuğrul TÜTÜNCÜ'ye sonsuz teşekkürler ediyorum.

Tezimin düzenlenmesinde değerli vaktini benim için ayıran ve tezimin basılmasına kadar desteğini benden esirgemeyen Muhammed Yusuf DURSUN'a sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak da doğduğum andan itibaren maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli annem Gülhanım AKKAYA'ya, babam Süleyman AKKAYA'ya ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Sümeyye AKKAYA  
Trabzon 2015

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Biyobozunur İki Kollu Poli(3-hidroksiundesenoat)-graft-polimetilmetakrilat (PHU-g-PMMA) ve Poli(3-hidroksiundesenoat)-graft-poliakrilonitril (PHU-g-PAN) Graft Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof.Dr.Sevil SAVAŞKAN YILMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya laboratuvarlarda ve TÜBİTAK da yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.  
17/06/2015

Sümeyye AKKAYA

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa No</u></b>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY .....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	X
SEMBOLLER DİZİNİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	4
1.2.1. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler .....	4
1.2.2. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler .....	6
1.2.3. Dallanma Çeşidine Göre Polimerler.....	8
1.2.4. Polimerlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması .....	8
1.2.5.1. Doğal Polimerler .....	9
1.2.5.2. Sentetik Polimerler .....	10
1.2.5.3. Yarı Doğal Polimerler .....	11
1.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Önemi .....	11
1.3.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	12
1.3.2. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ( $M_n$ ).....	12
1.3.3. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ( $M_w$ ).....	13
1.3.4. Molekül Ağırlığı Dağılımı (Heterojenlik İndisi, $M_w/M_n$ ) .....	13
1.4. Polimerlerin Bozunması .....	13
1.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) .....	15
1.5.1. ATRP Mekanizması .....	18
1.5.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar.....	21
1.5.4. ATRP’de Kullanılan Katalizörler.....	23
1.5.5. ATRP’de Kullanılan Ligandlar .....	24
1.5.7. ATRP’de Sıcaklık ve Reaksiyon Süresi Etkisi.....	26
1.5.8.1. Kolon Kromatografisi.....	27

1.5.8.2.	Çöktürme Yöntemi .....	27
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	28
2.1.	Kullanılan Maddeler .....	28
2.2.	Kullanılan Cihazlar .....	28
2.2.1.	Rotary Evaporatör .....	28
2.2.2.	Vakumlu Etüv .....	28
2.2.3.	Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı .....	29
2.2.4.	NMR Spektrometre .....	29
2.2.5.	Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) .....	29
2.2.6.	Termal Gravimetrik Analiz .....	29
2.2.7.	FT-IR Spektrometre .....	29
2.2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) .....	29
2.2.9.	Geçirmeli Elektron Mikroskobu ( TEM) .....	30
2.3.	Deneylerin Yapılışı .....	30
2.3.1.	MMA'ın Saflaştırılması .....	30
2.3.2.	Akrilonitril (AN)'in Saflaştırılması .....	30
2.3.3.	Brom'lu Çözeltinin Hazırlanması .....	30
2.3.4.	PHU-Br' nin Hazırlanması .....	31
2.3.5.	ATRP Kullanılarak PHU-Br/CuBr/bpy Başlatıcı Sistemi ile MMA Monomerinin Graft Kopolimerizasyonu .....	31
2.3.6.	ATRP Kullanılarak PHU-Br/CuBr/bpy Başlatıcı Sistemi ile Akrilonitril (AN) Monomerinin Graft Kopolimerizasyonu .....	32
3.	SONUÇ VE TARTIŞMA .....	33
3.1.	PHU-Br' nin Sentezi .....	33
3.2.	ATRP ile PHU-Br Makro Başlatıcı /CuBr/bpy Katalizör Sistemi ve MMA Kullanılarak İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimer Sentezi .....	34
3.3.	ATRP ile PHU-Br Makro Başlatıcı /CuBr/bpy Katalizör Sistemi ve AN Kullanılarak İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimer Sentezi .....	36
3.4.	İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimeri ve İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerin SEM ve TEM Karşılaştırılması .....	39
4.	ÖNERİLER .....	40
5.	KAYNAKLAR .....	42
	ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans

ÖZET

ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU İLE BİYOBUZUNUR İKİ KOLLU POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİMETİLMETAKRİLAT (PHU-g-PMMA) VE POLİ(3-HİDROKSİUNDESENOAT)-GRAFT-POLİAKRİLONİTRİL (PHU-g-PAN) GRAFT KOPOLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU

Sümeyye AKKAYA

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN  
YILMAZ 2015, 64 Sayfa, 25 Ek Sayfa

Bu tezin amacı, ilaç salınımı ve doku mühendisliği için potansiyel bir araç olarak kullanılabilen biyoyumlu ve biyobozunur graft kopolimerleri üretmek için Atom Transfer Radikal Polimerizasyonunun(ATRP) kullanımını sağlamaktır.Bu tez iki bölüm içermektedir. Birinci bölüm, Poli(3-hidroksiundesenoat)(PHU)'ın bromlandırılmasını ve farklı reaksiyon şartlarında, iki kollu makro başlatıcı Poli(3-hidroksiundesenoat)'ın (PHU-Br)/CuBr/2,2'-bipiridin katalizör sistemi kullanılarak metilmetakrilatın(MMA)'ın ATRP ile biyobozunur ve biyoyumlu Poli(3-hidroksiundesenoat)-graft-Polimetilmetakrilat, (PHU-g-PMMA) graft kopolimerin sentezini açıklamaktadırİkinci bölümünde,Poli(3-hidroksiundesenoat)-graft-Poli(akrilonitril), (PHU-g-PAN) graft kopolimeri iki kollu makro başlatıcı Poli(3-hidroksiundesenoat) (PHU-Br)/CuBr/2,2'-bipiridin katalizör sistemi kullanılarak farklı reaksiyon şartlarında, AN'in ATRP aracılığıyla sentezlendi.PHU-g-PMMA, PHU-g-PAN graft kopolimerlerin karakterizasyonu,<sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, GPC, TGA, TEM ve SEM teknikleri kullanılarak başarıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Graft Kopolimer, Makrobaşlatıcı, Biyobozunur, Biyoyumlu Polimer.



Master Thesis

SUMMARY

ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION WITH BIODEGRADABLE TWO-  
ARM OF POLY(3-HYDROXYUNDECENOAT) -GRAFT-  
POLYMETHYLMETHACRYLATE (PHU-g-PMMA) AND POLY(3-  
HYDROXYUNDECENOAT) -GRAFT-POLYACRYLONITRILE(PHU-g-PAN) GRAFT  
SYNTHESIS OF COPOLYMER, CHARACTERIZATION

Sümeyye AKKAYA

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sevil SAVAŞKAN  
YILMAZ 2015, 64 Pages, 25 Appendix

The aim of this thesis is to employ the use of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) study in order to create the biocompatible and the biodegradable graft copolymers that can be used as a potential for drug delivery and tissue engineering. This thesis contains two sections. The first section explains the bromination of Poly(3-hydroxyundecenoate)(PHU) and the synthesis of biodegradable and biocompatible Poly(3-hydroxyundecenoate)-graft-Polymethylmethacrylate,(PHU-g-PMMA) graft copolymers by using two armed macroinitiator Poly(3-hydroxyundecenoate-bromine)(PHU-Br)/CuBr/2,2'-bipyridine catalyst system by ATRP of methylmethacrylate(MMA) at different reaction conditions. In the second section of the thesis, the biodegradable and the biocompatible Poly(3-hydroxyundecenoate)-graft-Polyacrylonitrile(PHU-g-PAN) graft copolymers were synthesized by using two armed macroinitiator Poly(3-hydroxyundecenoate-bromine) (PHU-Br)/CuBr/2,2'-bipyridine catalyst system via ATRP of AN at different reaction conditions. The characterization of PHU-g-PMMA graft copolymers, PHU-g-PAN graft copolymers was achieved by using <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, GPC, TGA, TEM and SEM techniques.

**Key Words:** Atom Transfer Radical Polymerization, Graft Copolymer, Macroinitiator, Biocompatible, Biodegradable Polymer.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1. (a) Dallanmış ve (b) Çapraz Bağlı(c) Ağ Yapılı (network) Polimerlerin Şematik Gösterimi. ....	7
Şekil 2. (a) Gelişigüzel, (b) Ardarda ve (c) Graft Kopolimerlerin Şematik Gösterimi ...	8
Şekil 3. Kısa ve Uzun Dallara Sahip Polietilen .....	11
Şekil 4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarının Genel Mekanizması .....	22
Şekil 5. ATRP'deki Temel Reaksiyonlar .....	23
Şekil 6. ATRP'de Kullanılan Bazı Monomerler.....	26
Şekil 7. ATRP'de Kullanılan Bazı Başlatıcılar .....	28
Şekil 8. $[Cu^I(bpy)X]$ (X: Br, Cl v.b.) Dimer Yapısı .....	29
Şekil 9. ATRP'de Kullanılan Bazı Ligandlar .....	30
Şekil 10. PHU-Br'nin Sentez Reaksiyonu .....	38
Şekil 11. PHU-g-PMMA'nın Reaksiyon Sentezi .....	39
Şekil 12. PHU-g-PAN'ın Sentez Reaksiyonu.....	40

## SEMBOLLER DİZİNİ

(RX)	:Alkil halojenürler
AN	:Akrilonitril
Bpy	:2,2'-bipridin
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
g	:Graft
GPC	:Jel Geçirgenlik Kromatografisi
H.I.	:Heterojenlik İndisi
I	:Başlatıcı
M	:Monomer
Me	:Metil
MMA	:Metil Metakrilat
Mn	:Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması
Mw	:Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması
PAN	:Poliakrilonitril
PE	:Poli Etilen
PHU	:Poli(3-hidroksiundesenoat)
PHU-Br	:Poli(3-hidroksiundesenoat)-bromür
PHU-g-PMMA	:Poli(3-hidroksiundesenoat)-g-polimetilmetakrilat
PMMA	:Polimetil Metakrilat
PVC	:Polivinil Klorür
PU	:Poli Üretan
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:Geçirmeli Elektron Mikroskobu
T <sub>g</sub>	:Camsı Geçiş Sıcaklığı
TGA	:Termogravimetrik Analiz
THF	:Tetrahidrofur
T <sub>e</sub>	:Erime Sıcaklığı
T <sub>k</sub>	:Kristallenme Sıcaklığı

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1.1. Giriş

Türk dil kurumu sözlüğünde polimerler tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise poli–meras çok parçalı olarak Grekçeden gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuç olarak birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluşturulduğundan makro moleküllerdir [1].

Kızılderililer başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlardı. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar, böylece sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde yavaş hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle bu yapı kısmen katı kısmen sıvı gibi davranır. Bu Madde kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde dağılırdı. Çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri kesmeye baslar ve bir gün sonunda da yapı dağılırdı.

Çinliler'in 1400'lü yıllarda yaptıkları, balmumuna daldırılmış kumaştan şemsiye, daha sonra "Direkt Kaplama" olarak isimlendirilecek işlemin tarihteki ilk uygulamasıydı. Kumaşın tamamı farklı bir malzemeye kaplanarak (birleştirilerek) işlevini daha iyiye götürme fikri böyle oluştu.

Bugün kullandığımız Polivinilklorür (PVC) ve Poliüretan (PU) gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi. Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretti. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir, fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü,1868 de Amerika'da John WesleyHyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdi.

1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretildi. Takip eden yıllarda 1. Dünya Savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdı.

1920-1930 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger “Makromolekül” hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. İşte bu tarihten sonra polimer kimyası dünyada bir devrim yarattı.

1960’lı yıllarda kumaş ve plastik özelliklerini aynı anda içeren bir yapıdan bahsedilmeye başlandı. Yüzey, doğal deri efekti verirken sağlamlığını kumaş sağlıyordu. Bu yıllarda “Transfer Kaplama” ortaya çıktı. O yıllarda kullanılan transfer kağıtları en fazla 100 °C’ ye dayanıklıydı. Teknolojinin ve malzeme bilgisinin gelişimiyle suni deri uygulamaları bugünkü halini aldı [2].

Çok çeşitli kullanım alanlarına sahip olan polimerler, günlük yaşantımızın önemli bir parçası olmuştur. Naylon, plastik, poliester gibi isimlerle kullanılan polimerler, son yarım yüzyıldan beri günlük yaşantımızda önemli bir yer tutmuştur ve günlük yaşantımızda sıkça karşılaştığımız pencere, diş fırçası, yatak süngeri, teflon tencere, gömlek ve plastik torba gibi örneklerini çoğaltabileceğimiz bu sentetik polimerler; ülke ekonomisinde büyük değer kazanmıştır. İsveçli kimyacı Baron JonsJacobBerzelius çok parçalı anlamına gelen ‘polimer’sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur. Polimerler (makromoleküller), küçük ve basit tekrarlayan birimlerden oluşmuş büyük bir moleküldür. Polimerler çok sayıda molekülünkovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar[3].

Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimer meydana gelir. Polimer molekülü içerisinde tekrarlayan basit kimyasal birime ‘tekrarlayan birim’,polimeri elde etmek için başlangıçta kullanılan küçük moleküllu organik maddelere de‘monomer’ adı verilir.

Monomer sayısının çok küçük olması halindeki polimere ‘oligomer’ adı verilir. Monomer sayısının çok büyük olması halindeki polimer sistemine‘makromolekül’ denir. Bir tek cins monomerden oluşan polimere homopolimer denir. Bir polimerde, tekrarlayan birim sayısı grubun sağ alt tarafında “n” ile gösterilir [4].

Polimerlerle ilgili en önemli özellik camsı geçiş sıcaklığı (Tg)’dır. Polimerlerin molekül ağırlıkları büyük olduğundan ve farklı molekül ağırlığına sahip zincirlerden oluştuklarından dolayı genellikle kesin bir erime noktasından bahsedilemez. Bu nedenle camsı geçiş sıcaklığı sayesinde polimerlerin kullanım özellikleri hakkında önemli ölçüde bilgi sahibi olunmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının altında sert ve kırılğan,

üstünde ise kauçuksu ve yumuşak bir haldedirler. Camsı geçiş sıcaklığı ile erime sıcaklığı arasındaki sıcaklık aralığında bulunan çapraz bağlı polimerlere elastomer adı verilir. Laboratuvar şartlarında sentetik olarak elde edilen polimerlerin yanı sıra doğada da doğal polimerler bulunmaktadır. Ağaç, yün, pamuk, ipek, deri, kauçuk gibi doğada sıklıkla bulunan maddelerin yapı taşları selüloz, lignin, reçine, nişasta ve protein gibi polimerik maddelerdir. Bu maddeler oldukça büyük molekül ağırlıklarına sahip oldukları için değişik ve üstün özellikler göstermektedirler. Bütün bu üstün özelliklerine rağmen hızla gelişen teknoloji ve artan rekabet daha üstün özelliklere sahip sentetik polimerlerin üretiminin hızla gelişmesine neden olmuştur. Polimerlerin yüksek viskozite, elastiklik, ısıya ve korozyona dayanıklılık ve kolaylıkla şekil verilebilme gibi özellikleri endüstride sıklıkla kullanılmalarına neden olmuştur[5].

Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla geliveren örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur.

Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

### **1.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır. Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığa ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez

şekillerine kadar, pekçok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Polimerler kısaca, polimer zincirinin yapısına göre, monomerlerin sıralanmasına göre ve dallanma çeşidine göre sınıflandırılabilirler.

Polimelerde sınıflandırma;

- Polimer zincirin yapısına göre polimerler
- Monomerlerin sıralanmasına göre polimerler
- Dallanma çeşidine göre polimerler

### **1.1.2.1. Polimer Zincirinin Yapısına Göre Polimerler**

Polimer zincirinin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler doğrusal (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üçe ayrılırlar. Karbon atomlarının birbirine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirlerden ibaret olan polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Lineer polimerler genellikle bazı çözücülerde çözünürler ve normal sıcaklıklarda ve katı halde elastomer, esnek materyaller veya camı termoplastikler halinde bulunabilirler. Polietilen(PE), poli(vinil klorür) (PVC), poli(akrilonitril) (PAN) gibi polimerler bu tip polimerlere örnektir.

Dallanmış polimerlerde uzun polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapılar bulunmaktadır. Dallanmış polimerler, yapısını oluşturan lineer zincirlerin çözünme özelliklerine göre bazı çözücülerde çözünebilirler. Gerçekte dallanmış polimerler birçok özellikleri bakımından lineer polimerlerle benzerlik gösterirler. Buna rağmen, kristallenme oranlarının düşüklüğü, farklı çözelti viskoziteleri veya farklı ışık saçılması gibi özelliklerinden dolayı lineer polimerlerden ayrılırlar. Dallanma oranı fazla olan polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler.

Çapraz bağı polimerlerde ise, polimer zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlanırlar. Böylece kafes şeklinde bir yapı oluşur. Çapraz bağı polimerler çözücüler içerisinde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Çapraz bağı polimerlerin şişme oranlarındaki farklılık çapraz bağlanma oranlarının farklı olmasından ileri gelmektedir. Çapraz bağlanma oranı arttıkça şişme oranı azalmaktadır.

Eğer çapraz bağlanma oranı yeterince yüksek ise polimer, elmas gibi sert, çok yüksek erime noktasına sahip, şişmeyen bir katı halini alır. Zincirler arasındaki az orandaki çapraz bağlanma ise polimerin kauçuksu elastomerik özellikler kazanmasına neden olur (Şekil.1) [6].

Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur (a). Graft Kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (b). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağı polimerleri de kapsarlar (c). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler.

Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani yukarıda bahsedilen termosetting polimerler grubuna girerler.

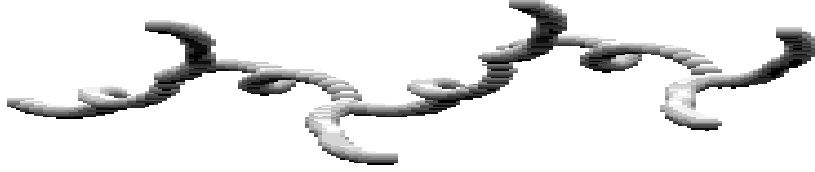
Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan birikristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri  $T_e$  (kristal erime noktası) ve  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir [7].



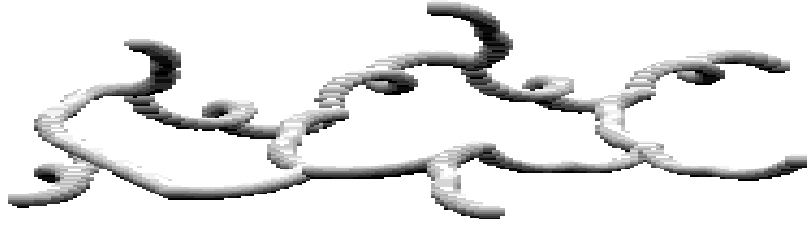
(a) .



(b) .



(c) .



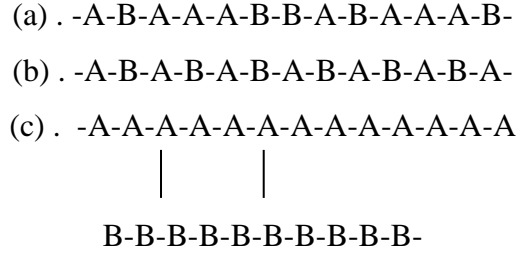
Şekil 1. (a) Doğrusal ve (b) Dallanmış bağlı (c) Ağ Yapılı (network) Polimerlerin Şematik Gösterimi[8].

### 1.1.2.2. Monomerlerin Sıralanmasına Göre Polimerler

Monomer sıralamasına göre polimerler homopolimerler ve kopolimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Lineer, dallanmış ve çapraz bağlı homopolimerler bulunmaktadır. Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer(-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-), iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. Kopolimer ifadesi ise bazen bipolimer ifadesiyle eş şekilde kullanılmaktadır. Bipolimer iki çeşit monomerden oluşmuş

olan polimer çeşididir. Üç ve dört çeşit monomerden oluşan polimerler ise sırasıyla terpolimer ve kuaterpolimer olarak adlandırılabilir ama genel olarak birden fazla çeşit monomer içeren polimerlere kopolimer denilmektedir. Kopolimerler, monomerlerinin diziliş sıralarına göre sınıflandırılabilirler (Şekil 2).

Gelişigüzel kopolimerlerde monomerler polimer zinciri boyunca düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir. Ardarda (alternatif) kopolimerlerde monomerler birbiri ardına eşit oranda bağlanmışlardır. Graft (aşı) kopolimerlerde ise, bir polimer zincirine birkaç yerinden dallanma yapacak şekilde farklı cins monomerlerden oluşmuş olan polimer zincirleri takılır [9].



Şekil 2.(a) Gelişigüzel, (b) Ardarda ve (c) Graft Kopolimerlerin Şematik Gösterimi

Blok kopolimerler, farklı cins monomerlerin birbiri ardına bloklar oluşturacak şekilde dizilmesiyle oluşurlar. Monomer bloklarının çeşitliliğine göre blok kopolimerler üç ana grupta incelenebilirler [10].

a). Diblok kopolimerler: İki çeşit monomerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir. A ve B monomerler ise,  $-AAAAAAABBBBBBBB-$  şeklinde gösterilebilen bu tip polimerlere AB blok kopolimerler de denir.

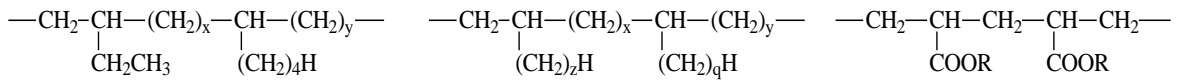
b). Triblok kopolimerler: Üç monomer bloğundan oluşan blok kopolimerlerdir. Triblok kopolimerler de monomerlerinin diziliş sırasına göre; ABA tipi blok kopolimerler,  $-AAAAAABBBBBBBBAAAAAA-$  veya ABC tipi blok kopolimerler,  $-AAAAAABBBBBBBBCCCCCCCC-$  olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilirler[11].

c). Multiblok kopolimerler: Çok sayıda bloklardan oluşan kopolimerlerdir. Örneğin;  $-(AAAAABBBBBBBB)_n-$  veya  $-(AAABBBBBBBBCCCCCCCC)_n-$  veya  $-AAAAAAABBBBBBBB$

$\quad \quad \quad | \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{CCCCCCCC}$  şeklinde gösterilebilirler [12].

### 1.1.2.3.Dallanma Çeşidine Göre Polimerler

Dallanmış polimerler, üç ya da dört yan zincirin birbirine bağlandığı dallanma noktalarını içeren polimerlerdir. Eğer farklı uzunluktaki yan dallar ana zincir ve yan zincirler boyunca düzensiz olarak dağılmışsa, böyle polimerler dallanmıştır. Bu polimerler ağaç şeklindeki görünümünden dolayı ağaç polimerler olarak adlandırılırlar. 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 (Şekil.3) [13].



Kısa-zincirli dallar

(x, y >> 1)

Uzun-zincirli dallar

(x, y, z, q >> 1)

Poli(akrilik ester)

Dallanmamış homopolimer

Şekil 3. Kısa ve Uzun Dallara Sahip Polietilen

### 1.1.2.4.Polimerlerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Polimerin ana zincirini oluşturan atomların türü açısından polimerler organik ve inorganik olarak sınıflandırılır.

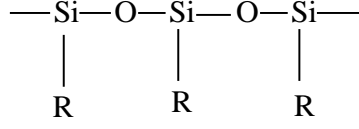
(a). Organik Polimerler

Yapılarında karbon yanında genelde hidrojen atomu bulunmaktadır. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin çoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Sentetik ve doğal polimerlerin çok büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmuştur. Polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilen, doğal kauçuk, proteinler, selüloz vb.polimerleri organik polimerlere örnek olarak verebiliriz.

(b). İnorganik Polimerler

Polimerlerin birçoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Ancak bazı polimerlerde ana zincirde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, sülfür gibi başka atomlar bulunabilir. Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan (yan grup olabilir) polimerlere inorganik polimerler denir. İnorganik polimerler yapılarında organik kısımda

içerebilir. Barofan ve silikon bu polimer tipine örnektir. Örneğin silikon polimerinin zincir yapısı aşağıda yer almaktadır.



### 1.1.2.5. Polimerlerin Bileşiklerin Kaynağına Göre Sınıflandırılması

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler sentetik, doğal ve yarı doğal olmak üzere sınıflandırılır.

#### 1.1.2.5.1. Doğal Polimerler

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir ve insanlar her dönem bupolimerleri değişik alanlarda kullanmışlardır. Çok farklı doğal polimer vardır. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir, pamuğun temel bileşeni de selülozdur.

Selüloz gibi genelde doğal polimerlerin önemli bir kısmı canlıların yapısında yer alır. Yün, saç, tırnak protein yapısındaki doğal polimerlere örneklerdir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asitler ve ribonükleik asitler bulunur. Canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan bu polimerlere “biyopolimerler” denir.

İzoprenin polimerleşmesiyle poliizopren oluşur. Bu da doğal kauçuktur. Polimerleşme trans ya da cis şeklinde olabilir. Doğal kauçuk esnekliği az olan yapışkan ve bu hâliyle çok kullanışlı olmayan bir maddedir. Doğal kauçuk, kükürtle ısıtılıp vulkanize edilerek daha kullanışlı hâle gelir. Doğal kauçuğa katılan kükürt oranına göre farklı malzemeler yapılır. % 30-50 oranında kükürtle vulkanizasyon yapılarak sert lastik elde edilir. Sert lastik, oto lastiklerinin yapımında kullanılır.

Yün, saç, tırnak protein yapısındaki doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asit (DNA), ribonükleik asit (RNA) bulunur. Canlıların hayatsal faaliyetlerinden sorumlu olan polimerlere biyopolimerler denir.

### 1.2.5.2. Sentetik Polimerler

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere yenileri ilave edilmektedir. Bazı uygulamalarla doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilerek yeni özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Ayrıca günümüzde kullanılan en önemli polimer kaynakları arasında da mutlaka petrolü saymalıyız. Dünyada işlenen petrolün %2'i kadar polimer sanayinde kullanılmaktadır. Birçok sentetik polimerin yapımında kaynak olarak petrol kullanılmaktadır. Bu polimerler, monomerlerden başlayarak endüstride sentezlenir. Küçük moleküllerden yola çıkılarak hazırlanan ilk sentetik polimer fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir. Bakalit ticari bir ürün hâline getirilerek vana parçaları, bıçak, alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan parçaların yapımında kullanılmıştır.

**Polietilen:** Etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen polietilen en fazla tüketilen ticari polimerdir. Etilen 1000-3000 atm. basınç altında 250 °C ısıtıldığında yapısındaki pi bağları açılarak reaksiyon oluşur.

Yoğunluğu fazla olan polietilen boru yapımında, araba yakıt depolarının yapımında kullanılır. Düşük yoğunluklu polietilen yumuşak ve esnektir. Yiyecek paketleri, selofan bant, plastik oyuncak yapımında kullanılır.

**PVC:** Kimyasal direnci iyi olan bir polimerdir. Asitlerden, bazlardan, yağlardan ve tuz çözeltilerinden etkilenmez. PVC her türlü su borularında, hortumlarda, elektrik kablolarında kullanılır. Ayrıca plastik perde, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, priz yapımında kullanılır.

**Politetrafloroetilen(Teflon):** Etilendeki hidrojen atomlarının tamamının flor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu tetrafloroetilen oluşur. Tetrafloroetilen polimerleşerek politetrafloroetileni meydana getirir, diğer ismi teflondur. Teflonun yapışmama özelliği vardır. Bu özelliğinden yararlanarak tava ve tencereler kaplama yapılır. Mekanik dayanımının zayıf olması dezavantajıdır. Değerli bir polimerdir.

### 1.2.5.3. Yarı Doğal Polimerler

Bazı durumlarda, uygun işlemlerle doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilir ve başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Örneğin, çözünmez karakterdeki selülozun

hidroksil gruplarının tamamına yakınının asetillenmesiyle çözünebilen selüloz triasetat elde edilir. Benzer şekilde selülozun nitrolanması, çözünebilen selüloz nitrat (selüloit) oluşur. Doğal polimerlerden çıkılarak yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen bu tür polimerlere yarı doğal polimerler adı verilir. Polimerler; doğal, yarı doğal ya da sentetik olmasına bakılmaksızın son ürün hâline gelirken içlerine çoğu kez boya, dolgu maddeleri, antioksidan vb.gibi katkı maddeleri karıştırılır [14].

## 1.2. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığının Önemi

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

Genellikle molekül ağırlığının artması ile yapıda moleküller arası çekim artmakta ve buda polimerin mekanik ve ısı özelliklerini etkilemektedir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları, jel geçirgenlik kromatografisi, viskozimetrik ölçüm, ozmotikbasınç ve ışık saçılması gibi yöntemlerle belirlenebilir [15].

Bir polimerin molekül ağırlığı ve bunun dağılımı, karakterize edilebilmesi ve sınıflandırılması açısından büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle mekanik davranışları ile molekül ağırlıkları arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi yöntemle elde edilirse edilsin, bir polimer sisteminde bulunan polimer zincirlerinin hepsi aynı uzunlukta ve boyda olamazlar.

Polimerik malzemenin kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken öncelikle malzemenin mekanik veya ısısal olarak kullanılma yerinde yeterli dayanımının olup olmadığı araştırılır. Polimer zincir yapısı ile polimer malzemenin mekanik davranışı arasında bir paralellik vardır.

Örneğin PVC, normal şartlarda sert ve kırılğan iken kauçuk esnek ve elastikidir. Zincirden zincire farklılık gösteren mekanik davranışı aynı tür zincir için de, zincir boyuna bağlı olarak bazı değişimler gösterir. Mekanik dayanım, polimer malzemenin herhangi bir kuvvet yüklemesine karşı gösterdiği muakavement olarak tanımlanır. Anılan mukavement az ise, malzeme kolaylıkla şekil değiştirir. Mukavement yüksek ise malzemenin şeklini değiştirmesi zordur. PVC sert ve kırılğan olduğundan, PVC de şekil değiştirme kauçuk için kullanılanıdan daha fazla kuvvet uygulanması ile

başarılabilir. Mekanik dayanımının yapısal homojenliğe de çok bağlı olduğunu belirtmek gerekir [16].

### 1.3.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bütün sentetik polimerler geniş zincir uzunluğu dağılımına sahip zincirler içermektedir. Bu dağılım nadiren simetriktir ve çok yüksek molekül ağırlığına sahip molekülleri içermektedir. Molekül ağırlığı dağılımı polimerizasyon koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıklarından bahsedilirken ortalama molekül ağırlığı terimi kullanılır [17, 18].

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

Polimerlerin molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılan en yaygın metottur. Polimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması bulunurken kullanılan en yaygın yöntem membran osmometredir.

Polimerdeki bütün moleküllerin toplam  $W$  ağırlığının polimerdeki toplam molekül sayısına oranıyla bulunur ( $N_x$ ).  $N_x$ , molekül ağırlığı  $M_x$  olan dağılımdaki polimer türlerinin toplam sayısı olmak üzere; aşağıdaki şekilde bulunur.

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

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

Polimerlerin molekül ağırlığı ağırlık ortalaması bulunurken ışık saçılması ve diğer saçılma yöntemleri kullanılır.  $C_x$ , molekül ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık derişimi ve  $W_{xi}$ , ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin ağırlık kesri olmak üzere, aşağıdaki denklem kullanılarak molekül ağırlığı ağırlık ortalaması hesaplanabilir.

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

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

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması ve molekül ağırlığı sayı ortalamalarının birbirine oranı ile molekül ağırlığı dağılımı hesaplanmaktadır. Bu amaçla,  $M_w/M_n$  oranı oldukça sık kullanılmaktadır ve bu orana heterojenlik indisi (HI) ya da polidispersite (PDI) denilmektedir. Heterojenlik indisinin 1–2 arasında bir değere sahip olması, polimerin tüm zincirlerinin molekül ağırlıklarının birbirine yakın olduğunu göstermektedir. Ticari polimerlerin heterojenlikleri çok çeşitlilik göstermektedir. Örneğin,  $M_n$  değeri 100000  $g.mol^{-1}$  üzerinde olan ticari polistirenin heterojenliği 2 ile 5 arasında değişirken, özel yöntemlerle sentezlenen polietileninki 30'un üstündedir. Buna karşılık, yaşayan polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenen bazı vinilpolimerlerinin heterojenlikleri 1,06'dan düşük olabilmektedir. Neredeyse monodispersmolekül ağırlığı dağılımına sahip olan böyle polimerler ticari polimerlerin molekül ağırlıklarını ve molekül ağırlığı dağılımlarını bulmak için standart olarak kullanılabilir [6].

### 1.4. Polimerlerin Bozunması

American Societyfor Testing Materials (ASTM) tarafından yapılan tanıma göre, biyobozunur polimerler, doğada bulunan bakteri, mantar, alg, maya ve diğer mikroorganizmaların etkisi ile parçalanabilen polimerlere denir [19].

Polimer zincirleri ısı, radyasyon, oksijen, ozon etkisi veya hidroliz sonucu bozunabilirler. Bozunma, ana zincir üzerinden olabileceği gibi, yan gruplar üzerinden de gerçekleşebilir. Örneğin; poli(vinil asetat) yeterince yüksek sıcaklığa ısıtılırsa yan grupların yer aldığı tepkimeler sonucu asetik asit açığa çıkarken, geride poliasetilen yapısında bir polimer kalır. Benzer şekilde poli(vinil klorür) de HCl çıkararak poliasetilen yapısına geçer.

Poli(metil metakrilat), stiren ve politetrafloroetilen gibi bir kaç polimer ise ısı etkisiyle %100 monomerlerini verecek şekilde bozunmaya uğrarlar. Bozunma tepkimeleri polimerlerin kullanım ömrünü kısalttığı için istenmez. Ancak, çoğu polimerin işlenmesi ve şekillendirilebilmesi için belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmaları gerekir.

Bu nedenle, polimerilerin işlenme adımlarında bile az ya da çok bozunma gözlenebilir. Genelde polimerler rastgele zincir kırılması şeklinde bozunmaya uğrarlar. Çoğu organik polimer için inert ortamda ısıl bozunma sıcaklığı 250-300 °C dolayındadır



ve bu sıcaklıklarda kullanılacak polimer sayısı oldukça sınırlıdır. Bir polimerin ısıl kararlılığı yapısıyla yakından ilişkilidir. Isıl kararlılığının ölçüsü, polimer örneğinin vakumda ısıtılması sırasında ilk ağırlığının yarıya indiği sıcaklık bulunarak belirlenir. Çoğu organik polimer 600 °C dolayına ısıtıldığı zaman tamamen gaz ürünler vererek artık madde bırakmaz. Poli(trivinil benzen) ve poli(vinilidenflorür) gibi yoğun çapraz bağ içeren veya ısıtma sırasında çapraz bağlı yapıya geçebilen polimerler de ise artık madde kaldığı gözlenir [20].

Doğal polimerler doğaya bırakıldıklarında bir- iki ay süresinde kendiliğinden parçalanabilen ve toprağa karışan polimer türleridir. Biyobozunur polimerler doğal ve sentetik biyobozunur polimerler olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar Doğal polimerlere kitin, kitosan, selüloz ve bakteriyel polimerler (polihidroksialkanoatları(PHA) örnek olarak verebiliriz. Sentetik yolla üretilen polimerlere ise Poli(laktat), Poli(D Laktat), Poli(glikolat) Poli(ε-kaprolaktonverilebilir [21]. Bizim sentezlediğimiz PHU-g-PMMA ve PHU-g-PAN polimerleri sentetik yolla üretilen biyobozunur polimerler grubuna önemli bir katkı sağlayacaktır. Biyobozunur olmayan, bozunmadan doğada kalma sürelerinin oldukça uzun olması, çevre kirliliğine neden olan PMMA ve PAN homopolimerlerine biyobozunur özellik kazandırılarak çevre kirliliğinin azalmasına büyük katkı sağlayacaktır.

Silikon, poliüretan (PU), poli(glikolik asit) (PGA), poli(D,L-laktik asit) (PLA), poli(laktik-ko-glikolik asit) (PLGA), polikaprolakton (PCL) ve kopolimerleri tıbbi uygulamalarda kullanılan sentetik biyobozunur polimerlere örneklerdir [22]. Sentetik biyobozunur polimerler, kontrollü koşullarda üretilen ve bu nedenle genel olarak sergileyeceği davranışlar tahmin edilebilen; bozunma hızı, gerilme dayanımı, elastik modülü vb. gibi fiziksel ve mekanik özellikleri tekrarlanabilen malzemelerdir. Sentetik polimerlerde malzeme safsızlığı da kontrol edilebilir [23].

Biyopolimerleri kaynaklarına göre üç ana gruba ayırabiliriz. Birinci ana grup bitkisel kaynaklı olup doğal polimerlerdir. Polisakkaritlerden selüloz, nişasta, alijinat, agar, karaginan, çeşitli zamlar, pektin bu grup içinde yer almaktadır. İkinci grup, hayvansal kaynaklı doğal polimerlerdir. Bu grupta olanlar ise polisakkarit orjinli olan kitin, kitosan, hyluronatlar sıralarken, protein orjinli olanlara ise kollajen, albümin, fibronojen, kasein, resilin, ipek, elastin, soya, buğday gluteni ve yapıştırıcılar örnek olarak verebiliriz. Mikrobikolanlar ise bakteriyel polimerlere poli (3-hidroksialkanoatlar)'lar örnek verilirken, polisakkarit orjinli olanlara ise hyluronatlar örnek olarak verilebilir [24].

Biyomateryal olarak polimerlerin kullanımı modern tıbbın gelişiminde gittikçe artan öneme sahiptir. Özellikle biyo bozunurluğu sağlayan polimerik biyomateryaller kırıklarda önemli avantaj sağlar ve fonksiyonlarını yerine getirdikten sonra yok olurlar. Cerrahi dikişler ve implantlar gibi klinik olarak kullanılan biyobozunur polimerlerin yer aldığı çok geniş aralıkta uygulamalar vardır. Tasarlanan fiziksel, kimyasal, biyolojik, biyomekanik ve bozunma özellikli istenen fonksiyonelliği sağlayan biyomateryaller seçilmelidir [25]. Biyomateryallerbiyoyumlu olmalıdırlar [26].

Bilinen radikal polimerizasyon (RP) farklı bileşimli 100 milyon ton polimerin sentezinde kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu polimerlerin mimarisini kontrol etmek zordur. Bundan dolayı, kontrollü radikal polimerizasyonun oluşumu (IUPAC tersinir deaktive radikal polimerizasyonu(RDRP) ifadesini tavsiye eder) veya kontrollü tersinir deaktive radikal polimerizasyonu ayrıntılı kontrollü moleküler mimarili çeşitli ileri materyallere yeni kullanım alanları açmıştır [27].

ATRP ile başarılı şekilde polimerleştirilen monomerlervinil asetatlar ve vinil klorürler olduğu kadar farklı stirenler, akrilatlar, methakrilatlar, akrilamidler ve akrilonitrili içerir. Alkenler gibi daha az reaktif monomerler başarılı olarak polimerleştirilememiştir fakat akrilatlar ile başarılı bir şekilde kopolimerleştirilmiştir[28].

Doğal ürünler grafitşlemleri ile ATRP kullanılarak hazırlanan polimerlere başarılı olarak kovalent bağlarla bağlanabilir [29].

### **1.5. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)**

Organik Kimya literatüründe, halojen içeren organik bileşiklerden metal katalizör yardımıyla oluşturulan radikallerin olefinlere katılma reaksiyonları 1950’li yıllardan bu yana birçok araştırmaya konu olmuştur [30].

Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) yöntemi tersinir olmayan zincir transfer ve sonlanma reaksiyonlarının yokluğunda gerçekleşirler. Başlangıç/monomer başlatıcılar oranı değiştirilerek; elde edilen polimerin ortalama molekül ağırlığı ve dar bir molekül ağırlığına dağılımına sahip olarak ayarlanabilmektedir. ATRP tekniği, kontrollü ve/veya yaşayan polimerizasyon alanında son yıllarda geliştirilen ve kontrollü, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip vinil türü polimerlerin elde edilmesine, tanımlanmamış kompleks makromoleküler yapıların sentezine olanak sağlayan yeni bir yöntemdir. Bu teknik, molekül ağırlığı kontrollü, uç grup kontrollü blok kopolimer oluşturabilme yeteneği ve

yaşayan polimerler gibi özelliklerle karakterize edilirler. Alkil halojenürlerin metal/aminkompleksi katalizli olefinlere katılma reaksiyonu üzerine temellendirilen ATRP; geçiş metal kompleksinin redoks reaksiyonu ile organik halojenürlerin tersinir aktivasyon ve deaktivasyon aşımalarını içerir [31].

Yaşayan polimerizasyon tekniklerinden biri olan atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) başlangıcı, organik reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılmış olan atom transfer radikal ilavesine dayanmaktadır. Son yıllarda birbiri ardına geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde en büyük dikkat ATRP çekmiş olup birçok araştırmada kullanılmıştır.

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 ucuzdur.

Kontrollü radikal reaksiyonları için daha ucuz olmasının yanında kontrollü radikal polimerizasyonları için daha güzel bir yöntemdir [32-37]. ATRP, alkil halojenürlerin metal/amin kompleksi katalizörleri ile olefinlerle (atom radikal katılma, Kharash reaksiyonu ) üzerine temellendirilir [38].

Son yıllarda serbest radikal polimerizasyonda kontrol edilebilir bir yöntem olarak geliştirildi. Düşük oksidasyon basamağındaki Cu (I), Fe (II), Ni (II) ya da Ru (II) gibi geçiş metalleri ile 2,2'-dipridil gibi bazı aminligantların oluşturduğu kompleksler katalizörlüğünde aktif halojen bileşikleriyle başlatılan bir redoks tepkimesi ile yürüyen polimerizasyon tekniğidir. Fakat ATRP için Fe(III) gibi yüksek oksidasyon basamağındaki metallerin alkil halojenürler varlığında başlatıcı etkinliği göstermediği görülür.

Metal katkılı kontrollü radikal polimerizasyon detayları birbirinden bağımsız gruplar tarafından ortaya çıkmıştır [39-42]. Başlatıcı olarak uygun alkil halojenürler, katalizör olarak metal halojenürler ve eş-katalizör olarak da amin içeren ligantlar kullanılmaktadır. Kontrollü bir biçimde düşük molekül ağırlığı dağılımlarında ve istenen molekül ağırlığına sahip moleküllerin eldesine sahip olmakta başka bir gösterimle lineer, dallı, çok dallı, fırça, gibi şekillerde, homo, ko, yıldız, düzenli ağ, jel gibi çeşitli yapılarda polimerizasyon imkân tanımakta ve de çok sayıda monomere uygulanmaktadır [43].

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 [44].

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) kontrollü radikal polimerizasyonları arasında en etkindir [45-47]. Stiren [48], akrilatlar [49-51], methakrilatlar [52-54], akrilamidler [55-57], akrilonitril [58-63], vinil asetat [64] ve vinil klorür türevlerinin çoğunun polimerizasyonuna uygulanmış ve aynı zamanda istatikselsel, blok [65-81], graft [82-87], dallanmış [88], periyodik [89] ve dereceli [90] birçok kopolimeri hazırlamak için kullanılmıştır. ATRP, geçiş metal kompleksleriyle özellikle, N- esaslı çok değişkenli ligandlarla kompleks oluşturan Cu, katalizlenen atıl ve aktif türler arasında tersinir bir atom transfer işlemi kullanır [91-99].

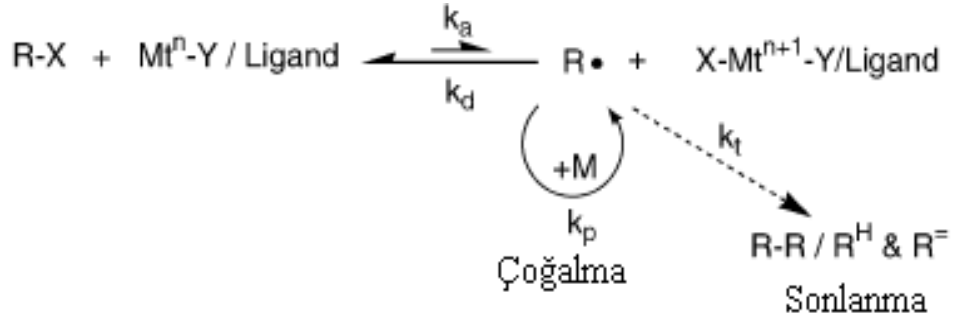
Krzysztof Matyjaszewski ve arkadaşları 2,2'-bipiridin kullanarak orijinalinden 10000 kez daha aktif Cu komplekslerini son yıllarda geliştirmişlerdir [100].

Katalizörün miktarını önemli derecede azaltmak için radikal sonlanması sırasında oluşan Cu(I) türlerini yeniden oluşturan çeşitli indirgeme reaktifleri kullanıldı. Kalay(II) oktanoat, şekerler, askorbik asit, glukoz ve aynı zamanda Cu(0) içeren bu reaktifler bakır komplekslerinin miktarının önemli ölçüde azalmasına izin verir [101-112]. Bu indirgeme reaktifleri aynı zamanda hava gibi bazı yükseltgeyicileri tutar [113].

ATRP'de reaksiyonlar 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. ATRP'nin en önemli avantajlarından biri fonksiyonel gruplara ve pek çok safsızlığa karşı oldukça toleranslı olmasıdır. Bilinen serbest radikal polimerizasyonların, fonksiyonel monomere, safsızlıklara karşı duyarlı olmaları ve sonlanma reaksiyonlarında problem oluşturmaları nedeniyle polimerizasyon kontrolünün bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla gerçekleştiği ve geniş bir alandaki monomerlerin polimerleşmesine olanak sağlayan ATRP tekniği bunların yerine tercih edilmektedir. ATRP'de polimerizasyon hızının, başlatıcının yapısı ve aktivesine, 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.

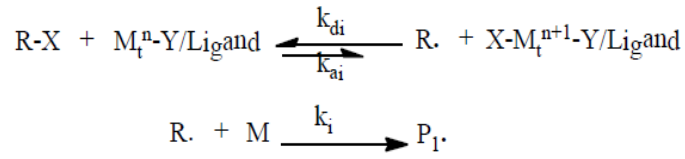
### 1.5.1. ATRP Mekanizması

Bir geçiş metal kompleksinin kullanımıyla ATRP'depolimerizasyon yapılır. Cu (I), bir kompleks üzerinden elektron vererek yükseltgenirken başlatıcıdan halojeni alır. Sonra aktif bir radikal oluşur. Bir alkil halojenürün, klasik serbest radikal polimerizasyon şemasına ek olarak bir geçiş metal kompleksi halojeni soyutlama yoluyla tersine çevrilebilir aktivasyonuna dayanır.Şekil 4. ve 5.'de ATRP için tavsiye edilen mekanizma gösterilmiştir[114].

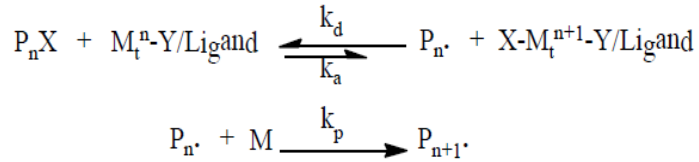


Şekil 4. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Reaksiyonlarının Genel Mekanizması

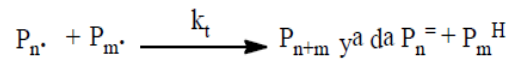
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Şekil 5. ATRP'deki Temel Reaksiyonlar

Bu mekanizmada, radikaller veya aktif türler hareketsiz R-X türlerinden bir X halojen atomunun, tek elektronunu oksitleyen bir geçiş metal kompleksi ile katalizlenen tersinir bir redoks işlemiyle (M<sup>n</sup>-Y/Ligand, burada Y diğer ligand veya karşı iyon olabilir) üretilir. Bu işlem aktivasyon hız sabiti,  $k_{akt}$  ve deaktivasyon hız sabiti,  $k_{deakt}$  ile oluşur.

Polimer zincirleri,  $k_p$  çoğalma hız sabitli bilinen radikal polimerizasyonuna benzer şekilde radikallerin monomere katılmasıyla büyür. Sonlanma reaksiyonları ( $k_t$ ) temel olan birleşme ve orantısız sonlanma ile ATRP'de oluşur. Bununla birlikte, en iyi kontrollü ATRP'de sonlamaya uğrayan polimer zincirleri çok azdır. İlave olarak, diğer yan reaksiyonlar sınırlı moleküler ağırlıklar verir. Tipik olarak, polimerizasyonun başlama, kısımla, yavaşlama esnasında büyüyen polimer zincirlerinin sonlanması % 5 den daha fazla değildir. Bu işlem okside olmuş metal kompleksleri, X-M<sup>n+1</sup> oluşturur [115].

Başarılı bir ATRP, sadece sonlanan zincirlerin küçük bir katkısını değil aynı zamanda hızlı başlama ve hızlı tersinir deaktivasyonun birlikte olduğu bütün zincirlerin tek düze bir zincir büyümesi de olacaktır.

Atom transfer radikal polimerizasyon adı, atom transfer adımından kaynaklanır, polimer zincirlerinin tek düze büyümesi için anahtar temel reaksiyona karşılıktır.

Ve katılmanın RAFT işlemindeki anahtar adım olduğu gibi aynı şekildedir. ATRP alkil halojenürler ve alkenlerin 1:1 katılımının oluşumunu amaçlayan, aynı zamanda geçiş metal kompleksleriyle katalizlenen Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP) katılmasındaki esaslara sahiptir [116].

ATRP, Kharasch katılma reaksiyonunun değiştirilmiştir. Genellikle, ışık veya bilinen radikal başlatıcılar varlığında oluşur [117].

Aktivasyon ve deaktivasyon adımlarındaki geçiş metallerinin karışması nedeniyle, ATRP ve Kharasch katılmasındaki kimyasal, bölgesel ve stereo seçicilikler farklı olabilir. Örneğin, Kharasch şartları altında kloroform ile alken H-CCl<sub>3</sub> bağının arasına fakat ATRP'de Cl-CHCl<sub>2</sub> bağının arasına girecektir. Çünkü C-Cl bağı Fe(II) veya Cu(I) kompleksleri ile hızlı bir şekilde aktifleşir [118].

Bununla birlikte, bu reaksiyonlar, etkin değişimle ilerlemez, molekül ağırlıklarının lineer olmayan değişimiyle ve yüksek polidispersiteli polimerlerin oluşumuyla sonuçlanır. ATRP aynı zamanda, geçiş metal kompleksleriyle önlenemediği kadar geçiş metalle başlatılan redoks işlemleriyle bağlantılıdır [119-121].

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, çözelti içindeki katalizörün yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği,

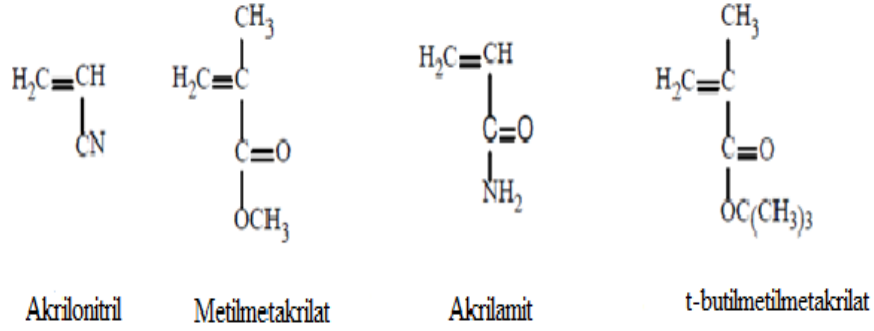
katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin yapısıdır [122].

### 1.5.2. ATRP'de Kullanılan Monomerler

ATRP yöntemi ile çok çeşitli monomerler polimerleştirilebilir. Bu monomerler arasında akrilamid [56-58] , akrilatlar [50-52], stiren [123] , metil metakrilat [53-55] ve vinilpridin [124] ve akrilonitril [125-126] yer alır. Şekil 6.'daki gibi örnek olarak verilebilir. Bu monomerler her bir monomer için spesifik olan farklı polimerizasyon şartları altında ATRP ile polimerleştirilir. Şekil 6.'daki ATRP'de kullanılan bazı monomerler gösterilmektedir. Bu monomerler halka açılma polimerizasyonunda da başarılı bir şekilde kullanılmıştır [127].

Hatta aynı şartlar altında aynı katalizörler kullanılarak, her bir monomerin, kendi aktif baskın türleri içinde kendine ait atom transfer denge sabitine sahiptir. Birleşmeyle veya orantısız sonlanma ile radikal sonlanmasının dışında herhangi bir yan reaksiyonun olmaması durumunda, denge sabitinin büyüklüğü ( $K_{eq}$ )  $k_{act}/k_{deact}$ , polimerizasyon hızını belirler. Eğer denge sabiti çok küçükse ATRP oluşmaz veya çok yavaş oluşur. Aksine çok büyük bir denge sabiti, yüksek radikal derişimi nedeniyle büyük miktarda sonlanmaya yol açacaktır. Bu durum, büyük bir deaktivasyon miktarıyla daha yüksek oksidasyon metal şekliyle birlikte olacaktır, denge atıl türlere kayacaktır ve açıkça daha yavaş polimerizasyonla sonuçlanabilir [128].

Her bir monomer kendine özgü radikal yayılma hızına sahiptir. Dolayısıyla, özel bir monomer için radikallerin yayılma derişimi ve radikal deaktivasyon hızı polimerizasyonu kontrol etmek için ayarlanmayı gerektirir. Bununla birlikte ATRP bir katalitik işlem olduğundan sadece denge sabitinin tam şekline ve geçiş metali katalizörünün seçimine bağlı değildir. Örneğin, *p*-metoksitirenin bakır ile yapılan ATRP'sinde C-X bağının heterolitik yarılması veya karbokatyona karşılık gelen radikallerin oksidasyonuna bağlı olarak yan reaksiyonlar gözlemlendi [129, 130].



Şekil 6. ATRP’de Kullanılan Bazı Monomerler

### 1.5.3. ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar

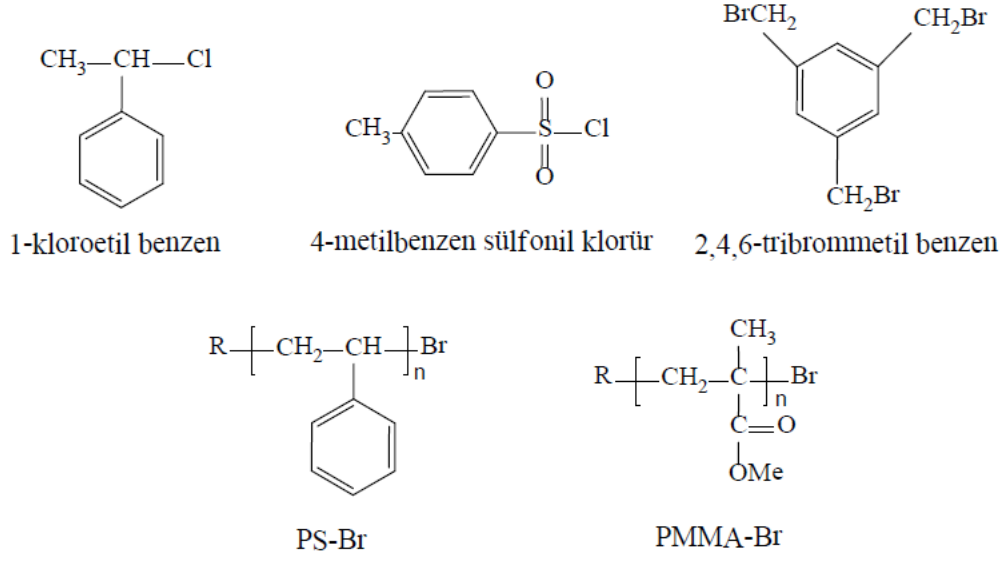
Başlatıcıların temel rolü, büyüyen polimer zincirlerinin sayısını tayin etmektir. Eğer başlama çok hızlıysa ve transfer ve sonlanma ihmal ediliyorsa, dolayısıyla büyüyen zincirlerin sayısı sabittir ve başlatıcı başlangıç derişimine eşittir. Teorik moleküler ağırlık veya polimerizasyon derecesi (DP) yaşayan bir polimerizasyondaki gibi başlatıcı derişimiyle karşılıklı olarak artar.

ATRP’nin başarılı bir şekilde gerçekleşmesi için etkili bir başlatıcıya ihtiyaç duyulur. 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 birçok başlatıcı kullanılır. ATRP’de tipik başlatıcı olarak alkil halojenürler (RX) kullanılır ve polimerizasyon hızı RX derişimine göre birinci mertebedir. Dar moleküler ağırlık dağılımlı çok iyi tanımlı polimerler elde etmek için, halojenür grubu, X, büyüyen zincir ve geçiş metal kompleksi arasında hızlı ve seçimli olarak göç etmelidir. Bu ana kadar, X bromür ve ya klorürün her ikisi olduğunda moleküler ağırlık kontrolü en iyisidir. İyodür, bakır ortamı ATRP’de akrilat polimerizasyonları için iyi çalışır[131]. Rutenyum ve renyum esaslı ATRP’de de [132, 133]stirenin kontrollu polimerizasyonuna yol açacağı bulunmuştur. Florür, C-F bağının homolitik bölünmeye uğramak için çok güçlü olması nedeniyle kullanılmaz. Bazı pseudo halojenler, özellikle tiyosyanatlar, tiyokarbamatlar, akrilatlar ve stirenlerin [131, 134, 135] polimerizasyonunda başarılı olarak kullanılmıştır.



Başlama, hızlı ve iyi bir başlatıcıyla kantitatif olmalıdır. Genelde, aril karbonili veya alil grupları gibi R- karbonu üzerinde aktifleşmiş substituentli herhangi bir alkil halojenür potansiyel olarak ATRP başlatıcısı olarak kullanılabilir. Aynı zamanda, Polihalojenlenmiş bileşikler (örneğin  $CCl_4$  ve  $CHCl_3$ ) ve N-X, S-X ve O-X gibi zayıf bir R-X bağıyla bağlı bileşikler ATRP başlatıcıları olarak kullanılabilir. Başlama payı makromolekül türlerine bağlandığında, makrobaşlatıcılar oluşur ve blok/graft kopolimerleri sentezlenmek için kullanılabilir [136]. Benzer olarak, eğer, zıt yayılma görünen hız sabiti ardışık homopolimerizasyonunkinden daha küçükse; blok/graft kopolimerizasyonun etkinliği düşebilir. Bununla birlikte, R-X bağları sadece homolitik olarak bölünmez fakat aynı zamanda başlatıcı yapısına önemli ölçüde bağlı olarak heterolitik olarak da bölünür.

Başlama adımı hızının çoğalma adımı hızından fazla olması polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için gereklidir. Başlatıcı hiç bir şekilde yan reaksiyon vermemelidir. Başlatıcının polarlığı, sterik ve redoks özellikleri de ATRP'yi etkiler. Tersiyer (RX) alkil halojenürler, sırasıyla sekonder ve primer alkil halojenürlerden daha ekili başlatıcılarıdır. 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. İyotlu başlatıcılarla stiren ve akrilatların polimerleşmesi üzerine makaleler yayınlanmıştır. H-F bağı çok kuvvetli olduğu ve ayrışmaya uğramadığından ATRP'de kullanılmaz. Ayrıca  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  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 7.'de ATRP'de kullanılan bazı başlatıcı türleri görülmektedir [114].

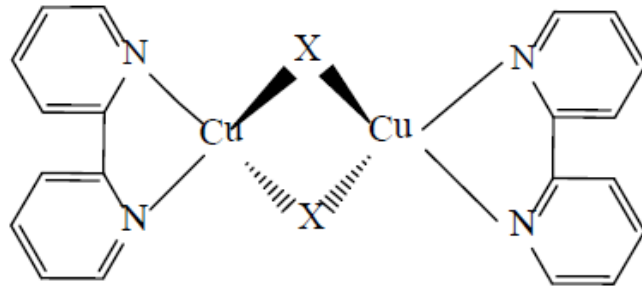


Şekil 7. ATRP’de Kullanılan Bazı Başlatıcılar

#### 1.5.4. ATRP’de Kullanılan Katalizörler

Belkide ATRP’nin en önemli bileşeni katalizörlerdir. Katalizör, durağan ve aktif türler arasında atom transfer dengesini ve dinamik değişimi belirlediği için ATRP’ye anahtardır. Etkin geçiş metal katalizörler için getirilmesi gereken şartlar vardır.

Birincisi, metal merkezi, tek elektron ile ayrılmış en azından iki kolay elde edilir oksidasyon haline sahip olmalıdır. İkincisi, metal merkezi, halojene karşı uygun bir ilgide olmalıdır. Üçüncüsü, metal çevresindeki koordinasyon küresi, bir halojeni misafir etmek için oksitlenmelidir. Dördüncüsü, ligand nispeten güçlü metal kompleksidir. Sonuç olarak, ATRP dengesinin pozisyonu ve dinamiği özel sistem için uygun olmalıdır[122].



Şekil 8.  $[Cu^I(bpy)X]$  (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, metilmetakrilat ve akrilonitril monomerleri Cu katalizörlü ATRP'de başarıyla kullanıldılar. Fakat çevresel problemlere yol açan ve belli bir maliyete sahip olan geçiş metalik katalizörlerinin kullanımı sakınca doğurabilmektedir.

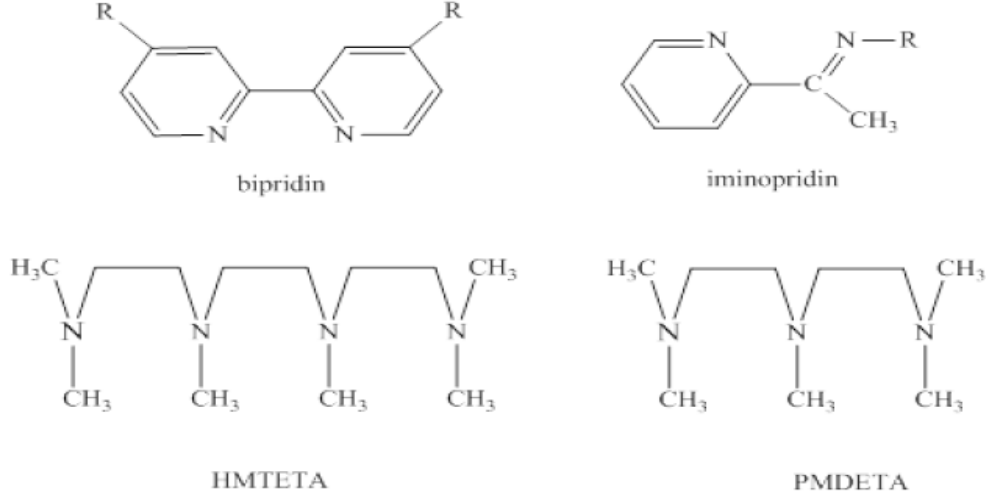
### 1.5.5. ATRP'de Kullanılan Ligandlar

Ligandlar, ATRP için önemli role sahip moleküllerdir. Ligandlar organik reaksiyon ortamında katalizör olarak kullanılan geçiş metal tuzunun çözünmesini sağlar ve uygun reaktivite için metal merkezinin redoks reaktivitesini ve atom transferi için dinamiğini ayarlar [114].

Ayrıca sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol eder. Etkin bir ATRP için çeşitli kurallar vardır. İlk olarak, tüm polimer zincirlerinin kendiliğinden büyümesini başlatacak şekilde hızlı ve kantitatif başlama sağlamalıdır. İkincisi, alkil halojenürler ve geçiş metal arasındaki denge durgun türlerin tarafına doğru kesinlikle kaydırılmalıdır. Bu denge pozisyonu, büyüyen polimer zincirlerinin çoğunun drağanlığını sağlayacak ve düşük radikal derişimi oluşturacaktır. Sonuç olarak, toplam polimerizasyona radikal sonlanma reaksiyonlarının katkısı sınırlıdır. Üçüncüsü, halojen transferiyle aktif radikallerin hızlı dektivasyonu dar bir molekül ağırlığı dağılımına yol açarak, tüm polimer zincirlerinin yaklaşık aynı hızda büyümesini sağlar. Dördüncüsü, durağan polimer zincirlerinin nispeten hızlı aktivasyonu, uygun bir polimerizasyon hızı sağlar. Beşincisi,  $\alpha$ -H ayrılması veya radikallerin indirgenme/oksitlenmesi olmalıdır [137].

ATRP'de bakır ile genelde azot atomu içeren ligandlar daha çok kullanılmaktadırlar. Oksijen, kükürt veya fosfor içeren ligandlar elektronik etkilerden dolayı 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 ligandolan PMDETA daha az renkli oluşu, daha az polar ortam sağlaması, yüksek aktifliği ve düşük maliyetinden dolayı pek çok monomerin kontrollü polimerizasyonu için kullanılmaktadır[13].



Şekil 9. ATRP’de Kullanılan Bazı Ligandlar

### 1.5.6. ATRP’de Kullanılan Çözücüler

Kütle (bulk), çözelti ve heterojen ortamlarda ATRP reaksiyonları gerçekleştirilebilir. Özellikle başlatıcının ve oluşan polimerlerin kendi monomeri içerisinde çözünmediği durumlarda kullanılır. Bununla birlikte düşük polidispersiteye sahip polimerler elde etmek için çözücü kullanılmasına gerek duyulmaktadır. ATRP’de farklı monomerler için benzen, dimetilformamid, toluen, tetrahidrofuran, difenileter, etilasetat, aseton, etilen karbonat, su ve çeşitli alkoller gibi çözücüler kullanılmaktadır. Fakat polimerleşme nispeten benzen, toluen ve difenileter gibi apolar çözücülerde yapılmaktadır. Bunun sebebi kullanılan çözücünün polaritesi reaksiyon hızını büyük ölçüde etkilemektedir [138].

Elde edilen polimer onun monomerinde çözünmediği zaman (örneğin poliakrilonitril) bir başka çözücü gereklidir. Çeşitli faktörler çözücü seçimini etkiler. Çözücüyle zincir transferi minimum olmalıdır. İlave olarak çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler dikkate alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizör zehirlenmesi örneğin bakır esaslı ATRP’de karboksilik asitler veya fosfin; polar bir çözücünde daha baskın olan polistirilhalojenürlerden HX eliminasyonu gibi çözücü-destekli yan reaksiyonlar sınırlı olmalıdır. Farklı çözücülerde, katalizörün yapısının değişme olasılığı da dikkate alınmalıdır. Örneğin, CuBr(bpy)<sub>3</sub> (bpy=2,2’-bipiridin ile n-butil akrilatın ATRP’si

etilen karbonat çözücüsü kullanıldığında çözücü kullanılmayan reaksiyondan daha hızlı olduğu bulundu [139].

Çözücüsüz sistemdeki dimerik halojen-bakır köprülü türlerden etilen karbonatta Cu(I) türlerine yapısal bir değişme hız farkını açıklamayı amaçlamıştır. Polar ortamda benzer hız iyileştirmesi daha sonra farklı çalışmalarda gözlenmiştir [140-142].

Polar ortam aynı zamanda katalizörü çözmeye yardım eder. Örneğin, CuBr(bpy) kullanılarak homojen ATRP hacimce % 10 DMF kullanılarak başarılmıştır [143].

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

ATRP' de polimerizasyon hızı radikal yayılma hız sabiti ve atom transfer denge sabitinin her ikisine bağlı olarak sıcaklıkla artar. Radikal sonlanmasından ziyade radikal yayılması için daha yüksek aktivasyon enerjisinin daha yüksek  $k_p/k_t$  oranları; kontrolü (yaşayan) Atom Transfer Radikalik Polimerizasyonun sonuçları ile daha yüksek verimle gözlenebilir. Bununla birlikte, zincir transferi ve diğer yan reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda daha baskın olur[144].

Genelde yüksek sıcaklıklarda katalizörün çözünürlüğü artar. Bununla birlikte, sıcaklık artışıyla katalizör ayrışması da oluşabilir[145-146].

En uygun sıcaklık, monomere, katalizöre ve istenilen molekül ağırlığına özellikle bağlıdır. Yüksek monomer dönüşümlerinde, yayılma hızı önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, yan reaksiyonlar monomer derişiminden bağımsız olduğu için herhangi yan reaksiyon hızı önemli ölçüde değişmez. Yaklaşık tam monomer dönüşümünü tamamlamaya yol açan uzatılmış reaksiyon süreleri son ürünün polidispersitesini artırmayabilir fakat uç grupların azalmasına neden olacaktır. Böylece yüksek uç grup fonksiyenelli polimerler elde etmek veya ardından blok kopolimerler sentezlemek için, dönüşüm, uç grup kaybını önlemek için % 95 geçmemelidir [147].

### 1.5.8. ATRP'de Kullanılan Saflaştırma Teknikleri

ATRP'nin en büyük dezavantajlarından biri kullanılan katalizörün yeniden kazanımı ya da uzaklaştırılmasındaki güçlüklerdir [148-149]. Polimerlerdeki büyük orandaki katalizör artıkları polimerin endüstriyel kullanımını engelleyebilmektedirler. ATRP'de,

çoğunlukla kolon kromatografisi ve çöktürme yöntemleri kullanılarak saflaştırma işlemleri yapılabilir. Bu yöntemlere ilaveten polimerin iyon değiştirici reçineler ile muamele edilmesi ve iyonik çözeltilerin kullanımı ile katalizörün uzaklaştırılma yöntemleri de geliştirildi [150]. Bu tip saflaştırma yöntemleri, yüksek maliyete sahip olmaları, ürün ve zaman kaybı gibi birçok dezavantajları vardır.

#### **1.5.8.1. Kolon Kromatografisi**

Bu yöntem ile polimerizasyon sonunda meydana gelen artık katalizörleri uzaklaştırmak için polimer önce THF'de çözülür ve alümine bir kolondan geçirilir. [151]

#### **1.5.8.2. Çöktürme Yöntemi**

Çöktürme yöntemi polimerlerden safsızlıklardan arındırmak için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem çözelti içerisinde polimerin çöktürülmesi işlemine dayanır. Bazı polimerler için kolon kromatografisinden daha uygundur ve daha verimli sonuçlar elde edilir [152].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

1. Br<sub>2</sub>, Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
2. Karbontetraklorür, HPLC kalitesinde Aldrich A.G. ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.
3. Poli(3-hidroksiundesenoat), Aldrich ürünüdür, molekül ağırlığı 14300 Daltondur.
4. Kloroform (CHCl<sub>3</sub>), Aldrich A.G. ürünü olup, saflaştırılmadan alındığı gibi kullanıldı.
5. Metanol (CH<sub>3</sub>OH), Birpa A.G. ürünü olup, saflaştırmadan alındığı gibi kullanıldı.
6. PHU-Br, PHU (Polihidroksiundesenoat) ve 2 mL Br<sub>2</sub>'lu CCl<sub>4</sub> ile karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı ve saflaştırıldı.
7. Toluen, Aldrich A.G. ürünü olup saflaştırmadan alındığı gibi kullanıldı.
8. CuBr, Aldrich A.G. ürünü olup oda sıcaklığında glasiyel asetik asit içerisinde bir gün süreyle karıştırıldıktan sonra süzerek ayrıldı. Önce etanol sonra dietil eter ile yıkandı ve bir gün süreyle 70<sup>0</sup> C sıcaklıkta vakumda kurutuldu. İçerisinden azot gazı geçirilerek saklandı.
9. Metil metakrilat, Merck ürünü olup inhibitöründen temizlemek için bazik alimüna kolondan geçirildikten sonra CaH<sub>2</sub> üzerinden vakumda destillendi.
10. Akrilonitril; Aldrich ürünüdür, alındığı gibi kullanıldı.
11. Siklohegzan, Aldrich ürünüdür ve % 99 saflıktadır. Destillenerek saflaştırıldı.
12. 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, çözücüü 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. Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı**

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

### **2.2.4. NMR Spektrometre**

NMR spektrumları Bruker AVANCE III 400 MHz cihazı ile  $CDCl_3$  çözücüsü kullanılarak alındı. Başlatıcıların, makrobaşlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

### **2.2.5. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)**

GPC bir Agilent LC pompası, bir UV detektör ve bir RI detektöründen oluşmakta olup 'Mixed D' ve 'Mixed E' kolon kombinasyonu (PolymerLabs) kullanılmıştır. GPC kalibrasyonu için PMMA homopolimer standartları kullanılmıştır. Kullanılan taşıyıcı faz THF (Lab-scan), BHT (Fluka) ile stabilize edilmiştir. THF akış hızı 2 mL/dak olarak seçilmiştir.

### **2.2.6. Termal Gravimetrik Analiz**

Sentezlenen makrobaşlatıcı ve blok kopolimerlerin termik analiz (TG/DTA) çalışmalarında fizik bölümünde bulunan Seiko II Exstar 6300 TG/DTA EXSTAR termik analiz cihazı kullanılmıştır. Ölçümler azot atmosferinde, 10 °C/dk ısıtma hızında, referans olarak  $Al_2O_3$  ve her bir polimer numunesinden 3-5 mg arasında kullanılarak, 30-600 °C aralığı taranarak, platin kapsül içerisinde yapılmıştır.



### **2.2.7. FT-IR Spektrometre**

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

### **2.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM)**

Kullanılan elektron mikroskobu Jeol marka JSM-6400 model olup sentezlenen blok kopolimerlerin ve graft kopolimerlerin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla kullanıldı. Numuneler, bir Polaron SC 502 Sputter Coater kaplayıcı ile 18 mA' da 145 °A kalınlığında altın ile kaplandı. Elektron görüntüleri katot ışın tüpünden fotoğraf filmlerine aktarıldı.

### **2.2.9. Geçirmeli Elektron Mikroskobu ( TEM)**

Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM) ölçümleri JEOL-JEM-2100 HRTEM İşlemcisinde 200Kv (LaB6 lambası) yapıldı. Görüntüler Gatan Model 694 Sürekli Taramalı CCD Camera ile alındı. Polimerlerin çok küçük damlaları Cu ile kaplanmış tem ızgaralı carbon destekli filmler üzerine damlatıldı.

### **2.2.10. Schlenk Sistemi**

Havada azot ve oksijen ana bileşiklerinin yanında bir miktarda su buharı (nem) bulunur. Havadaki oksijen ve nem bazı organik ve inorganik bileşiklerle reaksiyona girerek, onların bozunmalarına sebep olur. İnert atmosfer oksijeni ve nemi uzaklaştırılmış atmosferdir. Reaksiyon sonunda oluşan madde normal hava atmosferinde kararsızdır. Bu yüzden reaksiyonlar schlenk düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

## 2.3. Deneylerin Yapılışı

### 2.3.1. MMA'ın Saflaştırılması

%10'luk KOH çözeltisi ile MMA ayırma hunisinde 3-4 kez yıkanarak inhibitörler uzaklaştırıldı. Çözelti fazı MMA monomerinden ayrıldı. MMA fazı 3-4 kez saf su ile yıkanır ve erlene alınır.  $\text{CaCl}_2$  üzerinden bir gün kurutulur ve süzülür.  $\text{CaH}_2$  üzerinden vakum destilasyon ile saflaştırılır.

### 2.3.2. Akrilonitril (AN)'in Saflaştırılması

Akrilonitril (AN), %20'lik NaOH ile ayırma hunisinde ekstraksiyon işlemi yapıldıktan sonra içerisine kuru  $\text{CaCl}_2$  koyularak bir gün bekletildi. Daha sonra alüminadan geçirilerek bir balon içerisine alınıp kuru  $\text{CaCl}_2$  üzerinden vakum destilasyonu yapılarak saflaştırıldı.

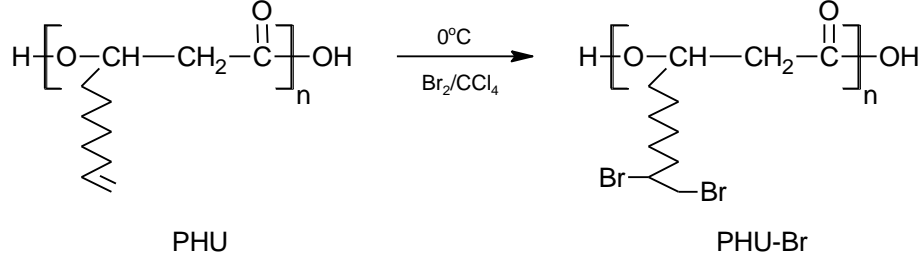
### 2.3.3. Brom'lu Çözeltinin Hazırlanması

Karbon tetraklorür'ün ( $\text{CCl}_4$ )  $\text{CaH}_2$  üzerinden destillenerek orta fraksiyon alınarak saflaştırılması sağlandı. Bu hazırlanan  $\text{CCl}_4$ 'den 10 mL'sine 1 mL  $\text{Br}_2$  ilave edilerek  $\text{Br}_2$ 'lu çözelti hazırlandı.

### 2.3.4. PHU-Br'nin Hazırlanması

Alüminyum folyo Schlenk tüpüne sarılarak ışık alması engellendi. Tüp içerisine 0,5 g PHU (Polihidroksiundesenoat) ve 2 mL  $\text{Br}_2$ 'lu  $\text{CCl}_4$  ilave edilip ağzı kapatıldı. Sistem 2 saat boyunca magnet yardımıyla karışımı sağlandı. Oluşan çözelti içinde yapıya girmemiş olan  $\text{Br}_2$ 'lar açık havada 1 gün boyunca karıştırılarak reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Kalan çözeltide bulunan karbontetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) Döner Buharlaştırıcı Cihazında uçurularak PHU-Br segmentinin kalması sağlandı. Segment kloroformda ( $\text{CHCl}_3$ ) çözüldü ve içinde kalabilecek safsızlıklar süzülerek ayrıldı. Süzüntü ise metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ilavesi yapılarak çöktürüldü. Alta çöken sıvı halde bulunan segment dekante edilerek ayrıldı. Segment

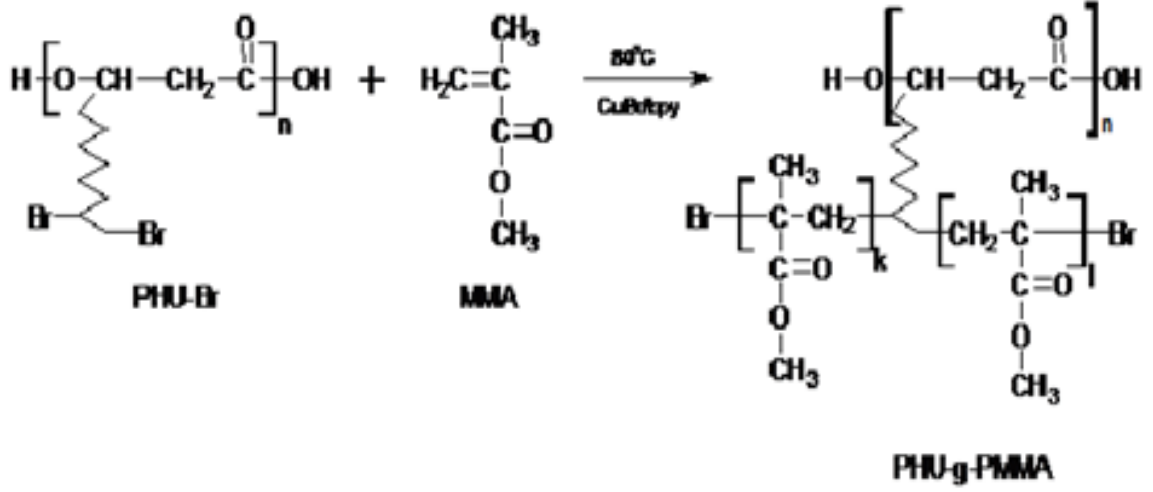
açık havada 2 gün bekletildikten sonra vakumlu etüvde de 1 gün bekletilerek tam kurutulması sağlandı. Reaksiyon basamağı Şekil 10.'da gösterilmiştir.



Şekil 10. PHU-Br'nin Sentez Reaksiyonu

### 2.3.5. ATRP Kullanılarak PHU-Br/CuBr/bpy Başlatıcı Sistemi ile MMA Monomerinin Graft Kopolimerizasyonu

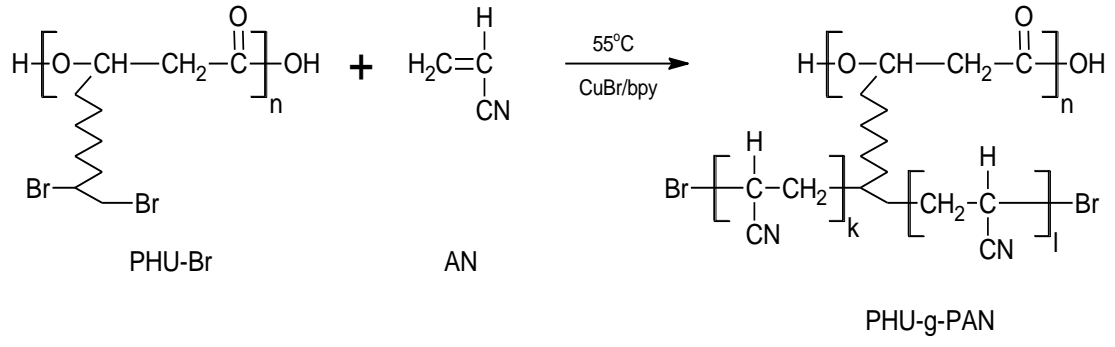
Bir iki boyunlu balon içerisine 0,3 g PHU-Br ve 25 mL kurutulmuş toluen konuldu ve Schlenk sistemine bağlanarak magnet yardımıyla karışımı sağlandı. PHU-Br, toluen içerisnde tamamen çözüldükten sonra CuBr (0,0468 g) / bpy (0,22 g) katalizörü reaksiyon ortamına eklendi. Sistem 1 saat boyunca azot atmosferi altında karıştırılarak reaksiyon içerisnde bulunan oksijen ortamdan uzaklaştırıldı. Degaz işlemi gerçekleştirildikten sonra reaksiyon ortamına 10 mL MMA eklendi. Reaksiyon balonu önceden sıcaklığı 80 °C olarak ayarlanmış yağ banyosu içerisine daldırılarak 4,12,24 ve 72 saatlik zamanlarda polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu süreler sonunda elde edilen içerik yaklaşık on katı kadar soğuk metanolden çöktürüldü. Metanolün fazlası dekante edilerek uzaklaştırılmasından sonra vakumlu etüvde bir gün bekletilerek kurutuldu. Daha sonra elde edilen polimer 30°C'de Sikloheksan ile 3 kez ekstrakte edilerek PHU-Br homopolimeri uzaklaştırıldı. PHU-g-PMMA sentezlendi. Şekil 11.'de reaksiyon basamağı verildi. Deney şartları ve deneysel sonuçlar Ek Tablo 1'de yer almaktadır.



Şekil 11. PHU-g-PMMA'nın Reaksiyon Sentezi

### 2.3.6. ATRP Kullanılarak PHU-Br/CuBr/bpy Başlatıcı Sistemi ile Akrilonitril (AN) Monomerinin Graft Kopolimerizasyonu

Bir iki boyunlu balon içerisine 0,4 g PHU-Br, 12 mL etil karbonat ve kurutulmuş 20 mL THF toluen konuldu ve Schlenk sistemine bağlanarak magnet yardımıyla karışımı sağlandı. PHU-Br, toluen içerisinde tamamen çözüldükten sonra CuBr (0,126 g) / bpy (0,59 g) katalizörü reaksiyon ortamına eklendi. Sistem 1 saat boyunca azot atmosferi altında karıştırılarak reaksiyon içerisinde bulunan oksijen ortamdan uzaklaştırıldı. Degaz işlemi gerçekleştirildikten sonra reaksiyon ortamına 8 mL AN eklendi. Reaksiyon balonu önceden sıcaklığı  $55^\circ\text{C}$  olarak ayarlanmış yağ banyosu içerisine daldırılarak 4,12, 24 ve 72 saatlik farklı reaksiyon sürelerinde polimerizasyona devam edildi. Bu süreler sonunda elde edilen içerik yaklaşık on katı kadar soğuk metanolden çöktürüldü. Metanolün fazlası dekante edilerek uzaklaştırılmasından sonra vakumlu etüvde bir gün bekletilerek kurutuldu. Daha sonra elde edilen polimer  $30^\circ\text{C}$ 'de Sikloheksan ile 3 kez ekstrakte edilerek PHU-Br homo polimeri uzaklaştırıldı. PHU-g-PAN graft polimeri sentezlendi. Şekil 12.'de reaksiyon basamağı görülmektedir. Deney şartları ve deneysel sonuçlar Ek Tablo 2'de yer almaktadır.



Şekil 12. PHU-g-PAN'ın Sentez Reaksiyonu

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 3.1.PHU-Br'nin Sentezi

PHU makromonomeri Br çözeltisi ile bromlandırılarak makro başlatıcı PHU-Br' a dönüştürüldü. Biyobozunur, biyoyumlu PHU-Br makrobaşlatıcısı%90 verimle elde edildi. ATRP'de MMA ve AN monomerleri için makro başlatıcı olarak kullanılan iki kollu PHU-Br kahverengi, yağimsı olarak elde edildi. İki kollu makro başlatıcı PHU-Br' un karakterizasyonu <sup>1</sup>H-NMR, TGA, TEM kullanılarak aydınlatıldı. İki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının molekül ağırlığı 14459,808Dalton olarak bulundu.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda PHU makromonomerinin başlangıçta sahip olduğu vinil gruplarına ait 4,9 ile 5,7 ppm'deki piklerin bromlandıktan sonra tamamen kaybolması reaksiyonun kantitatif olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Ek Şekil 1'te PHU-Br'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu görülmektedir.

İki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının TGA termogramı Ek Şekil.2'da verilmiştir. TGA termogramında PHU-Br'nin t<sub>d1</sub>= 265,3 °C'da bozunduğu gözlemlendi.

Ek Şekil 3'de iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının TEM filmleri yer almaktadır. TEM fotoğraflarından görüldüğü gibi iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısı küresel bir şekilde zincirler birbiri içine girmiştir.

#### 3.2. ATRP ile PHU-Br Makro Başlatıcı /CuBr/bpy Katalizör Sistemi ve MMA Kullanılarak İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimer Sentezi

Bölüm 2.3.5.'te iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin ATRP ile elde edilme yöntemi tanımlanmaktadır. Reaksiyon şartları ve sonuçlar Ek Tablo 1' de yer almaktadır. PHU-g-PMMA graft kopolimerinin yapısı <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, TGA, GPC, SEM, TEM yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

Ek Şekil 4' de sentezlenen iki kollu PHU-g-PMMA graftkopolimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda  $\delta$  : 1,20-1,24 ppm'de PHU grubunda bulunan (-CH<sub>2</sub>) protonları; 1,92 ppm'de MMA grubuna ait (-CH<sub>3</sub>) protonları; 2,80 ppm'de PHU'ya ait C=O grubuna bağlı olan (-CH<sub>2</sub>) protonlarının pikleri görülmektedir. 3,63 ppm'de MMA grubuna ait (O-CH<sub>3</sub>) protonlarının; 3,80 ppm'de PHU grubunda O-H grubuna bağlı C-H protonları görülmektedir. MMA monomerinin 5,90-6,12 ppm'deki -CH<sub>2</sub> protonları PHU-g-PMMA

polimerinin NMR spektrumunda yer almamaktadır [153]. MMA monomerinin 1,7 ppm'de bulunan  $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$ - grubunun çifte bağının açılması sonucu,  $-\text{CCH}_3$  piki 1,92 ppm'de yer almaktadır. [153]

İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 5.'de verilmiştir.  $1732\text{ cm}^{-1}$ 'de PHU grubundaki ve PMMA grubundaki  $\text{C}=\text{O}$  grubunun pikleri,  $3446\text{ cm}^{-1}$ 'de PHU grubundaki  $-\text{OH}$  grubu pikleri,  $2962\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ 'de PHU grubundaki  $\text{CH}_2$  pikleri görülmektedir. MMA monomerindeki  $3040\text{ cm}^{-1}$  de görünen  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  piki polimerin IR spektrumunda yer almamaktadır [153]. Bu sonuçta MMA monomerinin vinil grubu açılarak polimerleşme işlemi gerçekleşmiştir.  $1434\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  MMA' nın C-O-C ye karşılık gelen parmak izi bölgesi pikleridir.

İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin GPC grafiği Ek Şekil 6. 'da gösterilmiştir. GPC sonuçlarına göre, 4 saatlik polimerizasyon reaksiyonu sonucu elde edilen PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin Mn: 14190 Da ve PD: 1,40; 12 saatlik graft kopolimerizasyonunda Mn: 16395 Da ve PD: 2,11; 24 saatte Mn: 18540 ve PD: 2,15 olarak bulundu. PHU-Br molekül ağırlığı 14459,808 Dalton olarak bulunmuştur. Elde edilen PHU-g-PMMA polimerlerinin molekül ağırlıkları 14190 Da, 16395 Da, 18540 Da olması iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının uç kısmından MMA monomerinin polimerleştiğini göstermektedir. Heterojenlik indislerinin 1,40 ve 2,15 olması homojen bir PHU-g-PMMA kopolimerinin oluştuğunu göstermektedir.

İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin TGA termogramı Ek Şekil 7'de verilmektedir. İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin TGA termogramında iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin  $t_{d1}= 277,4$ ;  $t_{d2}= 420,2\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında bozunduğu gözlenmiştir. Bozunma aralığı  $277,4\text{ -}420,2\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında değişmektedir. Literatürde mısır nişastası esaslı biyobozunur PMMA graft kopolimeri ve lignoselüloz esaslı PMMA(LC-g-PMMA) graft kopolimerlerinin bozunma sıcaklık aralıkları sırasıyla  $165\text{-}332\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $220\text{-}360^0\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir [154,155]. İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin  $277,4\text{-}420,2\text{ }^\circ\text{C}$  deki bozunma aralığı literatüre uygundur. İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin bozunma sıcaklığı, (CS-g-PMMA) graftkopolimeri ve (LC-g-PMMA) graft kopolimerinin bozunma sıcaklıklarından biraz daha yüksektir. Bu da iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. İlk bozunma sıcaklığının yüksek olması bu graft kopolimerin endüstriyel malzeme olarak kullanımının uygun olduğunu da göstermektedir.

Ek Şekil 8’ de iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin Mn ve Heterojenlik (H.I.) değerlerinin polimerizasyon süreleriyle değişim grafiği yer almaktadır. Elde edilen verilere göre (Ek Tablo 1) çizilen grafikten görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 4 saatten 12 saate çıktığında heterojenlik indisi 1,40’dan 2,11’e çıkmaktadır. Heterojenlik indisi 24 saatte, 2,15’ dir.Heterojenlik insinin 1,40’dan 2,15’e çıkması polimer zincirlerinin uzunluğunun birbirinden farklı olduğunu ifade etmektedir. Homojen iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimer elde etmek için çok uzun polimerizasyon sürelerinin kullanılmaması gerektiğini yapılan bu çalışma sonucu gözlemlendi.

Ek Şekil 9’ de iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin %Dönüşüm ve Mn değerlerinin polimerizasyon süreleriyle değişim grafiği bulunmaktadır. %Dönüşüm artıka, Mn değerleri artarken heterojenlik indisi değişmemektedir. HI, 1,40 ile 2,30 arasındadır.

Ek Şekil 10’da 40°C’ de, 72 saatte sentezlenen iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin Mn ve HI değerlerinin %Dönüşüm miktarına karşı değişim grafiği yer almaktadır. 40°C’ de %Dönüşüm 93-97 aralığına gelmiş fakat reaksiyon süresi 72 saat olduğundan daha kısa süreli polimerizasyon işlemlerinden biraz daha yüksek verim elde edildi. 4, 12, 24 saatlerinde %Dönüşüm hemen hemen birbirine yakındır. (%85, %86, %89, Ek Tablo 1) 80°C’ de iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının ve MMA monomer miktarı artırıldığında %Dönüşüm 58-65 aralığına düşmektedir. Elde edilen verilerden çıkan sonuçlara göre homojen(HI 1,40) iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerler sentezlemek için 4 saatlik reaksiyon süresinde Ek Tablo1’ deki miktarlar yeterlidir.

Ek Şekil 11 ‘de iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin kinetik grafiği yer almaktadır.  $[M_0]$  ve  $[M]$  değerleri Ek Tablo 1’ deki 4, 8, 12 saatlerdeki % dönüşüm değerlerine göre hesaplandı. Literatürde Poli([R]-3- Hidroksibütirat) esaslı PMMA’nın (PHB-ko-PMMA) ATRP kopolimerizasyonunda olduğu gibi kinetik incelemeler yapıldı [156].  $[M_0]$  ve  $[M]$  değerleri sırasıyla MMA monomerlerinin  $t_0$  ve  $t$  anındaki derişimleridir.  $\ln[M_0]/[M]$  değerlerine karşı polimerizasyon süreleri grafiğe geçirildi ve grafikten birinci mertbe kinetik izlendiği gözlemlendi; k, hız sabiti  $2.1 \times 10^{-2} \text{ sa}^{-1}$  olarak hesaplandı. İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin ATRP kinetiği (PHB-ko-PMMA) kopolimerinin birinci mertbe kinetiğine uygun olduğu bulundu.

Ek Şekil 12’ de iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin SEM fotoğrafları yer almaktadır. SEM fotoğraflardan görüldüğü gibi graft kopolimerlerinin yüzey filmleri incelendiğinde, pürüzsüz düz yüzeyler görünmekle birlikte yüzey üzerinde boşluklar ve kıvrımlar bulunmaktadır. Biyobozunur PHU polimerine iki dal şeklinde bağlanan PMMA



homo polimerleri graft kopolimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Literatürde Poli (laktid-co-glikolid)(PLGA gibi biyobozunur polimerler doku mühendisliğinde ve ilaç taşıyıcılar olarak kullanılmakta olduğu hakkında bilgiler vardır [157, 158, 159, 160, 161, 162]. PHU-g-PMMA, PHU kısmı biyouyumlu olduğundan PMMA kısımlarına da biyobozunur özellik kazandırır ve bu graft polimer doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilir.

Ek Şekil 13’de PHU-g-PMMA graft kopolimerinin TEM görüntüleri bulunmaktadır. TEM görüntülerinden, PHU-g-PMMA graft kopolimerinin polimer zincirleri küresel bir haldedir. Ek Şekil 14. ve Ek Şekil 3’deki iki kollu PHU-Br makro başlatıcının TEM filmleri ile karşılaştırıldığında PHU-Br zincirleri üzerinde PMMA graft kopolimer zincirleri tomurcuklar halinde, küresel bir yapı oluşturmaktadır.

### **3.3. ATRP ile PHU-Br Makro Başlatıcı /CuBr/bpy Katalizör Sistemi ve AN Kullanılarak İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimer Sentezi**

Bölüm 2.3.6.’de PHU-Br Makro Başlatıcı /CuBr/bpy Katalizör Sistemi kullanılarak ATRP aracılığıyla iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin elde edilme yöntemi tanımlanmıştır. Reaksiyon şartları ve elde edilen sonuçlar Ek Tablo 2’de yer almaktadır. İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin yapısı <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, TGA, GPC, SEM, TEM kullanılarak aydınlatıldı.

İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin H-NMR spektrumu Ek Şekil 14’ de bulunmaktadır.  $\delta$  : 1,20-1,45 ppm’ PHU’da bulunan (-CH<sub>2</sub>) protonları; 2,20-2,60 ppm’de AN grubuna ait (-CH<sub>2</sub>) protonları; 2,80 ppm’de PHU grubuna bağlı (C=O) protonlarını; 3,80 ppm’de PHU grubuna ait (-OH) grubuna ait (-CH) protonların; 4,70 ppm’de AN grubuna ait (-CH) protonları; AN monomerinin (CH<sub>2</sub>=CH-) grubunun çifte bağının açılması sonucu (-CH) piki 4,70 ppm’de yoktur ve (-CH<sub>2</sub>) protonları 2,20-2,60 ppm’de yer almaktadır[154].

İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin FT-IR spektrumu Ek Şekil 15.’de gösterilmiştir. 1738 cm<sup>-1</sup>’de PHU grubundaki (C=O) gruplarının pikini, 2107 cm<sup>-1</sup>’de PAN grubundaki C≡N gruplarının pikini, 3446 cm<sup>-1</sup>’de PHU grubundaki (-OH) gruplarının pikleri, 2962-2853 cm<sup>-1</sup> PHU grubundaki (-CH<sub>2</sub>) gruplarının pikleri görülmüştür.

İki kollu PHU-g-PAN kopolimerinin GPC sonuçları Ek Şekil 16.’da gösterilmiştir. İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin GPC sonuçlarına göre 4 saatlik polimerizasyon

reaksiyonu sonucu elde edilen Mn: 20250 ve PD: 1,37; 12 saatlikte Mn: 103450 ve HI: 1,55; 24 saatlikte Mn: 547750 ve HI: 1,75 olarak bulundu.

Elde edilen iki kollu PHU-g-PANgraft kopolimerinin polimerlerinin molekül ağırlıkları 20250 Da, 103450 Da, 547750 Da olması iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının uç kısmından AN monomerinin polimerleştiğini göstermektedir.

İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin TGA termogramı Ek Şekil 17’de verildi. TGA termogramında iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin  $t_{d1}=116.7^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{d2}=182.2^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{d3}=234.5^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{d4}=286.2^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{d5}=345.3^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında bozunduğu gözlenmiştir.  $116.7^{\circ}\text{C}$  deki bozunma su kaybını göstermektedir. İki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin  $182,2 - 345,3^{\circ}\text{C}$  arasında bozunma sıcaklığı değişmektedir. Odun (W) esaslı PAN (W-g-PAN) graft kopolimerlerinin maximum bozunma sıcaklığı  $325^{\circ}\text{C}$  olarak yer almaktadır. PHU-g-PAN graft kopolimerinin üst bozunma sıcaklığı  $345,3^{\circ}\text{C}$ ’ dir. Bu sıcaklık W-g-PAN’ın bozunma sıcaklığından biraz daha yüksektir [163].

Ek Şekil 18’de iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin Mn ve Heterojenlik (H.I) değerlerinin polimerizasyon süreleriyle değişim grafiği yer almaktadır. Elde edilen verilere göre (Ek Tablo 2) çizilen grafikten görüldüğü gibi,  $55^{\circ}\text{C}$  de reaksiyon süresi arttıkça molekül ağırlığı ve % Dönüşüm artmaktadır. HI reaksiyon süresi arttıkça 1,37 den 1,75’ e çıkmaktadır. Ek Şekil 19’da, Ek Şekil 20’de sırasıyla, iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin polimerizasyon süresine göre % Dönüşüm, HI; % Dönüşüm, Mn sonuçlarının grafiğe geçirilmiş şekli görülmektedir. (EK Tablo 2)

Ek Tablo 2’den ve Ek Şekil20 grafiğinden görüldüğü gibi polimerizasyon süresi arttıkça %Dönüşüm artmakta ve HI önemli ölçüde değişmemektedir. Polimerizasyon süresi arttıkça Mn değerleri artmaktadır.

$55^{\circ}\text{C}$ , 24 saat ve  $30^{\circ}\text{C}$  72 saatte yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında aynı başlatıcı ve monomer derişimlerinde molekül ağırlığı  $958562,5 \text{ g/mol}$ ’ den,  $44577 \text{ g/mol}$ ’ e düşmektedir. Bu sonuç polimerizasyon sıcaklığının önemli olduğunu göstermektedir.  $55^{\circ}\text{C}$ , 4 saatte iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN miktarı iki katına çıkarıldığında Mn değerinin azaldığı gözlemlendi. Mn değeri, derişim iki katına çıkarıldığında  $27742,5 \text{ g/mol}$ ’ den  $11471 \text{ g/mol}$ ’ e düştü.  $55^{\circ}\text{C}$ , 12 saatte iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN miktarı iki katına çıkarıldığında Mn değerinin azaldığı gözlemlendi. Mn değeri, derişim iki katına çıkarıldığında  $160347,5 \text{ g/mol}$ ’ den  $49070 \text{ g/mol}$  düşmektedir. Sonuç olarak, iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN sonlanma reaksiyonlarının çok hızlı olması nedeniyle Mn değeri azalmaktadır. .Ek Tablo 2’ deki değerler incelendiğinde, polimerizasyon süresi ve iki kollu

PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN derişimi artırıldığında HI değerleri değişmemektedir. Elde edilen iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimeri homojendir ve graft kopolimerin PHU ve PAN zincirleri homojen bir şekilde dağılmıştır. Heterojenlik indislerinin değeri 1,37-1,78 aralığında değişmektedir.

Ek Tablo 1 ve Ek Tablo 2'deki değerlere bakıldığında, iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerleri ile iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin  $M_n$  ve HI değerleri karşılaştırıldığında PHU-Br/CuBr/Bpy başlatıcı sistemi ile MMA ve AN monomerlerinin ATRP graft kopolimerizasyonunda iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin  $M_n$  değerlerinin iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimeri değerlerinden daha büyük olduğu, HI değerlerinin de daha düşük olduğu gözlemlendi.

Ek Şekil 21'de iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin kinetik grafiği yer almaktadır.  $[M_0]$  ve  $[M]$  değerleri Ek Tablo 2'deki değerlere göre hesaplandı.  $[M_0]$  ve  $[M]$  değerleri sırasıyla AN monomerlerinin  $t_0$  ve  $t$  anındaki derişimleridir.  $\ln[M_0]/[M]$  değerlerine karşı polimerizasyon süreleri grafiğe geçirildi ve grafikten birinci mertebeli kinetik izlendiği gözlemlendi;  $k$ , hız sabiti,  $5,2 \times 10^{-2} \text{ sa}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Ek Şekil 22'de iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin SEM fotoğrafları yer almaktadır. SEM fotoğraflardan görüldüğü gibi graft kopolimerlerinin yüzey filmleri incelendiğinde, pürüzsüz düz yüzeyler görünmekle birlikte yüzey üzerinde boşluklar ve kıvrımlar bulunmaktadır. Biyobozunur PHU polimerine iki dal şeklinde bağlanan PAN homo polimerleri graft kopolimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Literatürde Poli (laktid-co-glikolid)(PLGA gibi biyobozunur polimerler doku mühendisliğinde ve ilaç taşıyıcılar olarak kullanılmakta olduğu hakkında bilgiler vardır [157, 158, 159, 160, 161, 162]. PHU-g-PAN, PHU kısmı biyoyumlu olduğundan PAN kısımlarına da biyobozunur özellik kazandırır ve bu graft polimer doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilir.

Ek Şekil 23'de, PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin TEM filmlerini yer almaktadır. PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin TEM görüntülerinden yumak şeklindeki iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcı (Ek Şekil 3) üzerine PAN zincirleri kristalin şekilde dizilmiş olup, çubuk ve iplikçikler şeklinde kümelenmeler görülmektedir. PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin morfolojik yapısı da PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinkinden farklıdır. PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinde küresel bir tomurcuklu, tanecikli yapı gösterirken, de PHU-g-PAN graft kopolimerleri çubuk ve iplikçikler şeklindedir.

### 3.4. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimeri ve İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerin SEM ve TEM Karşılaştırılması

Ek Şekil 12 ve Ek Şekil 22’de SEM fotoğraflardan görüldüğü gibi her iki graft kopolimerinin yüzey filmleri benzerdir. Biyobozunur PHU polimerine iki dal şeklinde bağlanan PMMA ve PAN homo polimerleri graft kopolimer içerisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Literatürde Poli (laktid-co-glikolid)(PLGA gibi biyobozunur polimerler doku mühendisliğinde ve ilaç taşıyıcılar olarak kullanılmakta olduğu hakkında bilgiler vardır [157, 158, 159, 160, 161, 162].PHU-g- PMMA, PHU-g- PAN graft kopolimerinin PHU kısmı biyouyumlu olduğundan PAN ve PMMA kısımlarına da biyobozunur özellik kazandırır ve bu iki graft polimer doku mühendisliği uygulamalarında kullanılabilir. Ek Şekil 22.’de SEM görüntülerinden görüldüğü gibi PHU bloğu PAN bloğu ile uyumlu, gözenekli bir kopolimer oluşturmuştur. Heterojenlik indisinin düşük olması da iki bloğun uyumlu olduğunun bir göstergesidir. PHU-g- PMMA, PHU-g- PAN graft kopolimerlerinin yüzeyleri üzerinde boşlukların olması nedeniyle ilaç taşıyıcılar ve geçirgen membranlar olarak kullanılabilirler.

Graft kopolimerlerin yüzeyleri, içten birbiri ile çok iyi bağlantılı mikro gözenekli, sürekli mikro yapı gösterir. PHU-g- PAN graft kopolimerlerinin morfolojik yapısı da PHU-g- PMMA graft kopolimerlerinkinden farklıdır. PHU-g- PMMA graft kopolimerlerinde küresel bir tomurcuklu, tanecikli yapı gösterirken, PHU-g- PAN graft kopolimerleri çubuk ve iplikçikler şeklindedir.

#### 4. ÖNERİLER

Bu çalışmada, sentezlenen biyobozunur, biyouyumlu iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısı ile kontrollü/yaşayan polimerizasyon sistemi olan Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerinin sentezi incelendi. Sentezlenen makrobaşlatıcı ve graft kopolimerler kimyasal ve fiziksel metotlarla karakterize edildi. Karakterizasyon için en çok spektral teknikler tercih edildi.

Sentezlenen, biyouyumlu iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısı ucunda brom grubu taşımalarından dolayı ATRP reaksiyonları için başlatıcı sınıfında polimer kimyasına kazandırıldı.

Sentezlenen bu yeni başlatıcının; CuBr/Bpy katalizör sisteminde MMA ve ANmonomerleriyle biyobozunur graft kopolimer sentezinde ATRP reaksiyonları için genelde başarılı olduğu görüldü.

PHU-Br/CuBr/Bpy başlatıcı sistemi ile MMA ve AN monomerlerinin ATRP yolu ile graft kopolimer sentezinde dikkat çeken, iki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerleri ile iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin Mn ve HI değerleri karşılaştırıldığında iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerinin Mn değerlerinin iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimeri değerlerinde daha büyük olduğu, HI değerlerinin de daha düşük olduğu gözlemlendi. Sonuç olarak iki kollu PHU-Br makrobaşlatıcısının, % dönüşüm, ürün miktarı ve sayıca ortalama molekül ağırlığı bakımından hemen hemen benzer aktivite gösterdiği ancak heterojenlik indisi bakımından makrobaşlatıcının PHU-g-PAN graft kopolimerinin zincir uzunlukları birbirine daha yakın (H.I.= 1,18-1.75) graft polimerlerin elde edilmesini sağlandığı gözlemlendi. MMA' nın 80 °C'de PHU-Br/CuBr/Bpy başlatıcı sistemi ile ATRP graft kopolimerleştirilmesinde 4 saatlik sürede düşük heterojenlik indisine(HI: 1.40) sahip iki kollu PHU-g-PMMA graft polimerlerin elde edilmesinin daha uygun olacağı belirlenmiştir.

55 °C, 24 saat ve 30 °C 72 saatte yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında aynı başlatıcı ve monomer derişimlerinde Mn değerlerinin düştüğü, polimerizasyon sıcaklığının önemli olduğunu göstermiştir. 55 °C, 4 saatte iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN miktarı iki katına çıkarıldığında Mn değerinin azaldığı gözlemlendi.55 °C, 12 saatte iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN miktarı iki katına çıkarıldığında Mn değerinin azaldığı gözlemlendi.Sonuç olarak, iki kollu PHU-Br/CuBr/Bpy ve AN sonlanma reaksiyonlarının çok hızlı olması nedeniyle Mn değeri azalmaktadır. Polimerizasyon süresi, iki kollu PHU-

Br/CuBr/Bpy ve AN derişimi artırıldığında HI değerleri değişmediği gözlendi. Elde edilen iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimeri homojendir ve graft kopolimerin PHU ve PAN zincirleri homojen bir şekilde dağılmaktadır.

İki kollu PHU-g-PMMA graft kopolimerlerinin  $k$ , hız sabitinin  $2,1 \times 10^{-2} \text{ sa}^{-1}$ , iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin  $k$ , hız sabitinin  $5,2 \times 10^{-2} \text{ sa}^{-1}$  olması, iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerlerinin daha hızlı polimerleştiğini gösterdi.

Yeni sentezlenen başlatıcının, CuBr/Bpy katalizör sistemi kullanılarak ATRP ile graft kopolimerizasyonda elde edilen sonuçlar iyi bir iki kollu PHU-Br makro başlatıcı olduklarını ortaya koydu. Nispeten düşük heterojenlik indisine sahip makrobaşlatıcıların sentezi ATRP reaksiyonlarının kontrollü reaksiyonlar olduğunu gösterdi.

Sentezlenen graft kopolimerlerin biyobozunur kısım içerdiğinden biyoyumlu hale getirilerek biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir. Bunun yanında biyobozunur olmayan MMA ve AN monomerleri iki kollu PHU-g-PMMA, iki kollu PHU-g-PAN graft kopolimerleri içerisine katılarak biyobozunur özellik kazandırılarak polimerik biyomateryal olarak kullanılabilir hale getirildi. 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 [164, 165, 166].

## 5. KAYNAKLAR

1. <http://www.kimyam.net/2012/10/polimer-kimyasinin-kisa-tarihi.html>, Polimer Kimyasının Gelişim Tarihi. 14 Mart 2015
2. Carraher, C. E., Polymer Chemistry 1,4th ed., Marcel Dekker, New York, 1996.
3. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Polimer> , Polimer, 16 Mart 2015.
4. Baysal, B., Polimer Kimyası, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 1981.
5. Baysal, B., Polimer Kimyası, İkinci Baskı, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1994.
6. Fried, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
7. Painter, P. C. ve Coleman M. M., Fundamentals of Polymer Science, 2nd ed., Technomic, Pennsylvania, 1997.
8. Avran, H.Ö., Elastomer Tenolojisi-1, Acar Matbaacılık, Ankara, 2001.
9. Allen, G. ve Bevington, J. C., Comprehensive Polymer Science, 1-7, Pergamon Press, New York, 1989.
10. Hazer, B., Synthesis and Characterization of Block Copolymers, Handbook of Polymer Science and Technology, 1, N. Cheremisinoff (ed.), Dekker, New York, 1989.
11. Kumar, A. ve Gupta, R. K., Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies, Singapore, 1998.
12. Folkes, M. J., Processing, Structure and Properties of Block Copolymers, Elsevier, New York, 1985.
13. Kul, D., Poli(Etilenoksit) Merkezli ve Poli(tert-Butil Akrilat) Kabuklu Yıldız Şekilli Blok Kopolimerlerin Sentezi ve Misel Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006.
14. Altıntaş, A., Organik Kimya Polimerler Ders Notları, A.Ü., 1946.
15. Allcock, H. R. ve Lampe, F. W., Contemporary Polymer Chemistiy, Prentice- Hall Inc., New Jersey, 1981.
16. Akovalı, G., Temel Uygulamalı Polimer, Tumka Yayınları, Ankara, 1984.

17. Peebles, L.H., *Molecular Weight Distribution in Polymers*, Interscience, New York, 1971.
18. Billingham, N. C., *Molar Mass Measurements in Polymer Science*, Wiley, New York, 1977.
19. Narayan, R. and Schaaf, K., *Plastics Subcommittee Establishing New Criteria For Materials Degradability*, Astm Standardization News, 7 (1992) 23-26.
20. Saçak, M., *Polimer Kimya'sına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1998.
21. Erduranlı, H., *HPoli-3-Hidroksi Alkonoatlara Hidroksil, Karbonil, Brom gruplarının Katılması ve Poli Etilen Glikol'lerle Blok Kopolimerlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
22. Kohn, J. and Langer, R., *Bioresorbable and Bioerodible Materials* In: Ratner B. D., Hoffman A. S., Schoen F. J. and Lemons J. E., (eds Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine, Academic Press, New York, (1996) 64–72.
23. Allı, S., *Yeni Bazı Amfifilik Biyobozunur Graft Kopolimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2014.
24. Herdman, R.C., *Biopolymers Making Materials Nature's Way* OTA-BP-E-102, U.S. (ed. Congress, O.o.T.A.), U.S. Government Printing Office, Washington D.C., ISBN: 0-16-0420989.
25. Ulery, B.D., Nair, L.S. ve Laurencin, C., *Polymer Physics*, Journal of Polymer Science, Part B (2011) 1-33.
26. Williams, D. F., *The Williams Dictionary of Biomaterials*, Liverpool University Press, Liverpool, 1999.
27. a) Braunecker, W. A., Matyjaszewski, K., Prog. Polymer Science, 32 (2007) 93-146., (b) Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. V. Nat. Chem., 1 (2009) 276–288. c) Matyjaszewski, K., Macromolecules, 45 (2012) 4015–4039.
28. (a) Matyjaszewski Xia, J., Chem. Rev., 101 (2001) 2921–2990, (b) Tsarevsky, N. V., Matyjaszewski, K., Chem. Rev., 107 (2007), 2270–2299, (c) Asandei, A. D., Percec, V. J., Polym. Chem., Part A: Polym. Sci., 39 (2001) 3392–3418, (d) Wakioka, M., Baek, K.-Y., Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M. Macromolecules, 35 (2002), 330–333, (e) Tang, H., Radosz, M., Shen, Y. AIChE J., 55 (2009) 737–746, (f) Tanaka, K., Matyjaszewski, K., Macromolecules, 40 (2007) 5255–5260.
29. Matyjaszewski, K., Beers, K. L., Kern, A., Gaynor, S. G., Polym Chem. Polym. Sci., Part A, 36 (1998) 823.



30. Kharasch, M. S. ve 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.
31. Yavuz, E., Şenkal, F., Bayramoğlu, G., Arıca, M. Y., İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, İstanbul Biyokimyasal İşlemler ve Biyomateryal Araştırma Laboratuvarı, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2004.
32. Nakagawa, Y. , Miller, P. J. ve 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.
33. Hong, S.C., Pakula, T. ve Matyjaszewski, K., Preparation of polyisobutene-Graft-Poly (methyl methacrylate) and Polysibutene-Graft- Polystyrene with Different Compositions and Side Chain Architectures Through Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Macromolecular Chemistry and Physics, 202 (2001)3392-3402.
34. Tang, C., Kowaleski, T., ve Matyjaszewski, K., Preparation of Polyacrylonitrile-block-Poly(n-butylacrylate) Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization and Nitroxide Mediated Polymerization Processes, Macromolecules, 36 (2003) 1465-1473.
35. 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.
36. 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.
37. Jousset, S., Qiu, J., Matyjaszewski, K. ve Granel , C., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Metacrylate in Water-Borne System, Macromolecules, 34 (2001) 6641-6648.
38. Otsu , T., Yoshia, M. ve Tazaki, T., . A Model for Living Radical Polymerization, Die Makromolekulare Chemie, 3 ( 1982) 133-140.
39. Noshag, A. ve McGrath, J. E., Block Copolymers In: Overview and Critical Survey, New York: Academic Pres., 1997.
40. Goodman I., Developments in Block Copolymers Applied Science, London, 1982.
41. Schue, F., Ailen, G. ve Bevington, J. C., Comprehensive Polymer Science, (Chapter 10), Oxford: Pergaman, 1989.

42. Louis, P. E. J., Gilbert, R. G., Napper, D. H., Teyssie, P. ve Fayt, R., Examination of the Preparation of a Block Copolymer from Macroradicals Produced in Viscous Media, Macromolecules, 24, (1991) 5746-5751.
43. Suzuki, T., Yamada, O., Murakami, Y., Takegami, Y. ve Watanabe, Y., Syntheses of ABA Triblock Copolymers Initiated with Polymeric Metalloesteri, Macromolecules, 15 (1982) 223-227.
45. Teodorescu, M., Gaynor, S. ve Matyjaszewski, K., Halide, Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, Macromolecules, 33 (2000) 2335-2339.
46. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., Chemical Reviews, Washington, D. C., 101 (2001) 2921-2990.
47. Wang, J.-S., Matyjaszewski, K. J., Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5614- 5615.
48. Wang, J.-S., Matyjaszewski, K., Macromolecules, 28 (1995) 7901-7910.
49. Qiu, J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 30 (1997) 5643-5648.
50. Davis, K. A., Charleux, B. ve Matyjaszewski, K., Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science, Part A, 38 (2000) 2274-2283.
51. Davis, K. A. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 34 (2001) 2101-2107.
52. Coca, S., Jasieczek, C. B., Beers, K. L. ve Matyjaszewski, K., Part A: Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science, 36 (1998) 1417-1424.
53. Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 30 (1997) 2216-2218.
54. Wang, J.-L., Grimaud, T. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 30 (1997), 6507-6512.
55. Wang, J.-L., Grimaud, T., Shipp, D. A., ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 31 (1998) 1527-1534.
56. Teodorescu, M. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 1999, 32, 4826-4831.
57. Teodorescu, M., ve Matyjaszewski, K., Macromolecular Rapid Communications, 21 (2000) 190-194.
58. Neugebauer, D., ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 36 (2003) 2598- 2603 .
59. Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. J., ve Gaynor, S. G., Macromolecules, 30 (1997) 6398-6400.

60. Kowalewski, T., Tsarevsky, N. V. ve Matyjaszewski, K. J., Block Copolymers of Nanoscience, Am. Chem. Soc., 124 (2002) 10632-10633.
61. Tang, C., Kowalewski, T. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 36 (2003) 1465-1473.
62. Tang, C., Qi, K., Wooley, K. L., Matyjaszewski, K. ve Kowalewski, T., Angew., Chem., 43 (2004) 2783-2787.
63. Kruk, M., Dufour, B., Celer, E. B., Kowalewski, T., Jaroniec, M., ve Matyjaszewski, K., Journal of Physical Chemistry B., 109 (2005) 9216-9225.
64. Kruk, M., Dufour, B., Celer, E. B., Kowalewski, T., Jaroniec, M. ve Matyjaszewski, K., Chemistry of Materials, 18 (2006) 1417-1424.
65. Wakioka, M., Baek, K.-Y., Ando, T., Kamigaito, M., Sawamoto, M., Macromolecules, 35(2002) 330-333.
66. Percec, V., Popov, A. V., Ramirez-Castillo, E., Monteiro, M., Barboiu, B., Weichold, O., Asandei, A. D. ve Mitchell, J. A., Journal of the American Chemistry Social, 124 (2002) 4940-4941.
67. Arehart, S. V. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 32 (1999) 2221-2231.
68. Arehart, S. V. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 32 (1999) 2221-2231.
69. Ziegler, M. J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 34 (2001) 415-424.
70. Coca, S., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 30 (1997) 6513-6516.
71. Coca, S. ve Matyjaszewski, K., Part A: Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science, 35 (1997) 3595-3601.
72. Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., Progress in Polymer Science, 26 (2001) 337-377.
73. Davis, K. A. ve Matyjaszewski, K., Advances in Polymer Science, 159 (2002) 1-166.
74. Gaynor, S. G. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 30 (1997) 4241-4243.
75. Kajiwarra, A. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 31 (1998), 3489-3493.
76. Konak, C., Ganchev, B., Teodorescu, M., Matyjaszewski, K., Kopeckova, P. ve Kopecek, J., Polymer, 43 (2002) 3735-3741.

77. Lutz, J.-F., Neugebauer, D. ve Matyjaszewski, K., Journal of the American Chemistry Society, 125 (2003) 6986-6993.
78. Matyjaszewski, K., Qiu, J. ve Tsarevsky, N. V., Charleux, B., Part A: Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science, 38 (2000) 4724-4734.
79. Matyjaszewski, K., Shipp, D. A., McMurtry, G. P., Gaynor, S. G. ve Pakula, T., Part A: Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science, 38 (2000) 2023-2031.
80. Pyun, J. ve Matyjaszewski, K., Chemistry of Materials, 13 (2001) 3436- 3448.
81. Pyun, J., Matyjaszewski, K., Kowalewski, T., Savin, D., Patterson, G., Kickelbick, G. ve Huesing, N., Journal of the American Chemistry Society, 2001, 123, 9445-9446.
82. Matyjaszewski, K., Beers, K. L., Kern, A. ve Gaynor, S. G, Part A: Polymer Chemistry, Journal of Polymer Science , 36 (1998), 823-830.
83. Sheiko, S. S., Prokhorova, S. A., Beers, K. L., Matyjaszewski, K., Potemkin, I. I., Khokhlov, A. R. ve Moeller, M. Macromolecules, 34 (2001) 8354-8360.
84. Shinoda, H. ve Matyjaszewski, K. Macromolecular Rapid Communications, 22 (2001) 1176-1181.
85. Shinoda, H., Miller, P. J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 34 (2001) 3186-3194.
86. Roos, S. G., Mueller, A. H. E. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 32 (1999) 8331-8335.
87. Matyjaszewski, K., Shigemoto, T., Frechet, J. M. J. ve Leduc, M., Macromolecules, 29 (1996) 4167-4171.
88. Matyjaszewski, K., Gaynor, S. G., Kulfan, A. ve Podwika, M., Macromolecules, 30 (1997) 5192-5194.
89. Lutz, J.F., Pakula, T. ve Matyjaszewski, K., ACS Symposium Series, 2003, 854, 26890 Matyjaszewski, K., Ziegler, M. J., Arehart, S. V., Greszta, D., Pakula, T., Journal of Physical Organic Chemistry, 13 (2000) 775-786.
91. Xia, J. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 30 (1997) 7692-7696.
92. Xia, J. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 30 (1997) 7697-7700.
93. Xia, J., Gaynor, S. G. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 31 (1998) 5958-5959.
94. Xia, J., Paik, H.-j. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 32 (1999) 8310- 8314.

95. Xia, J., Johnson, T., Gaynor, S. G., Matyjaszewski, K. ve DeSimone, J. Macromolecules, 32 (1999) 4802-4805.
96. Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., ACS Symposium Series, 760 (2000) 207-223.
97. Xia, J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 32 (1999) 2434-2437.
98. Tsarevsky, N. V., Braunecker, W. A., Tang, W., Brooks, S.J., Matyjaszewski, K., Weisman, G.R. ve Wong, E. H., Part A: Chemical, Journal of Molecular Catalysis, 257 (2006) 132-140.
99. Queffelec, J., Gaynor, S. G. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 33 (2000) 8629-8639.
100. Matyjaszewski, K., Dong, H., Jakubowski, W. ve Pietrasik, Grafting From and Onto Surfaces via Atom Transfer Radical Polymerization J., Polymer Preprints, 48,1 (2007) 696.
101. Jakubowski, W. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 38 (2005) 4139- 4146.
102. Jakubowski, W., Min, K. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 39 (2006) 39-45.
103. Jakubowski, W. ve Matyjaszewski, K., Angew. Chem., 45 (2006) 4482- 4486.
104. Jakubowski, W. ve Matyjaszewski, K., Macromolecular Symposia, 240 (2006), 213-223.
105. Matyjaszewski, K., Jakubowski, W., Min, K., Tang, W., Huang, J., Braunecker, W. A. ve Tsarevsky, N. V., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103 (2006) 15309-15314.
106. Min, K., Gao, H. ve Matyjaszewski, K., Journal of the American Chemistry Social, 128 (2006) 10521-10526.
107. Min, K., Jakubowski, W. ve Matyjaszewski, K., Macromolecular Rapid Communications, 27 (2006) 594-598.
108. Min, K., Gao, H. ve Matyjaszewski, K., Journal of the American Chemistry Social, 127 (2005) 3825-3830.
109. Oh, J. K., Tang, C., Gao, H., Tsarevsky, N. V. ve Matyjaszewski, K., Journal of the American Chemistry Social, 128 (2006) 5578-5584.
110. Oh, J. K., Min, K. ve Matyjaszewski, K. Macromolecules, 39 (2006) 3161- 3167.

111. Oh, J. K., Perineau, F. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 39 (2006) 8003-8010.
112. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G., Wei, M. ve Woodworth, B. E., Macromolecules, 30 (1997) 7348-7350.
113. Matyjaszewski, K., Miller, P. J., Shukla, N., Immaraporn, B., Gelman, A., Luokala, B. B., Siclovan, T. M., Kickelbick, G., Vallant, T., Hoffmann, H. ve Pakula, T., Macromolecules, 32 (1999) 8716-8724.
114. Mısır, M., Yeni Başlatıcı Sistemleri ile  $\epsilon$ -Kapolaktonun Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011.
115. Fischer, H., Part A: Polym. Chem., J. Polym. Sci ,37 (1999) 1885.
116. Curran, D., P. Synthesis, 17 (1988) 489.
117. Kharasch, M.S. ve Jensen, E. V., U. Science, 102\_(1945) 128.
118. Minisci, F., Acc. Chem. Res., 8 (1975) 165.
119. Allen, G., Aggarwal, S. L., Russo, S. ve Bamford, C. H., In Comprehensive Polymer Science, Eds., Pergamon: Oxford, 3 (1989) 123.
120. Bengough, W. I. ve Fairservice, W. H., Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 414.
121. Qiu, J. ve Matyjaszewski, K., Acta Polym., 48 (1997) 169.
122. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., Atom Transfer Radical Polymerization, Chem. Rev., 101( 2001) 2921-2990.
123. Matyjaszewski, K., Patten, T.E. ve Xia, J., Controlled 'living' Radical Polymeriation. Kinetics of the Homogenous Atom Transfer Radical Polymerization of Strene, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 674-680 .
124. Xia, J., Zhang, X. ve Matyjasweski, K., Atom Transfer Radical Polymerization of Vinylpridine, Macromolecules, 32 (1999) 3531-3633.
125. Matyjaszewski, K., Chem. Eur. J., 5 (1999) 3095.
126. Patten, T. E. ve Matyjaszewski, K., Acc. Chem. Res., 32 (1999) 895.
127. Matyjaszewski, K. ve Xia, J., Chem. Rev., 101 (2001) 2921-2990.
128. Queffelec, J., Gaynor, S. G. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 33 (2000) 8629.

129. Qiu, J. ve Matyjaszewski, K., Acta Polym., 48 (1997) 169.
130. Qiu, J. ve Matyjaszewski, K., Macromolecules, 30 (1997) 5643.
131. Davis, K., O'Malley, J., Paik, H. J. ve Matyjaszewski, K., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38,1 (1997) 687.
132. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Macromolecules, 32 (1999) 2420.
133. Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Macromolecules, 33 (2000) 6746.
134. Nishimura, M., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 4,2 (1999) 470.
135. Singha, N. K. ve Klumperman, B., Macromol. Rapid Commun., 21 (2000) 1116.
136. Matyjaszewski, K., Coca, S., Gaynor, S. G. ve Nakagawa, Y., Jo. S. M., WO Pat. 9801480, U.S. Pat. 5, 789 (1998) 487.
137. Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., ACS Symp. Ser., 760 (2000) 207.
138. 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.
139. Matyjaszewski, K., Nakagawa, K. ve Jasieczek, C. G. Macromolecules, 31 (1998) 1535.
140. Wang, X., Luo, N. ve Ying, S., Polymer, 40 (1999) 4157.
141. Wang, X. S. ve Armes, S. P. Macromolecules, 33 (2000) 6640.
142. Perrier, S., Armes, S. P., Wang, X. S., Malet, F. ve Haddleton, D. M., Part A: Polym. Chem., J. Polym. Sci., 39 (2001) 1696.
143. Pascual, S., Coutin, B., Tardi, M., Polton, A. ve Vairon, J. P., Macromolecules, 32 (1999) 1432.
144. Matyjaszewski, K., Macromol. Symp., 134 (1998) 105.
145. Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A. ve Ronda, J.C., Macromolecules, 1996, 29, 3665.

146. Uegaki, H., Kotani, Y., Kamigato, M. ve Sawamoto, M., Macromolecules, 30\_(1997) 2249.
147. Matyjaszewski, K., ACS Symp., 768 (2000) 2.
148. 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.
149. Matyjaweski, K. ve Xia, J. H., Atom Transfer Radical Polymerizasyon, Chemical Reviews, 101 (2001) 2921-2990.
150. 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.
151. 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.
152. 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.
153. Ray, F., A Handbook of Nuclear Magnetic Resonance, Second Edition, Longman Publishing Group, USA, 1997.
154. Li M. C., Lee J. K. ve Cho, U. R., Journal of Applied Polymer Science, 125 (2012) 405-414.
155. Khan, F., Characterization of Methyl Methacrylate Grafting onto Preirradiated Biodegradable Lignocellulose Fiber by Gamma-Radiation, Macromol Bioscience, 5 (2005) 78-79.
156. Nguyen, S., Poly([3]-hydroxybutyrate) for Orthopedic Surgery Purposes, Department of Chemistry McGill University, Canada, 2004.
157. Ma P. X., Langer R. Degradation, Structure and Properties of Fibrous Poly(glycolic acid) Scaffolds for Tissue, Engineering in: Mikos A. G., Leong K.W., Radomsky M.L., Tamada J.A., Yaszemski M.J., Polymers in Medicine and Pharmacy, P.A.: Materials Research Society, (1995) 99.
158. Kuo, Y.C., Leou, S.N., Effects of Composition, Solvent, and Salt Particles on the Physicochemical Properties of Polyglycolide/poly(lactide-co-glycolide) Scaffolds, Biotechnol Prog., 22 (2006) 1664-1670.



159. Sarazin, P., Li, G., Orts, W.J. ve Favis B.D., Binary and Ternary Blends of Polylactide, Polycaprolactone and Thermoplastic Starch. Polymer, 49 (2008) 569-609.
160. Armentano, I., Dottori, M., Fortunati, E., Mattioli, S. ve Kenny, J.M., Polymer Degradation and Stability, 95 (2010) 2126-2146.
161. Karen J., Burg, L., Porter, S. ve Kellam, J. F., Biomaterials , 21 (2000) 2347 2359.
162. Sakou T. Bone Morphogenetic Proteins: From Basic Studies to Clinical Approaches, Bone, 603 (1998) 22591.
163. Carracher, C.E., Polymer Science Technology Renewable-Resource Materials New Polimer Sources, 33 (2013).
164. Radhakurmary, C., Prabha, D.N., Matherw, S. and Reghunadhan, C.P., Biopolymer Composite of Chitosan and Methyl Methacrylate for Medical Applications, 18 (2005).
165. Adhikari, R. ve Gunatillake, P.A., Biodegradable Synthetic Polymers for Tissue Engineering, European Celss and Meterials, 5 (2003) 1-16.
166. Aguilar, M.R., Elvira, C., Gallardo, A., Vazquez, B. ve Roman, J.S., Smart Polymers and their applications as Biometerials, 6 (2007).

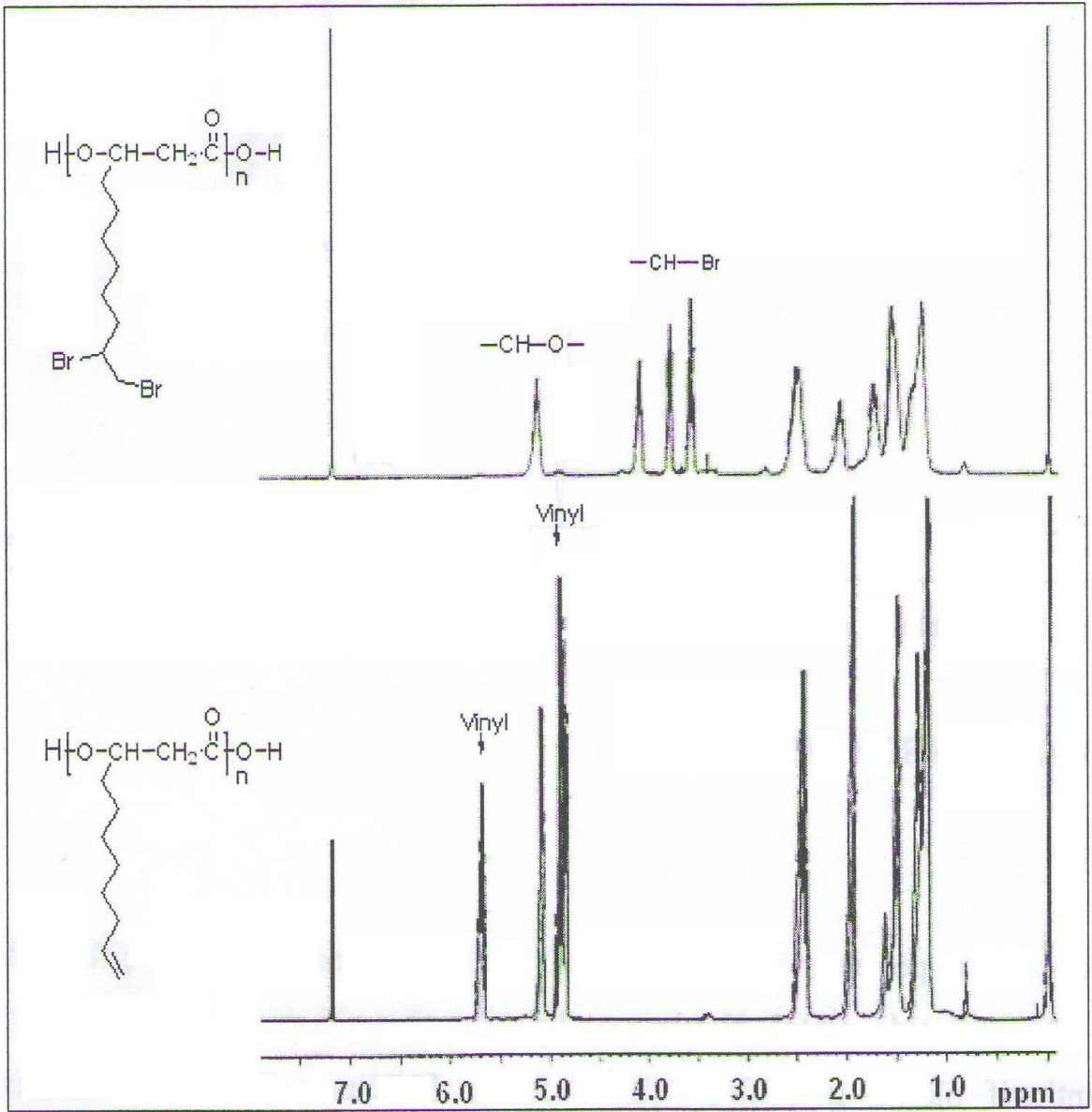
## 6. EKLER

**Ek Tablo 1. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin İki Kollu PHU-BrMakrobaşlatıcı/CuBr/Bpy Katalizörü Sistemi Kullanılarak ATRP**

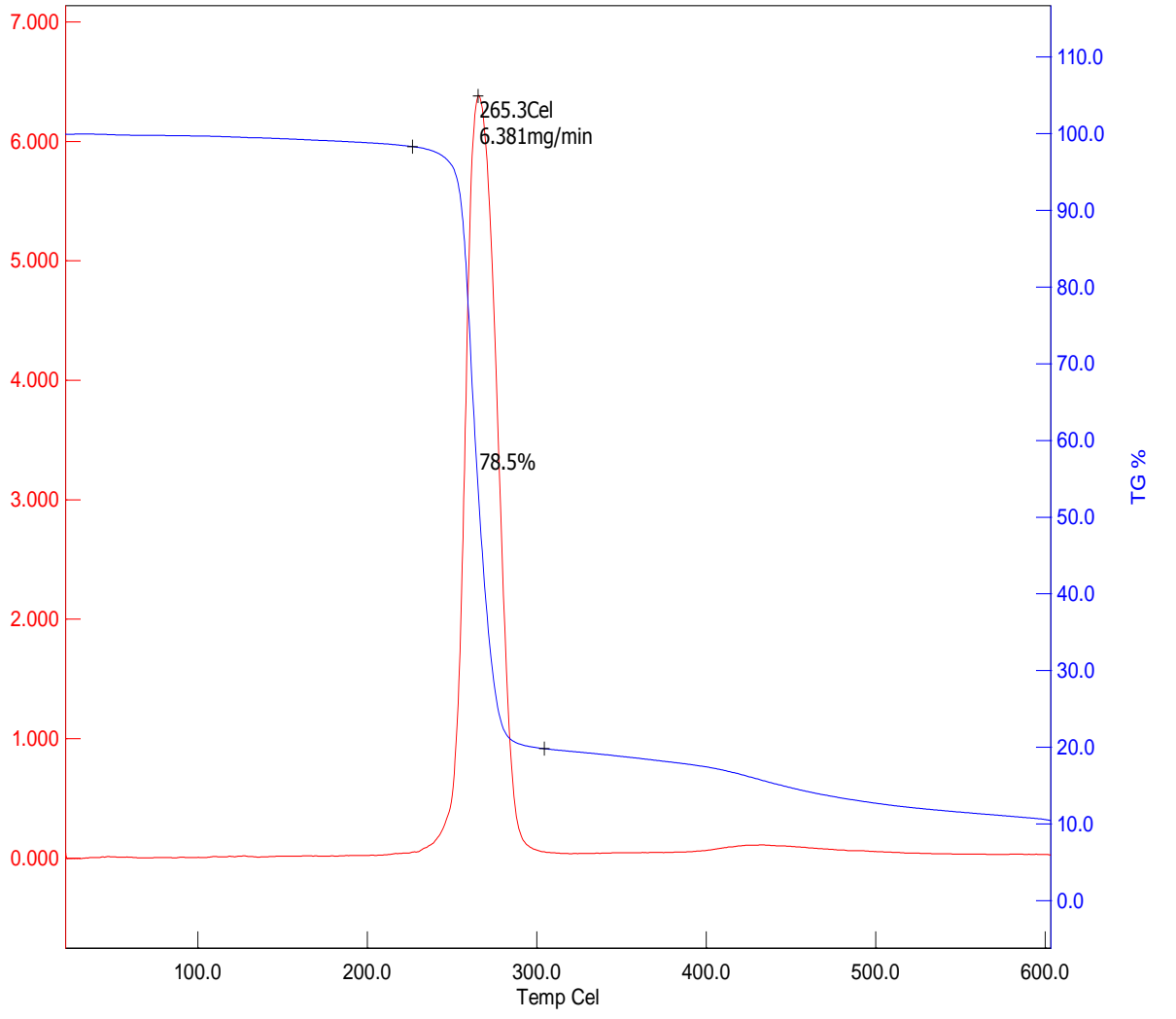
Deney No	Polim. sıcaklığı (°C)	Poli m. Süre (h)	PHU-Br (g)	CuBr (g)	Bby (g)	MMA (g)	PHU-g-PMM	Dönüşüm (wt %)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> M <sub>n</sub> (HI)
1	80	4	0,3068	0,052	0,221	4,715	4,010	85	19866	14190	1,40
2	80	12	0,3136	0,051	0,222	4,715	4,030	86	34593	16395	2,11
3	80	24	0,3100	0,050	0,222	4,715	4,212	89	39861	18540	2,15
4	80	4	0,4063	0,090	0,440	9,430	5,505	58	43470	18900	2,30
5	80	12	0,4010	0,091	0,441	9,430	5,801	62	40405	18450	2,19
6	80	24	0,4000	0,094	0,441	9,430	6,152	65	38807	18050	2,15
7	40	72	0,4070	0,051	0,238	4,715	4,432	93	39861	18540	2,15
8	40	72	0,4075	0,100	0,440	9,430	9,196	97	43428	18800	2,30

**Ek Tablo 2. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerinin İki Kollu PHU-BrMakrobaşlatıcı/CuBr/Bpy Katalizörü Sistemi Kullanılarak ATRP**

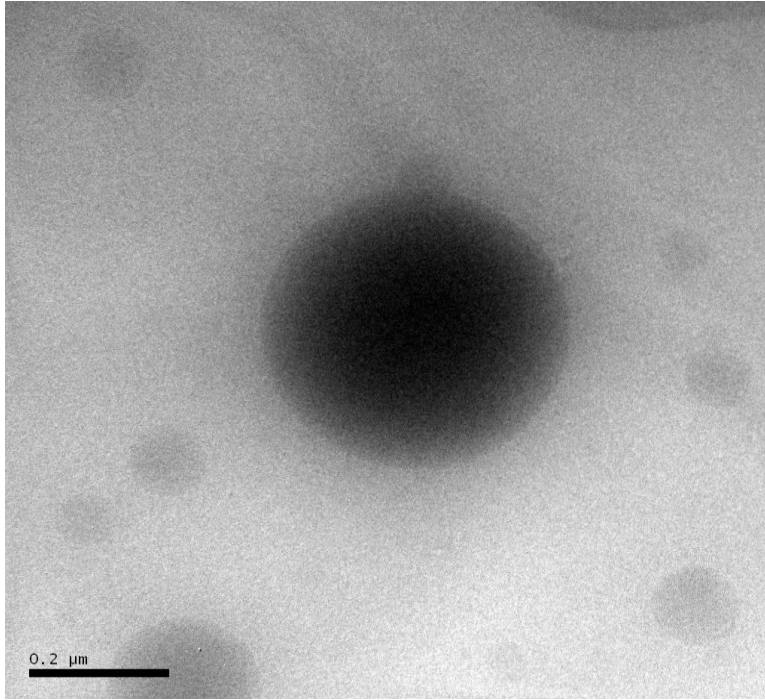
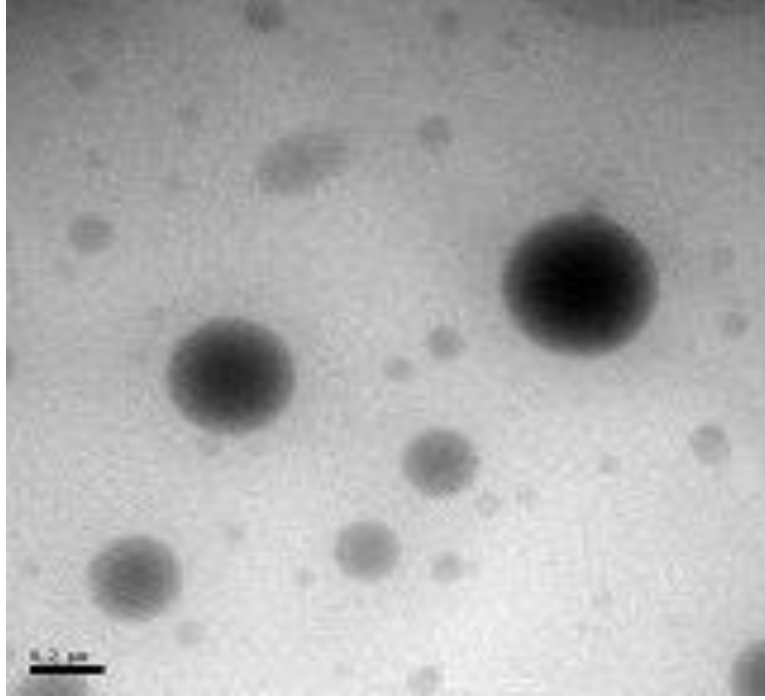
Adım No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	PHU-Br (g)	CuBr (g)	Bby (g)	AN (g)	Polimer Miktarı (g)	Dönüşüm (%)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>n</sub> (g/mol)	H.I
1	55	4	0,4109	0,067	0,299	3,224	1,0459	32,44	27742,5	20250	1,37
2	55	12	0,4110	0,063	0,300	3,224	1,8530	57,48	160347,5	103450	1,55
3	55	24	0,4190	0,063	0,295	3,224	2,4670	76,52	958562,5	547750	1,75
4	30	72	0,4070	0,063	0,290	3,224	2,0040	62,16	44577	24768	1,44
5	55	4	0,4063	0,126	0,590	6,448	2,8404	44,06	11471	9984	1,18
6	55	12	0,4010	0,126	0,590	6,448	4,3921	68,12	49070	27806	1,38



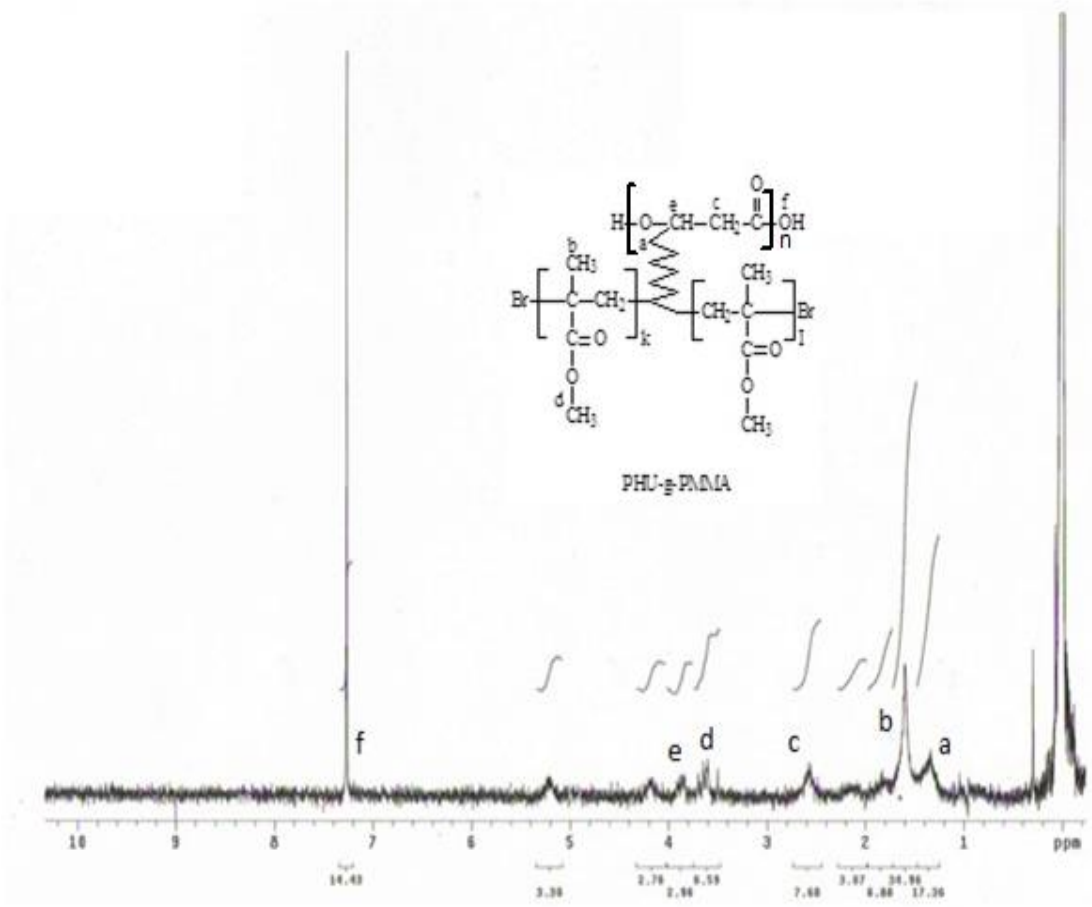
Ek Şekil 1. PHU-Br'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu[21].



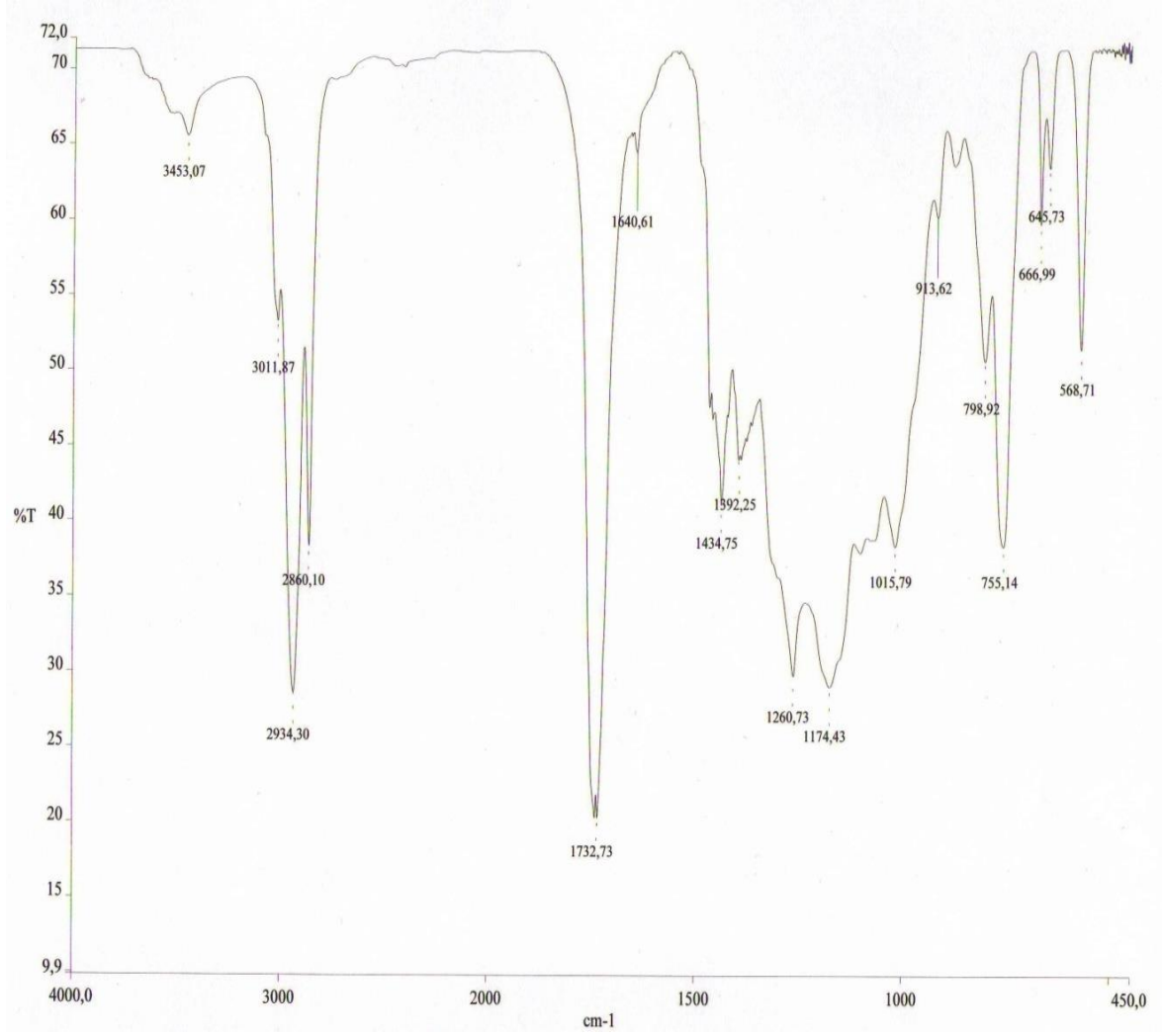
Ek Şekil 2. İki Kollu PHU-Br Makrobaşlatıcısının TGA Termogramı



Ek Şekil 3. İki Kollu PHU-Br Makrobaşılatıcısının TEM Filmleri

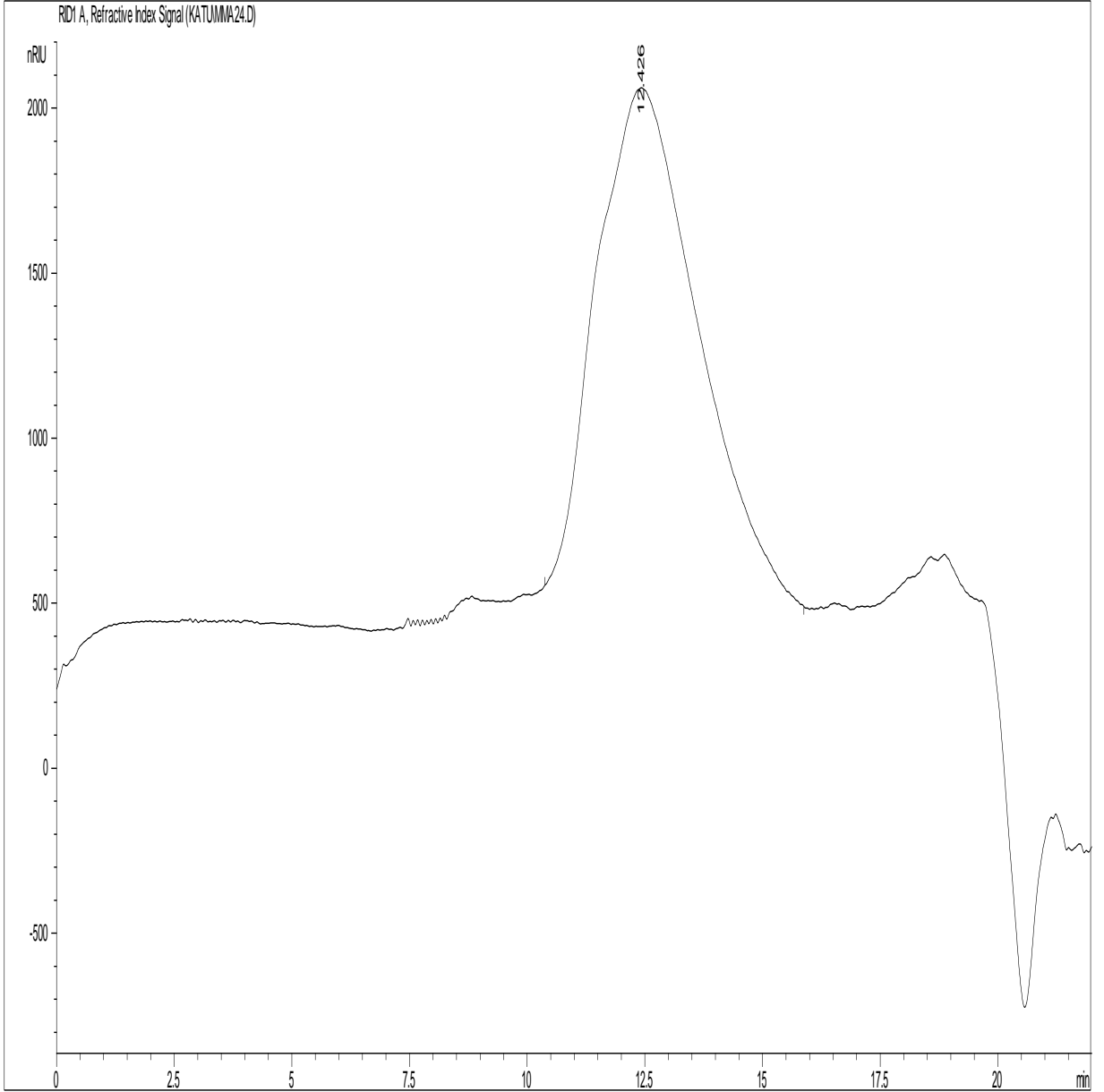


Ek Şekil 4. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

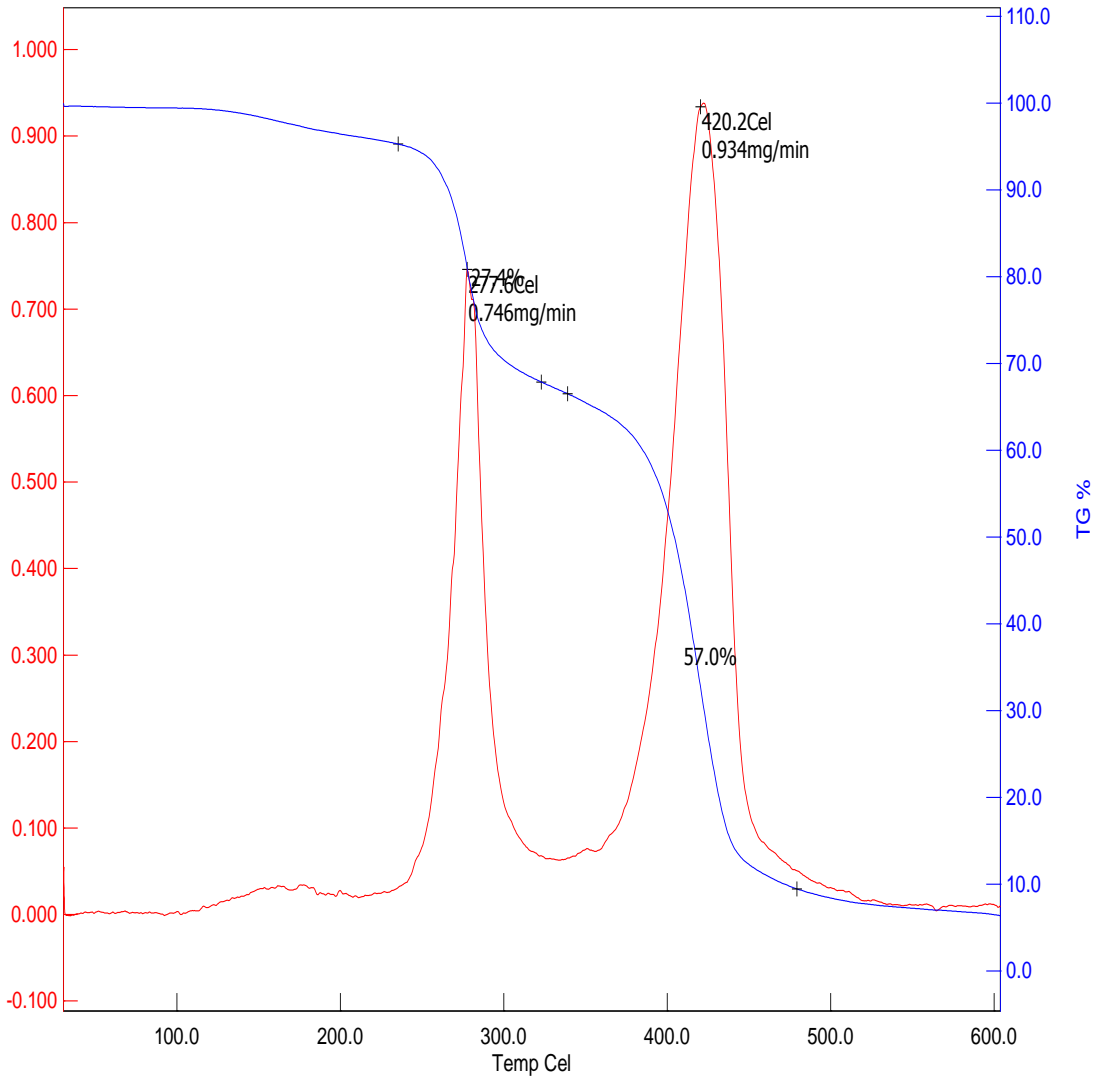


Ek Şekil 5. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin FT-IR Spektrumu

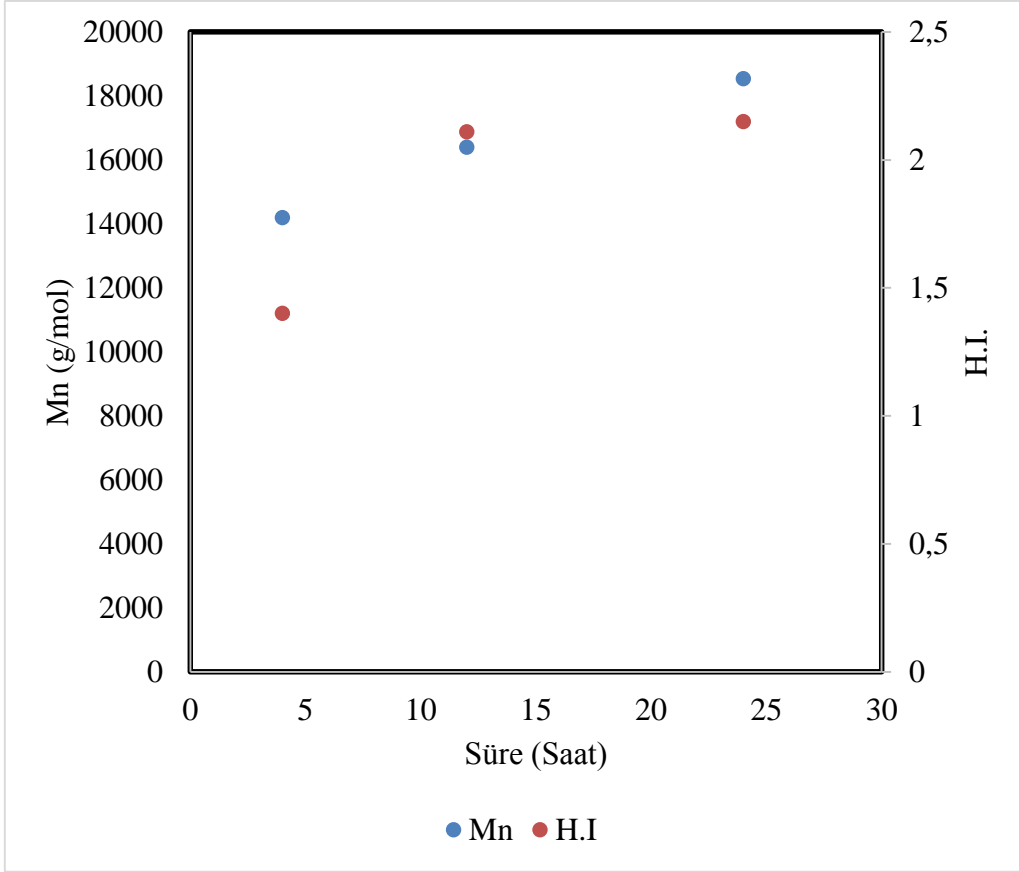




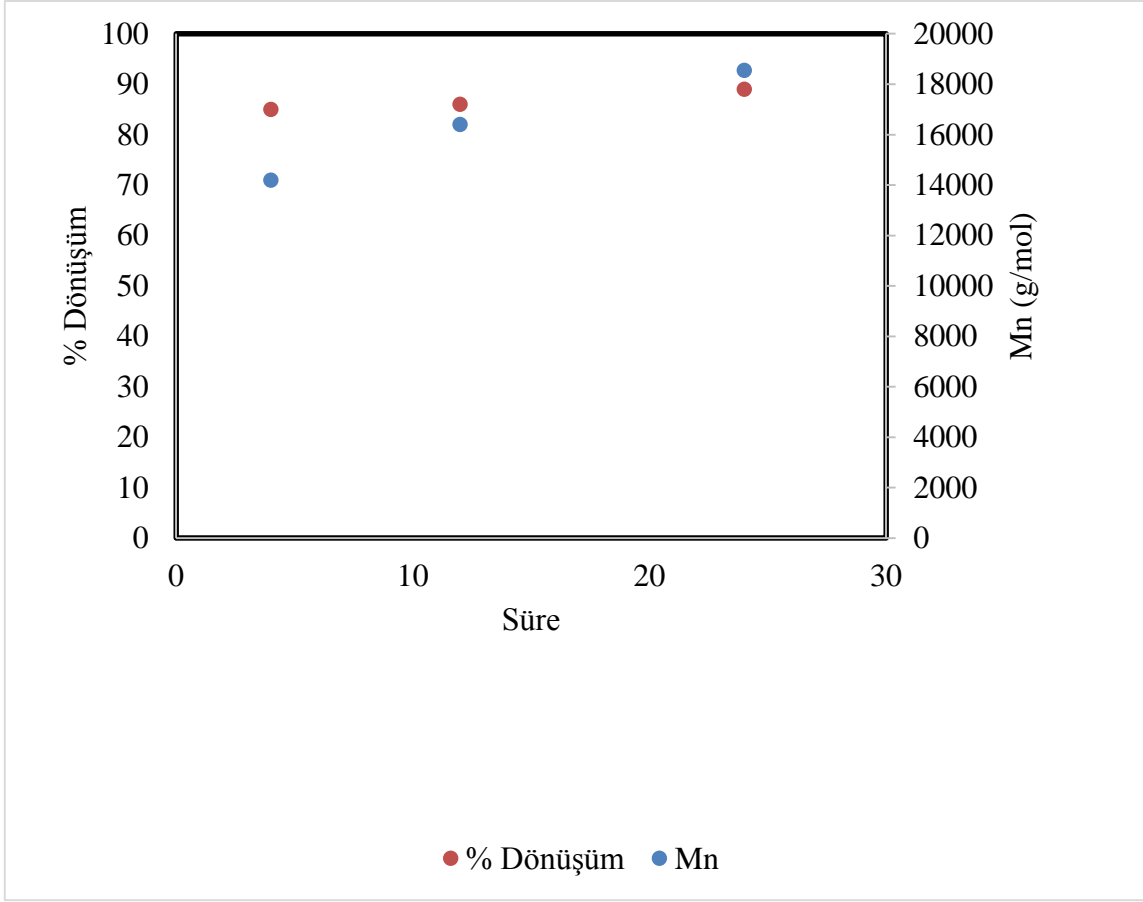
Ek Şekil 6. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin GPC Diyagramı



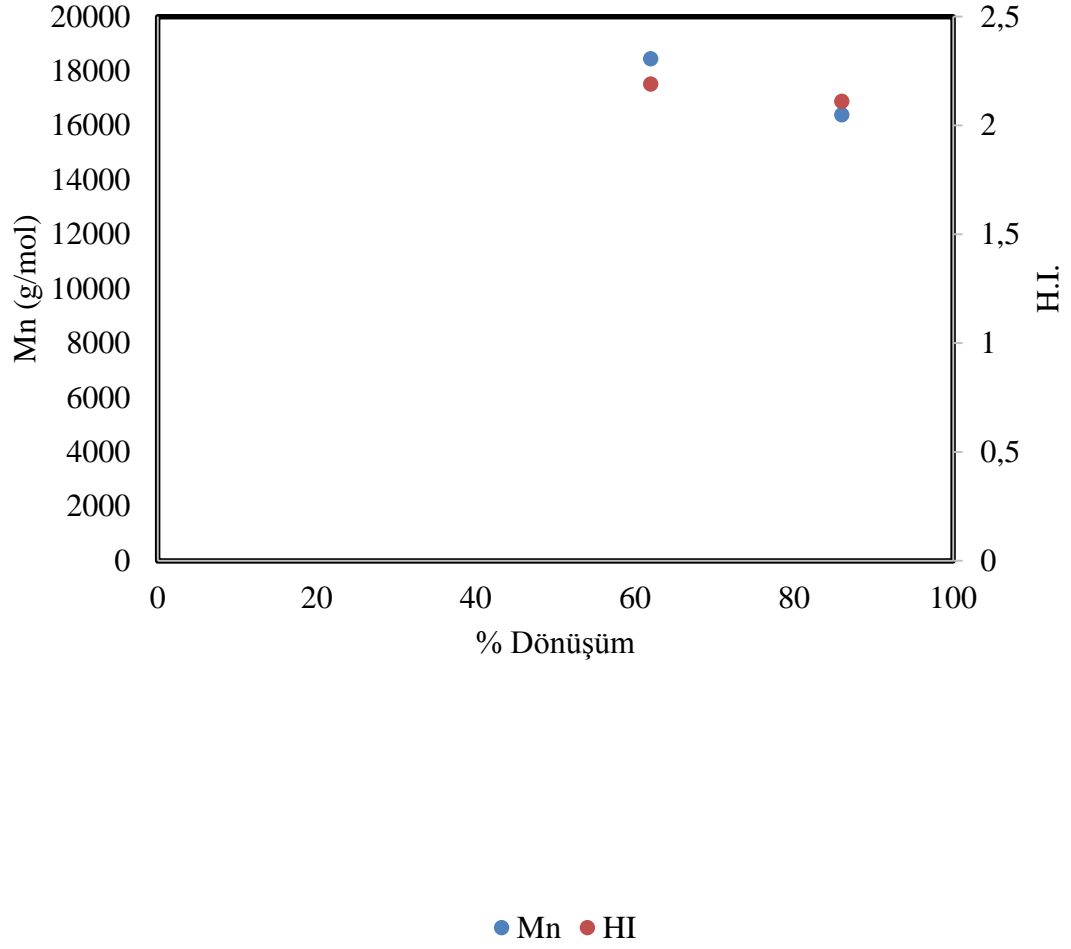
Ek Şekil 7. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin TGA Termogramı



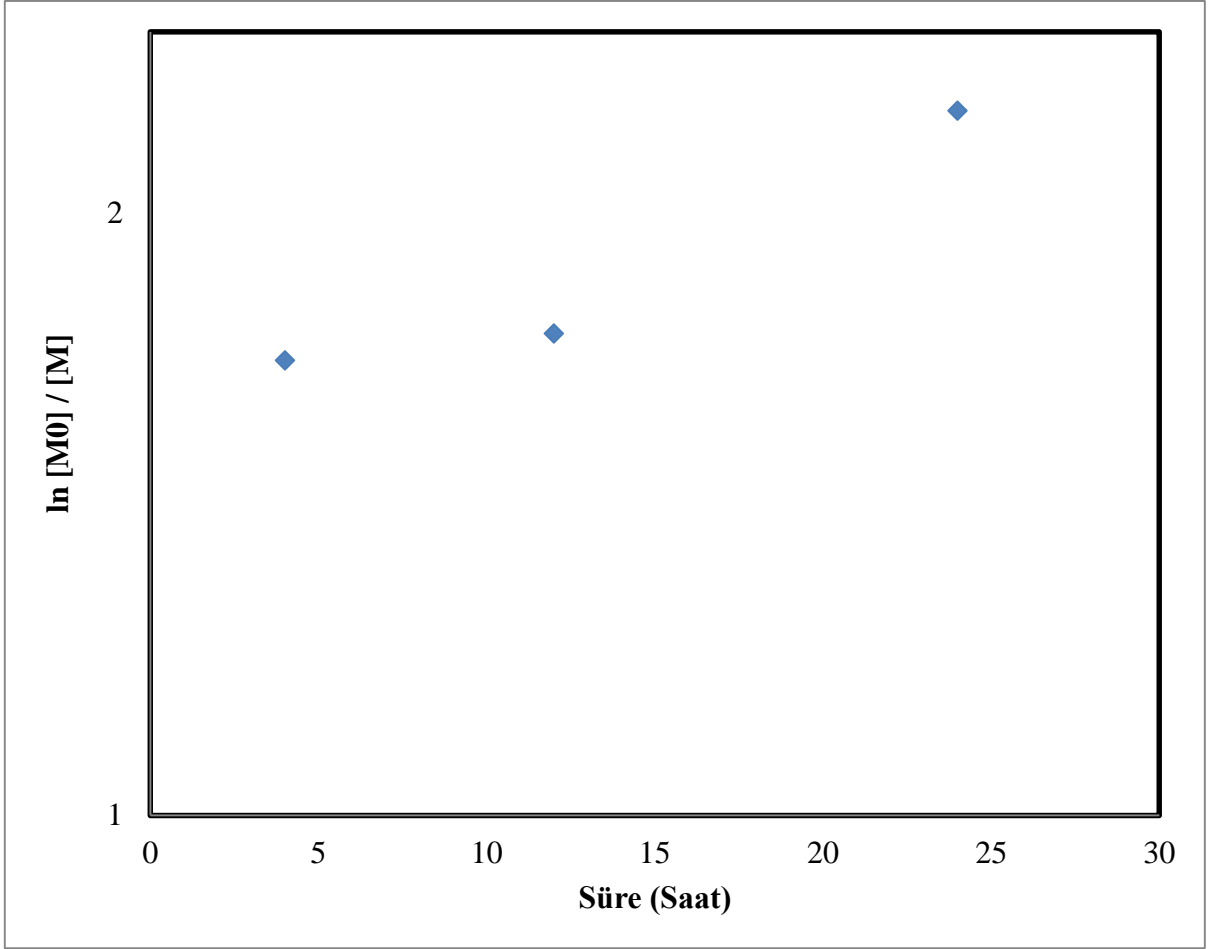
Ek Şekil 8. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin Mn ve H.I Değerlerinin Polimerizasyon Süreleriyle Değişim Grafiği



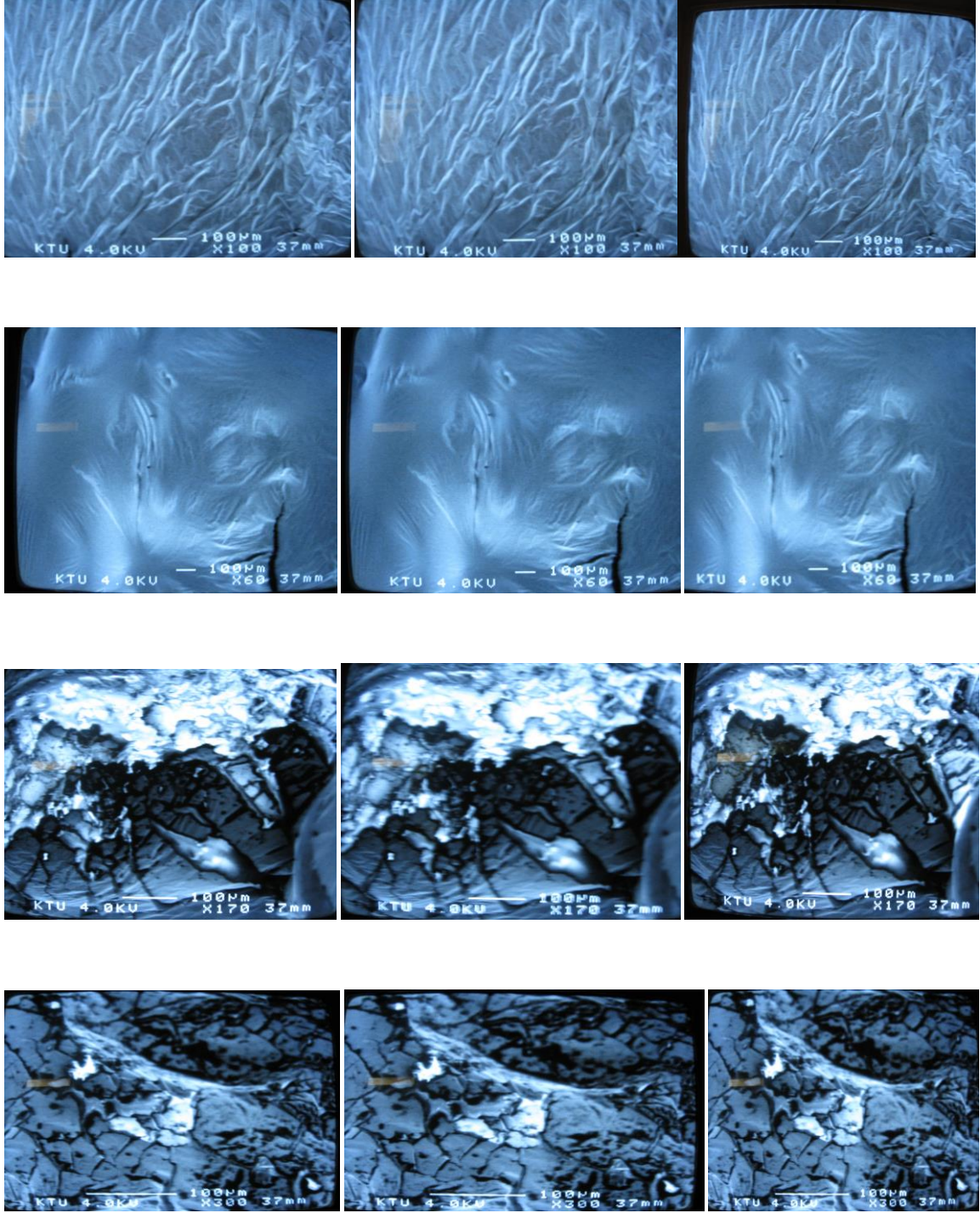
Ek Şekil 9. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin % Dönüşüm ve Mn Değerlerinin Polimerizasyon Süreleriyle Değişim Grafiği (80°C' de, 4,12, 24 saatlerde)



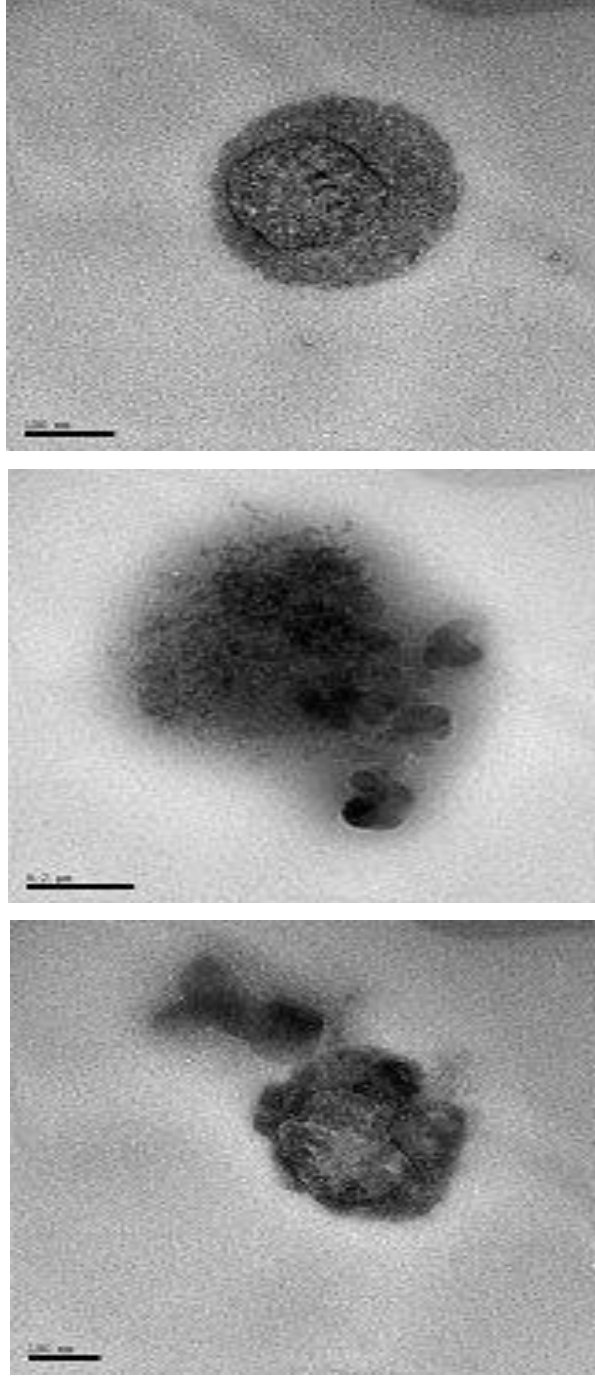
Ek Şekil 10. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin Mn ve H.I Değerlerinin % Dönüşüm Miktarına Karşı Değişim Grafiği(40°C' de, 72 saat)



Ek Şekil 11. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin Kinetiği

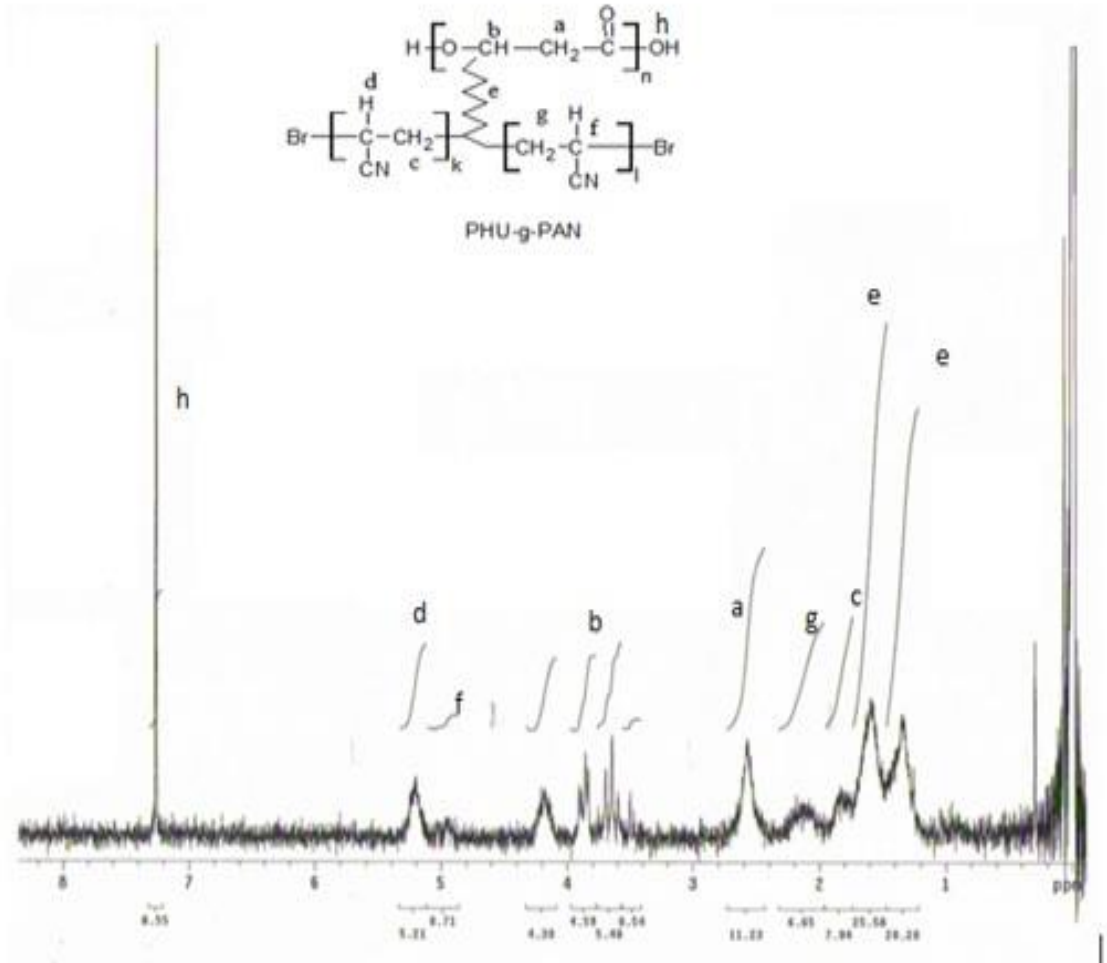


Ek Şekil 12. PHU-g-PMMA SEM Görüntüleri

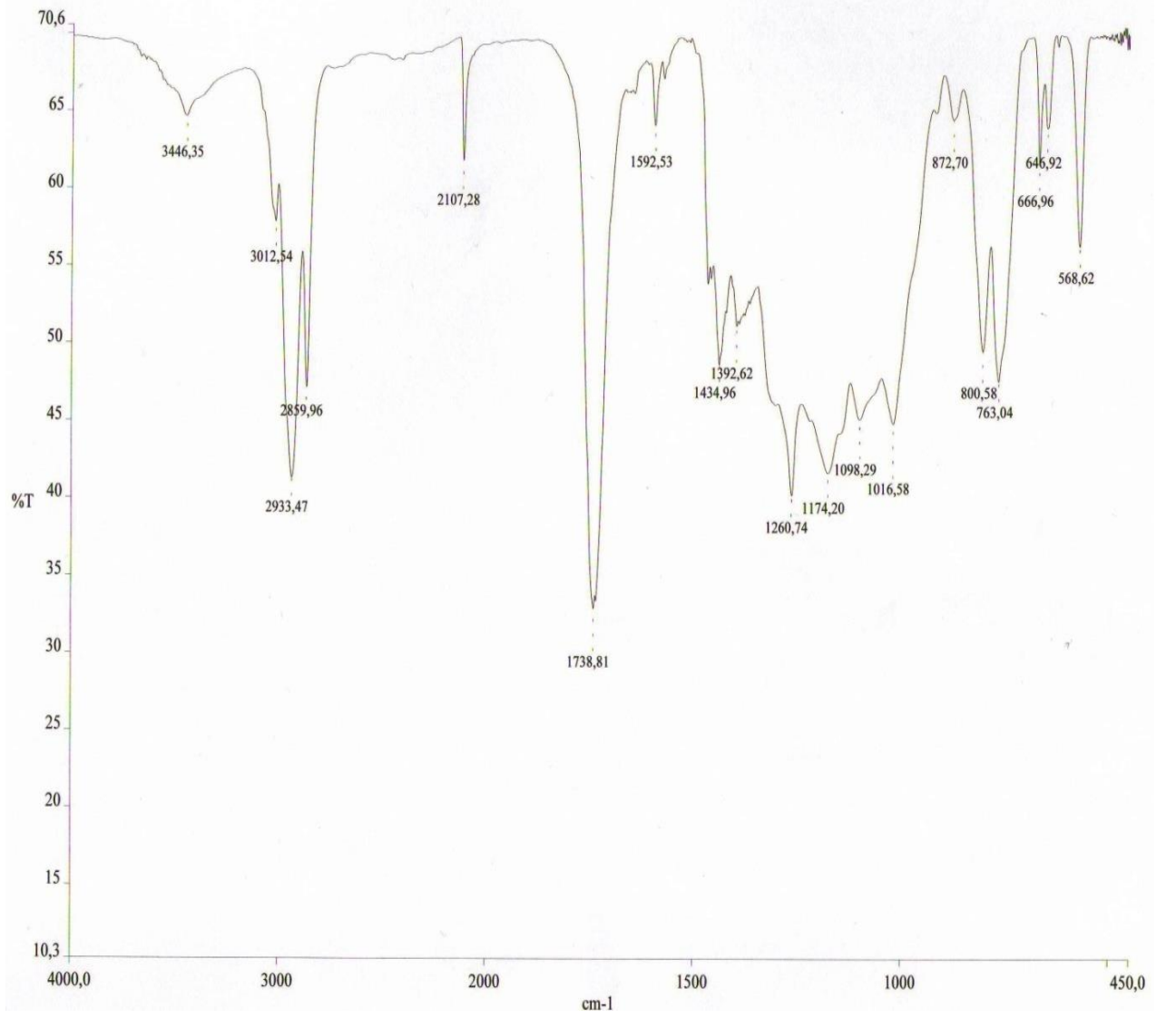


Ek Şekil 13. İki Kollu PHU-g-PMMA Graft Kopolimerinin TEM Görüntüleri

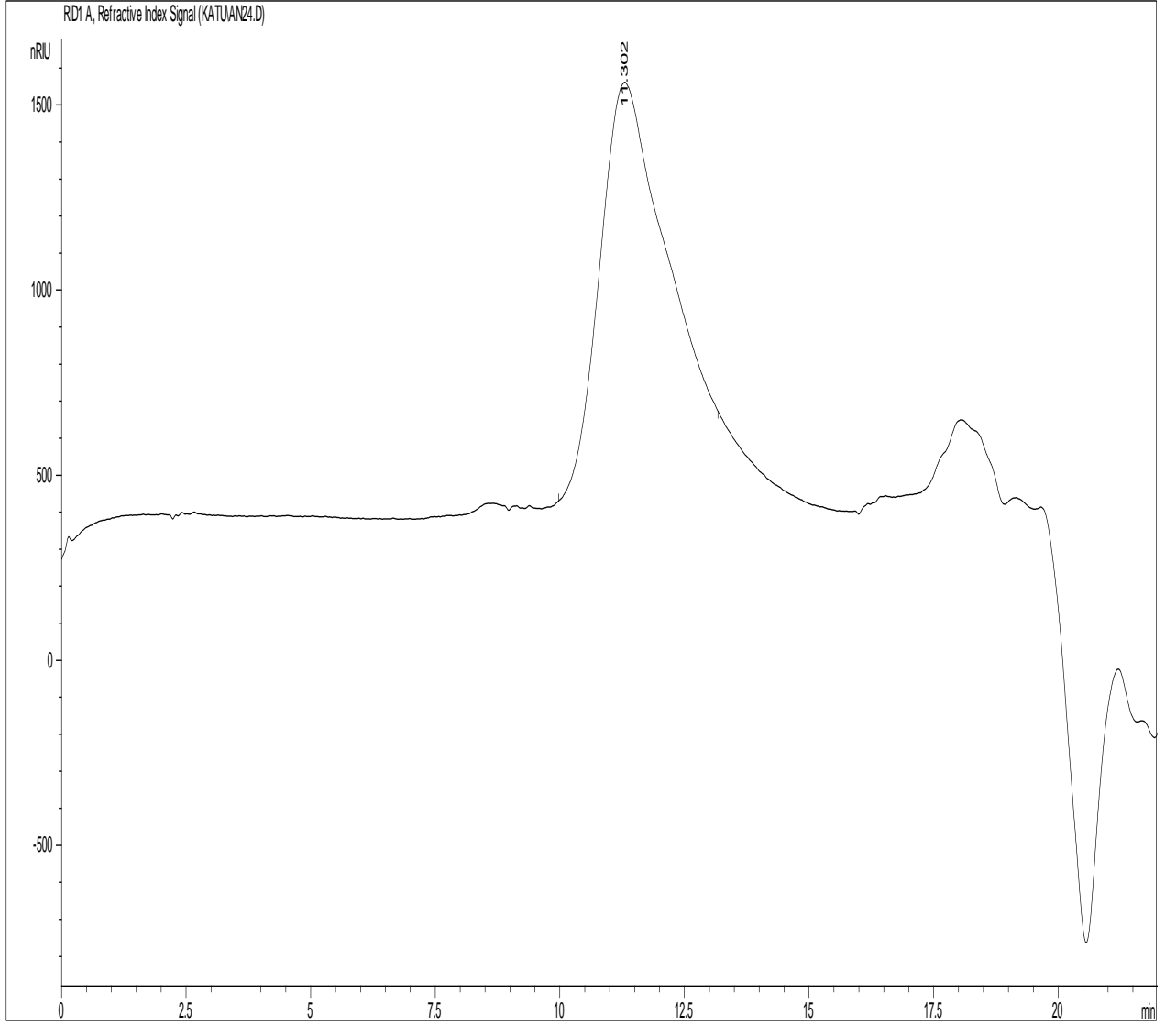




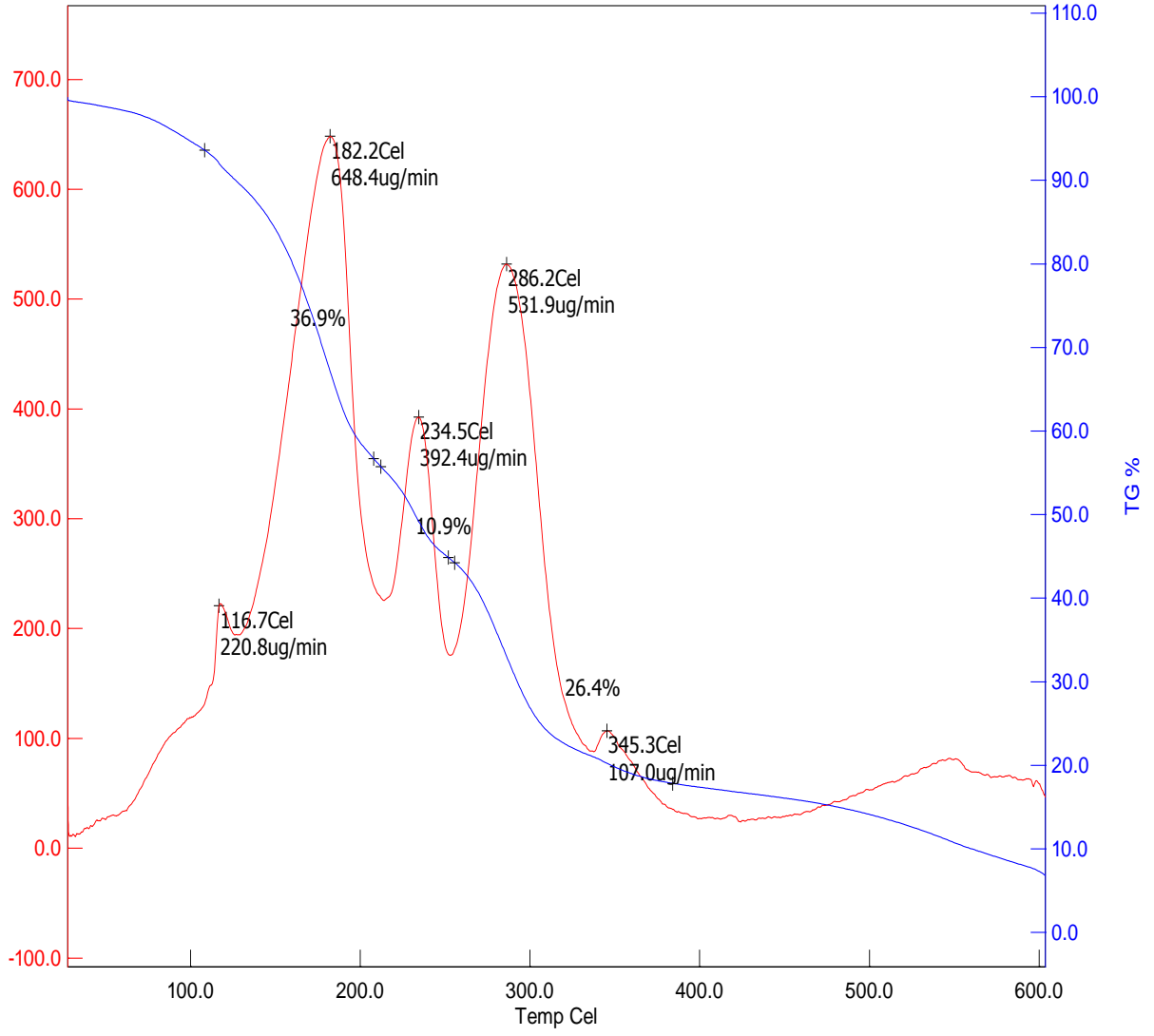
Şekil 14. PHU-g-PAN'nın  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



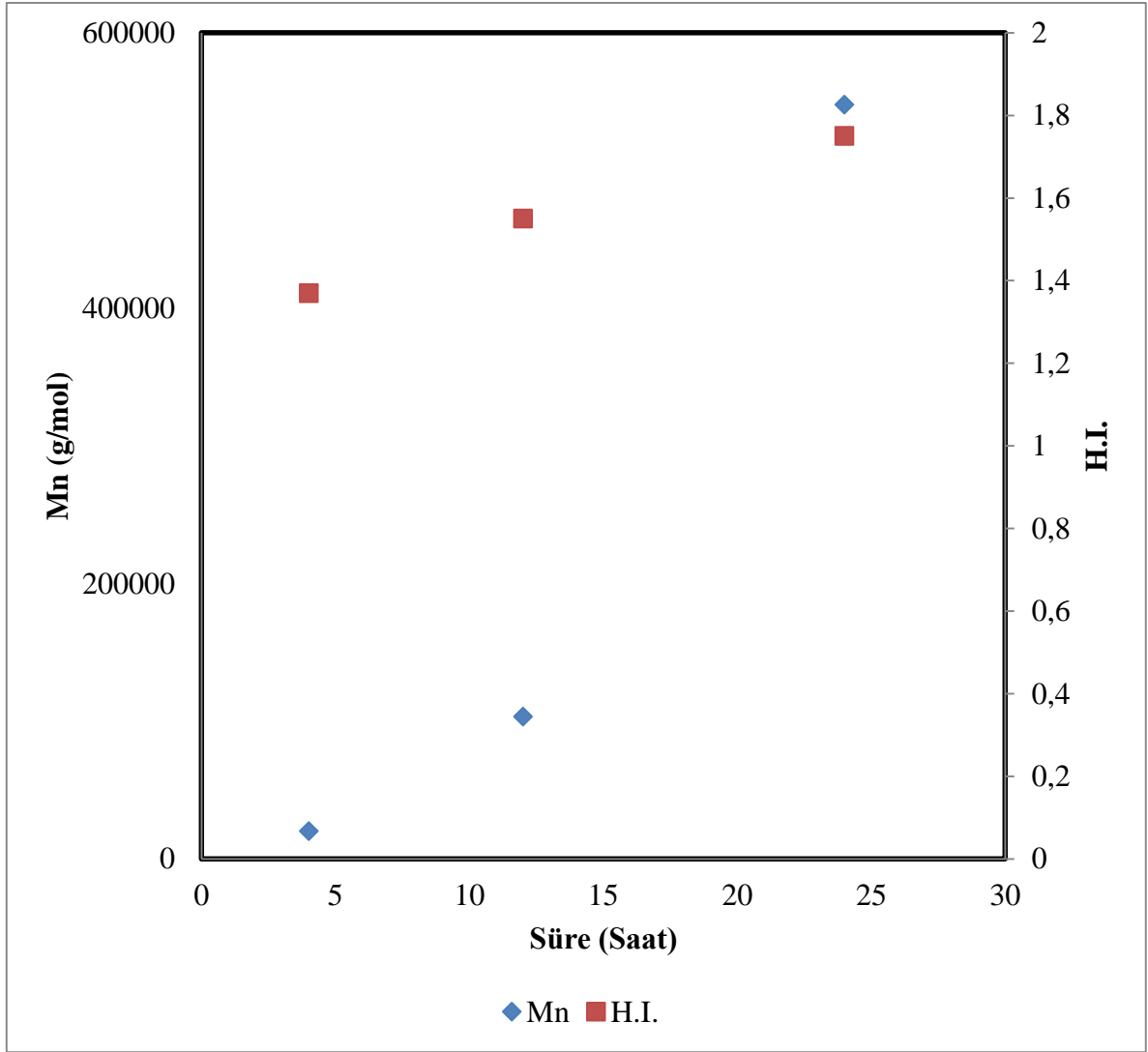
Ek Şekil 15. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerinin FT-IR Spektrumu



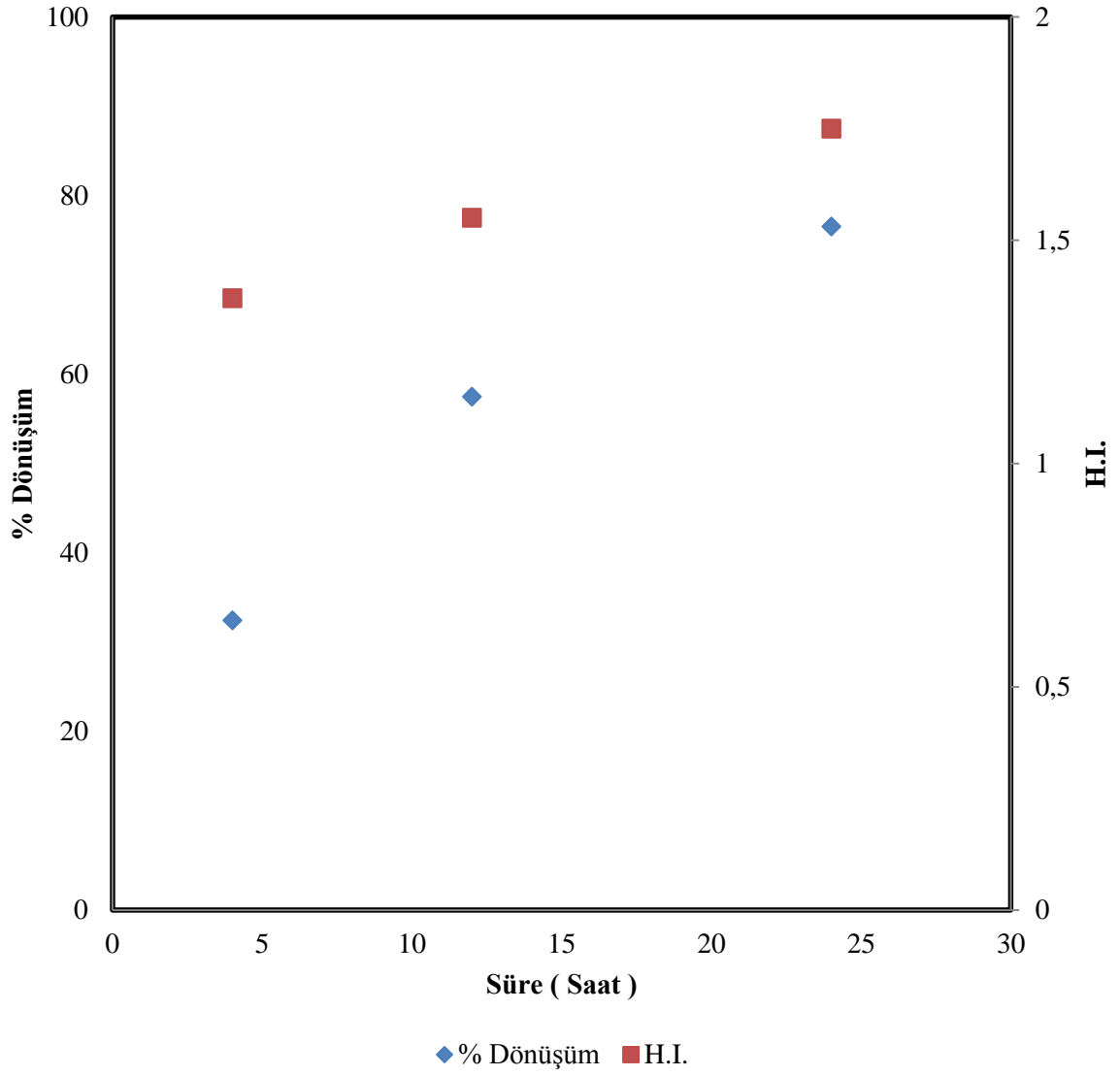
Ek Şekil 16. İki Kollu PHU-g-PAN Makrobaşılatıcısının GPC Diyagramı



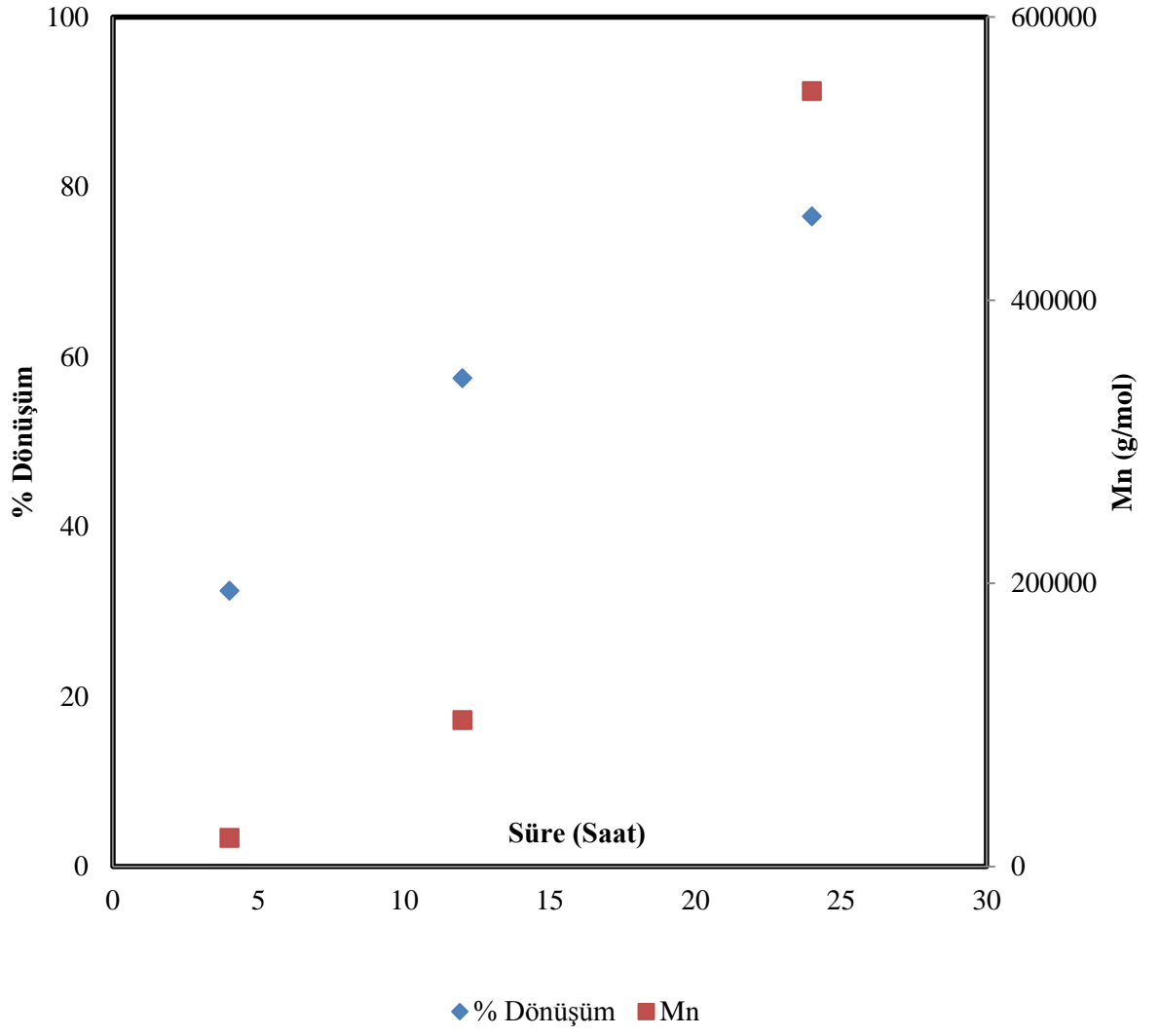
Ek Şekil 17. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerinin TGA Termogramı



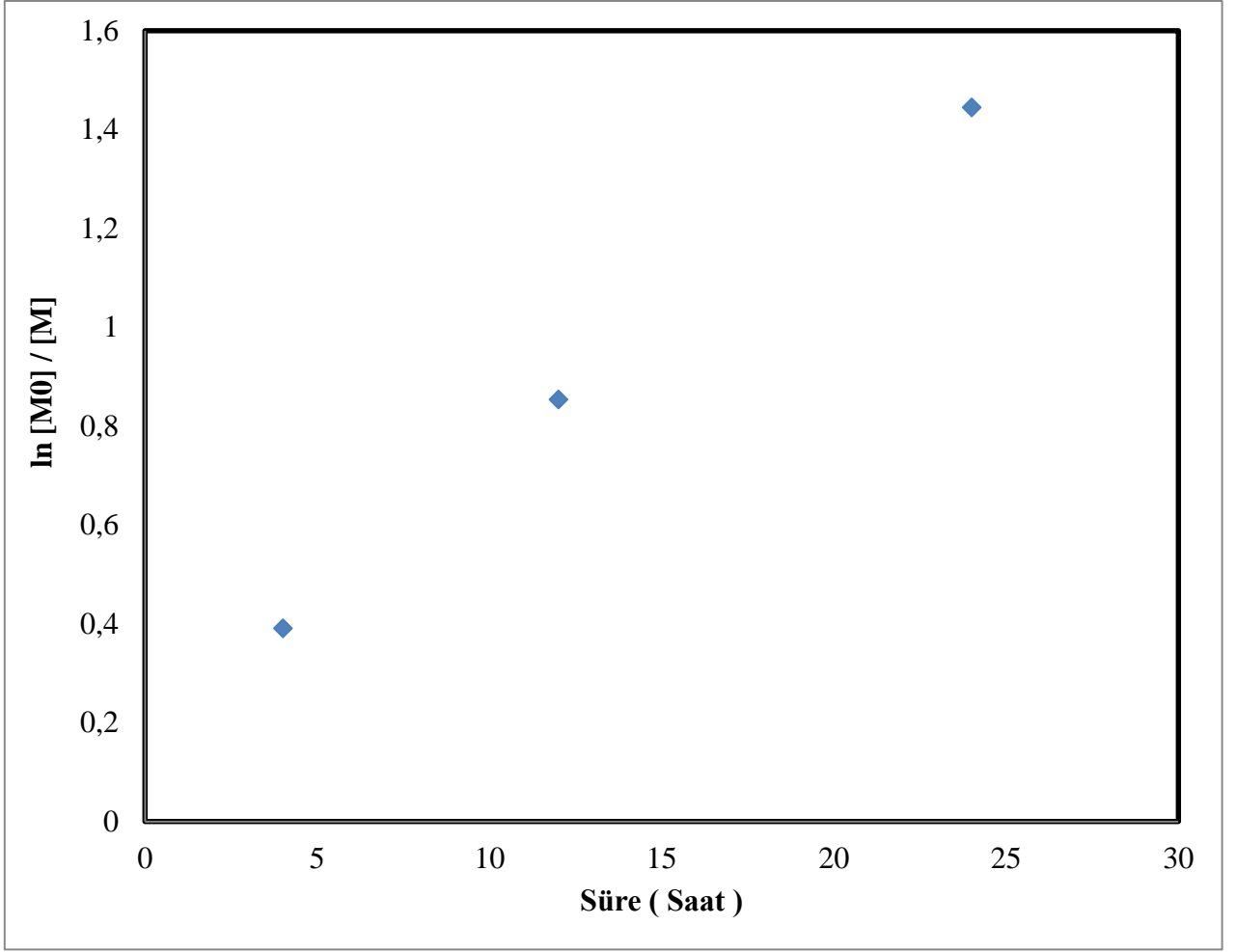
Ek Şekil 18. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerinin Mn ve H.I Değerlerinin Polimerizasyon Süreleriyle Değişim Grafiği



Ek Şekil 19. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerlerinin Zamana Karşı % Dönüşüm, HI Grafiği

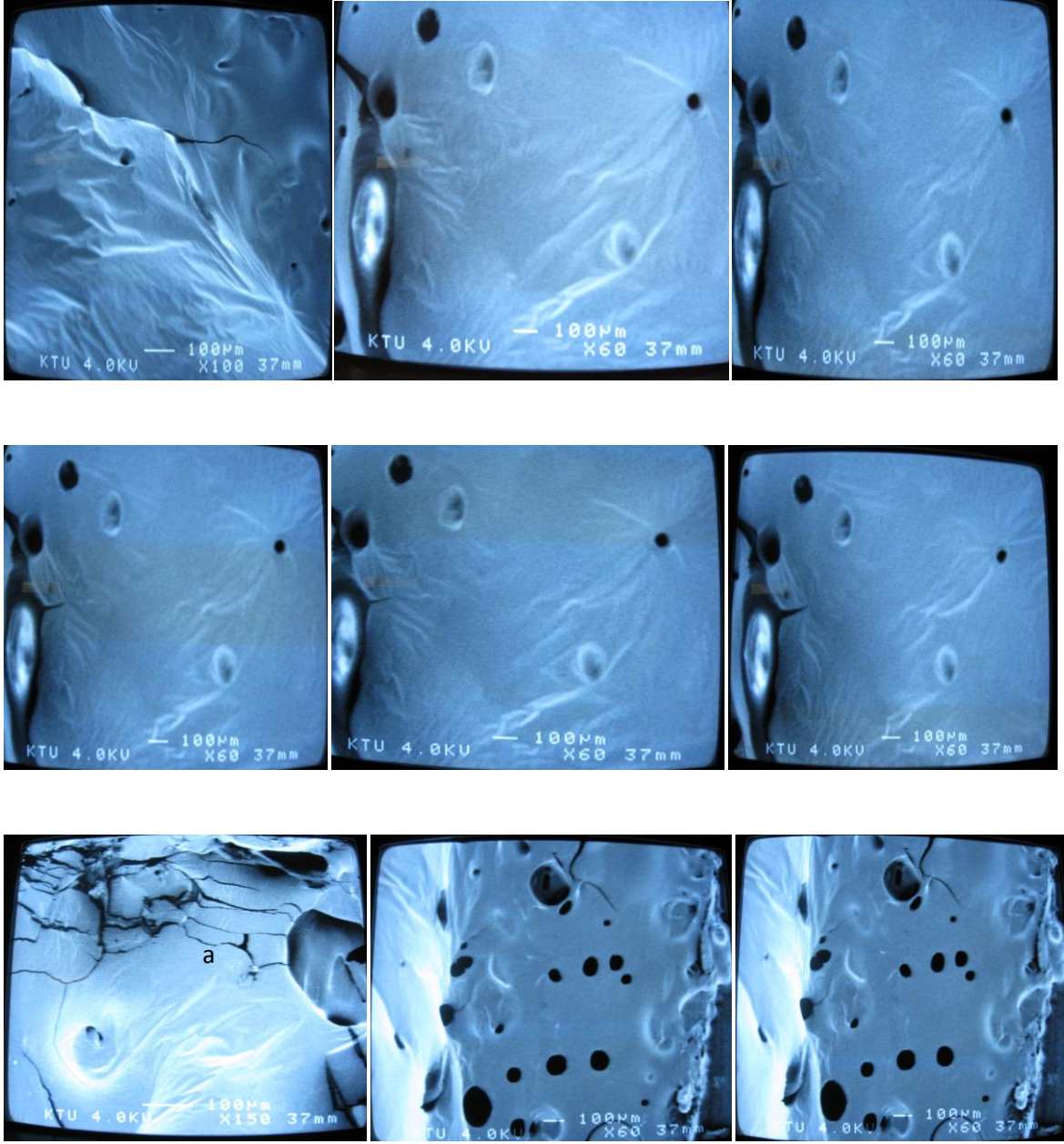


Ek Şekil 20. İki Kollu PHU-g-PAN GraftKopolimerlerininZamana Karşı % Dönüşüm, Mn Grafiği

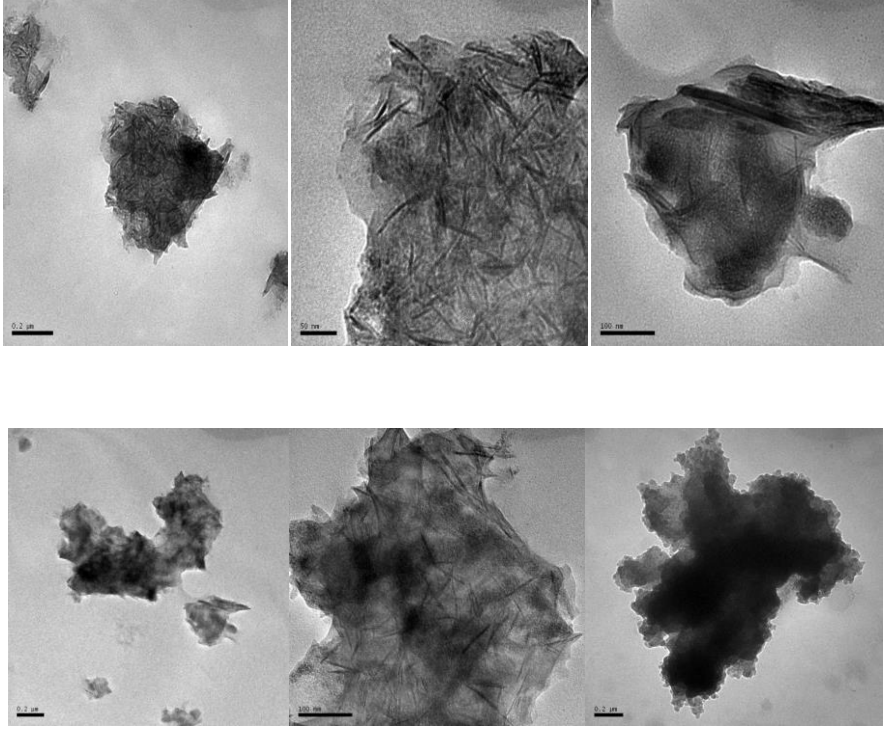


Ek Şekil 21. İki Kollu PHU-g-PAN Graft Kopolimerinin ATRP Kinetiği





Ek Şekil 22. PHU-g-PAN'ın SEM Görüntüleri



Ek Şekil 23. PHU-g-PAN'ın TEM Görüntüleri

## **ÖZGEÇMİŞ**

1986 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. Liseyi bitirdikten sonra 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdi. Üniversiteyi 4 yılda bitirdikten sonra 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Bir sene İngilizce hazırlık eğitimi gördü.