

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok
Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Esmâ Yorulmaz

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül 2009

Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate Based ABA Type Triblock
Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization

Esma Yorulmaz

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

September 2009

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok
Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Esmâ Yorulmaz

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fiziko Kimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Vural Bütün

Eylül 2009

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Esmâ Yorulmaz'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu ile Glisidil Metakrilat Bazlı ABA Tipi Triblok Kopolimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Vural BÜTÜN

Üye : Doç. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

Üye : Doç. Dr. Atila OCAK

Üye : Yrd. Doç. Dr. Taner ARSLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Evrim HÜR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Poli[metil metakrilat]-*blok*-poli[glisidil metakrilat]-*blok*-poli[metil metakrilat] (PMMA-*b*-PGMA-*b*-PMMA) triblok kopolimeri atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

ATRP ile PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi için bakır bromür-bipiridin (CuBr/bpy) katalizör sistemi, dietil-*mezo*-2,5-dibromoadipat (DEDBA) başlatıcı etil asetatta polimerleştirilmiştir. PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerin bir serisi sentezlenerek ortalama mol ağırlıkları ve moleküler ağırlık dağılımları GPC ile, triblok kopolimerlerin komonomer bileşimleri ve polimerizasyon dereceleri ¹H NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: ATRP, ABA triblok kopolimer

SUMMARY

Poly[methyl methacrylate]-*block*-poly[glycidyl methacrylate]-*block*-poly[methyl methacrylate] (PMMA-*b*-PGMA-*b*-PMMA) triblock copolymer was synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP).

For the synthesis of PMMA-PGMA-PMMA triblock copolymer via ATRP copper bromide-bipyridine (CuBr/bpy) catalyst system, diethyl-*meso*-2,5-dibromoadipate (DEDBA) initiator and ethyl acetate solvent were used. Molecular weight and molecular weight distributions were determined by GPC. Comonomer compositions and polymerization degrees of these copolymers were determined by proton NMR spectroscopy.

Key Words: ATRP, ABA triblock copolymer

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca sabırlı, anlayışlı ve hoşgörölü yaklaşımı, bilgi ve birikimiyle her zaman yol gösterici olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Vural BÜTÜN'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma ortamını güzelleştiren, neşelendiren ve beraber çalışmaktan mutluluk duyduğum Cansel TUNCER, Yasemin BAŞ, Emine ARMAN, Ahmet ATAY ve Sultan BÜTÜN'e teşekkür ederim.

Her şeyden önce hayatımı borçlu olduğum anneme ve babama, dostluğu, içten sevgisi ve fedakarlığıyla her zaman yanımda olan ablam Ayşe'ye, kardeşim Esra'ya, beni destekleyen tüm aileme sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tez çalışmamda emeği geçen, dostluklarını esirgemedi her halime katlanan tüm dostlarıma sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	IV
SUMMARY	V
TESEKKÜR	VI
SEKİLLER DİZİNİ	X
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ.....	4
2.1 Basamaklı (Kondensasyon) Polimerizasyon.....	4
2.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	5
2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.2.2 İyonik Polimerizasyon.....	8
2.2.2.1 Anyonik polimerizasyon.....	9
2.2.2.2 Katyonik polimerizasyon.....	9
2.2.3 Koordinasyon Polimerizasyonu.....	11
2.2.4 Living Zincir Polimerizasyonu.....	12
2.2.4.1 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)	16
2.2.4.2 Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	17
2.2.4.3 Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)	18
2.2.4.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	20

İÇİNDEKİLER (devam)

3. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU.....	21
3.1 Giriş.....	21
3.2 ATRP’de Kullanılan Monomerler.....	25
3.3 ATRP’de Kullanılan Başlatıcılar.....	27
3.4 ATRP’de Kullanılan Katalizör (Metal/Ligant) Sistemleri.....	29
3.4.1 Bakır/bipiridin (Cu/bpy) Kompleks Sistemleri.....	32
3.4.2 Cu/HMTETA Kompleks Sistemleri.....	34
3.5 ATRP’de Çözücü Etkisi.....	34
3.6 ATRP’de Reaksiyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi.....	35
3.7 Molekül Ağırlık Dağılımı.....	36
3.8 ATRP’nin Avantajları ve Dezavantajları.....	37
3.9 ATRP ile Yapılan Triblok Kopolimer Sentez Çalışmaları.....	38
4. PGMA BAZLI ABA TRİBLOK KOPOLİMER SENTEZİ.....	42
4.1 Deneysel Kısım.....	42
4.1.1 Yöntem.....	42
4.1.2 Kullanılan kimyasallar.....	42
4.2 Kopolimer karakterizasyonu.....	43
4.3 Başlatıcı Sentezi.....	44
4.3.1 PGMA-Br makrobaşlatıcı sentezi.....	44
4.3.2 Br-PGMA-Br makrobaşlatıcı sentezi.....	45

İÇİNDEKİLER (devamı)

4.3.3 PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi.....	47
4.3 Sonuç ve tartışma.....	49
5. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Teraftalik asit ile etilen glikolin basamaklı polimerizasyonu.....	4
Şekil 2.2	Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve radikal oluşturma reaksiyonları.....	8
Şekil 2.3	Bir nükleofil tarafından, başlangıç türlerinin yıkımına yol açan ester karboniline saldırı.....	10
Şekil 2.4	Living polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilen (ko)polimer türleri.....	13
Şekil 2.5	Living Polimerizasyon teknikleriyle elde edilebilen çeşitli (ko)polimerlerin yapıları.....	14
Şekil 2.6	Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminin genel mekanizması.....	17
Şekil 2.7	RAFT genel ve ayrıntılı mekanizması.....	18
Şekil 2.8	MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP' nin genel reaksiyon şeması.....	19
Şekil 3.1	ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $M_t^{n+1} - X$ bağının heterolitik bölünmesi.....	23
Şekil 3.2	ATRP genel reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 3.3	ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler.....	26
Şekil 3.4	ATRP'de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar.....	28
Şekil 3.5	ATRP'de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar.....	29
Şekil 3.6	Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar.....	31
Şekil 3.7	(a) $[Cu(Me_6TREN)]^+$ katyonu, (b) $[Cu(PMDETA)Br_2]$ kompleksi ve (c) $[Cu(Me_4CYCLAM)Br]^+[Br]^-$ kompleksi.....	32
Şekil 3.8	A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi.....	33
Şekil 3.9	$[CuBr(HMTETA)](Br)$ kompleksi.....	34
Şekil 4.1	ATRP ile PGMA-Br sentezi için genel reaksiyon şeması.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

Şekil 4.2	PGMA-Br (EY-52) GPC kromatogramı.....	45
Şekil 4.3	ATRP ile Br-PGMA-Br sentezi için genel reaksiyon şeması.....	46
Şekil 4.4	Br-PGMA-Br (EY-53) GPC kromatogramı.....	46
Şekil 4.5	ATRP ile PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi için genel mekanizma.....	48
Şekil 4.6	PMMA _{8,5} -PGMA ₈₃ -PMMA _{8,5} triblok kopolimer sentezi için ilk aşama PGMA(EY-62a) homopolimeri GPC kromatogramı.....	50
Şekil 4.7	PMMA-PGMA-PMMA (EY-62) triblok kopolimerin GPC kromatogramı.....	51
Şekil 4.8	PMMA-PGMA-PMMA(EY-64) triblok kopolimerin GPC kromatogramı.....	52
Şekil 4.9	PMMA-PGMA-PMMA(EY-65) triblok kopolimerin GPC kromatogramı.....	52
Şekil 4.10	PGMA (EY-62a) homopolimerinin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içinde).....	54
Şekil 4.11	PMMA _{8,5} -PGMA ₈₃ -PMMA _{8,5} triblok kopolimerin ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ içinde).....	54
Şekil 4.12	PMMA ₁₇ -PGMA ₆₆ -PMMA ₁₇ triblok kopolimeri için ilk aşamada sentezlenen PGMA (EY-64a) homopolimeri NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.13	PMMA _{17,25} -PGMA _{65,5} -PMMA _{17,25} (EY-64) triblok kopolimer NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.14	PMMA ₂₄ -PGMA ₅₂ -PMMA ₂₄ triblok kopolimeri için ilk aşamada sentezlenen PGMA (EY-65a) homopolimeri NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.15	PMMA ₂₄ -PGMA ₅₂ -PMMA ₂₄ (EY-65) triblok kopolimer NMR spektrumu.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 4.1** ATRP ile sentezlenen PGMA-Br ve Br-PGMA-Br başlatıcılarının molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) ve moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n).....47
- Çizelge 4.2** ATRP ile sentezlenen PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n), moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n) ve triblok kopolimer kompozisyon değerleri.....51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
DP	Polimerizasyon derecesi
M_n	Molekül ağırlığı sayı ortalaması
M_w/M_n	Moleküler ağırlık dağılımı
k_p	Çoğalma hız sabiti
k_{deact}	Deaktivasyon hız sabiti
k_a	Aktivasyon hız sabiti
k_{da}	Deaktivasyon hız sabiti

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ATRP	atom transfer radikal polimerizasyonu
BiBE	1,2-bis(bromoizobütiriloksi) etan
Bpy	bipiridin
CuBr	bakır bromür
DEDBA	dietil- <i>mezo</i> -2,5-dibromoadipat
EBİB	etilenbromürizobütirat
GMA	glisidil metakrilat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devamı)

GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
GTP	Grup transfer polimerizasyonu
HEMA	2-(hidroksi etil metakrilat)
HMTETA	1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietiltetraamin
Me ₄ Cylam	1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan
Me ₆ TREN	Tris 2-(dimetilamino)etil amin
MMA	Metil metakrilat
NIPAM	N-izopropil akrilamit
NMP	Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu
NMR	Nükleer magnetik rezonans
OEGMA	Oligo(etilen glikol) metakrilat
PDEA	Poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]
PDMA	Poli[2-(dimetilamino)etil metakrilat]
PGMA	Poli(glisidil metakrilat)
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentametildietilentriamin
PMMA	Poli(metil metakrilat)
RAFT	Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu
THF	Tetrahidrofur
S	Stiren

1. GİRİŞ

İnsanlar ilk çağlardan bu yana pamuk, keten, selüloz, kauçuk gibi doğal polimerler kullanmaktadır. Bu maddelerin yapılarının zincire benzer uzun moleküllerden oluşan makromoleküller olduğu ilk kez 1920’de Staudinger tarafından önerilmiştir. 1930’larda Staudinger’in bu görüşü ve polimer çözeltilerinin viskozitelerinin polimer moleküllerinin şekil ve büyüklüğüne bağlı olduğu kabul edilmiştir. Bu alan üzerindeki çalışmaların hızla artması ile birçok fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri farklı sentetik polimerler üretilebilmiştir. Günümüzde polimer yapılı malzemeler, kullanılan diğer malzemelere göre daha hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen, kolayca kimyasal tepkimeler vermeyen ve aşınmalara karşı dirençli oldukları için daha fazla tercih edilmektedir (Saçak, 2004).

Polimer kimyasındaki hızlı gelişmeler, günlük yaşantıda kullanılan polimer malzemelere alternatif olabilecek, doğal hayata zarar vermeyen ve canlılara hizmet edebilecek nitelikte yeni malzemeler üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bunun için gereken birinci koşul, elde edilecek olan polimer malzemenin doğa ve organizmaya uyumlu olması, ikinci koşul ise belirli bir zaman dilimi içinde herhangi bir zarar vermeden doğaya karışması ve bozunmasıdır. Bu gereksinimleri sağlayan polimerler, başta doğal polimerler olmakla birlikte, biyobozunur polimerler sınıfındaki doğal ve sentetik polimerlerdir. Fakat bu polimerler her zaman istenilen amaca uygun nitelikte değildir. Örneğin, tıpta yapay organ, yapay doku, vücut içi yada dışı protez, cerrahi aletler, eczacılıkta ilaç salım kapsülü olarak kullanılacak bir polimer için gereken özellikler çoğu zaman bir homopolimer ile sağlanamamaktadır. Temel olarak polimerin hidrofobik yada hidrofilik özellik göstermesi, esnek olması ve ısıya, radyasyona, basınca vs. dayanıklı olması, sterilize edilebilmesi ve daha sonra istenilen işlevi yerine getirebilmesi gerekmektedir. Dolayısıyla bu kadar özelliğin bir araya getirilebilmesi için bu polimerlerde modifikasyona ihtiyaç duyulmaktadır.

Homopolimerler tek tür monomerden oluşan polimerlerdir. Bazı polimerler kimyasal yapısı farklı birden çok monomerin reaksiyon vermesinden oluşur. Bu polimerlere kopolimer adı verilir. Kopolimerleri oluşturan monomerlerin sırasında belirli bir düzen yoktur. Kopolimerler monomerlerin diziliş sırasına göre dörde ayrılır;

1. Rastgele kopolimer: Bu tip kopolimerlerin A ve B monomer birimleri zincir boyunca düzensiz bir şekilde sıralanmışlardır.

A-B-B-A-B-A-A-B-B-B

2. Ardışık kopolimer: Ardışık kopolimerlerde A ve B monomer birimleri polimer zincirinde ardışık olarak sıralanmıştır.

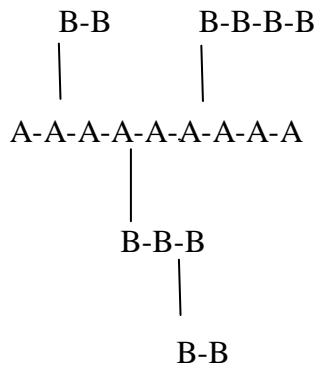
A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

3. Blok kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır. Zinciri yeniden A monomerinden oluşan blok izlerse üç bloklu kopolimere geçilir. Benzer işlemlerle blok sayısı artırılabilir. Blok kopolimerlerin çoğu fiziksel özelliği, diğer kopolimer türlerinin tersine, kendisini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B (iki bloklu kopolimer)

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A (üç bloklu kopolimer)

4. Aşı kopolimer: Aşı kopolimerlerde, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır. Bağlanma noktalarının (aşılama noktaları) sayısı az ya da çok olabilir.



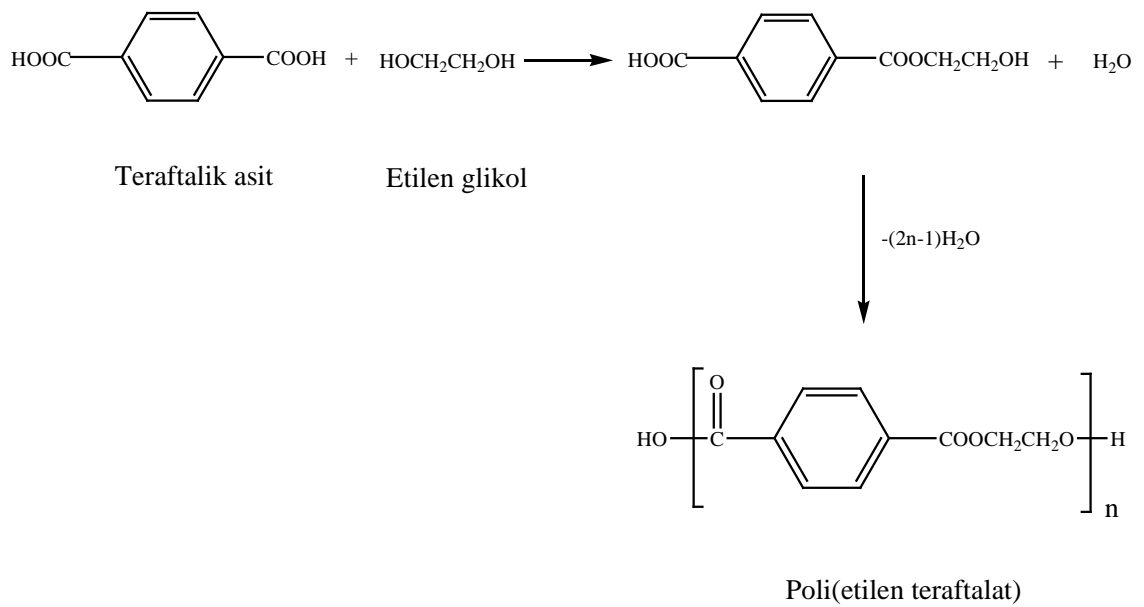
Polimer içinde tekrarlayan birim sayısına “polimerizasyon derecesi” (DP) adı verilir. Polimerin molekül ağırlığı polimerizasyon derecesi ile tekrarlayan birimin mol kütesinin çarpımından hesaplanabilir. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından hep aynı olmayıp heterojen ya da çok dağılımlıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur ve bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı yanında molekül ağırlığı dağılımını da belirtmek gerekmektedir.

Polimerler genel olarak oluşum tepkimelerine göre iki ana gruba ayrılırlar. Bunlar; basamaklı ve katılma polimerleridir. Basamaklı polimerler hidroksil, karboksilli asit, amin gibi en az iki reaktif grup içeren bir ya da iki ayrı monomerden çıkılarak basamaklı büyüme polimerleşmesi ile elde edilir. Katılma polimerleri de bir katalizör yardımıyla bir aktif merkez oluşturulup bu merkez üzerinden yürüyen zincir reaksiyonu ile elde edilirler (Baysal, 1994).

1. POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİ

1.1 Basamaklı (Kondensasyon) Polimerizasyon

Basamaklı polimerler; Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts tepkimesi, Michael katılması ve kondensasyon tepkimesi gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Bu tepkimeler içinde kondensasyon tepkimesi hem laboratuvarında hem de endüstride en fazla kullanılan yöntem olduğu için basamaklı polimerizasyon çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu olarak adlandırılır. Basamaklı polimerizasyon yönteminde çoğu kez $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki grup bulunduran monomerler kullanılır. Basamaklı polimerizasyon fonksiyonel gruplar taşıyan monomerler arasında adım adım ilerler. Monomerler birbirleriyle birleşerek dimerleri, dimerler başka monomerlerle birleşerek trimerleri ve tetramerleri oluştururlar. Böylece zincirler büyür ve polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş artar. Bu tepkime sonuna kadar devam eder. Teraftalik asit ve etilen glikol gibi iki fonksiyonel grup içeren diol ve dikarboksilik asit basamaklı polimerizasyon ile polimerleştirilebilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Teraftalik asit ile etilen glikolin basamaklı polimerizasyonu

Poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliimitler, fenolik reçineler, amino reçineleri kondensasyon polimerizasyonu ile sentezlenir. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da reaksiyonun ilerleyişindeki benzerlik nedeniyle genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Saçak, 2004; Elias, 1984).

2.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşiklerdir ($CH_2=CHR$). Çift bağ içeren bu bileşiklerin π -bağlarının özelliği nedeniyle serbest radikalik başlatıcılarla yada iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler. Katılma polimerizasyonunda monomerler büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler vb. moleküller katılma polimerizasyonuna yatkın kimyasallardır.

Polimerizasyon başlatıcıyla oluşan bir aktif merkezle başlar. Aktif merkezin özelliğine göre; serbest radikalik, iyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç çeşit katılma polimerizasyonu vardır. İyonik polimerizasyon anyonik ve katyonik polimerizasyon adı altında iki kısma ayrılır:

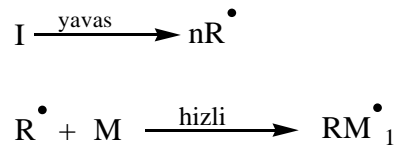
2.2.1 Serbest Radikal Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimer zincirlerinin uçları ortaklanmamış elektron yani radikaldir. Her yeni monomerin zincire katılması ile bu elektron yeniden zincir ucuna aktarılır ve zincir büyümesini sürdürür.

Bu nedenle radikal katılma polimerizasyonunun başlatılabilmesi için monomer varlığında sistemde serbest radikal oluşturabilen bir etken kullanılmalıdır. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller; organik peroksitler, azo bileşikleri, redoks başlatıcılar, organometalik bileşikler gibi kimyasal maddeler kullanılarak ya da bazı fiziksel etkenlerden (ısı, ışık ve UV ışınları, yüksek enerjili ışınlar, elektrokimyasal yöntemler) yararlanılarak üretilir. Başlatıcıdan elde edilen serbest radikaller bazen monomerlerle reaksiyona giremezler. Serbest radikallere sahip moleküller kendi aralarında birleşirler ve böylece peroksit başlatıcılar tükendiği için polimerizasyon reaksiyonu istenilen şekilde yürümez.

Serbest Radikal Polimerizasyonları endüstri sektöründe büyük öneme sahiptir. Zincirleme reaksiyonları yapabilen bir çok monomer petrokimya sektöründe geniş bir alanda kullanılabilir. Serbest radikal polimerizasyonunun avantajı; diğerlerine nazaran polimerizasyonun daha kolay olarak ilerlemesidir. Nemin varlığı genellikle önemsizdir. Zincir reaksiyonu gibi serbest radikal polimerizasyon prosedürü dört basamakta ilerler:

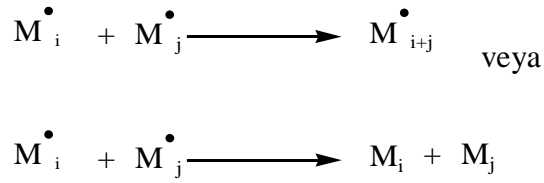
- 1. Başlama:** Bu ilk adımda radikaller oluşur. Radikaller birer monomere bağlanır. Böylelikle reaksiyon başlar.



- 2. Çoğalma:** Çoğalma adımımda radikale sahip aktif merkezli monomere diğer monomerler sırayla bağlanırlar.



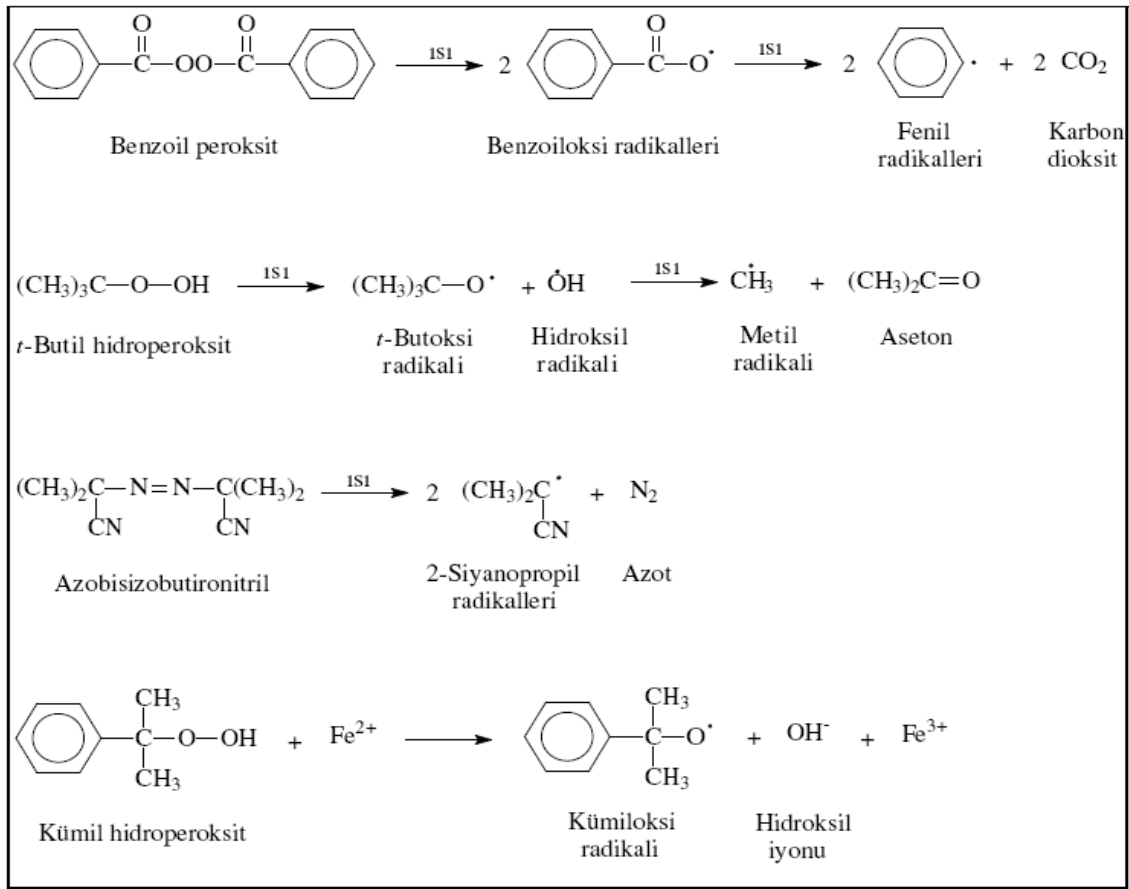
3. Sonlanma: Bu sonuç aşamasında aktif alanın yok edilmesini “sonlandırılması” yada moleküllerin hareketsiz kalmasını sağlar. Sonlandırma iki aktif merkezin kombinasyonu ya da aktif zincirler arasındaki atomik geçişin beraber reaksiyonundan oluşur.



(I: başlatıcı, R: radikal, M: monomerdir)

Zincir transferi bütün moleküller için ortaya çıkar ve polidispersite ve ortalama polimerizasyon derecesi üstünde zincir transferinin etkisi muazzam bir sonuç ortaya çıkarır. Ayrıca sonlandırma ikinci sıradayken üretim bir ilk sıra reaksiyonudur. Bu nedenle sonlandırmanın büyüme oranı serbest radikal konsantrasyonlarının artmasıyla büyük ölçüde yükselmiştir. Zincir transferi ve sonlandırmanın klasik serbest radikal işlemleriyle kontrol edilmesi mümkün değildir.

Radikalik polimerizasyon, yüksek molekül ağırlıklı moleküller hazırlamak için çok önemli geleneksel bir prosestir. Bir çok vinil monomerler kullanılarak ılıman reaksiyon şartları altında, oksijensiz ortama, geniş reaksiyon sıcaklığı aralığına gereksinim duyar, fakat suya hoşgörülüdür. Bu yöntemde dezavantaj, makromoleküllerin yapısı, polimerizasyon dereceleri, polidispersiteleri, fonksiyonlu uçları, zincir yapıları ve bileşimleri de dahil kontrolünün zayıf olmasıdır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan bazı başlatıcılar ve radikal oluşturma reaksiyonları

2.2.2 İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden artı (+) ya da eksi (-) yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere katılarak polimer molekülünü büyütürler. İyonik polimerizasyonda anyon yada katyon üretici katalizörler kullanılır. Anyon üretici katalizörler monomer üzerinde karbanyon iyonu üreterek anyonik polimerizasyona, katyon üretici katalizörler de karbonyum iyonu üreterek katyonik polimerizasyona neden olurlar. Bir monomerin hangi iyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleşeceği

monomer üzerindeki yan gruba (-R) bağlıdır. Yan grup, nitril (-CN), nitro (NO₂), halojen ve karbonil (ester, keton, asit veya aldehit) gibi elektron çekici özellikte ise, karbon-karbon çift bağındaki elektron yoğunluğu azaltarak anyonik başlatıcının etkisini kolaylaştırır.

Monomerde; alkoksi, alkil, alkenil, 1,1-dialkil, fenil türü elektron verici yan grup bulunduğunda, karbon-karbon çift bağında ki elektron yoğunluğu artar ve katyonik başlatıcının etkisini kolaylaştırır.

Anyonik polimerizasyonu başlatmada değişik kimyasal maddelerden veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden yararlanılır. Önemli anyonik polimerizasyon başlatıcıları; alkali metaller (Na, K), alkil ve arillityum bileşikleri (*n*-C₄H₉Li), Grignard bileşikleri (RMgX; R=alkil/aril, X=halojen), alüminyum alkiler (AlR₃), organik radikal-anyonlar, iyonlaştırıcı ışınlar dır (*x*- ve *γ*- ışınları, hızlandırılmış elektronlar).

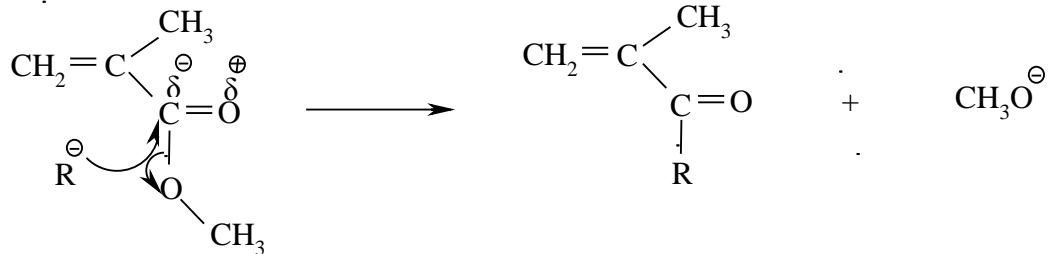
Katyonik polimerizasyon, kuvvetli protonik asitler (H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ v.b.), lewis asitleri (BF₃, SnCl₄, su ve metanol gibi yardımcı katalizörlerle reaksiyona girerek etkinleşirler) kullanılarak başlatılır. İyonik polimerizasyonda ortamda bulunacak en ufak bir safsızlık bile reaksiyonu durdurmak için yeterli olduğundan zor koşullarda gerçekleşen bir yöntemdir (Saçak, 2004).

2.2.2.1 Anyonik polimerizasyon

Genellikle anyonik polimerizasyonda sonlanma basamağı bulunmaz. Çoğalma monomerin bütünü tükeninceye kadar devam eder. Çözeltiden bir proton veya bir başka pozitif iyon transferi söz konusu olmadığından monomer katmakta olan anyonik merkezler değişmeye uğramaz. Bu tür sonlanmayan polimerik anyonlara “living polimerler” denir. Living polimerler, tetrahidrofuran, dioksan gibi büyümekte olan anyona zincir transferi yapmayan çözeltiler içinde hazırlanabilirler (Baysal, 1994).

Living anyonik polimerizasyon çoğunlukla, stirenik, akrilik (ya da metakrilik asit), alkilen oksit ve dien gibi monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon için kullanılan başlatıcı sistemler ise, alkali metaller, alkali metallerin aromatik kompleksleri veya organoalkali bileşiklerdir. Sodyum naftalinit ve n-bütül lityum en yaygın kullanılan başlatıcı türleridir.

Başlatıcıların ve anyonik zincir sonlarının polar karbonil grubuna saldırma eğiliminden dolayı akrilatlar (ya da metakrilatlar) gibi polar monomerlerin anyonik polimerizasyonu, stirenik monomerlerinkine göre daha güç şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 2.3). Akrilatların karbonil grupları α -hidrojeni, anyonik zincir sonlarının saldırılarına karşı dayanıksızdır. Bu nedenle daha fazla zincir transferi ve sonlanma reaksiyonlarına mağruz bırakıldığı zaman, akrilatlar, halkalı bir sonlanma ile polimerleşmektedirler. Elde edilen polimerler, bundan dolayı geniş moleküler ağırlık dağılımına sahiptir (Bütün, 1999).



Şekil 2.3 Bir nükleofil tarafından, başlangıç türlerinin yıkımına yol açan ester karboniline saldırı

Bu yan reaksiyonların önlenmesi için, polar çözücü kullanımı, çok düşük sıcaklık (-70 °C) ve büyük karşıt iyonların kullanılması gibi, sentez şartlarında bazı değişiklikler yapılmalıdır.

Anyonik polimerizasyon, fonksiyonlu metakrilat polimerin sentezi için kullanılmaktadır.

2.2.2.2 Katyonik polimerizasyon

Katyonik yollarla başlatılan polimerizasyonlarda çoğalma reaksiyonunun mekanizması; monomer yapısı (rezonans, sterik, polar etkiler), karşı iyonun türü, çözücü (polarlık ve hidrojen bağı verme yeteneği) ve sıcaklık gibi başlıca dört etkene bağlıdır. Katyonik polimerizasyonla yalnızca bir pozitif yükü kararlı halde tutabilecek takıntılı gruplar içeren monomerler polimerleşir. Olefin monomerlerinin hemen hepsi bu yolla polimerleşmektedir.

Katyonik polimerizasyonda, başlama basamağında üretilen iyon-çifti monomer moleküllerini ardışık katarak büyümeye başlar. Bu katılmada, monomerin, karbonyum iyonuyla eksi yüklü karşı iyon arasına girdiği düşünülebilir.

Katyonik polimerizasyonlar, zincir transferi önemli olduğundan, serbest radikal polimerizasyonlarına benzer. Zincir transferi monomere, karşı-iyona, polimere ya da çözücüye yapılabilir. Etkin bir zincir transferiyle bir polimer zinciri sonlanarak yeni bir polimer zinciri başlatma olanağı bulunan aktif bir tür oluşmaktadır. Olefin monomerlerin bazı katyonik polimerizasyonlarında, benzer anyonik polimerizasyonlarda olduğu gibi basit bir kinetik sonlanma gözlenmez. Bazı katyonik polimerizasyon reaksiyonlarındaysa kinetik sonlanma çok hızlıdır (Baysal, 1994).

2.2.3 Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon polimerizasyonu monomer ile kompleks oluşturabilen başlatıcılarla (metal halojenürler, metal alkoksitler, alüminoksanlar, triizobütillalüminyum, trimetilalüminyum, trietilalüminyum) başlatılır. Bu polimerizasyon türünde alkol veya suyun polimerizasyon hızını arttırdığı ve elde edilen polimerin molekül ağırlığında artışa sebep olduğu tespit edilmiştir.

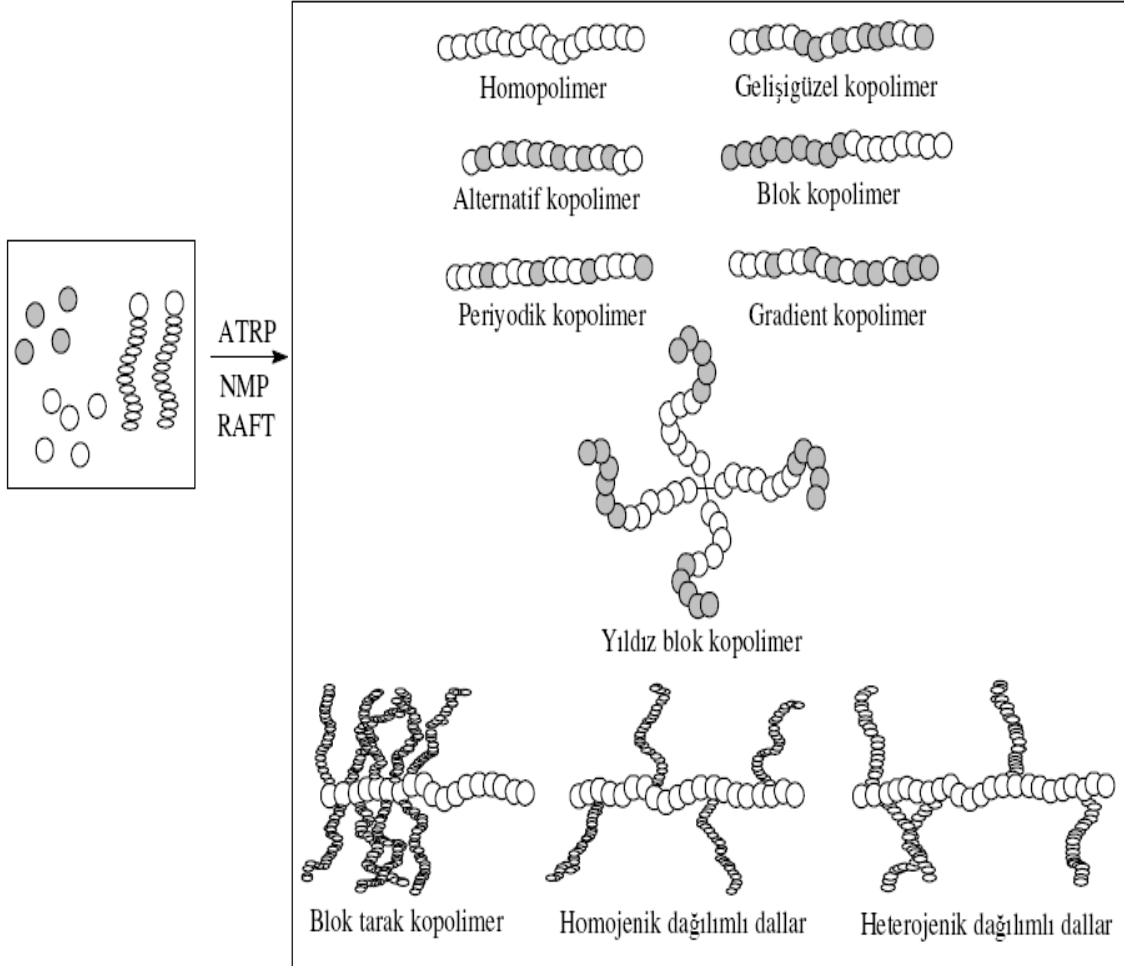
$\text{CH}_2=\text{CHR}$ şeklindeki bir vinil monomeri $-\text{R}$ yan gruplarının polimer zinciri üzerindeki diziliş biçimine bağlı olarak; sindiyotaktik, izotaktik, ataktik polimerler verirler. Koordinasyon polimerizasyonu ile taktisitesi belli polimerler (stereospesifik polimerler) sentezlenebilir. Koordinasyon polimerizasyonu 1950’lerde Karl Ziegler ve Giulia Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımıyla gelişmiştir. Ziegler-Natta katalizörleri genelde grup IVB-VIIIB geçiş metallerinin bileşikleriyle IA-III A grubu metallerin organo metalik bileşiklerinden hazırlanır. Koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmalarının yanında üstün koordinasyon yetenekleri nedeniyle monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı geometride katılmalarını sağlarlar (Saçak, 2004).

2.2.4 Living Zincir Polimerizasyonu

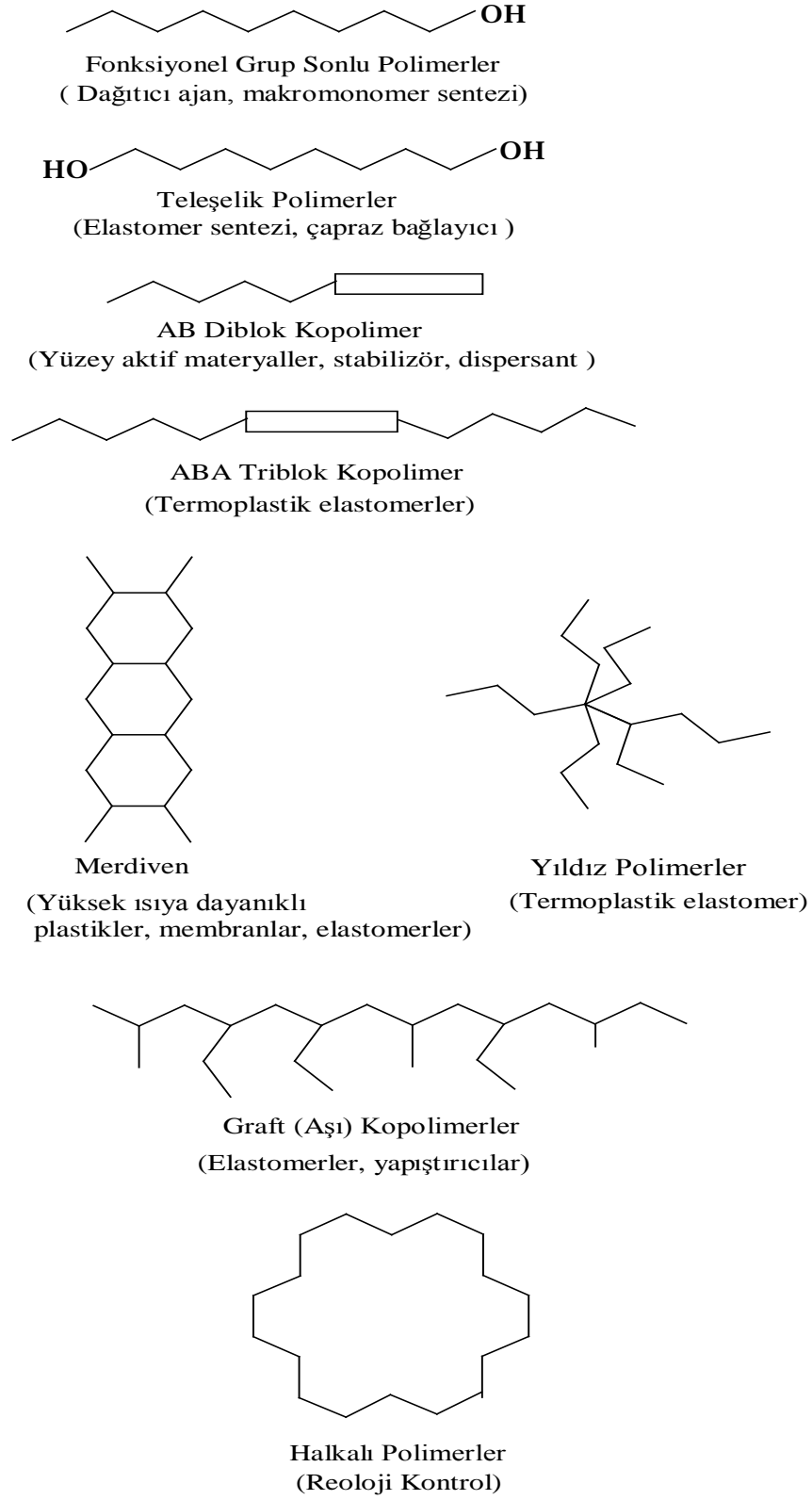
Living polimerizasyon, zincir transferi ve sonlanma basamakları olmaksızın ilerleme gösteren bir zincir polimerizasyonudur. Bu tür polimerizasyonlarda, polimerleşme monomerin tamamı tükeninceye kadar devam ettiği gibi ekstra monomer ilavesinde de polimerizasyon devamı söz konusu olmaktadır. Living polimerizasyonundaki iki önemli özellik; hızlı başlama ve aktif atom ve(ya) moleküllerin hızlı değişimidir. Bu özellikler; polimerizasyon derecesinin önceden belirlenebilmesini ($\text{DP}_n = [\text{monomer}]/[\text{initiator}]$) ve dar molekül ağırlık dağılımlı (M_w/M_n) polimerler elde edilmesini sağlamaktadır (Matyjaszewski and Qui, 1997). Living polimerizasyonlarda, iyi tanımlanmış blok ve grafit kopolimerlerin yanında tarak ve makrohalkalı polimerler ile sonu fonksiyonel grup içeren polimerler de sentezlenebilmektedir.

Living terimi ilk olarak 1950’lerde, yan reaksiyonların olmadığı anyonik polimerizasyonları açıklayan (her ne kadar bu tür sistemlerin varlığı yirmi yıl öncesinde Ziegler tarafından önerilse de) Szwarc tarafından tanıtılmıştır. Szwarc’ın yaptığı bu buluşla beraber living polimerizasyon alanında büyük ilerlemeler kaydedilmiş, living katyonik ve living serbest radikal polimerizasyon kimyası sırasıyla 1980 ve 1990’larda

geliştirilmişlerdir. Böylece Şekil 2.4 ve Şekil 2.5'te belirtildiği gibi çok sayıda farklı moleküler düzende farklı living polimer sınıfları doğmuştur.



Şekil 2.4 Living polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenebilen (ko)polimer türleri



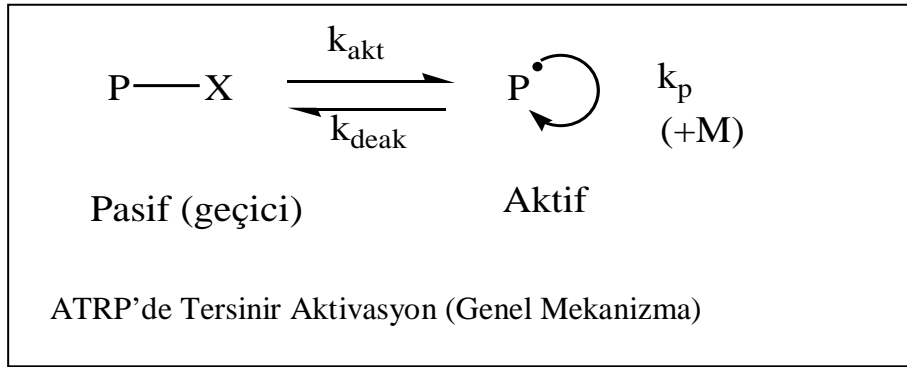
Şekil 2.5 Living Polimerizasyon teknikleriyle elde edilebilen çeşitli (ko)polimerlerin yapıları.

Bir sistemin “living” olabilmesi için, başlangıç basamağının, ilerleme basamağından çok daha hızlı olması gerekmektedir. Bunun aksi gerçekleştiği takdirde, oluşacak ilk zincirler, sonraki aşamada oluşan zincirlerden ister istemez daha uzun olmaktadır. Klasik living polimerizasyonları, genellikle bir başlatıcı ve monomer gerektirirken (örneğin; stiren, etilenoksit ve dienlerin anyonik polimerizasyonu), living katyonik, atom transfer polimerizasyonu (ATRP) ve grup transfer polimerizasyonu (GTP), katalizör olarak ekstra bir reaktif gerektirmektedir.

Living polimerizasyonlar, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerlerin oluşumu ($M_w/M_n < 1.2$); ortalama polimerleşme derecesinin ve $M_n = (\text{Monomer})_o / (\text{başlatıcı})_o$ değerinin monomer dönüşümüyle doğrusal olarak artması; $K_i \gg K_p$ olması, yani başlangıç tamamlanıncaya kadar zincir uzamasının meydana gelmemesi; aktif merkezlerin ardışık olarak monomer katılmasına olanak vermek üzere yeterli kararlılığa sahip olması ve bu belirtilen kriterler gerçekleştirildiği takdirde, sonuçta dar moleküler ağırlık dağılımına sahip (ko)polimer elde edilmesi gibi üstün özellik göstermelerinden dolayı klasik polimerizasyonlardan ayrılmaktadırlar. Living polimerizasyonlarının sahip oldukları bu avantajların yanında, başlıca dezavantajları da reaksiyon şartlarının çok büyük titizlik gerektiriyor olmasıdır. Kullanılan tüm cam malzemelerin neminin uzaklaştırılmış olması yanında kullanılan kimyasalların da özenli bir şekilde saflaştırılıp susuz olmaları şartı aranmaktadır. Bu tür reaksiyonlar, genellikle inert atmosferde, yüksek vakum altında ön hazırlıklarla ve schlenk line teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bütün, 1999).

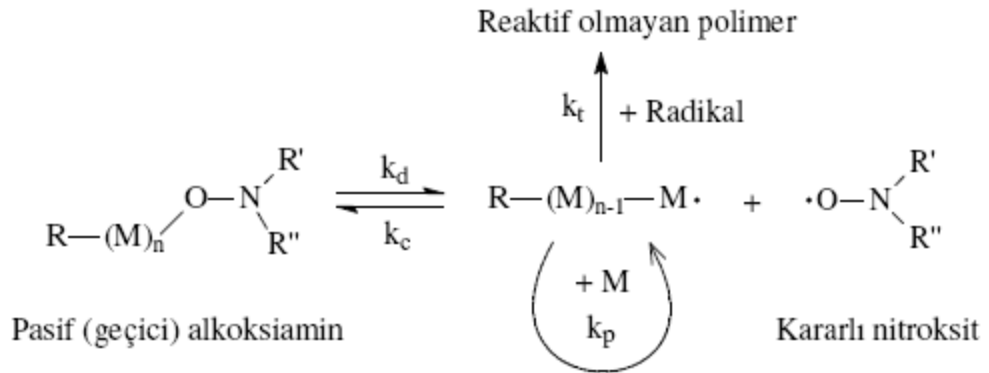
Son yıllarda birçok monomere başarıyla uygulanabilen etkili üç kontrollü radikal polimerizasyon yönteminden söz edilmektedir; nitroksit merkezli radikal polimerizasyonu (nitroxide mediated radical polymerization, NMP), atom transfer radikal polimerizasyonu (atom transfer radical polymerization, ATRP) ve tersinir kısım-katılma zincir transfer (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) yöntemi. Bu yöntemler arasındaki en önemli fark kullanılan deaktivatörlerdir. NMP için kullanılan deaktivatörler nitroksitlerdir. ATRP için halojen metal iyonu ($X = \text{Br}$ veya Cl) ve RAFT için ditiyoesterlerdir. Aşağıdaki şekilde verilen ATRP reaksiyon mekanizmasına göre, genel reaksiyon mekanizmasında geçici P-X molekülü

monomerin varlığında P· radikali şeklinde aktive olur ve tekrar pasif P-X şeklinde deaktive olana kadar monomer moleküllerini ekleyerek çoğalır.



2.2.4.1 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

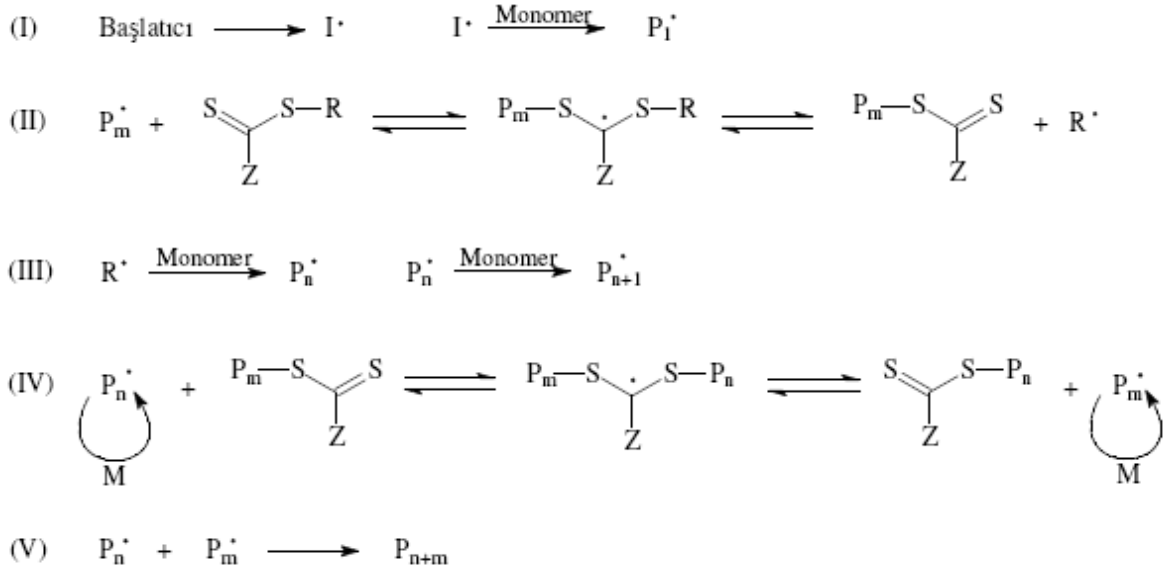
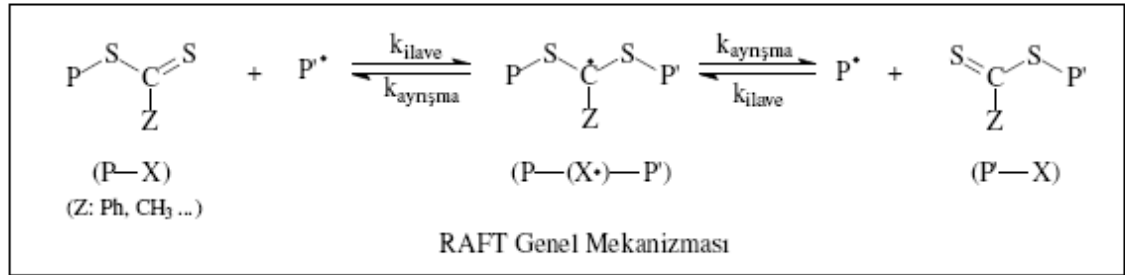
Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminin genel mekanizması Şekil 2.6'da gösterilmektedir. Çok aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler k_d hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Daha sonra nitroksitle tekrar birleşerek (k_c) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda da monomerin ilavesiyle çoğalma adımı (k_p) gerçekleşir. Alkoksiaminin büyük çoğunluğu reaktif olmayan ürünlere ve nitroksite dönüştüğünde ise sonlanma adımı (k_t) meydana gelir. Birçok durumda yüksek derecede nitroksit uç grup fonksiyonelliğine, başlangıçta kullanılan alkoksiamin derişimiyle orantılı molekül ağırlığına ve artan dönüşümle azalan heterojenliğe sahip polimerler elde edilmektedir. Polimerizasyonun ilk anlarında polimer ortamında oluşan radikallerin reaksiyona girmesi sterik olarak mümkündür ve reaksiyon ortamı viskoz değildir.



Şekil 2.6 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP) yönteminin genel mekanizması

2.2.4.2 Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer Polimerizasyonu(RAFT)

Bu polimerizasyon yöntemi polimerleşemeyen çoklu bağlar içeren bileşiklere radikallerin tersinir olarak ilavesine dayanır. Bunlar katalitik zincir transferi ile hazırlanmış metakrilat oligomerleri ve daha çok stiren veya değişik met(akrilat)ların polimerizasyonunda kullanılan ditiyoesterler olabilir. Özellikle ditiyoesterler RAFT’da kullanılan en etkili bozulmuş transfer maddeleridir. RAFT’da başlama adımı çok yavaştır, hatta asla tamamlanmaz. Buna karşılık, zincirlerin büyük bir çoğunluğu başlatıcı üzerinde çok etkili olan bir transfer molekülü tarafından ilk anda oluşturulur. Bu yüzden sürekli olarak oluşan zincirlerin sadece küçük bir miktarı toplam zincir sayısına katkıda bulunmaz ve böylece molekül ağırlığı ve heterojenlik üzerinde iyi bir kontrol elde edilebilir. Şekil 2.7’de gösterilen RAFT mekanizması, başlatıcı radikallerin zincir transfer yoluyla (II) serbest bırakılması ve tersinir olmayan sonlanmanın minimuma indirilmesi ile meydana gelen kısım-katılma adımına (IV) dayanır. Transfer olayı süresince, çoğalan zincir kendiliğinden bir polimerik transfer molekülüne dönüşür ve çoğalan radikaller yeniden serbest kalır. Bu denge boyunca zincirler dönüşümle beraber zincirlerin büyümesine olanak sağlayarak, çoğalan radikallerden polimerik transfer molekülüne dönüşür.

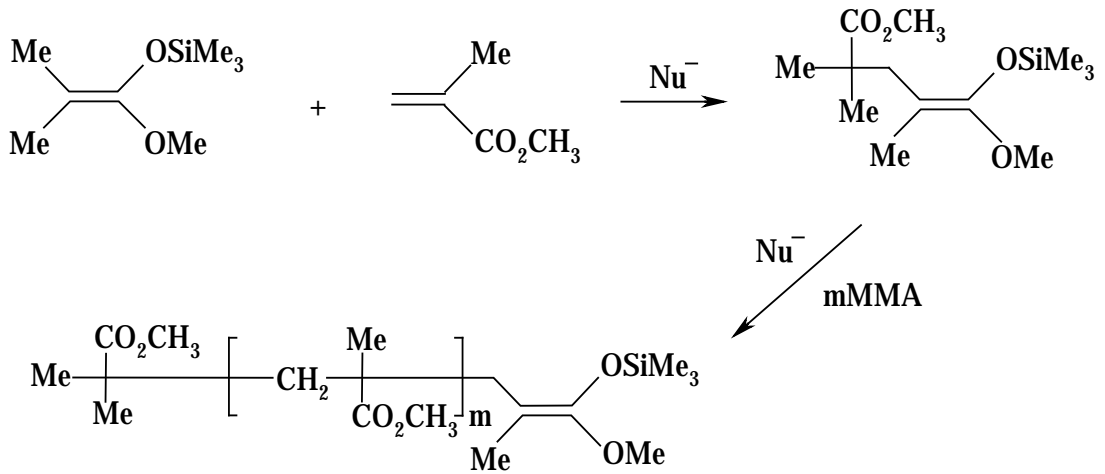


Şekil 2.7 RAFT genel ve ayrıntılı mekanizması

2.2.4.3 Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP)

Grup Transfer Polimerizasyonu (GTP) normal ya da yüksek sıcaklıklarda akrilik monomerlerin (ve özellikle de metakrilatların) living polimerizasyonuna olanak sağlayan bir polimerizasyon tekniğidir. 1980'lerin başında geliştirilmiş olan bu teknikte başlama basamağı, başlatıcı olarak kullanılan silil keten asetale, monomerin Michael katılmasıyla gerçekleşmektedir. Polimer zinciri, monomere eklenen başlatıcıya, tekrar Michael katılması yoluyla hızlı olarak daha çok monomerin eklenmesiyle oluşturulmaktadır. GTP'nin sonlanması, living zincirin proton kaynağıyla veya nükleofilik katalizörün yer değiştirmesiyle sonlanma göstererek gerçekleşmektedir.

GTP ile yüksek moleküler ağırlıklı ve oldukça dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polimerler (kontrollü olarak 100.000'e kadar) elde edilebilmektedir. Ayrıca, GTP'nin living karakter göstermesinden yararlanarak, ardışık monomer katılmasıyla dar moleküler ağırlık dağılımlı blok kopolimerler sentezlenebilmektedir. Yani monomer dönüşümü bir kez tamamlandıktan sonra zincir sonundaki silil keten asetal grup aktif kaldığı için, ortamdaki diğer uygun monomerin eklenmesi blok kopolimer oluşumuyla sonuçlanabilmektedir. Ayrıca polimerizasyonda kullanılan başlatıcıya bağlı olarak da, AB, ABA, ABC blok kopolimerler, dallı, çapraz bağlı ve yıldız polimerler elde edilebilmektedir. GTP'nin özellikle sıcaklığa karşı duyarsız olmasına karşın, reaksiyon sıcaklığının artırılmasıyla istenmeyen yan reaksiyonlarda az da olsa artış gözlenmektedir. Bu tür polimerizasyonlar ekzotermik olduğundan reaksiyon başladığı anda sıcaklık da yükselmeye başlamaktadır (Bütün, 1999) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 MMA monomeri kullanılarak önerilen GTP' nin genel reaksiyon şeması.

2.2.4.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

Başlatıcı aktifleştirici olarak geçiş metallerinin farklı ligantlarla komplekslerinin kullanıldığı living radikalik polimerizasyon sistemleri Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu olarak bilinir. Atom transfer polimerizasyonu 1995 yılında Sawamoto ve Matyjaszewski tarafından geliştirilmiş yeni bir tekniktir. Bu yöntemle, zincir uçlarında fonksiyonel gruplar bulunan, mol kütlesi kontrol edilebilen ve dar mol kütlesi dağılımlı polimerler hazırlanabilir. Son grupların fonksiyonel olması polimer zincir geometrisinin kontrolüne olanak sağlar ve yıldız, tarak veya aşı türü (ko)polimerler hazırlanır (Saçak,2004). Bu teknik Bölüm 3'te detaylı olarak ele alınacaktır.

2. ATOM TRANSFER RADİKAL POLİMERİZASYONU

3.1 Giriş

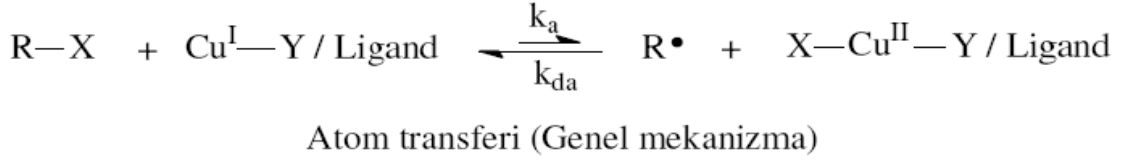
Bileşimi, yapısı ve fonksiyonel grupları belirlenmiş polimer sentezi polimer kimyasının en çok ilgilenilen alanıdır. Living polimerizasyonu ile ilgili akademik ve endüstriyel araştırmalar anyonik, katyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyonuna odaklanmıştır. Ancak kontrollü radikal polimerizasyonundaki gelişmeler radikal prosesinin fonksiyonel gruplara ve safsızlıklara toleranslı olduğunu göstermiştir. Son yıllardaki gelişmeler yeni kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) metotlarının geliştirilmesini ve anlaşılmasını sağlamıştır. Bu metotların hepsi hızla oluşan serbest radikallerle etkin türlerin arasında kurulan dinamik dengeye dayanmaktadır (Matyjaszewski and Xia, 2001).

Son yıllarda Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) iyi tanımlanmış bir yapıya sahip makromoleküllerin sentezinin gerçekleşebilmesi açısından çok önemli ve güçlü bir teknik haline almıştır (Matyjaszewski and Davis, 2002).

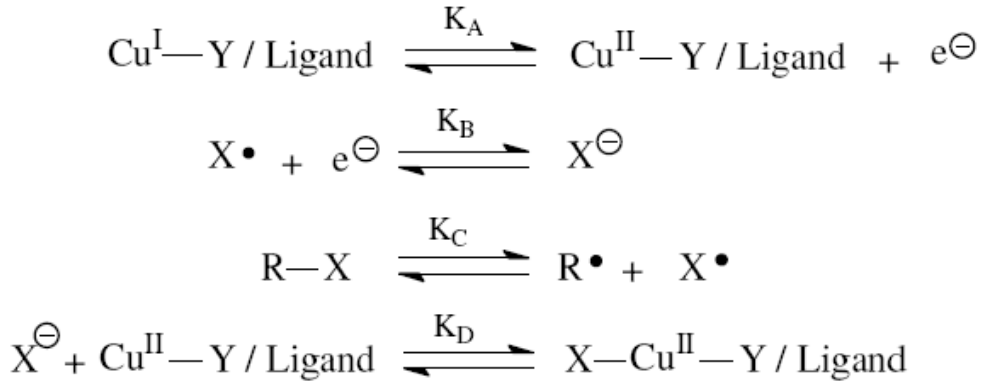
Geçiş metal merkezli ATRP'nin katalitik çevrimi bir geçiş metal kompleksinin iki oksidasyon hali arasındaki tersinir geçişini içerir. Oksidasyon hali daha düşük olan geçiş metal kompleksi, alkil halojenür (R-X) bağının homolitik olarak ayrışmasıyla daha yüksek oksidasyon haline sahip bir geçiş metal kompleksine dönüşür. Aynı zamanda bu reaksiyon sonucunda bir de alkil radikali oluşur. Bu şekilde reaksiyondaki denge pasif tür denilen bileşiğin bulunduğu tarafa doğru kayar. Oluşan radikaller bir vinil monomerinin çifte bağına ilave olarak polimerizasyonu başlatır. Daha fazla monomer ilavesiyle çoğalma gerçekleşir. Radikallerin birbiriyle birleşmesiyle ya da daha yüksek oksidasyon halindeki geçiş metal kompleksi tarafından tersinir olarak deaktif edilmeleriyle polimerizasyon sonlanır. Atom transfer adımlarının kinetiği incelenerek son ürünün yapısı, yani molekül ağırlığı, heterojenliği ve uç grup fonksiyonelliği kontrol edilebilir (Coessens, V., and Matyjaszewski, K., 2001).

Koordinasyon bileşimi denge sabitlerini etkiler ve bu nedenle reaksiyonun kontrolü katalitik aktif türleri oluşturan metal ve ligandlara fazlaca bağlıdır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan başlıca metaller Cu (Wang, J. -S. and Matyjaszewski, K., 1995), Ru (Sawamoto, M. et. al., 1995), Fe (Matyjaszewski, K. et. al., 2000), Ni (Teysse, P. et. al., 1996)., Pd (Dubois, P., 1997) ve Rh (Jerome, R. et. al., 1998)'dur. Bu metaller değişik ligandlarla birleşerek ATRP reaksiyonlarının katalizörlerini oluştururlar. Diğerlerine göre daha ucuz ve ATRP'de etkin olmasından dolayı en sık kullanılan metal bakır (Cu)'dur. ATRP için kullanılacak metalin sahip olması gereken bazı özellikler vardır; kolaylıkla erişilebilen bir-elektron redoks çiftine sahip olmalı, bir halojene karşı orta derecede ilgisi olmalı ve oksidasyona uğrayarak yeni bir ligand ile seçici olarak ortaklık kurabilmelidir. Ayrıca metalin, hidrojen atomları ve alkil radikalleri gibi diğer atomlara olan ilgisi düşük olmalıdır (Matyjaszewski, K., 1998). Bununla beraber, katalizörün polimerizasyon için uygun bir katalizör olup olmadığı metal ve ligand arasındaki doğru kombinasyona bağlıdır.

ATRP'deki aktif geçiş metal komplekslerinin yapısal karakterizasyonu katalitik yöntemler üzerinde önemli rol oynar. Katalizör, kompleks oluşturabilen bir ligand ve metal merkezle kovalent ya da iyonik bir bağ yapabilen bir karşı iyonun eşlik ettiği bir geçiş metal merkezden ibarettir. Etkili bir katalizör, alkil halojenürden veya pasif polimer zincirlerinden halojen uzaklaşırken oksidasyon sayısını artırabilmelidir. Ayrıca katalizör, aktivitesini azaltacak ya da ATRP'deki radikalik ortamı değiştirecek hiçbir yan reaksiyona girmemelidir. Bir R-X alkil halojenür için, ATRP'deki katalizörün aktivitesi sadece redoks reaksiyonuna değil, aynı zamanda geçiş metal kompleksinin sahip olduğu halojene de bağlıdır. Bu iki faktör geçiş metalinin ve ligandın yapısına yani bağ kuvveti, baziklik, tekrar bağ yapabilme kabiliyeti ve sterik etki gibi özelliklerine bağlıdır. Şekil 3.1'de ATRP'deki redoks reaksiyonu ayrıntılı bir şekilde verilmektedir (Matyjaszewski, 1998).



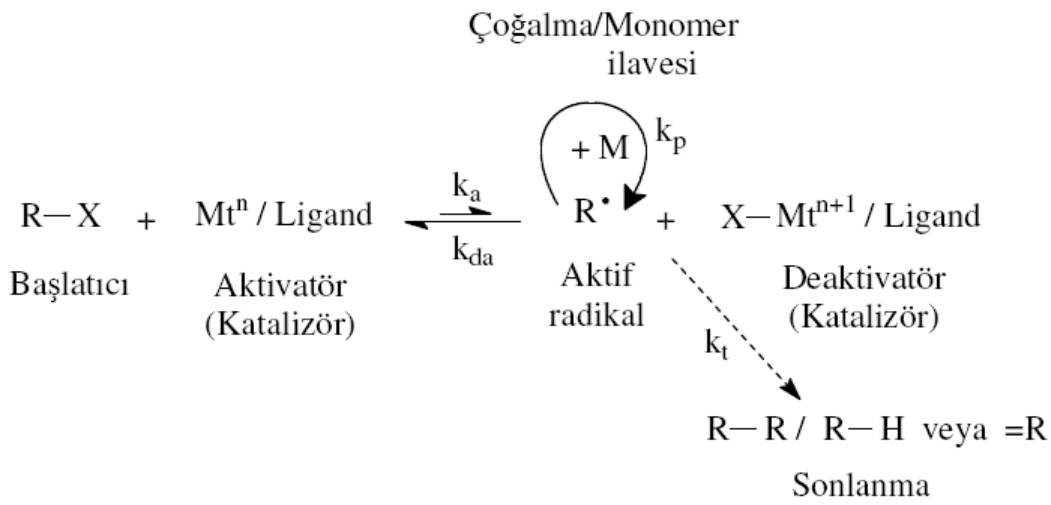
İlgili reaksiyonlar



$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{a}}}{k_{\text{da}}} = K_{\text{B}} K_{\text{C}} K_{\text{D}} K_{\text{A}} \quad \text{veya} \quad \frac{K_{\text{ATRP}}}{K_{\text{B}} K_{\text{C}}} = K_{\text{D}} K_{\text{A}}$$

Şekil 3.1 ATRP'deki redoks reaksiyonu, alkil halojenürün homolitik ayrışması ve $\text{M}_t^{n+1}-\text{X}$ bağının heterolitik bölünmesi

ATRP reaksiyonlarını etkileyen en önemli faktörler, katalizörün çözelti içindeki yapısı, çözücünün özelliği, reaksiyon sıcaklığı, ligandın kompleks oluşturabilme özelliği, katalizörün atom transferi yoluyla gerçekleştirdiği diğer yan reaksiyonlar ve diğer aktif ara ürünlerin (yani radikallerin) yapısıdır (Matyjaszewski, 2001).



Şekil 3.2 ATRP genel reaksiyon mekanizması

Şekil 3.2’de gösterilen ATRP mekanizmasına göre, reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile meydana gelir. Polimer zincirleri serbest radikallerin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer bir şekilde, k_p çoğalma hız sabiti ile monomere ilavesiyle büyür. Sonlanma reaksiyonları (k_t) ATRP’de de meydana gelir. Genellikle bu sonlanma, radikallerin birleşmesi ve orantılı ayrışma reaksiyonlarıdır. Böylece, aynı monomer için büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör ile daha düşük heterojenliğe sahip (daha küçük k_p/k_{da}) polimerler elde edilebilecektir. Aynı zamanda deaktivatör derişiminin artmasıyla da heterojenlik azalacaktır. Örneğin, küçük bir miktar Cu^{II} halojenin bakır-merkezli ATRP reaksiyonuna ilave edilmesi, polimerizasyon hızının azalmasına, böylece de daha iyi kontrollü polimerizasyona neden olur (Matyjaszewski, 1998). Reaksiyon, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden monomer bitinceye kadar devam eder. ATRP’de serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır. Polimerik radikallerin en fazla % 5 kadarında sonlanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Buna göre elde edilen polimer zincirleri aktif halojen taşıdığı için her an bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu tür polimerlere yaşayan (living) polimerler denir. Bu yolla elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlığı artar ve başlatıcı

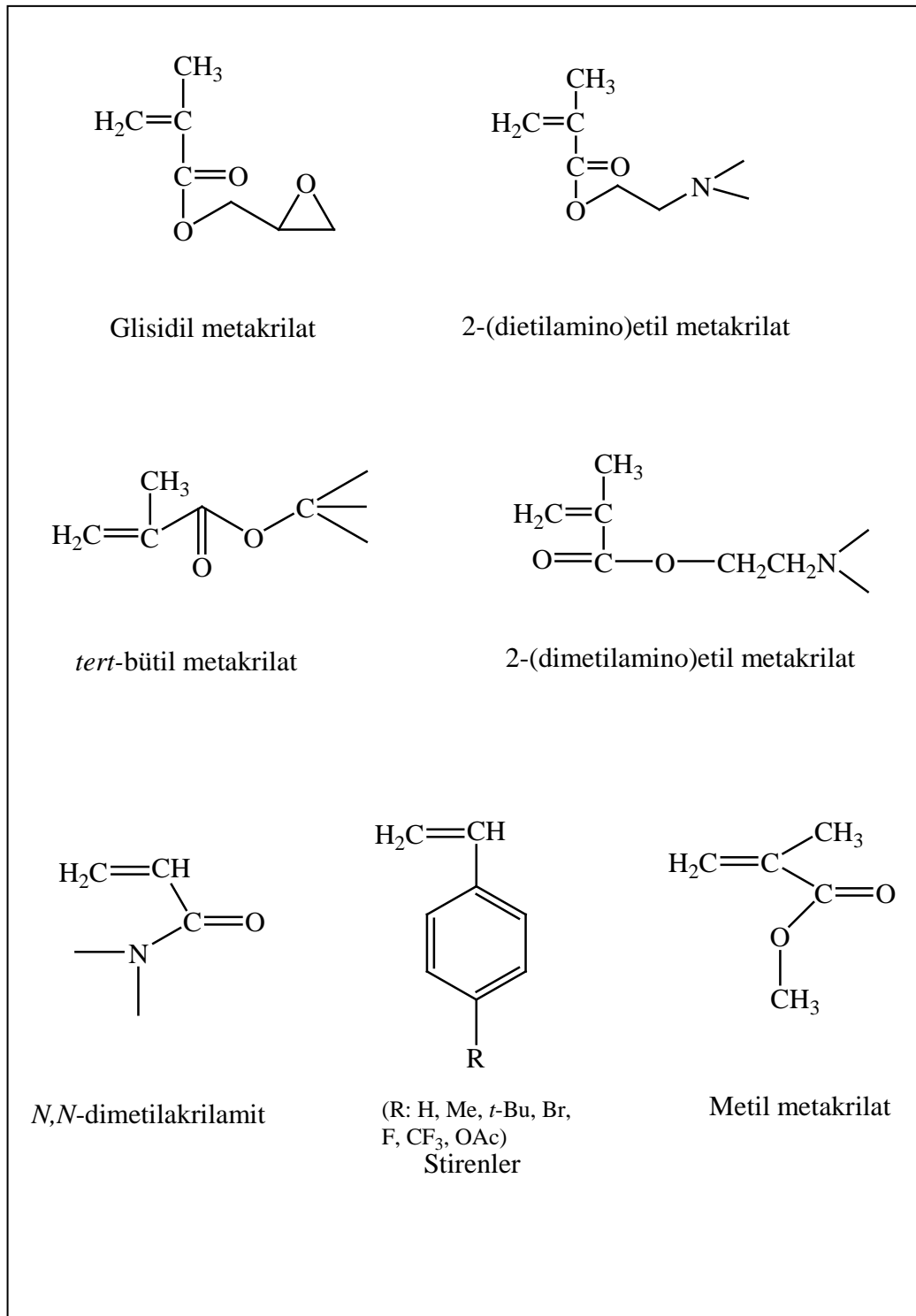
polimerizasyonun başında tükenip monomer katılması başladığı için yaklaşık bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma olmadığı için polimerik zincir boyları birbirine yakındır, yani oluşan polimerin molekül ağırlığı dağılımı dar olmaktadır (Matyjaszewski and Xia, 2001).

3.2 ATRP'de Kullanılan Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi kullanılarak stirenler, (met)akrilatlar, (met)akrilamitler, dienler, akrilonitril ve diğer monomerler polimerleştirilebilmektedir (Matyjaszewski, 1999).

Aynı şartlar altında her bir monomerin aktif ve ölü türler arasında kendine has bir atom transfer denge sabiti vardır. Birleşmeyle veya orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{act}/k_{deact}$) polimerizasyon hızını belirtir. Denge sabitinin çok küçük olması halinde ATRP ya meydana gelmez ya da çok yavaş ilerler. Bunun tersi bir durum olan atom transfer denge sabitinin (k_{eq}) çok büyük olması, yüksek radikal konsantrasyonundan dolayı zincir transfer veya zincir sonlanma reaksiyonlarına neden olacaktır. Bu durum metal kompleksin daha yüksek oksidasyon halinin deaktive edilmesi ile başarılmış olabilir. Böylece, spesifik bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yararmaktadır. Bununla birlikte ATRP bir kataliz sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikal (monomer) ve ölü türlere bağlı kalmamakta aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olmaktadır.

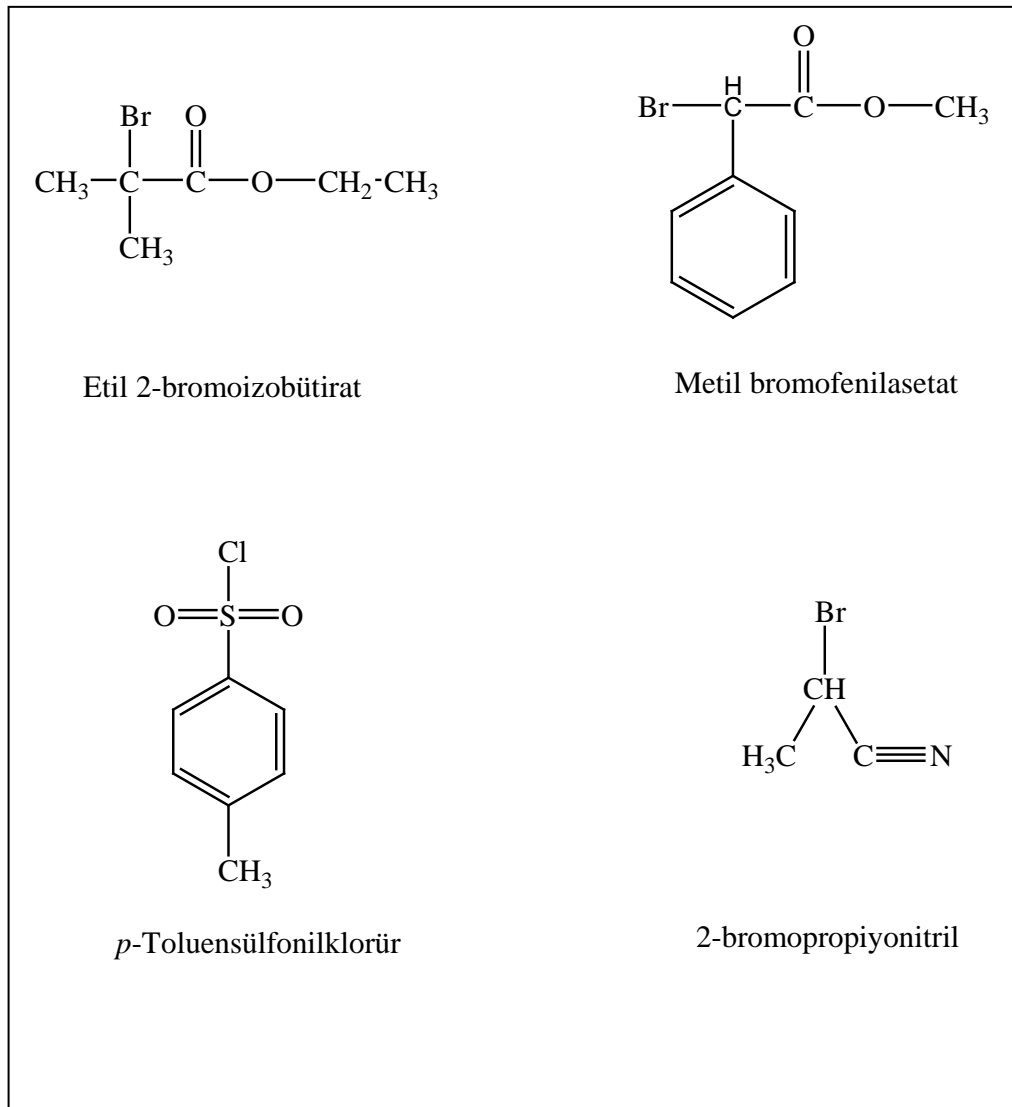
ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilen monomerlerden bazıları şekil 3.3'te gösterilmiştir.



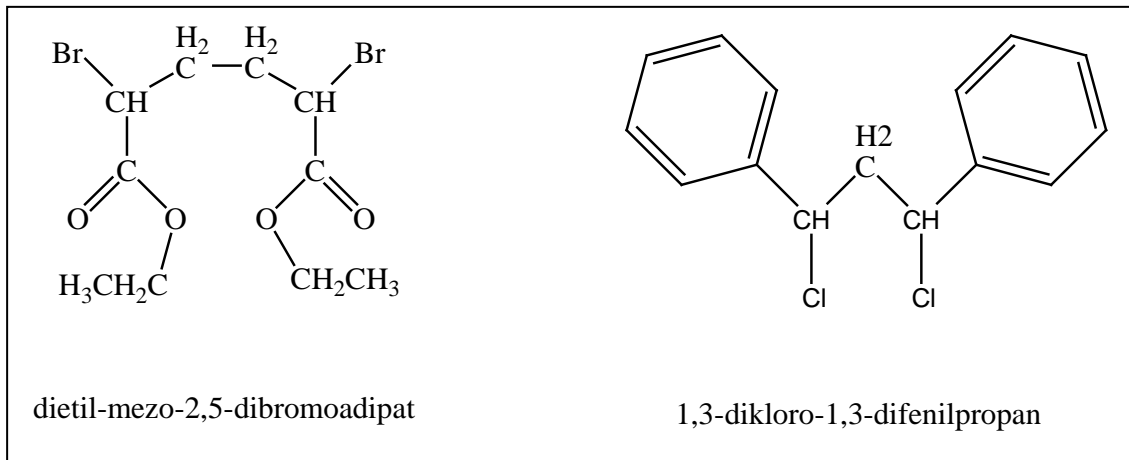
Şekil 3.3 ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

3.3 ATRP'de Kullanılan Başlatıcılar

ATRP'de başlatıcı, tipik olarak bir alkil halojenürdür (R-X). Bütün polimer zincirlerinin aynı anda büyümesi için başlama adımının hızı çoğalma adımının hızından fazla olmalıdır. Eğer başlama adımı reaksiyonun başında tamamlanmazsa zamanla artan radikal konsantrasyonundan dolayı hedeflenenden daha büyük molekül ağırlığı ve heterojenlik değerleri elde edilir. Bir diğer önemli faktör ise, başlatıcının az oranda ya da hiç yan reaksiyon vermemesidir. Aynı zamanda tersiyer alkil halojenürler sekonder olanlardan, sekonder olanlar da primer olanlardan daha iyi başlatıcılardır. Diğer değişkenler başlatıcının polar, sterik ve redoks özellikleridir (Wang, et al., 1998). Basit olan kural, alkil halojenürdeki -R grubunun monomerinkine benzer yapıda olmasıdır. Örneğin, (1-bromo etil)benzen genellikle stirenin polimerizasyonunda kullanılır (Wang, et al., 1995). Etil-2-bromo izobutirat ve etil 2-bromo propiyonat metakrilatlar (Matyjaszewski, et al., 1998) için ve 2-bromo propiyonitril de akrilonitril (Matyjaszewski, et al., 1999) için kullanılır. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar şekil3.4'te verilmektedir. Alkil gruplarına bağlı halojenler ise genellikle brom ya da klordur. Ayrıca iyotlu başlatıcılarla akrilatlar (Kotani, et al.,1999) ve stirenin (Percec, et al., 1995) ATRP'si de rapor edilmiştir. Flor ise H-F bağı çok kuvvetli olduğu için homolitik ayrışmaya uğramaz ve bu nedenle ATRP'de kullanılmaz.



Şekil 3.4 ATRP’de kullanılan tek fonksiyonlu başlatıcılar



Şekil 3.5 ATRP’de kullanılan çift fonksiyonlu başlatıcılar

3.4 ATRP’de Kullanılan Katalizör(Metal/Ligant) Sistemleri

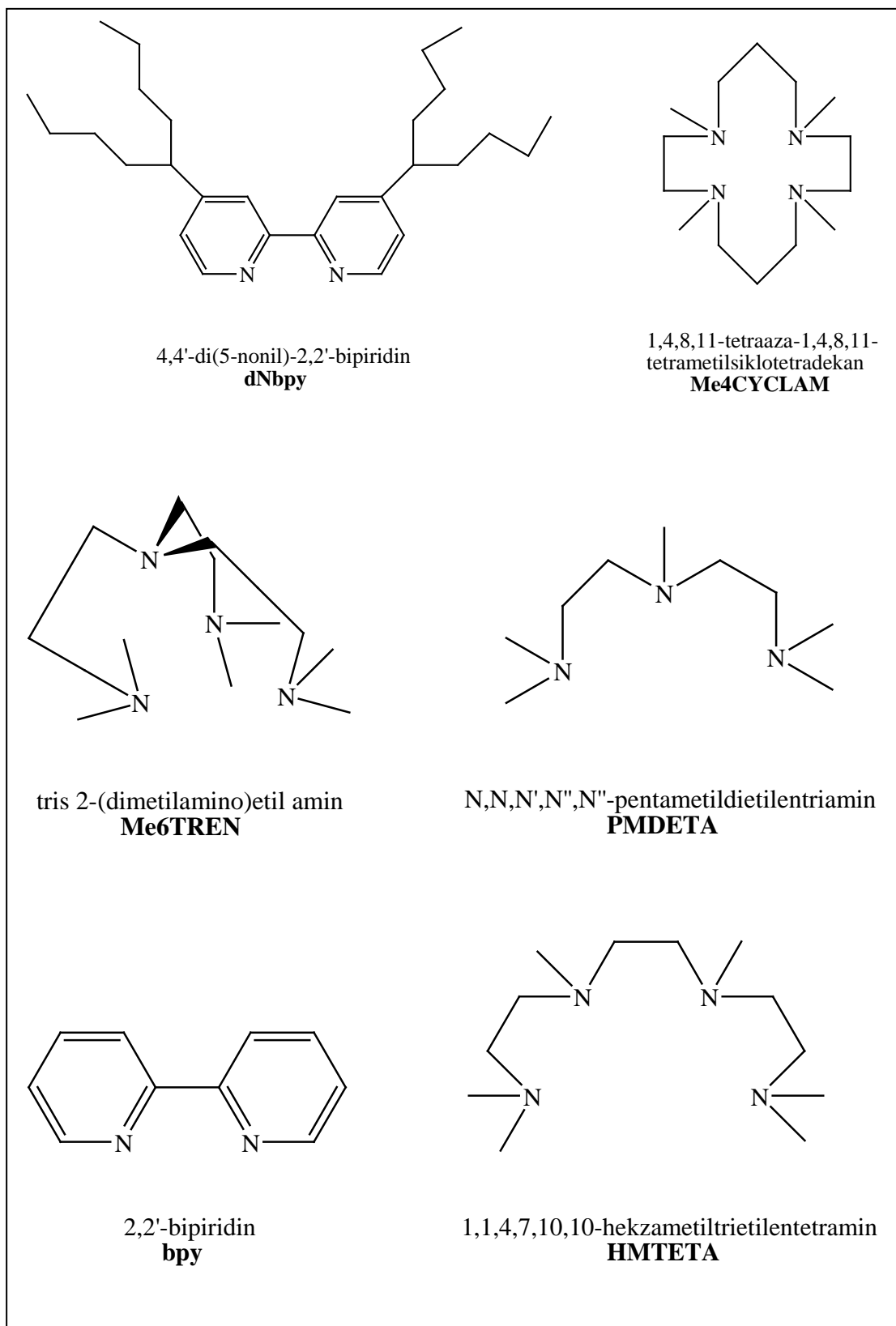
ATRP’de, atom transfer dengesinin sağlanabilmesi için ATRP’nin kilit noktasını katalizörler teşkil etmektedir. Bu nedenle atom transfer radikal polimerizasyonun en önemli ögesi katalizörlerdir denebilir. Bir geçiş metal katalizörünün etkili olabilmesi için gerekli olan birkaç husus vardır:

1. Metal merkez, bir elektron tarafından kolayca ulaşılabilir en az iki oksidasyon basamağına sahip olmalıdır.
2. Metal merkezin bir halojene karşı ilgisi olmalıdır.
3. Metalin koordinasyon küresi, oksidasyon sonucunda bir halojen barındırabilecek kadar geniş olmalıdır.
4. Ligant, metal ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır.

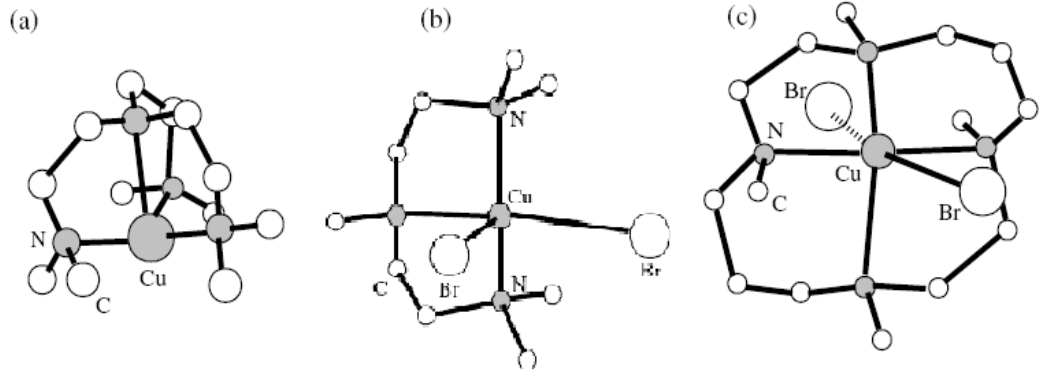
Organik reaksiyon ortamındaki ligant, kullanılan metalin çözünmesini sağladığı, sterik ve elektronik etki ile oluşan seçiciliği kontrol ettiği ve elektronik etkisi ile oluşan son metal kompleksinin redoks kimyasını etkilediği için ATRP için çok önemlidir (Matyjaszewski and Xia,2001).

Bakır esaslı ATRP’de ligand olarak genelde çift dişli bipyridin (bpy) ligantı kullanılmaktadır. Hızlı deaktivasyonu sağlamak ve CuBr’ün bipyridin ile olan çözünürlüğünü artırmak için alkil dallanmış bipyridinler de kullanılabilir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1.1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi diğer çift dişli ligantlar ile pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilir.

Günümüzde Cu esaslı ATRP halen en önemli kataliz sistemi olarak görülmesine rağmen Ru, Fe, Ni, Pd ve Rh gibi diğer geçiş metalleri de başarıyla kullanılmaktadır. Cu merkezli kataliz sisteminde azot içeren ligantlar kullanılmaktadır (Şekil 3.6).



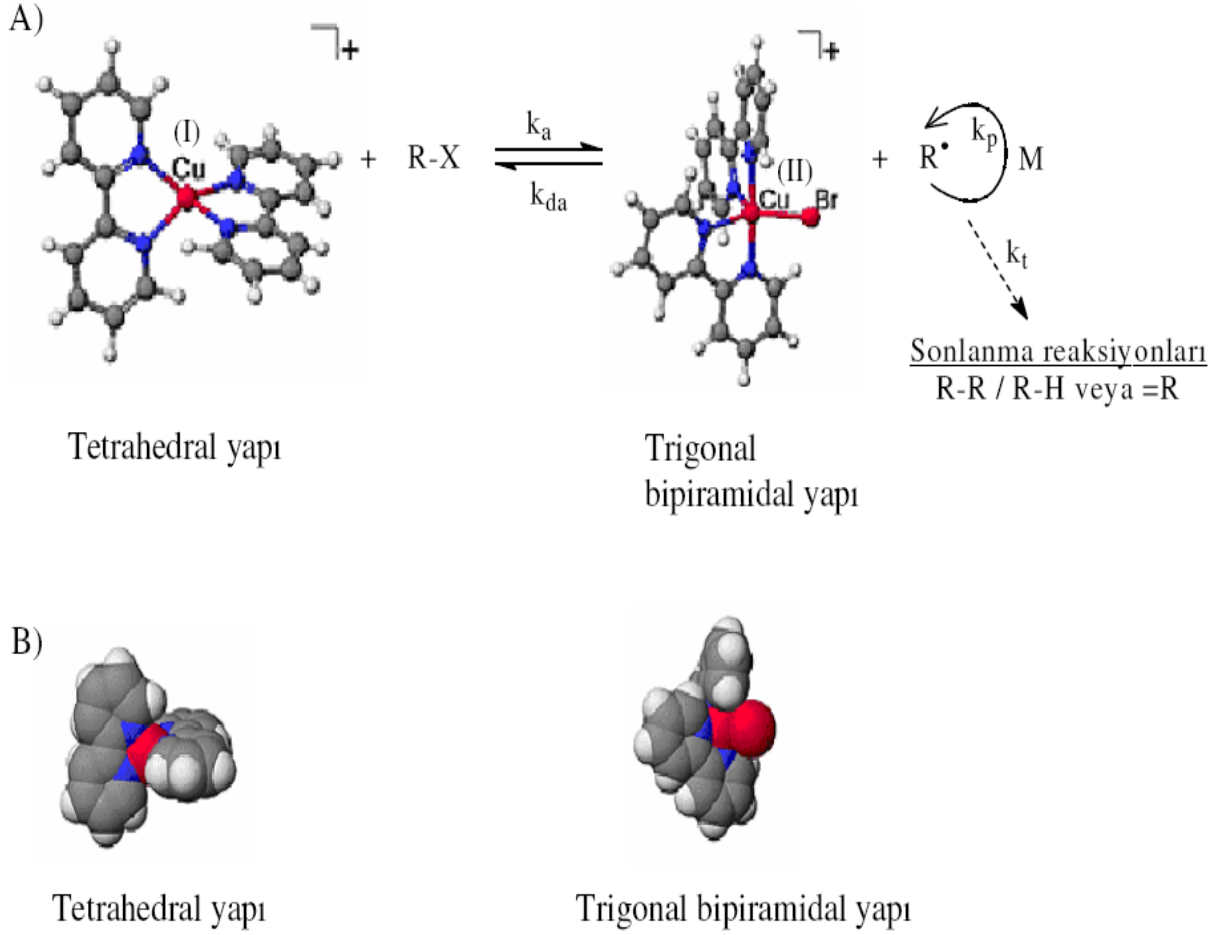
Şekil 3.6 Cu merkezli kataliz sisteminde kullanılan ligantlar



Şekil 3.7 (a) $[\text{Cu}(\text{Me}_6\text{TREN})]^+$ kasyonu, (b) $[\text{Cu}(\text{PMDETA})\text{Br}_2]$ kompleksi ve (c) $[\text{Cu}(\text{Me}_4\text{CYCLAM})\text{Br}]^+[\text{Br}]^-$ kompleksi

3.4.1 Bakır-Bipiridin (Cu/bpy) Kompleks Sistemleri

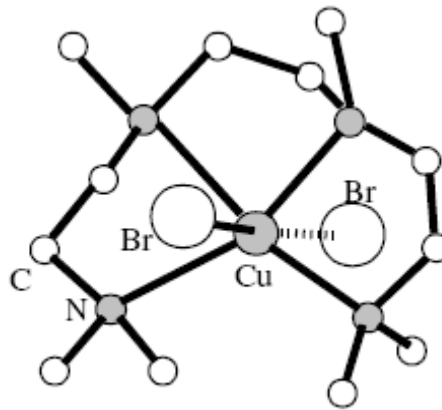
Cu(I) ve Cu(II) kompleksleri için Cu/bpy merkezli ATRP mekanizmasındaki muhtemel yapılar Matyjaszewski tarafından X-ışını absorpsiyonu yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Cu(I) iyonuna iki bipiridin ligantının iki dışli koordine olmasıyla tetrahedral geometrili $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]^+$ iyonu elde edilmiştir. Bu yapı $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{Cl}_2\text{Cu}]^-$, veya $[\text{BF}_4]^-$ gibi değişik tamamlayıcı iyonlarla beraber bulunur (Pintauer, et. al.,2003). Aynı zamanda halojen atomlarının köprü rolü oynadığı ve her bir bakır merkeze bir bipiridin bağlanarak nötral bir dimerin oluştuğu halojen köprülü Cu(I) yapıları da mevcuttur. ATRP denge reaksiyonunun bir parçası olan Cu(II) yapısında ise bakır merkezdir ve iki bipiridin ligandı ile bir halojen atomu tarafından sarılarak bir trigonal bipiramidal katyon oluşturur. Bu yapı, tamamlayıcı iyon olarak klor, brom ve iyot gibi çeşitli halojenler içermektedir. Şekil 3.8'de yukarıda bahsedilen yapılara bir örnek olarak, Cu/bpy sisteminin kullanıldığı ATRP reaksiyonu için genel mekanizma görülmektedir (Matyjaszewski, 2000).



Şekil 3.8 A) Cu/bpy katalizör sistemli ATRP reaksiyonunun genel mekanizması ve
B) Cu/bpy sistemi için iki farklı yapının gösterimi

3.4.2 Cu/HMTETA Kompleks Sistemleri

Bipiridin'in yanı sıra, HMTETA'da bakır merkezli ATRP reaksiyonları için etkili bir liganttır. Bu nedenle bu sistem de X-ışını tek kristal yöntemi ile analiz edilmiştir. Linear tetraamin durumunda genellikle ligand ile bakır halojenür arasında 1:1'lik bir oran kullanılmaktadır. Genel olarak bu tip katalizör sistemiyle polimerizasyon bipiridin sistemiyle olandan daha hızlıdır ve oksidasyona karşı daha hassastır.



Şekil 3.9 [CuBr(HMTETA)](Br) kompleksi

3.5 ATRP'de Çözücü Etkisi

ATRP reaksiyonları kütle, çözücü, emülsiyon ve dispersiyon gibi heterojen ortamlarda gerçekleştirilebilir. Özellikle oluşan polimerlerin kendi monomerlerinin içinde çözünmediği durumlarda çözücü kullanılır. Çözücüler zincir transferinde hareketsiz kalmalı, katalizörle bağlanmamalı ve ligand katalizör sistemini çözmemelidir. Çözücülerin reaksiyon oranı üzerindeki etkisi bakır kompleksinin çözünürlüğünün değişimi veya bakır kompleksinin değişimiyle olmaktadır. Polar çözücülerin reaksiyon sırasında Cu(I) ve Cu(II)'nin çözünürlüğünü arttırdığı, DMF gibi

yapısında azot bulunduran çözücü sistemlerinin koordinasyon küresinin yapısına girerek liganın yerini aldığı gözlenmiştir (Mihaela et al., 2003).

Birçok monomer için benzen, toluen, ksilen, difenil eter, etil asetat, DMF, etilen karbonat, alkol ve su gibi değişik çözücüler ATRP’de kullanılmaktadır.

Çözücü seçiminde birçok faktör söz konusudur. Çözücüye transfer sabitinin minimum olması çözücü seçimindeki en basit kuraldır. Ayrıca, çözücü ile katalizör ve ATRP’deki diğer bileşenler arasındaki etkileşim de göz önüne alınmalıdır. Çözücü tarafından katalizörün zehirlenmesi (örneğin, bakır içeren ATRP’de karboksilli asitler veya fosfinlerin çözücü olması durumu) ve çözücünün neden olduğu yan reaksiyonlar minimuma indirilmelidir. İstenmeyen bu durumlar polar çözücülerde daha fazla görülmektedir (Matyjaszewski and Xia,2001)

3.6 ATRP’de Reaksiyon Sıcaklığının ve Süresinin Etkisi

Genel olarak reaksiyon ortamının sıcaklığını artırmak reaksiyonun radikalik çoğalma hız sabitini ve atom transfer denge sabitini artırdığı için ATRP hızlanır. Ayrıca, katalizörün çözünürlüğü yüksek sıcaklıklarda artacaktır. Buna karşılık, yüksek sıcaklıklarda katalizörün bozunması gibi yan reaksiyonlar ve zincir transferi daha fazla olacaktır. Böylece, belli bir ATRP sistemi için monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına göre optimum reaksiyon sıcaklığı önceden belirlenmelidir. Kullanılan en uygun sıcaklık aralığı 20 °C ile 150 °C arasındadır (Percec, et. al.,1996).

Yüksek monomer dönüşümlerinde çoğalma hızı önemli oranda düşer. Buna karşılık, yan reaksiyonların hızı değişmez, çünkü yan reaksiyonların birçoğu monomer derişimine bağlı değildir. Daha yüksek monomer dönüşümü ile sonuçlanan reaksiyon süresinin uzatılması son ürünün heterojenliğini artırmayabilir, fakat sonraki aşamalarda blok kopolimerlerin sentezi için önemli olan uç grupların kaybına neden olur. Uç grupların kaybına engel olmak için genellikle dönüşümün % 95’den fazla olmaması

önerilmektedir. Sıcaklık artışının avantaj ve dezavantajları göz önünde bulundurulduğunda, optimal sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlı olarak değişir.

3.7 Molekül Ağırlık Dağılımı

Molekül ağırlık dağılımı veya polidispersite(M_w/M_n), polimer zincir uzunluğu dağılımı ile endekslidir. İyi kontrollü bir polimerizasyonda M_w/M_n değeri genellikle 1,10'dan daha düşüktür. ATRP'de heterojenlik indisi aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır.

$$M_w/M_n = 1 + \frac{([RX]_0 \cdot k_p)}{(k_{deact} \cdot [D])} \cdot (2/p - 1)$$

$[RX]_0$ = Başlatıcının derişimi

$[D]$ = Deaktivatörün derişimi

k_p = Çoğalma hız sabiti

k_{deact} = Deaktivasyon hız sabiti

p = Monomer dönüşümünü göstermektedir.

Aynı monomer için büyüyen zinciri daha hızlı deaktive eden bir katalizörün kullanılması halinde, düşük polidispersiteli polimerler elde edilebilir (k_p / k_{deact} küçük olduğu için). Buna alternatif olarak, daha yavaş polimerizasyon hızlarında deaktivatörün konsantrasyonunun yükselmesiyle de polidispersite düşmektedir. Örnek olarak Cu esaslı ATRP'de az miktarda bakır(II) halojenürün ilavesiyle polimerizasyon hızlarında düşme olacağından, polimerizasyonlar daha iyi kontrol edilmiş olur. Poliakrilatlar ve polistirenler daha yüksek k_p değerlerine sahip olduklarından polidispersiteler yüksek çıkmaktadır. Alkil halojenürün başlangıçtaki konsantrasyonu yükseltildiğinde daha kısa zincirler oluşacağından polidispersite yükselir (Percec, et. al.,1996). Diğer yandan monomer dönüşümünün artmasıyla da polidispersitenin düşeceği anlaşılmaktadır.

ATRP'de deaktivatörün konsantrasyonu polimerizasyon başlangıcında ani olarak artar ve daha sonra yavaşça yükselir. Polimerizasyon başlangıcında az miktardaki

bakır(II) halojenürün ilavesi sonucunda sonlanmış zincirlerin çoğalmasa azaltılabilir. Böylece atom transfer dengesi kontrol edilebilirken, tersi durumda, bakır esaslı ATRP'de az miktarda bakır(I) halojenürün ilavesi sonucunda daha hızlı bir polimerizasyon meydana geleceğinden polidispersite yükselir.

3.8 ATRP'nin Avantajları ve Dezavantajları

Endüstriyel işlemlerde kolaylıkla uygulanabilen ve çok kapsamlı monomer türlerini polimerize edebilen bu yöntem; ortamdaki eser miktardaki su, oksijen gibi yabancı maddelere karşı toleranslıdır. Birçok polimerizasyon yönteminde; sadece küçük moleküllü monomerlerin kullanılması, reaksiyonun neme karşı duyarlı olması, iki yada daha fazla monomerin tamamen kopolimerize olamaması gibi sınırlamalar varken ATRP'de yüzlerce farklı monomer polimerize edilebilir. ATRP'nin bir diğeri avantajı ise; elde edilen polimerlerin hemen hemen özdeş boylara sahip olabilmeleridir.

Atom transfer radikal polimerizasyonun dezavantajlarından biri; akrilamit ve asidik monomerlerle iyi sonuçlar verememesidir. Çünkü akrilamitler, katalizörle etkileşirler ve asidik monomerler de katalizörü bağlarlar. Asidik uçların ATRP reaksiyonuna girmeden önce kapatılması gerekmektedir. Bir diğeri dezavantaj ise; bakır artığının polimerden uzaklaştırılmasının gerekliliğidir. ATRP'nin oksijene olan yüksek duyarlılığı da bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Cameron, 2004).

3.9 ATRP ile Yapılan Triblok Kopolimer Sentez Çalışmaları

Wenguang Liu ve arkadaşları (2007) tarafından N- isopropilakrilamid (A : NIPAAm) ve 2-hidroksietil metakrilat (B : HEMA) monomerleri kullanılarak ATRP yöntemi ile sıcaklığa duyarlı ABA ve BAB tipi triblok kopolimerler sentezlenmiştir. Polimerizasyonda bifonksiyonel başlatıcı olan dietil-mezo-2,5-dibromoadipat (DEDBA), katalizör sistemi olarak CuCl / Me₄Cylam (1,4,8,11-tetrametil-1,4,8,11-tetraazasiklotetradekan), çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Polidispersiteleri 1,13-1,54 arasında değişen farklı polimerizasyon derecelerine sahip bir dizi triblok kopolimer sentezlenmiştir. Aynı bileşim ve konsantrasyondaki BAB, ABA ile karşılaştırıldığında daha yüksek geçiş sıcaklığına ve suda daha iyi çözünürlüğe sahip olduğu görülmüştür. Bu farklılıklardan kaynaklanan farklı misel yapıları olduğu gözlenmiştir. Bu kopolimerler suda, dallanmış ve çiçek miselleri şeklinde ayrılmışlardır. ABA çözeltisi daha fazla fiziksel etkileşim içerisinde bulunduğu için dallanmış misel yapılarını tercih etmişlerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda PHEMA homopolimerinin pH : 6'da suda çözünmediği ve sıcaklığa duyarlı olmadığı bilinmesine rağmen, 20-45 arasındaki polimerizasyon derecesinde, pH: 6.5'da sudaki çözeltisinin sıcaklığa duyarlı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada hidrofobik başlatıcı kullanıldığı için daha hidrofobik yapıya sahip PHEMA sentezlenmiştir. Hidrofik HEMA zincirlerinin birleşmesi sonucunda sadece en düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) değil, aynı zamanda daha geniş geçiş aralığına sahip misellerin olduğu kanıtlanmıştır.

Armes ve Wang (2000) tarafından yapılan çalışmalarda, ATRP yöntemi ile metoksi bağlı oligo (etilen glikol) metakrilat (OEGMA), farklı başlatıcılar ve farklı katalizör sistemleriyle sentezlenmiştir. Living özelliği iki ligantla sağlanmıştır; 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietilentetraamin (HMTETA) ve 2,2'-bipiridin (bpy). Kinetik çalışmalarda; bpy kullanılarak, su içerisinde 20 °C'de 20 dakikada % 90 dönüşüm gerçekleşmiştir. Dönüşümle birlikte molekül ağırlığı doğrusal olarak artmış ve hedeflenen molekül ağırlığa yaklaşmıştır. Polimerizasyon boyunca polidispersite 1,15-1,30 arasında kalmıştır. Çözücü etkisi incelendiğinde, sulu ortamda hızlı gerçekleşen polimerizasyon, bulkta daha uzun sürede gerçekleşmiştir (15 saat). Ayrıca bulk

polimerizasyonunun gerçekleşmesi için sulu ortama göre daha yüksek konsantrasyonlarda başlatıcı ve katalizör kullanılması gerektiği anlaşılmıştır. Bulk polimerizasyonundan elde edilen polimerin polidispersitesinin 1,30'dan yüksek olduğu görülmüştür. Brom içeren başlatıcıların, klor içeren başlatıcılara göre daha hızlı polimerizasyon sağladığı gösterilmiştir.

Mandal ve çalışma arkadaşları (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, ortam sıcaklığında (35 °C) ATRP yöntemi ile poli(metil metakrilat) (PMMA) ve poli(2-dimetilamino)etil metakrilat (PDMA)'ın amfifilik diblok ve triblok kopolimerleri sentezlenmiştir. Katalizör olarak CuCl/*o*-fenantrolin, çözücü olarak hacimce %16 su içeren etanol çözeltisi kullanılmıştır. Diblok kopolimer sentezi için tek fonksiyonlu başlatıcı olan etilenbromürisobütirat (EBiB), triblok kopolimer sentezi için çift fonksiyonlu başlatıcı olan 1,2-bis(bromoizobütiriloksi) etan (BiBE) kullanılmıştır. Öncelikle PMMA makrobaşlatıcısı (PMMA-Br), EBiB başlatıcısı ve CuCl/*o*-fenantrolin katalizör sistemiyle su/etanol içinde sentezlenmiştir. Elde edilen polimer silika kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır. Polidispersitesi ve molekül ağırlığı belirlenen PMMA makrobaşlatıcısı kullanılarak yine CuCl/*o*-fenantrolin katalizörlüğünde PMMA-*b*-PDMA sentezi gerçekleştirilmiştir. Triblok kopolimer sentezi için ise; PMMA çift fonksiyonlu BiBE başlatıcısı kullanılarak Br-PMMA-Br sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır. Bu makrobaşlatıcı kullanılarak da PDMA-PMMA-PDMA triblok kopolimer sentezlenmiştir. Farklı polimer oranlarına sahip di- ve tri-blok kopolimerlerin suda miselleşmesi incelenmiştir. Misel boyutlarının hidrofilik PDMA bloklarının polimerizasyon derecesine göre değiştiği gözlenmiştir.

Brar ve Goyal (2008) tarafından yapılan çalışmalarda stiren (S) ve GMA kopolimerleri farklı şartlar altında ATRP ile sentezlenmiştir. Başlatıcı, ligant, çözücü ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Başlatıcı olarak etilenbromürisobütirat'ın (EBiB) etkili başlatıcı olduğu görülmüştür. Ligant etkisi incelendiğinde PMDETA ve HMTETA ligantlarının kataliz etkisinin düşük olduğu ancak düşük polidispersitede polimer sentezlenmesini sağladığı, tris(2-aminoetil)-amin (TREN) ligantının kataliz etkisinin yüksek olduğu fakat yüksek polidispersitede polimer sentezlenmesini sağladığı

görülmüştür. Çözücü dimetilformamid, toluen ve bulkta denemeler yapılmış ve en iyi sonuç bulkta alınmıştır. 40-80 °C arasında toluen ve bulkta yapılan denemelerde sıcaklığın etkisi incelenmiş, 60 °C’de polidispersitenin ve dönüşümün daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Bunlara bağlı olarak GMA ve S atom transfer radikal polimerizasyonunda en başarılı sonuç EBiB başlatıcı, CuBr-PMDETA katalizör sistemi ile bulk ve toluende 60 °C’de alınmıştır.

Jiang ve çalışma arkadaşları (2007), PDEA-*b*-GMA diblok, PDEA-*b*-PGMA-*b*-PDEA ve PGMA-*b*-PDEA-*b*-PGMA triblok kopolimerlerini sentezlemişler ve modifiye etmişlerdir. PDEA-*b*-PGMA diblok kopolimeri için; EBiB başlatıcı, CuBr-bpy kataliz sistemi ve etil asetat çözücü ile 30 °C’de polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. PDEA-*b*-PGMA-*b*-PDEA ve PGMA-*b*-PDEA-*b*-PGMA triblok kopolimerleri ise çift fonksiyonlu başlatıcı olan etilen bis(2-bromoizobütirat) (EBBiB) kullanılmıştır. Di- ve triblok kopolimerler, GMA’da bulunan oksijen halkasının açılarak amino bağlanması için dioksanda çözülmüş, dietil amino eklenerek 30 °C’de karıştırılmıştır. ¹H NMR analizi sonucunda polimerin aminolandığı görülmüştür. Daha sonra oksijen halkasının tersiyer amin metakrilat içinde reaktifliği incelenmiştir. Saf PGMA homopolimeri DMA monomeri içinde çözünmemiş, 30 °C’deki etil asetat PGMA çözeltilisine DMA monomeri eklendiğinde aniden viskoz beyaz jele dönüştüğü görülmüştür. DMA monomeri içinde PGMA oksijen halkasının reaktifliğinin yüksek olduğu ve çözünmeyen zwitteriyon oluşturduğu tahmin edilmiştir. GMA içeren blok kopolimerler, kendi aktive olabilme özelliğinden dolayı, protein ve enzim sabitleştirme uygulamalarında büyük öneme sahiptir.

Glisidil metakrilat (GMA), yapısında epoksi grubu ($\text{-CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \end{array}$) olduğu için endüstriyel uygulamalarda, polimer kimyası ve teknolojisinde önemli bir role sahiptir. Epoksi grubunun yüksek reaksiyon kabiliyetinden dolayı çeşitli fonksiyonel gruplara dönüştürülebilir (Gohsh and Krishnamurti, 2000). Bu reaksiyonlar; epoksi halkasının açılması ve hidroksil grubunun meydana gelmesiyle gerçekleşir. Sanayide epoksitten elde edilen epoksi reçineleri ısıya, kimyasal maddelere, çözücülere ve suya dayanıklı sert malzemelerdir. Isıtılınca azot gazı açığa çıkaran azo bileşikleriyle karıştırılarak köpük yapımında kullanılır (Kurbanova, 1995).

Glisidil metakrilat monomeri, akrilat ve metakrilat monomerleri yanına eklendiğinde farklı özelliklere sahip kopolimerler elde edilmektedir. Epoksi grubu içeren polimerler doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılır (Gorg et. al., 1977). Kaplamalarda, matris reçinelerinde ve yapışkanlarda, ayrıca ilaç ve biyomoleküler uygulamalarda kullanılır (Paris et. al.,2008).

Metil metakrilat, dört fonksiyonlu başlatıcı olan pentaeritritoltetrakis(2-bromoizobütirat) (4 Bri-Bu) ile bakır bromür-*N,N,N',N'',N'''*-pentametildietilentriamin (CuBr-PMDETA) katalizörlüğünde ATRP yöntemiyle makrobaşlatıcı (S[PMMA-Br]₄) olarak sentezlenmiştir. Dört kollu yıldız S[P(MMA-*b*-GMA)]₄ diblok kopolimer sentezi için, S[PMMA-Br]₄ makrobaşlatıcı, CuBr/PMDETA katalizör sistemi, çözücü benzonitril kullanılarak 50 °C'de polimerleştirilmiştir ($M_n/M_w < 1,33$). Sentezlenen polimer yapıştırıcılarda ve kompozit matrislerde kullanılmıştır (Fuente and Paris, 2008).

Glisidil metakrilat ve metil metakrilat, ilaç ve diş protez yapımında kullanılabilen, ağır metal, ağır metal elementin inorganik tuzu yada organik bileşiklerde sübstituent olarak ağır atom içeren ajanlarla bağlanarak hazırlanan radyopak (radiopaque) polimer sentezinde kullanılmışlardır. Serbest radikal polimerizasyonu ile PGMA-PMMA kopolimeri, başlatıcı benzoil peroksit, çözücü toluen ile 70 °C'de polimerleştirilmiştir. Hekzanda çöktürülerek oda sıcaklığında kurutulmuştur. GMA'daki oksijen halkası açılarak iyot bağlanması için sentezlenen kopolimer diklorometanda çözülerek *o*-fenilendiamin kataliz olarak eklenmiştir. İyot diklorometan içinde çözülerek kopolimer karışımına ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında bir gece devam eden reaksiyon sonunda metanolde çöktürülmüştür. İyotlu kopolimerin in vitro kan uyumu ve toksik olmadığı görülmüştür (Dawlee et. al.,2008).

4. PGMA BAZLI ABA TRİBLOK KOPOLİMER SENTEZİ

4.1 Deneysel Kısım

4.1.1 Yöntem

Mol ağırlığı ve komonomer bileşiminin kontrol edilebildiği, tersiyer amin metakrilatlara dayalı ABA tipi triblok kopolimer sentezinde atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılmıştır. Aksi belirtilmedikçe kullanılan tüm kimyasallar Aldrich'den alınmıştır. Bütün cam malzemeler önce asit sonra baz banyosunda bekletilerek temizlenmiştir. Reaksiyonlar azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

4.1.2 Kullanılan kimyasallar

Çözücüler: Tetrahidrofuran (THF; Riedel-de Haën) ve etil asetat, içerisinde oksijen kalmayınca kadar azotlanarak kullanılmıştır.

Monomerler: Glisidil metakrilat (GMA) azot altında -20 °C'de saklanarak kullanılmıştır. Metil metakrilat (MMA; Merck) nötr alumina kolonundan geçirilerek kullanılmıştır.

Başlatıcılar: %98'lik etilenbromürizobütirat (EBİB), dietil-*mezo*-2,5-dibromoadipat (DEDBA). Kullanılan başlatıcılar azotlanarak reaksiyon balonuna kanula yardımıyla ilave edilmiştir.

Katalizör: Bakır bromür (CuBr) herhangi bir işlemde geçirilmeden kullanılmıştır.

Ligant: 2,2'-bipiridin (bpy;Acros), 1,1,4,7,10,10-hekzametiltrietiltetraamin (HMTETA). Ligantlar saflaştırılmadan kullanıldı.

Nötr alumina ve silika kolon kromatografisi ile polimer saflaştırmada kullanılmıştır.

4.2 Kopolimer Karakterizasyonu

4.2.1 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC kromatogramlarında kolondan geçen seyreltik polimer çözeltilisine karşı (elution volume) GPC sinyali grafiğe geçirilir. Verilen bir alıkonma hacmindeki molekül ağırlıklarını belirlemek için kromatogram aynı sıcaklık ve çözücüde ortalama molekül ağırlıkları bilinen bir referans kromatogram ile karşılaştırılır.

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

4.2.2 Proton NMR spektroskopisi

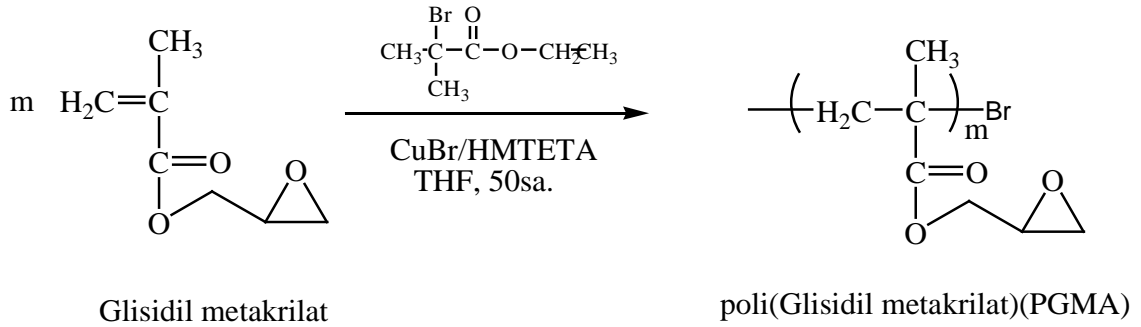
Tüm kopolimerlerin polimerizasyon dereceleri ve tüm triblok kopolimerlerin kompozisyonları Bruker 400 MHz Avance NMR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Tüm spektrumlar $CDCl_3$ veya D_2O içerisinde alınmıştır.

Blok kopolimer kompozisyonları farklı komonomerlere ait uygun piklerin integrallerinin karşılaştırılması ile belirlenmiştir.

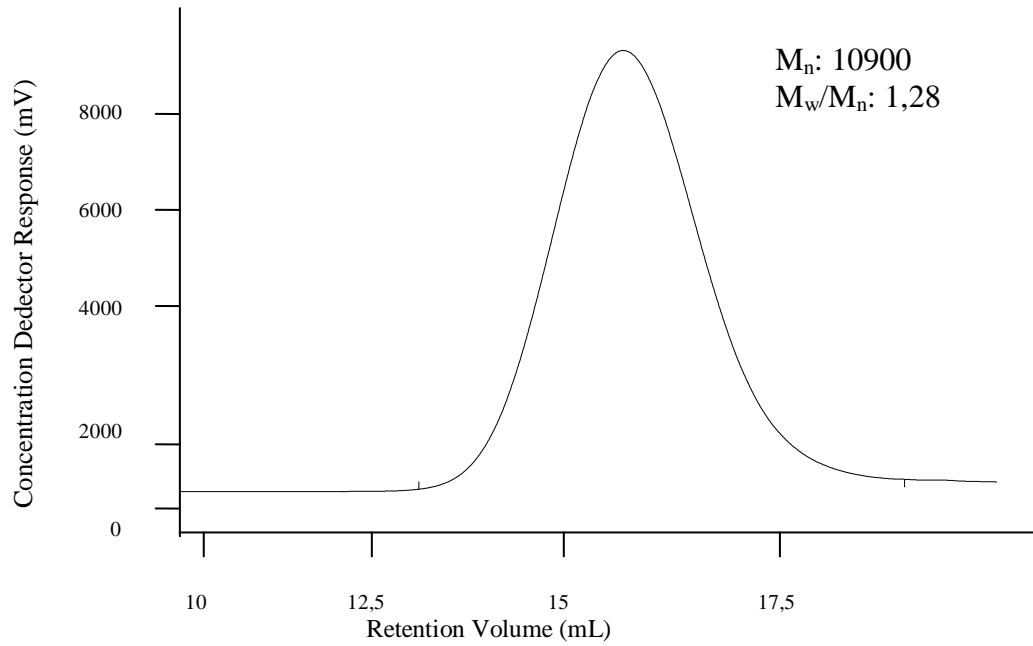
4.3 Başlatıcı Sentezi

4.3.1 PGMA-Br makrobaşlatıcı sentezi

Makrobaşlatıcı sentezi için; bir balona CuBr katalizör (0,22 gr) ve HMTETA ligant (0,42 mL) konularak ortamdan azot geçirilmiştir. Çözücü olarak kullanılan azot geçirilmiş THF (60 mL) ilave edilerek karışım bir süre azot altında tutulmuştur. Bir başka balonda ayrı ayrı azot geçirilmiş GMA monomer (15 mL) ve EBiB başlatıcı (0,23 mL) azot atmosferinde kanula yardımıyla diğer karışıma ilave edilmiştir. Böylece reaksiyon başlatılmıştır. Yapılan deneylerde, GPC sonuçlarına göre polimerizasyonun çok yavaş ilerlediği görülmüştür. Bu nedenle oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon yaklaşık 50 saat sonra sonlandırılmıştır. Genel reaksiyonun şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Nötr alumina kolonundan geçirilen polimer metanolde çöktürülmüş, freeze-drying ile çözücü tamamen uzaklaştırılmıştır. GPC analizi sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



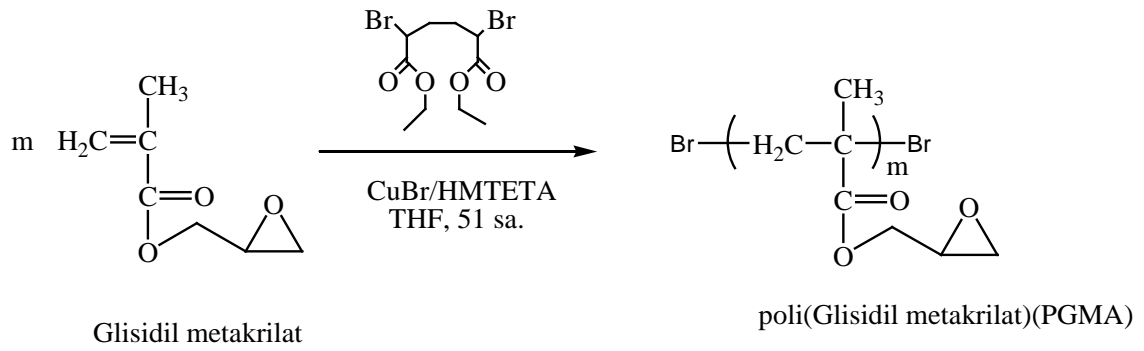
Şekil 4.1 ATRP ile PGMA-Br sentezi için genel reaksiyon şeması



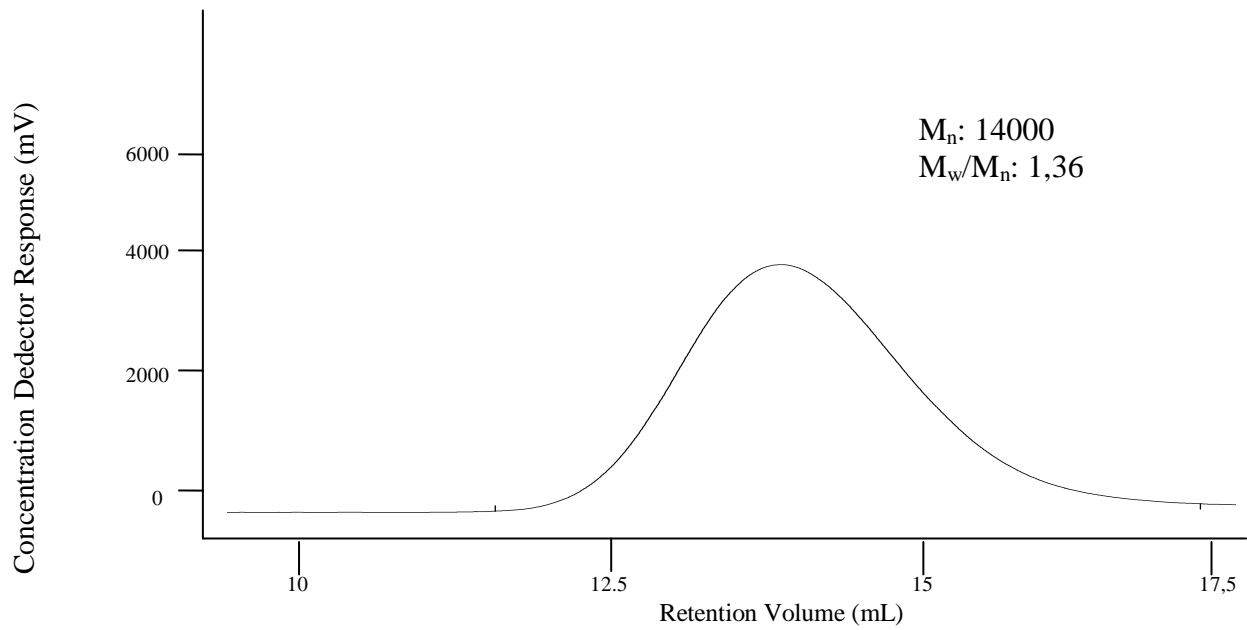
Şekil 4.2 PGMA-Br (EY-52) GPC kromatogramı

4.3.2 Br-PGMA-Br iki fonksiyonlu makrobaşlatıcı sentezi

Br-PGMA-Br sentezi için çift fonksiyonlu başlatıcı olan DEDBA (0,28 gr), GMA monomer (15 mL) içinde çözülerek azot geçirilmiştir. CuBr katalizör (0,22 gr), HMTETA ligant (0,42 mL) ve THF (60 mL) karışımının olduğu balona kanula ile azot atmosferinde ilave edilmiştir. Reaksiyon yaklaşık 51 saat oda sıcaklığında tutulmuştur. Polimer nötr alumina kolonundan geçirilerek metanolde çöktürülmüş, freeze-drying ile çözücü tamamen uzaklaştırılana kadar bekletilmiştir. GPC analiz sonuçları Şekil 4.4'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 ATRP ile Br-PGMA-Br sentezi için genel reaksiyon şeması



Şekil 4.4 Br-PGMA-Br (EY-53) GPC kromatogramı

Çizelge 4.1 ATRP ile sentezlenen PGMA-Br ve Br-PGMA-Br başlatıcılarının molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) ve moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n)

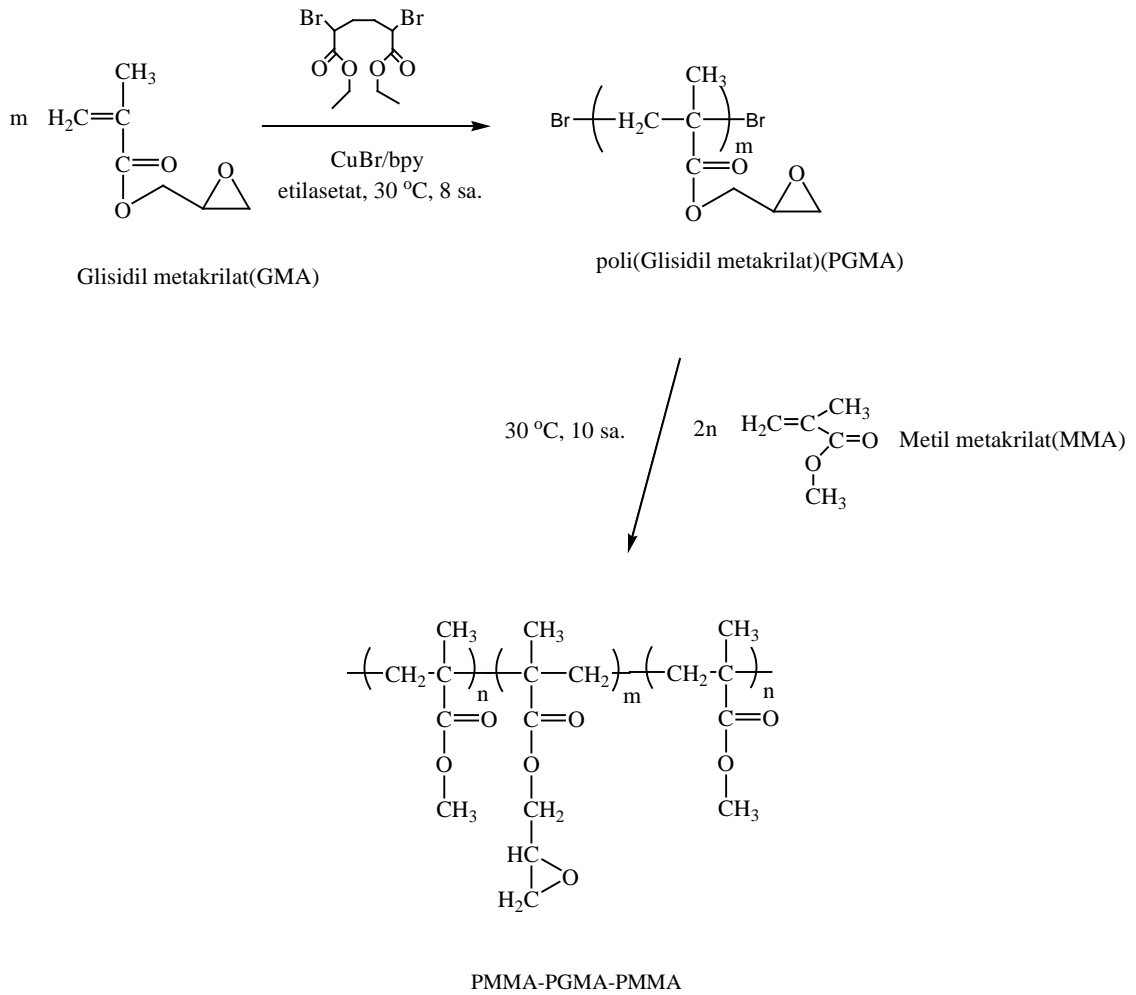
Polimer kodu	Polimer	M_n (teorik)	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)
EY-52	PGMA-Br	10000	10900	1,28
EY-53	Br-PGMA-Br	10000	14000	1,36

4.3.3 PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi

ATRP ile triblok kopolimer sentezi; ilk monomerin(GMA) yaklaşık % 90'ı polimerleştikten sonra ikinci monomer ilave edilerek yapılmıştır. CuBr katalizör (0,143 gr) ve bipyridin ligant (0,4 gr) bir balona alınarak azot geçirilmiştir. Aynı balona azot geçirilmiş etil asetat (25 mL) ilave edilerek bir süre daha azot altında tutulmuştur. Diğer balonda DEDBA başlatıcı (0,18 gr) ve GMA monomer (9,6 mL) karıştırılarak bir süre azot geçirilmiştir. Azot atmosferinde kanula yardımıyla diğer balona aktarılarak 30 °C'de reaksiyon başlatılmıştır. 4 saat sonra ikinci monomer MMA (1,87 mL) ilave edilmiş, yaklaşık 10 saat sonra reaksiyon sonlandırılmıştır. GPC analiz sonuçlarına göre reaksiyona girmeyen GMA monomeri kaldığı görülmüş, buna göre aynı deney tekrarlanarak ikinci monomer ilavesi 8 saat sonra yapılmıştır. Polimer silika kolonundan geçirilerek saflaştırılmıştır.

Yapılan deney için PMMA₁₀-PGMA₈₀-PMMA₁₀ (10/80/10 mol%) komonomer bileşimi hedeflenmiştir. Ayrıca PMMA₁₅-PGMA₇₀-PMMA₁₅ ve PMMA₂₀-PGMA₆₀-PMMA₂₀ komonomer bileşimlerine sahip triblok kopolimerler hedeflenerek, hesaplanan monomer, başlatıcı, katalizör ve ligant miktarlarıyla sentezlenmiştir. İlk aşamadaki

PGMA ve MMA ilavesinden sonraki PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerleri GPC ve NMR ile karakterize edilmiştir.



Şekil 4.5 ATRP ile PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi için genel reaksiyon şeması

4.3 Sonuç ve Tartışma

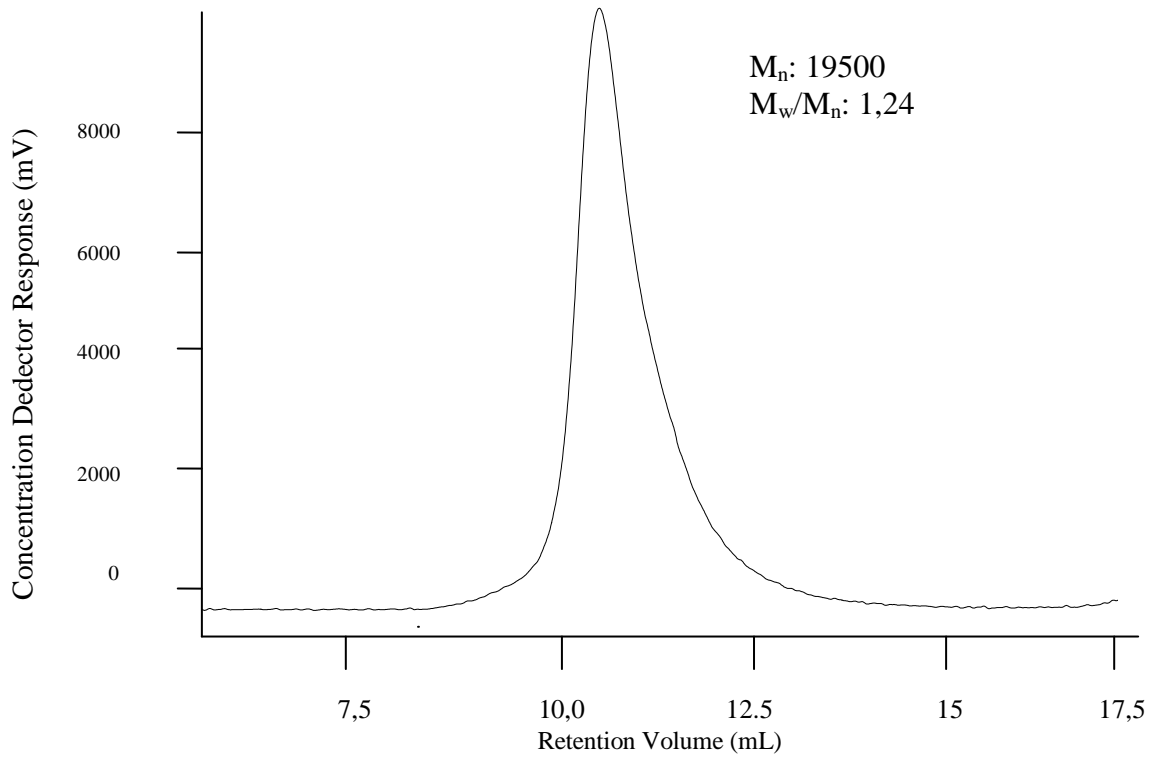
Sentezlenen makrobaşlatıcılar poli[glisidilmetakrilat]-*b*- poli[2-(dietilamino)etil metakrilat] (PGMA-*b*-PDEA) ve poli[2-(dietilamino)etil metakrilat]-*b*- poli[glisidilmetakrilat]-*b*-poli[2-(dietilamino)etil metakrilat] (PDEA-*b*-PGMA-*b*-PDEA) kopolimer sentezi için başlatıcı olarak kullanımı denenmiştir. Ancak EY-52 ve EY-53 makrobaşlatıcılarının di- ve triblok kopolimer sentezlerinde etkili olmadığı GPC sonuçlarından görülmüştür. GPC sonuçlarına bakıldığında makrobaşlatıcıların kullanılmadan önceki mol ağırlıklarının reaksiyon sonundaki mol ağırlıkları ile aynı olduğu yani reaksiyona girmediği anlaşılmıştır.

Başlatıcı olarak sentezlenen PGMA-Br ve Br-PGMA-Br living (yaşayan) polimerizasyon tekniklerinden atom transfer radikal polimerizasyon tekniğine göre sentezlenmiştir. Buna göre yeni bir monomer ilavesi ile başlatıcıdaki -Br (lar) ayrılarak eklenen monomerin bağlanması ve blok kopolimer oluşması beklenmiştir. Ancak başlatıcı sentezi için gerekli reaksiyon süresinin 50 saat gibi uzun bir süre olduğu düşünülecek olursa, oluşan polimerler zincirlerinin -Br'un yapıdan ayrılması ile birbirine bağlanmış olabileceği, bu nedenle yeni bir monomer zincirinin bağlanmadığı düşünülmüştür.

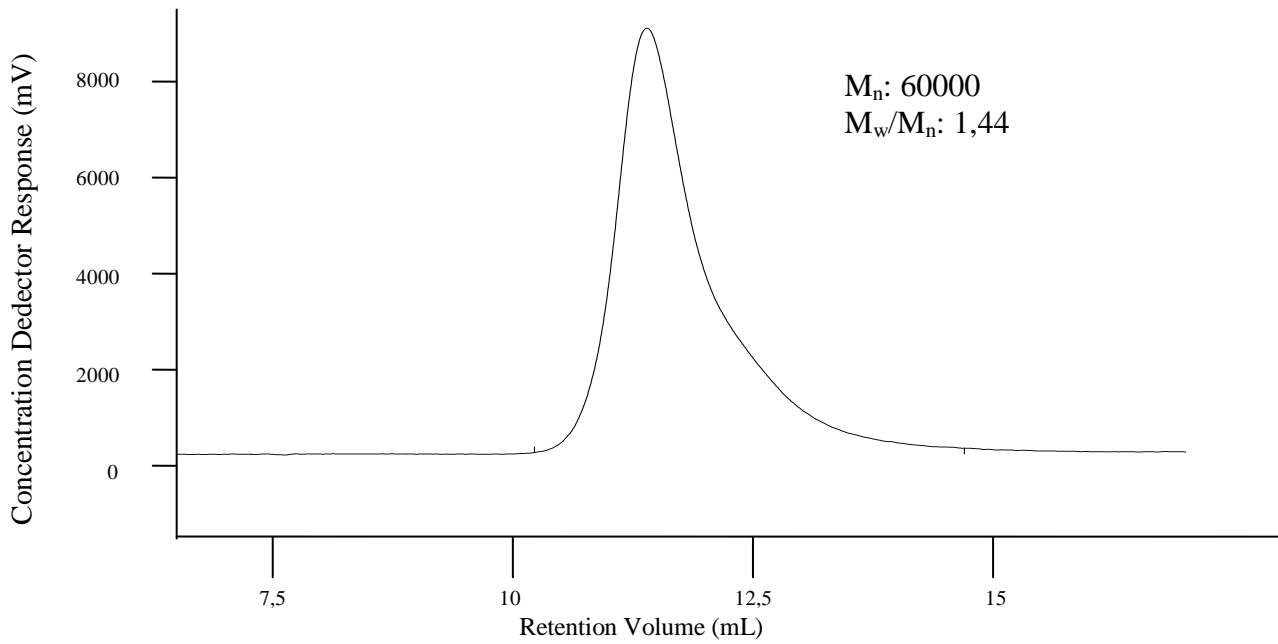
Sonuçta; PGMA homopolimeri, CuBr/HMTETA kataliz sistemi, EBiB ve DEDBA başlatıcılarıyla, çözücü THF kullanılarak sentezlenmiştir. ABA tipi triblok kopolimer sentezi için farklı kataliz sistemi ve çözücü kullanılması gerektiğine karar verilmiştir.

PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerleri ATRP ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Kopolimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) ve moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n) GPC ile belirlenmiş ve Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. GPC kromatogramları Şekil 4.6, 4.7'te verilmiştir. Komonomer bileşimleri ^1H NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. DP'ler teorik değer ile karşılaştırıldığında deneysel değerlerin fazla olduğu gözlenir. Bu fazlalık, başlatıcı veriminin tam olmaması ve

triblok kopolimerden homopolimer kalıntılarının uzaklaştırılması sonucudur. Kalıntıların uzaklaştırılması için polimer metanol/su karışımı içinde çöktürülmüştür. Homopolimer kalıntılarının uzaklaştırılması ile ikinci ve üçüncü blokların DP değerlerinde artış olacağı beklenen bir durumdur.



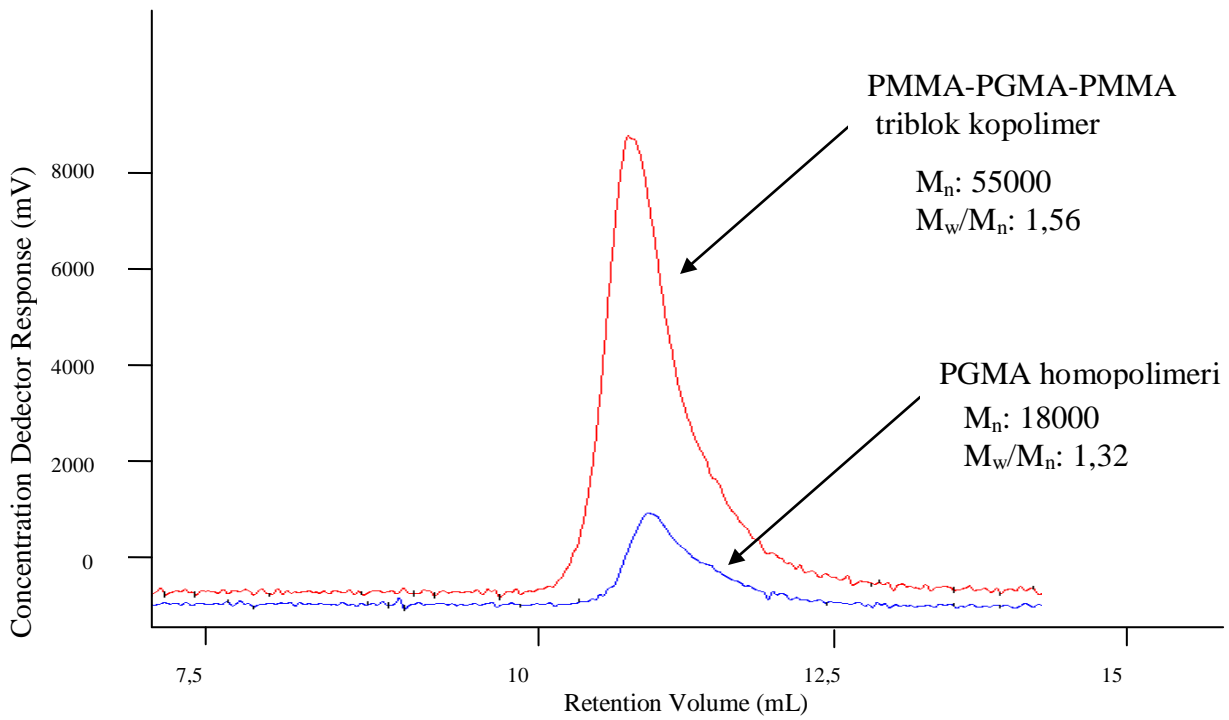
Şekil 4.6 PMMA_{8,5}-PGMA₈₃-PMMA_{8,5} triblok kopolimer sentezi için ilk aşama PGMA (EY-62a) homopolimeri GPC kromatogramı



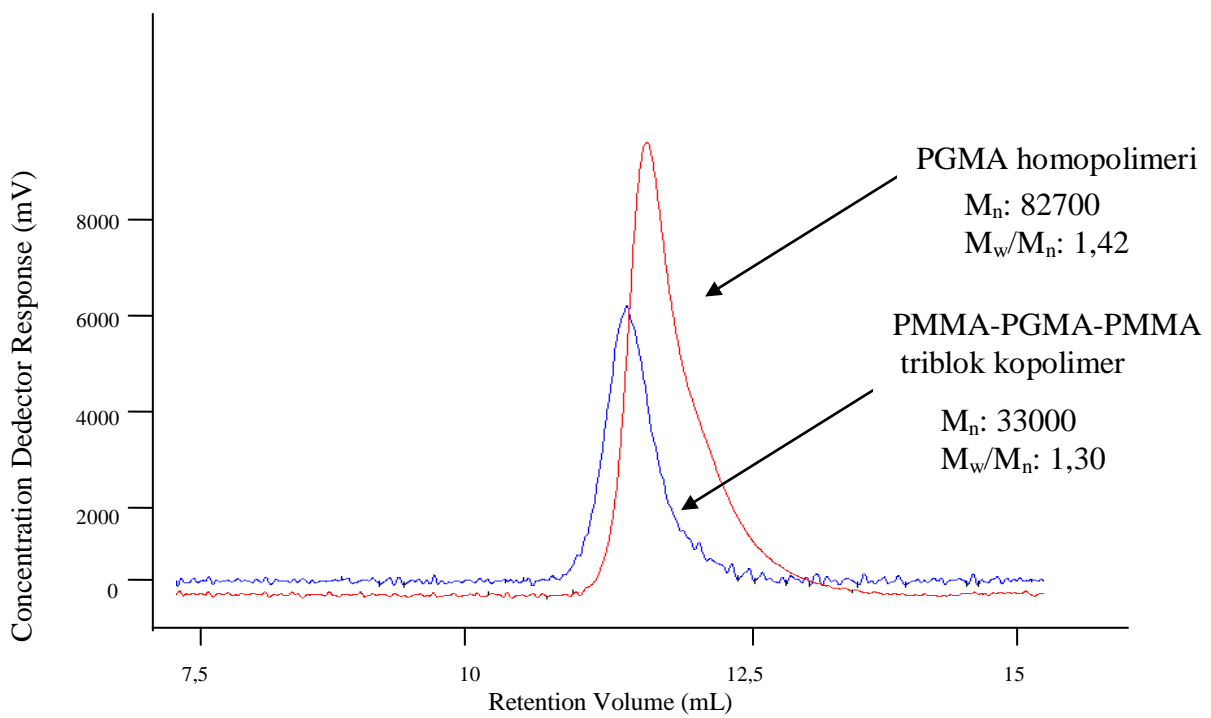
Şekil 4.7 PMMA-PGMA-PMMA (EY-62) triblok kopolimerin GPC kromatogramı

Çizelge 4.2 ATRP ile sentezlenen PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerlerin molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n), moleküler ağırlık dağılımları (M_w/M_n) ve triblok kopolimer kompozisyon değerleri.

Polimer kodu	M_n (teorik)	DP (teorik%)	M_n (GPC)	M_w/M_n (GPC)	Polimer bileşim (NMR mol%)
EY-62	30000	10/80/10	60000	1,44	8,5/83/8,5
EY-64	30000	15/70/15	55000	1,56	17/66/17
EY-65	40000	20/60/20	82700	1,42	24/52/24



Şekil 4.8 PMMA-PGMA-PMMA (EY-64) triblok kopolimerin GPC kromatogramı

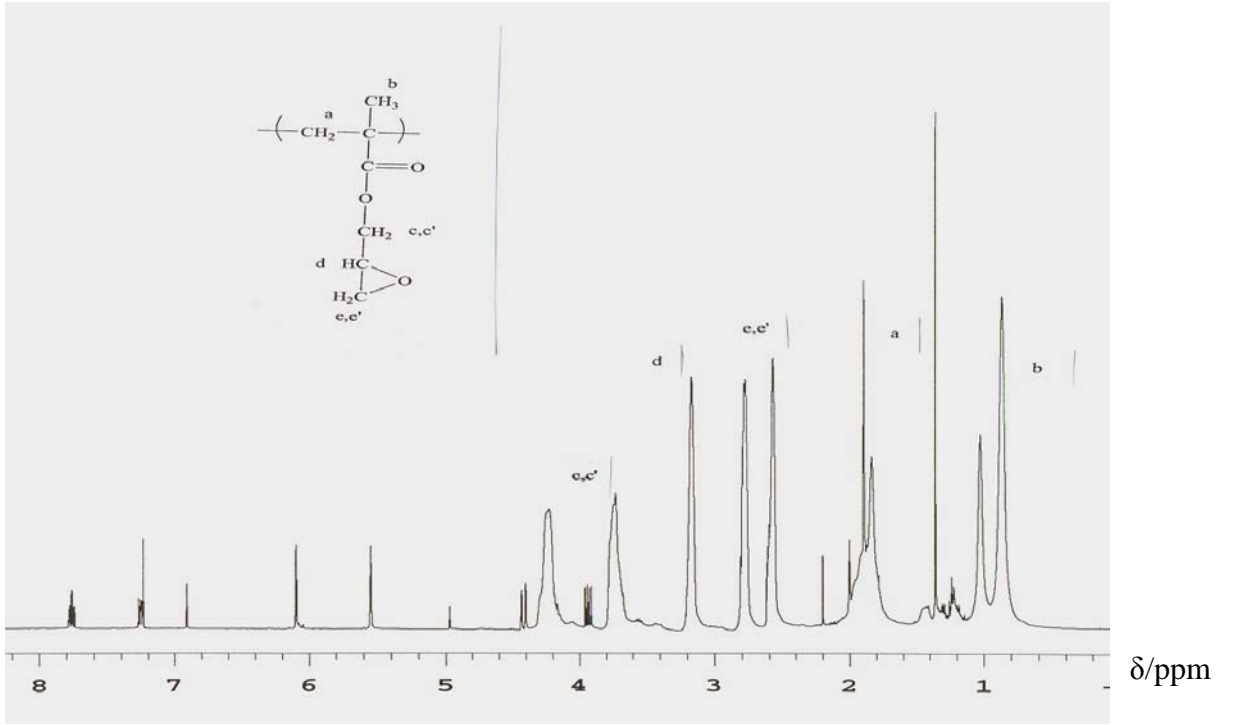


Şekil 4.9 PMMA-PGMA-PMMA (EY-65) triblok kopolimerin GPC kromatogramı

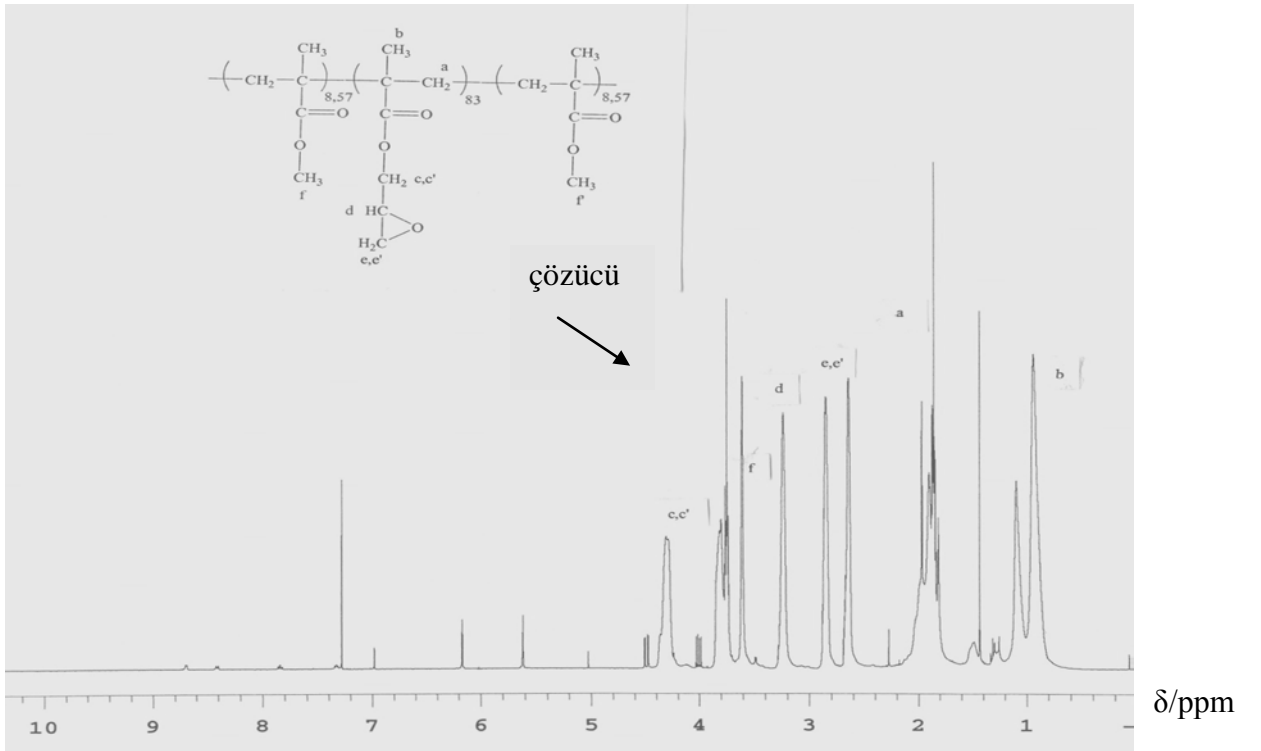
PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerlerin GPC sonuçlarına göre az da olsa monomer kalıntıları olduğunu göstermiştir. Silika kolonu ile katalizör-ligant kalıntıları uzaklaştırılmış, monomer kalıntıları için çöktürme yöntemi uygulanmıştır. Çok az miktarda THF'te çözünen polimer metanol-su (1:3) karışımına yavaş ve karıştırılarak dökülmüştür. Çöken polimerden freeze-drying ile çözücü uzaklaştırılmıştır. GPC sonuçlarına göre monomer kalıntılarının tamamı uzaklaşmıştır.

Çizelge 4.2 incelendiğinde teorik olarak hedeflenen molekül ağırlıkları ile GPC sonuçlarına göre bulunan molekül ağırlıkları arasında büyük fark gözlenmiştir. Bunun nedeni başlatıcı veriminin tam olmamasıdır. Polispersite değerleri de beklenenden yüksek çıkmıştır. Polidispersite değerlerini düşürmek ve daha dar molekül ağırlık dağılımlı triblok kopolimer sentezlenmesi için çalışmalar devam etmektedir.

¹H NMR spektrumlarında PGMA ve PMMA'a ait spesifik pikler işaretlenmiştir. Bu piklerin integrallerinin karşılaştırılmasıyla komonomer bileşimi hesaplanmıştır. PMMA'ın -OCH₃ protonlarına ait δ 3,3'teki pik ile PGMA'ın -OCHCH₂ protonlarına ait δ 2,4-2,6'daki piklerin integralleri karşılaştırılmıştır. Hedeflenen DP'ler ile ¹H NMR spektrumlarından hesaplanan DP'ler birbirine oldukça yakın çıkmıştır (Çizelge 4.2).

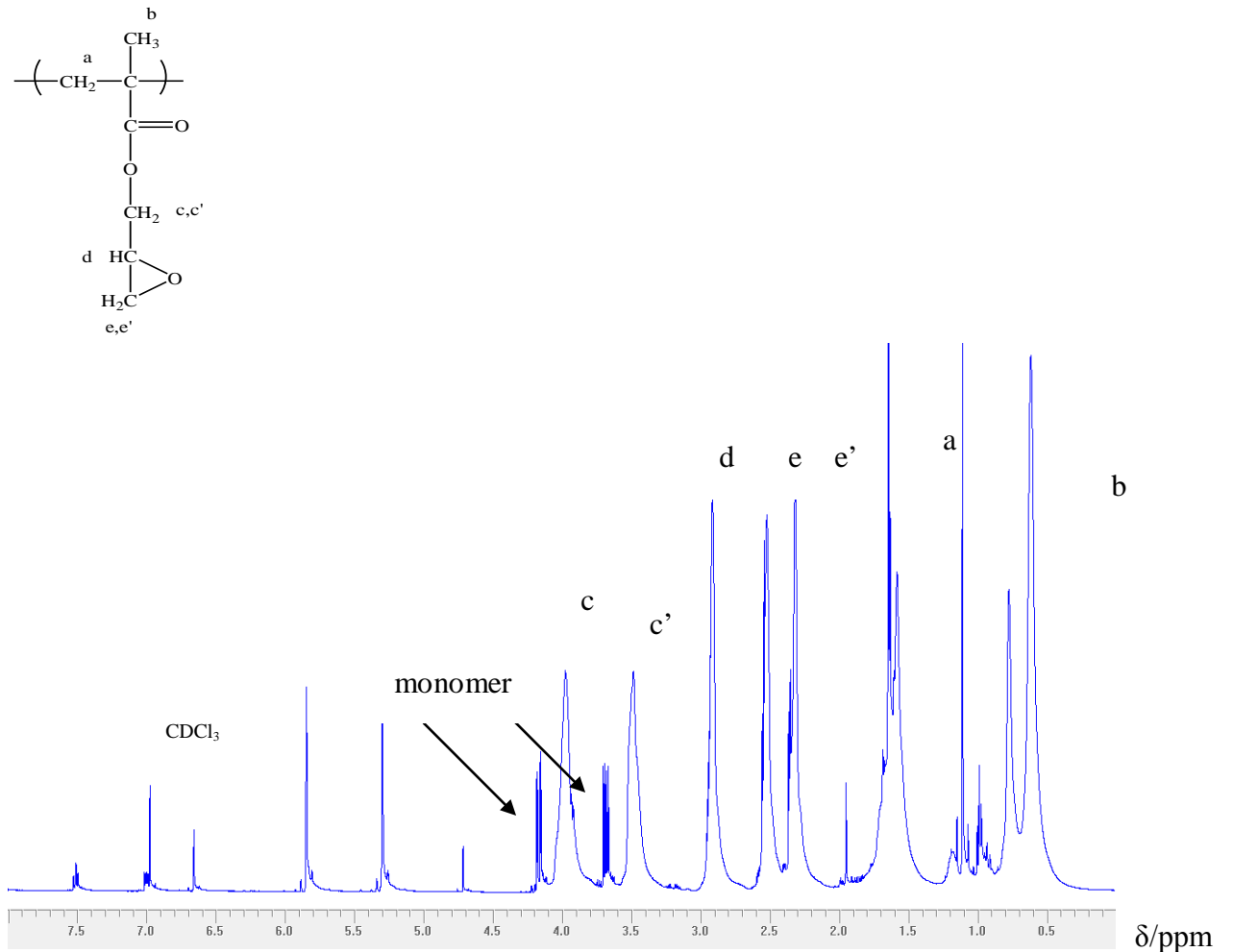


Şekil 4.10 PGMA (EY-62a) homopolimerinin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde).

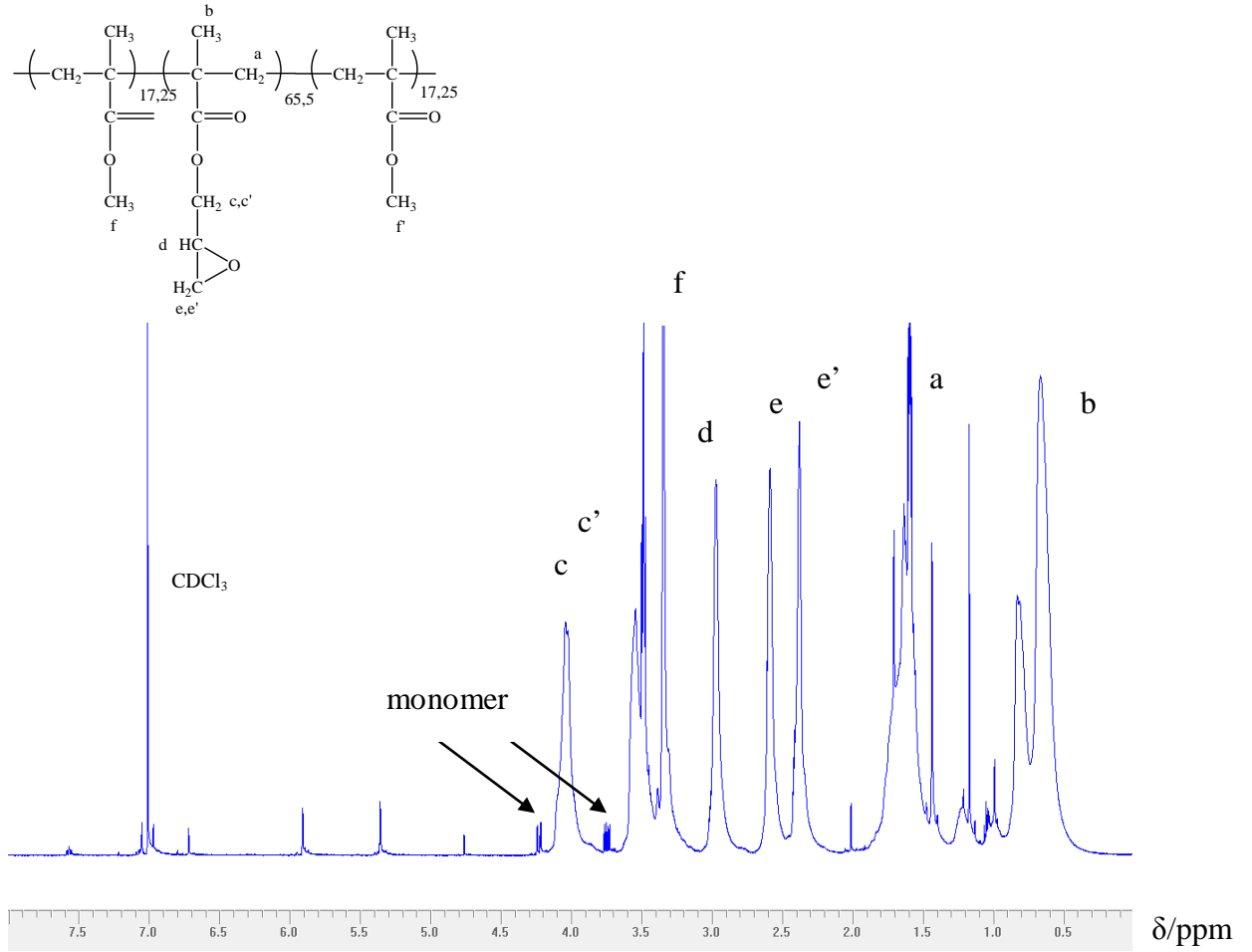


Şekil 4.11 PMMA_{8.5}-PGMA₈₃-PMMA_{8.5} triblok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde).

PMMA_{8,5}-PGMA₈₃-PMMA_{8,5} (EY-62) triblok kopolimeri ve ilk aşamada sentezlenen PGMA (EY-62a) homopolimeri için ¹H NMR spektrum sonuçları Şekil 4. ve Şekil 4. 'da gösterilmiştir. Glisidil metakrilat ve metil metakrilat monomerlerine ait pikler spektrum üzerine işaretlenmiştir. PGMA homopolimerinin GPC sonuçlarına göre monomer kalıntısı olmamasına rağmen ¹H NMR sonuçlarına göre az miktarda monomer kaldığı anlaşılmıştır. Triblok kopolimer için alınan ¹H NMR spektrumuna göre çözücünün tamamen uzaklaştırılmadığı görülmüştür.

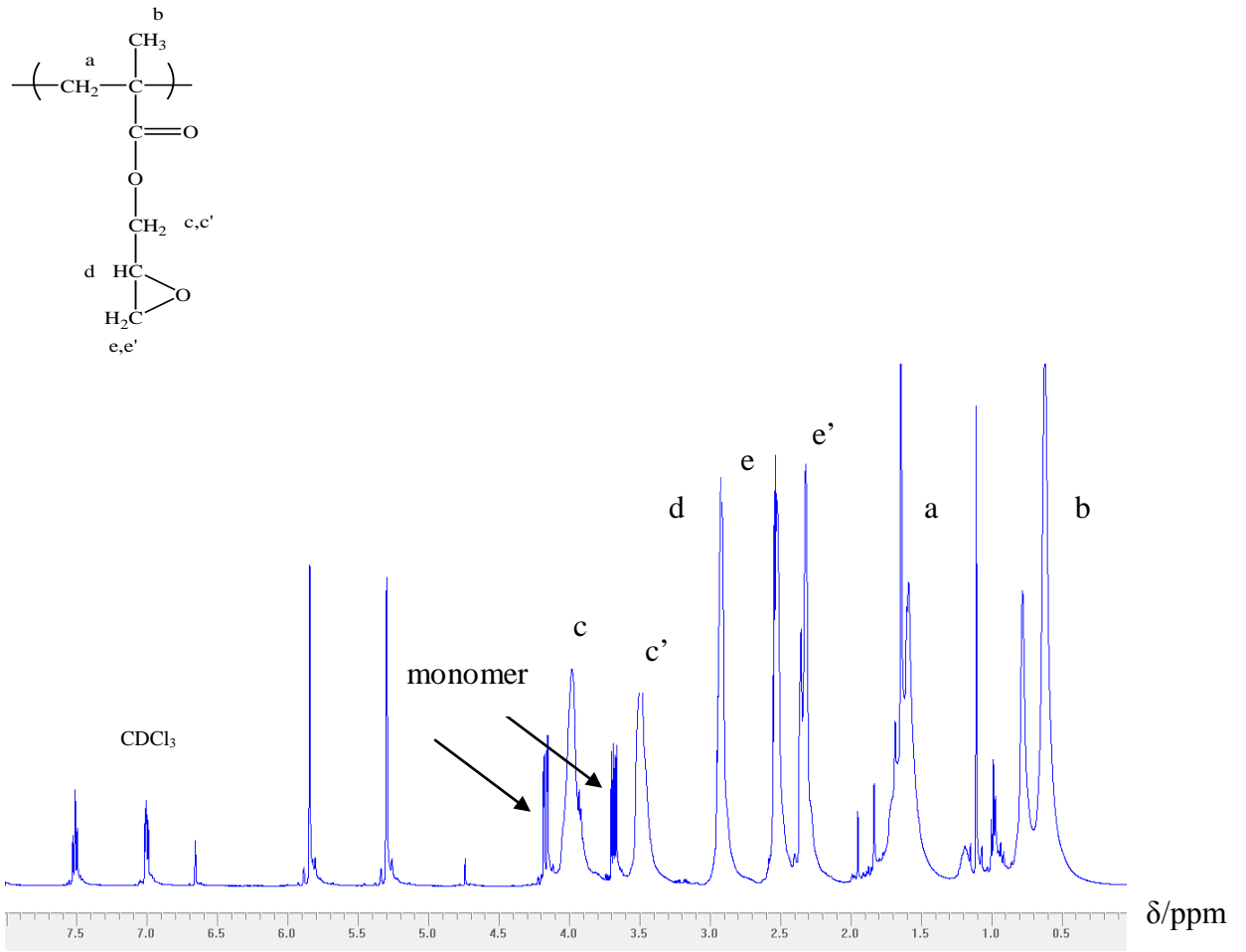


Şekil 4.12 PMMA_{17,25}-PGMA_{65,5}-PMMA_{17,25} triblok kopolimeri için ilk aşamada sentezlenen PGMA (EY-64a) homopolimeri için ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde).



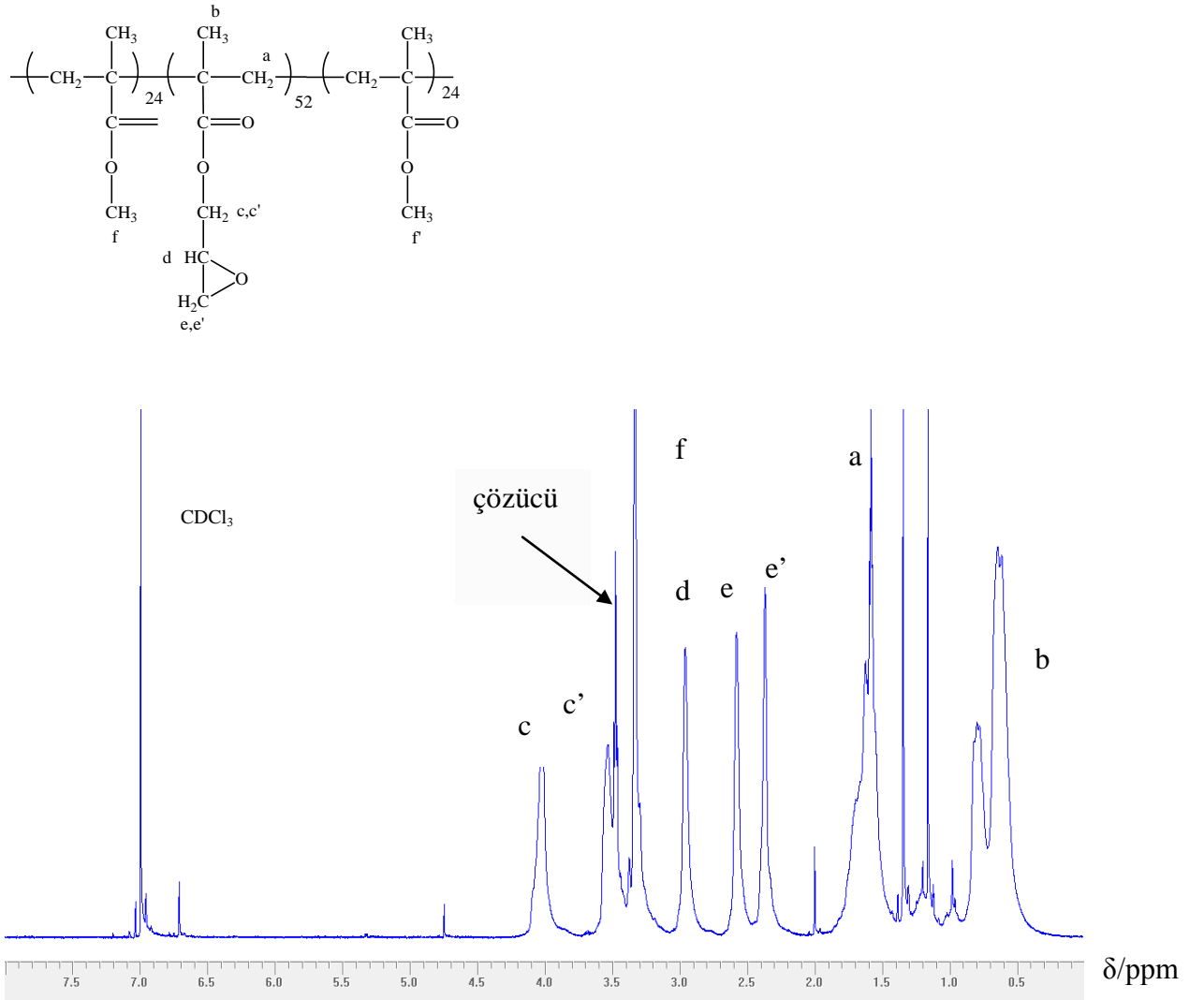
Şekil 4.13 PMMA₁₇-PGMA₆₆-PMMA₁₇ (EY-64) triblok kopolimeri için ¹H NMR Spektrumu (CDCl₃ içinde).

EY-64a ve EY-64 için verilen ¹H NMR spektrumları incelendiğinde monomer kalıntılarının olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.'da görülen monomer pikinin Şekil 4.'de azaldığı görülmüştür. İlk aşamada reaksiyona girmeyen GMA monomerinin ikinci monomer (MMA) ilavesinden sonra polimer zincirine katılarak mol ağırlığının yükselmesine neden olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.14 PMMA₂₄-PGMA₅₂-PMMA₂₄ triblok kopolimeri için ilk aşamada sentezlenen

PGMA (EY-65a) homopolimeri için ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 içinde).



Şekil 4.15 PMMA₂₄-PGMA₅₂-PMMA₂₄ (EY-65) triblok kopolimeri için ¹H NMR spektrumu (CDCl₃ içinde).

EY-65a için verilen ¹H NMR spektrumunda monomer kalıntılarına ait pikler görülmüştür. Reaksiyonun devamında tüm monomerlerin polimer zincirine katılmasıyla monomer piklerinin EY-65 için verilen ¹H NMR spektrumunda olmadığı görülmüştür.

ATRP ile PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimer sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. $PMMA_{8,5}-PGMA_{83}-PMMA_{8,5}$, $PMMA_{17}-PGMA_{66}-PMMA_{17}$ ve $PMMA_{24}-PGMA_{52}-PMMA_{24}$ olmak üzere bir seri triblok kopolimer sentezlenmiştir. GPC ile molekül ağırlığı, moleküler ağırlık dağılımı, 1H NMR spektroskopisiyle monomer bileşimi (mol %) bulunmuştur.

ABA tipi PMMA-PGMA-PMMA triblok kopolimerler sentezlenirken; ilk aşamada sentezlenen homopolimerin % 90 dönüşümü gerçekleştikten sonra ikinci monomer ilave edilmiştir. Bu nedenle GPC ve 1H NMR sonuçlarına monomer kalıntıları olduğu gözlenmiştir. İlk aşamada reaksiyona girmeyen monomerlerin ikinci monomer ilavesinden sonra polimer zincirine katılarak molekül ağırlığını artırmış olabileceği düşünülmüştür. Kalıntıların uzaklaştırılması için çöktürme işlemi yapılmış ancak yinede tamamen uzaklaştırılamamıştır.

Hedeflenen molekül ağırlıkları ile analiz sonuçlarına göre bulunan molekül ağırlıkları arasında fark görülmüştür. Başlatıcı veriminin düşük olması ya(da) bazı polimer zincirlerinin sonlanması nedeniyle hem molekül ağırlığı artmış hem molekül ağırlık dağılımı (M_w/M_n) yüksek çıkmıştır.

Glisidil metakrilat bazlı ABA tipi triblok kopolimerler GMA monomerinin yapısında bulunan oksijen halkası açılmadan sentezlenmiştir. Çalışmaların devamında PGMA oksijen halkası açılarak -OH bağlanacaktır. Yapıda -OH'ın bulunması bu molekülün farklı fonksiyonel gruplarla etkileşime girmesine olanak sağlayacaktır. Bu sayede birçok uygulama olanı bulabilecek polimerler sentezlenecektir. Çiçek miseller oluşturularak, ABC tipi triblok kopolimerler sentezlenerek shell-cross linked (SCL) nanokürelerin yapılması hedeflenmiştir.

5. KAYNAK DİZİNİ

A.S. Brar , A. K. Goyal, 2008, European Polymer Journal, 4082–4091.

Baysal, B., Polimer Kimyası, 1994, ikinci Baskı, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Basımevi, Ankara.

Coessens, V., Pintauer, T. and Matyjaszewski, K., (2001) Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polym. Sci., 337-377

Cameron, N., 2004, Controlled radical polymerization methods, University of Durham, Semhsybio Meeting, Durham Castle.

Elias, H. -G., 1984, Macromolecules, Vol. 2, 2nd Edn., John Wiley, New York.

Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. ve Teyssie, P., 1996, Controlled Radical Polymerization of Methacrylic Monomers in the Presence of a Bis(ortho-chelated) Arylnickel(II) Complex and Different Activated Alkyl Halides, Macromolecules, 8576-8582

Gorg, B .K., Corredor, J. and Subramanian, R. V., 1977, J. Macromol. Sci., 1567.

Kotani, Y., Kamigaito, M. ve Sawamoto, M., 1999, Re(V)-Mediated Living Radical Polymerization of Styrene:1 ReO₂I(PPh₃)₂/R-I Initiating Systems, Macromolecules, 2420-2424.

Kurbanova, R., 1995, Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Lecomte, P., Drapier, I., Dubois, P., Teyssie, P. and Jerome, R., 1997, Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, 7631-7633

Matyjaszewski, K., Wang, J. -L., Grimaud, T. and Shipp, D. A., 1998, Controlled/"Living" Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Various Initiation Systems, *Macromolecules*, 1527-1534

Matyjaszewski, K., Wei, M., Xia, J. ve Gaynor, S. G., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Copper Carboxylate Complexes, 1998, *Macromol. Chem. Phys.*, 2289-2292

Matyjaszewski, K., 1998, *Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 685, American Chemical Society, Washington D.C.

Matyjaszewski, K. 1999, *Chem. Eur. J.*, 3095.

Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. -J. ve Shipp, D. A., 1999, An Investigation into the CuX/2,2'-Bipyridine (X = Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile, *Macromolecules*, 6431-6438.

Matyjaszewski, K., 2000, *Controlled/Living Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, Vol. 768, American Chemical Society, Washington D.C.,

Matyjaszewski, K. and Xia, J., 2001, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 2921-2990.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T., 1995, Polymerization of Methyl-methacrylate with the Carbon-tetrachloride dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II) Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 1721-1723

Moineau, G., Granel, C., Dubois, P., Jerome, R. and Teyssie, P., 1998, Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by an Alkyl Halide in the Presence of the Wilkinson Catalyst, *Macromolecules*, 542-544

Mihaela, C.I., Norah G.M., Selwyn, F.M., 2003, Evaluation of bis(2-pyridinal)ethylenediimine as ligend for atom transfer radical polymerization of methylmetacrylate: influence of polar solvents, *Polm. Int.*, 889-907 Chemistry Department, University of Western/Cape South Africa.

Percec, V. and Barboiu, B., 1995, "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated by Arenesulfonyl Chlorides and CuI(bpy)_nCl, *Macromolecules*, 7970-7972.

Percec, V., Barboiu, B., Neumann, A., Ronda, J. C. and Zhao, M., 1996 Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization of Styrene Initiated with Arenesulfonyl Chlorides From Heterogeneous to Homogeneous Catalysis, *Macromolecules*, 3665-3668.

Ping Jiang, Yi Shi, Pengsheng Liu, Yuanli Cai, 2007, Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

Pintauer, T., Reinöhl, U., Feth, M., Bertagnolli, H. and Matyjaszewski, K., 2003 Extended X-ray Absorption Fine Structure Study of Copper(I) and Copper(II) Complexes in Atom Transfer Radical Polymerization, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2082-2094.

KAYNAK DİZİNİ (devam)

Rodrigo París, José Luis de la Fuente, 2008, *Reactive & Functional Polymers*, 1004–1012

Rodrigo París, Beatriz Mosquera, José Luis de la Fuente, 2008, *European Polymer Journal*, 2920–2926.

S. Dawlee, A. Jayakrishnan, M. Jayabalan, 2008, Springer Science-Business Media.

S. Gohsh, N. Krishnamurti, 2000, *Eur. Polym. J.*, 2125.

Saçak M., 2004, *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.*

Teodorescu, M., Gaynor, S. and Matyjaszewski, K., 2000, Halide Anions as Ligands in Iron-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2335-2339

Wang, J. -S. and Matyjaszewski, K., 1995, Controlled/"Living" Radical Polymerization. Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 7901-7910

