

**POLİ(ETİLMETAKRİLAT) İÇERİKLİ
MAKROMONOMER SENTEZİ, STİREN İLE TARAK
KOPOLİMER HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Süleyman SARAÇ

**Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES**

EKİM-2013

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(ETİLMETAKRİLAT) İÇERİKLİ MAKROMONOMER SENTEZİ, STİREN İLE
TARAK KOPOLİMER HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Süleyman SARAÇ
(091117102)**

**Anabilim Dalı: Fizikokimya
Programı: Kimya**

Danışman: Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28.08.2013
Tezin Savunulduğu Tarih : 26.09.2013**

EYLÜL-2013

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİ(ETİLMETAKRİLAT) İÇERİKLİ MAKROMONOMER SENTEZİ, STİREN İLE
TARAK KOPOLİMER HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Süleyman SARAÇ
(091117102)**

**Anabilim Dalı: Fizikokimya
Programı: Kimya**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:
Tezin Savunulduğu Tarih:**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ (FÜ)

:Doç. Dr. Erol ÇİL (FÜ)

EYLÜL-2013

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım çok kıymetli Hocam Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aynı laboratuvarında çalıştığım değerli arkadaşlarım Feride BEZGİN, Gülben TORĞUT, Güzin PIHTILI ve Fatih BİRYAN'a ve Kimya Bölümü'ndeki hocalarıma ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Benden hiçbir zaman destek ve ilgisini esirmeyen bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, babama, anneme, kardeşlerime ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

Süleyman SARAÇ

ELAZIĞ-2013

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLOLAR LİSTESİ.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP).....	2
1.1.1. Başlatıcı	3
1.1.2. Katalizör	3
1.1.3. Monomerler	4
1.1.4. Çözücüler	4
1.2. ATRP’de Başlatıcı, aktivatör (kompleks) ve deaktivatör sisteminin oluşum mekanizması	4
1.3. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi.....	6
1.4. Viskozite	8
1.5. Polimerlerde Dielektrik Özellikler	8
1.6. Polimer Çeşitleri.....	11
1.6.1. Tarak (fırça) Tipi Kopolimerler	11
1.6.1.1. Tarak Polimerler.....	11
1.7. Moleküler Fırçaların Sentezi	13
1.8. Fırça Tipi Graft Kopolimerlerin Uygulama Alanları	13
1.9. Bu Konudaki Literatür Çalışması.....	14
2. MATERYAL VE METOT.....	16
2.1. Kullanılan Cihazlar	16
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	16
2.3. 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one (KMHK)’ in Sentezi	17
2.4. 7-Hidroksi,4-Metil Kumarin uç gruplu EMA’nın Sentezi (KEMA).....	17
2.5. Metakrilat uç grublu KMEMA Makromerinin Sentezi	17
2.6. KMEMA Makromerinin Stiren ile Tarak Kopolimerinin Hazırlanması [Poli(KMEMA)-comb-St]	18
3. BULGULAR.....	20
3.1. 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one (KMHK)’in Karakterizasyonu.....	20
3.2. KEMA’nın Karakterizasyonu	21
3.3. KMEMA’nın Karakterizasyonu	23
3.4. KMEMA Makromerinin Stiren ile Tarak Kopolimerlerinin Karakterizasyonu [Poli(KMEMA-comb-%54St),Poli(KMEMA-comb-%16St),Poli(KMEMA-comb-%St)].....	26

3.5.	KMEMA Makromonomerinin Stiren ile Tarak Polimerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi	29
3.6.	Farklı Bileşimlerde Elde Edilen Tarak Polimerlerin Termal Analiz Ölçümleri..	29
3.7.	Poli(KMEMA-comb-%54St); Poli(KMEMA-comb-%16St); Poli(KMEMA-comb-%9St) GPC Ölçümleri	33
3.8.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Viskozite Ölçümleri.....	35
3.9.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik ölçümleri.....	37
3.10.	TGA eğrilerinden Aktivasyon Enerjilerinin Tayini Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri	38
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	41
	KAYNAKLAR	47
	ÖZGEÇMİŞ.....	51

ÖZET

Bu çalışmada önce etil-4-kloroasetoasetat'ın rezorsinol ile reaksiyonundan 4-klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one (KMHK) sentezlendi. Daha sonra atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metodu ile 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one kumarin başlatıcısı (KMHK) kullanılarak etilmetakrilat ile kumarin uç gruplu poli(EMA) hazırlandı. Hidroksil grubu taşıyan kumarin uç gruplu etilmetakrilatın metakriloilklorür ile reaksiyonundan makromonomer (KMEMA) sentezlendi. Elde edilen KMEMA makromonomeri serbest radikal polimerizasyon (SRP) yöntemiyle stiren ile etkileştirilerek farklı bileşimli tarak polimerleri poli(KMEMA-comb-St)] sentezlendi. Elde edilen tarak polimerlerin karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri ile yapıldı. Termal davranışları TGA, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile ölçüldü. Ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indisleri GPC ile tayin edildi. Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak intrisink viskoziteleri tayin edildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden, Flayn-wall ozawa metoduna göre poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin termal bozunmaya yönelik aktivasyon enerjileri hesaplandı. Ayrıca frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin dielektrik davranışları incelendi.

Anahtar kelimeler: Makromonomer, tarak polimerler, ATRP, dielektriksel özellik

SUMMARY

Macromonomer Synthesis Containing Poly(Ethylmethacrylate) Preparation and Characterization of Their Brush Type Copolymer

In this study, 4-chloromethyl-2-oxo-7-hydroxy-2H-chromene-2-one (KMHC) was synthesized by reaction of ethyl-4-chloroacetate with resorcinol. The poly(ethyl methacrylate) ended coumarine bearing hydroxyl group (KEMA) was prepared by ethyl methacrylate with using 4-chloromethyl-7-hydroxy coumarine (KMHC) as initiator by atom transfer radical polymerization (ATRP) method. The macroinitiator was synthesized from reaction of methacryloyl chloride and poly(EMA) ended coumarine group synthesized. Molecular brushes of poly(KMEMA-comb-St) were synthesized by reaction of macromonomers, KMEMA, with styrene by free radical polymerization method (SRP) in different compositions. The characterization of obtained molecular brushes was investigated by FT-IR and $^1\text{H-NMR}$. The TGA and DSC techniques were used to investigate the glass transition temperature and thermal behaviors of molecular brushes. GPC was used to investigate the average molecular weight and polydispersity. Intrinsic viscosities were measured by using Ubbelohde viscosity meter. The activation energies on thermal decomposition for molecular brushes of poly(KMEMA-comb-St) were determined from the deterioration curves of different heating rate according to the technique of Flynn-wall. Dielectric behavior of poly(KMEMA-comb-St) brush polymers was investigated as a function of frequency and temperature.

Keywords: Macromonomer, brush polymers, ATRP, dielectric properties

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması	2
Şekil 1.2.	ATRP yoluyla sentezlenen brom zincir uçlu polistiren molekülü	6
Şekil 1.3	a- b.....	12
Şekil 2.1.	KMHK 'in sentez reaksiyonu.	17
Şekil 2.2.	KEMA'nın sentez reaksiyonu	17
Şekil 2.4.	Poli(KMEMA)-comb-Pst Sentez reaksiyonu.....	19
Şekil 3.1.	KMHK'ın IR Spektrumu	20
Şekil 3.2.	KMHK'nın ¹ H-NMR Spektrumu (D6-aseton, DMSO).....	21
Şekil 3.3.	KEMA'nın IR Spektrumu.....	22
Şekil 3.4.	KEMA'nın ¹ H-NMR spektrumu	23
Şekil 3.5.	KMEMA'nın IR Spektrumu	24
Şekil 3.6.	KMEMA'nın ¹ H-NMR Spektrumu	25
Şekil 3.7.	a) Poli(KMEMA-comb-%54St),b) Poli(KMEMA-comb-%16St) c) Poli(KMEMA-comb-%9St) IR Spektrumu	26
Şekil 3.8.	Poli(KMEMA-comb-%54St) ¹ H-NMR Spektrumu	27
Şekil 3.9.	Poli(KMEMA-comb-%16St) ¹ H-NMR Spektrumu	27
Şekil 3.10.	Poli(KMEMA-comb-%9St) ¹ H-NMR Spektrumu	28
Şekil 3.11.	Poli(KMEMA-comb-%54St) DSC Eğrisi	30
Şekil 3.12.	Poli(KMEMA-comb-%16St) DSC Eğrisi	31
Şekil 3.13.	Poli(KMEMA-comb-%9St) DSC Eğrisi	31
Şekil 3.14.	Poli(KMEMA-comb-%54St) TGA Eğrisi	31
Şekil 3.15.	Poli(KMEMA-comb-%16St) TGA Eğrisi	32
Şekil 3.16.	Poli(KMEMA-comb-%9St) TGA Eğrisi.....	32
Şekil 3.17.	Poli(KMEMA-comb-%54St) GPC Eğrisi	33
Şekil 3.18.	Poli(KMEMA-comb-%16St) GPC Eğrisi	34
Şekil 3.19.	Poli(KMEMA-comb-%9St) GPC Eğrisi	34
Şekil 3.20.	Poli(KMEMA-comb-%54St) Tarak Polimerlerinin C _{η_{sp}} /C grafiği	35
Şekil 3.21.	Poli(KMEMA-comb-%16St) Tarak Polimerlerinin C _{η_{sp}} /C grafiği.....	36
Şekil 3.22.	Poli(KMEMA-comb-%9St) Tarak Polimerlerinin C _{η_{sp}} /C grafiği.....	36
Şekil 3.23.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği.....	37
Şekil 3.24.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Kayıplarının Frekansla Değişim Grafiği	37
Şekil 3.25.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.....	38
Şekil 3.26.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri.....	39
Şekil 3.27.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri.....	40

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 3.1.	KMHK'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi	20
Tablo 3.2.	¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi.....	21
Tablo 3.3.	KEMA'nın IR Spektrumunun değerlendirilmesi.....	22
Tablo 3.4.	KEMA'nın ¹ H-NMR spektrumu değerlendirmesi	23
Tablo 3.5.	KMEMA'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi	24
Tablo 3.6.	KMEMA'nın ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi.....	25
Tablo 3.7.	Poli(KMEMA-comb-%54St);Poli(KMEMA-comb-%16St); Poli(KMEMA-comb-%9St) IR Spektrumu değerlendirilmesi	26
Tablo 3.8.	Poli(KMEMA-comb-%54St) ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi	27
Tablo 3.9.	Poli(KMEMA-comb-%16St) ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi	28
Tablo 3.10.	Poli(KMEMA-comb-%9St) ¹ H-NMR Spektrumu değerlendirilmesi	28
Tablo 3.11.	Poli [(KMEMA-comb-St)] tarak polimerlerinin ¹ H-NMR spektrumlarından bulunan % bileşim değerleri	29
Tablo 3.12.	Poli(KMEMA-comb-%54St);Poli(KMEMA-comb-%16St); Poli(KMEMA-comb-%9St) TGA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	33
Tablo 3.13.	Poli [(KMEMA-comb-St)] tarak polimerlerinin GPC sonuçları	34
Tablo 3.14.	Poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri.....	36
Tablo 3.15.	Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin TGA Termogramlarının Değerlendirilmesi	39
Tablo 3.16.	Flynn-Wall-Ozawa eğrilerinden faydalanılarak bulunan değerler	40

SEMBOLLER LİSTESİ

ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyon
CRP	: Kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon
RAFT	: Tersinir katılma-bölünme zincir polimerizasyonu
SFRP	: Kararlı serbest radikal polimerizasyon
EMA	: Etilmetakrilatmonomeri
KMHK	: 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one
KEMA	: 7-Hidroksi,4-Metil Kumarin uç gruplu EMA'nın Sentezi
KMEMA	: Metakrilat uç gruplu makromonomer sentezi
Poli(KMEMA)-comb-St:	KMEMA Makromonomerinin Stiren ile Tarak Kopolimerinin Hazırlanması
M	: Monomer
TEA	: Trietilamin
THF	: Tetrahydrofuran çözücüsünde
TGA	: Termo Gravimetri
Ea	: Aktivasyon enerjisi
F-W-O	: Flyn-Wall-Ozawa
H.I	: Heterojenlik indisi
k_h^I	: Huggins sabiti
ka	: Aktivasyon hız sabiti
kd	: Deaktivasyon hız sabiti
kp	: Çoğalma hız sabiti
kt	: Sonlanma hız sabiti
c	: Derişimi
M_t	: Metal
n	: Metalin yükü
η	: İntrinsik viskozite veya vizkosite katsayısı
η_{sp}	: Spesifik viskozite

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle beraber polimerler esnek, hafif kolay işlenebilir ve kimyasal olarak inert olmaları gibi özelliklerinden dolayı oldukça önemlidirler. Bu nedenle polimer sentezinin önemi her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda blok, aşı, yıldız ve tarak polimerlerin sentezinde kullanılan uç fonksiyonel gruplu polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar oldukça yaygındır. Makromonomer olarak bilinen bu tür polimerlerin zincir uçlarında aktif gruplar bulunmaktadır.

Makromonomer anlam olarak, polimerin ana zincirinde veya zincir ucunda polimerleşebilir gruplar taşıyan polimeri ifade etmektedir, polimerleşebilir gruplar stiril, metakril, vinil ester, oksiran gibi gruplar olabilir [1].

Makromonomerler anyonik, katyonik ve radikalik yöntemlerle sentezlenebilir. Bu konuyla ilgili ilk çalışmalar Bamford ve White tarafından yapılmıştır [2]. Daha sonra Milkovic ve Chaing yaptıkları çalışmalar sonucu yeni bir kavram olan “makromonomer” kavramını getirmişler [3] ve anyonik yaşayan bir polimerin uç grubunu fonksiyonel gruplar ile etkileştirerek çeşitli makromonomerler sentezlemişlerdir [4,5]. Daha sonra makromonomerlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar artmıştır.

Polimerin sentezlenmesinde kullanılan yöntemlerden biri olan geleneksel radikalik polimerizasyon yöntemi, molekül ağırlığı oldukça yüksek polimerlerin hazırlanmasında kullanılır ve farklı monomerler takılarak kolayca kopolimerleştirilebilirler. Radikalik polimerizasyonun en önemli dezavantajlarından biri polimerizasyon derecelerinin oldukça yüksek olması diğeri ise zincir yapılarının kontrol edilememesidir. Bundan dolayı son yıllarda yaşayan/kontrollü polimerizasyon teknikleri (CRP) kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir [6,7]. Bu teknik ile aşı, blok kopolimer, yıldız, tarak, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşılatıcı ve makromonomerler elde edilebilir. Yaşayan/kontrollü polimerizasyon tekniği ile elde edilen polimerlerde her an aktif halde uç bulunur, polimerin molekül ağırlığı kontrol edilebilir düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimer üretilir ve çeşitli monomerler katılarak blok kopolimerleri hazırlanabilir [8].

CRP yaşayan/ kontrollü serbest radikal polimerizasyon yöntemi üçe ayrılır.

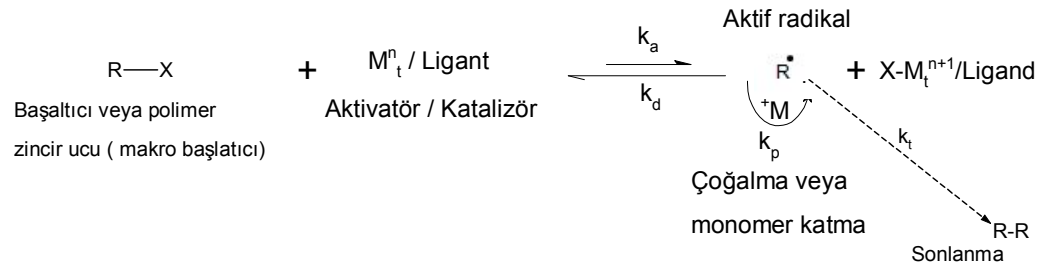
1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)
2. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
3. Tersinir katılma-bölünme zincir polimerizasyonu (RAFT)

1.1. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP)

Yaşayan/kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan ATRP yöntemi, iyi tanımlanan yıldız, aşı, tarak veya dallanmış polimerlerin sentezinde önemli bir yol katedilmesini sağlamıştır [9]. Bu tür polimerler sahip oldukları özel mekanik davranış ve erime özelliklerinden dolayı hem ekonomik hem de endüstriyel açıdan önem taşımaktadırlar [10]. ATRP ile elde edilen yıldız ve tarak polimerler düşük çözünürlüklerinden ve yüksek viskozitelerinden dolayı uzun zamandan beri yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [11].

ATRP yöntemi, yaşayan/kontrollü polimerizasyon yöntemi olarak bilinen ve ilk defa 1995 yılında Matyjaszewski tarafından geliştirilen daha sonra Sowamoto ve arkadaşları tarafından devam ettirilen bir yöntemdir [12]. ATRP, genellikle bulk veya susuz ortamlarda gerçekleştirilir. Transfer edilebilir bir halojen grubuna sahip yöntemle zincir uçlarında fonksiyonel gruplar bulunan, mol kütlesi kontrol edilebilen ve dar mol kütlesi dağılımlı polimerler elde edilebilir. Son gruplarının fonksiyonel olması polimer zincir geometrisinin kontrolüne olanak sağlar. Pek çok farklı alkil halojenür başlatıcıların kullanılmasıyla ve geçiş metallerinin kullanıldığı, Cu, Fe, Ni, Pd ve Pt gibi uygun bir ligand-metal kompleks katalizöründe sentezlenen polimerler yaşayan / kontrollü davranış gösterir [13,14].

ATRP yöntemiyle, sentezlenen polimerlerin yapısı, dar molekül ağırlığı dağılımı $\frac{M_w}{M_n} = 1,05 - 1,5$ yani düşük heterojenlik indisine sahiptir ve bu yolda bağlanan uç grupların fonksiyonel oluşu kontrol edilebilmektedir [15]. ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması Şekil 1,1'de gösterilmiştir.



M: Monomer, **M_t:** Metal, **n:** Metalin yükü,
k_a: Aktivasyon hız sabiti
k_d: Deaktivasyon hız sabiti
k_p: Çoğalma hız sabiti
k_t: Sonlanma hız sabiti

Şekil 1.1. ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması

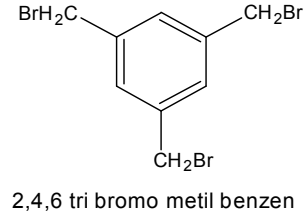
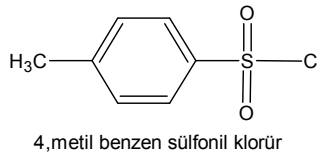
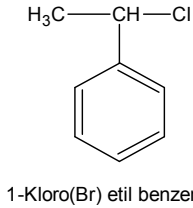
ATRP'nin avantajı; kullanılan katalizör kompleksi ve başlatıcı sistemi üzerinde oldukça geniş seçim serbestliği sağlar. Buna karşın geleneksel klasik serbest radikal polimerizasyon yöntemi, fonksiyonel monomerler ve safsızlıklara karşı duyarlı olmasından dolayı sonlanma basamaklarında problem oluşturmaktadır. Bu nedenle polimerizasyon kontrolünün geçiş metallerinin kullanıldığı kompleksler üzerinden gerçekleştirildiği ve fonksiyonel gruplara toleranslı olması geniş monomer gruplarının polimerleşmesine olanak sağladığı için ATRP tercih edilmektedir [16].

ATRP'nin dezavantajı ise, akrilamit ve asidik monomerlerle çok iyi sonuç vermesidir. Çünkü akrilamit monomerler katalizörle etkileşirler, asidik monomerler ise katalizörü bağlarlar.

ATRP'de sonlanma çok az olur ve polimerizasyon hızı başlatıcıya, katalizöre, çözücüye, monomerin fonksiyonelliğine ve sıcaklığa bağlıdır. ATRP'nin yönteminde kullanılan başlatıcı, katalizör, monomer ve çözücü sistemleri gereklidir.

1.1.1. Başlatıcı

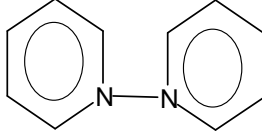
ATRP'de başlatıcı olarak α -konumunda allil, karbonil türü gruplar bulunan alkil ve aril halojenürler, CCl_4 , CHCl_3 gibi çok halojenli bileşikler, zayıf hidrojen bağlı N-X, S-X ve O-X türü bileşikler kullanılır [17,18]. Aşağıda bu tür başlatıcılara Bir kaç örnek verildi.



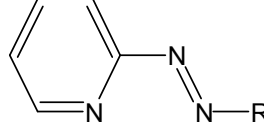
1.1.2. Katalizör

ATRP'de en önemli faktör katalizördür. Reaksiyon dengesinin kurulması ve aktivasyon ile deaktivasyon arasındaki dengenin yönünü belirler. İyi bir geçiş metal katalizörünün etkin hale gelebilmesi için metal merkez bir elektron çifti tarafından kolay doldurabilecek en az iki yükseltgenme basamağına sahip olmalı ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikallere elektron transferi ile mümkündür. Çoğunlukla katalizör olarak kullanılan geçiş metalleri Cu, Fe, Ru, Ni, Pd, Pt'dir. Bunlardan Cu ve Fe ekonomik olmasından dolayı en uygun katalizörlerdir [19]. Bakır ile birlikte kullanılan

önemli ligandlar bipyridin ve azot grubu taşıyan tetrametil etilen diamin, trs [2-dimetil amino]etil amin gibi genellikle ligand molekülleridir.



2,2' bipyridin



Shift bazı

1.1.3. Monomerler

Vinil grubu taşıyan monomerler, ATRP yöntemi ile polimerleştirilebilir. Örneğin stiren, metilmetakrilat, glisidil(met)akrilat, 2-hidroksi etil-metakrilat, akrilonitril, metakrilik asit, metakril amit veya alkilakril amitler [20].

1.1.4. Çözücüler

ATRP yöntemi çözücünün kullanılmadığı ortamlarda gerçekleştirilebildiği gibi (kütle), çözücünün kullanıldığı ortamlarda (emülsiyon ve süspansiyon) da gerçekleştirilebilir.

ATRP'de kullanılan çözücüler zincir transfer reaksiyonlarına katılmamalı, katalizör veya kompleksini çözmemeli, katalizörle bağlanmamalıdır. ATRP reaksiyonlarında çözücü olarak benzen, toluen, ksilen, difenil eter, aseton, etil asetat, dimetil formamit, alkol ve su kullanılır [21]. Çözücü seçimi yapılırken çözücünün polarlığı ve çözücüye zincir transfer reaksiyonlarının düşünülmesi gerekmektedir.

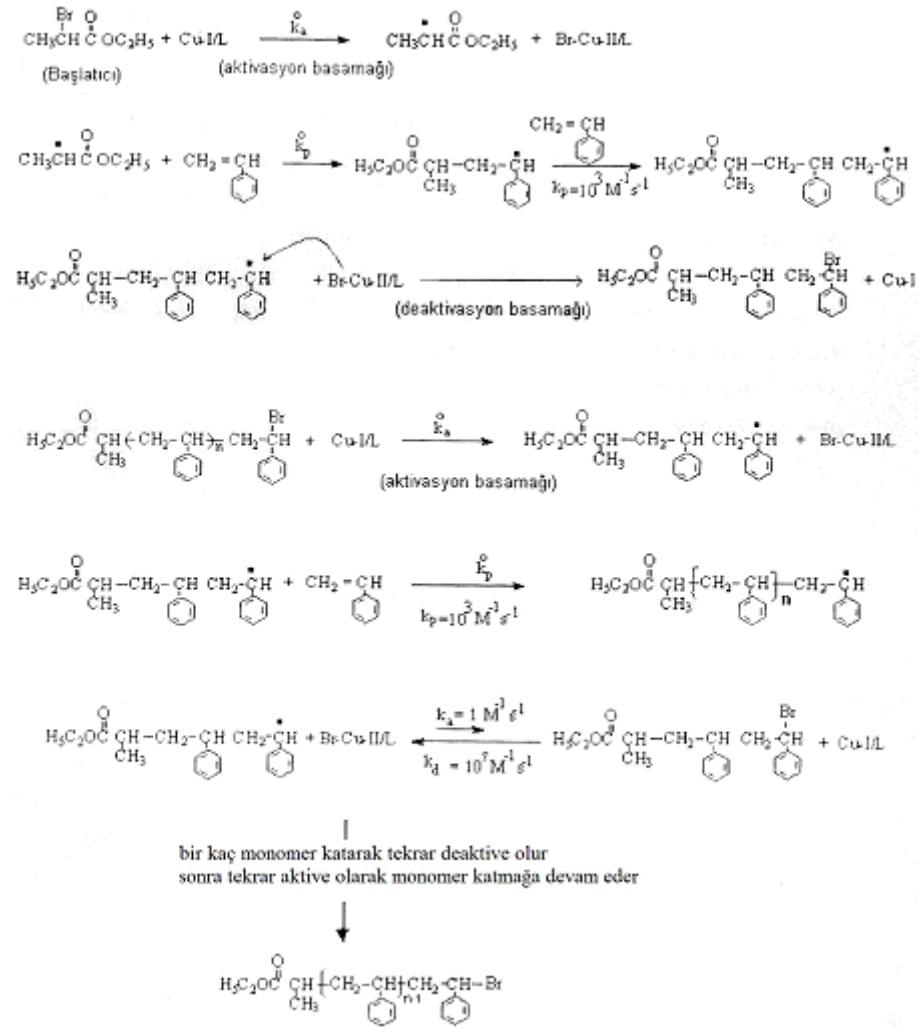
Polar çözücüler kullanılan katalizörün Cu(I)/Ligand çözünürlüğünü arttırdığı gözlenmiştir [22].

1.2. ATRP'de Başlatıcı, aktivatör (kompleks) ve deaktivatör sisteminin oluşum mekanizması

Cu-2,2'-bipyridinil (Cu-I/L) kompleksi katalizörlüğünde α -brom etil propiyanatla stiren'in atom transfer radikal polimerizasyonunun nasıl yürüdüğü Şekil 1,2.'de şematik olarak verildi [23].

Cu-I/L kompleksi başlatıcıdan bir halojeni radikalik olarak koparıp ve halojen radikaline elektron vererek bağlanır ve kompleksteki metal yükseltgenir, Br-Cu-II/L kompleksi oluşur. Bu arada halojenini kaybeden alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali

oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı denir. Polimerizasyon işleminin bu basamağında başlatıcı tükenir, oluşan bu alkil radikali ortamda bulunan monomere katılarak polimerizasyonu başlatır. Birkaç monomeri kattıktan sonra bu monomerik radikal Br-Cu-II/L kompleksinden tekrar halojeni kopararak aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı denir. Halojeni radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal vermiş olduğu elektronu geri aldığı için tekrar indirgenir ve Cu-I/L kompleksine dönüşür. Birkaç monomer katarak halojeni alıp aktifliğini kaybetmiş olan türlerden Cu-I/L kompleksinin tekrar halojeni önceki gibi koparıp monomerin ucunu aktifleştirerek monomer katmaya devam eder. Reaksiyon aktivasyon 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 %10 kadarının sonlanma ile ortadan kalkacağı ile ilgili bilgiler mevcuttur. Buna göre elde edilen polimer reaksiyon ortamı deaktive olmuştur ve her an aktif halojen taşıdığı için bir başlatıcı gibi etki ederek yeni monomer katma özelliğine sahip olurlar. Bundan dolayı elde edilen polimerlere yaşayan polimerler denir. Bu şekilde elde edilen polimerlerin zamanla ortalama molekül ağırlıkları artar. Polimerizasyonun başlarında başlatıcı tükenip monomer katmaya başladığından hemen hemen bütün zincirler kısa bir zaman aralığında büyümeye başlar. Sonlanma çok az olduğundan polimerdeki zincir boyları birbirine yakın olur. Bundan dolayı da molekül ağırlığı dağılımı dar, heterojenlik indisi küçük olur. ($H.I.=1,05-1,5$ teorik olarak).



Şekil 1.2. ATRP yoluyla sentezlenen brom zincir uçlu polistiren molekülü

1.3. Bozunma Aktivasyon Enerjisinin Belirlenmesi

Dinamik termogravimetrik analizle elde edilen verilerden yararlanılarak polimerin aktivasyon enerjileri Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) ve Friedman yöntemleriyle tayin edilebilir [24,25]. En çok kullanılan Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) yöntemidir. (F-W-O) yöntemi ile aktivasyon enerjisinin aşağıdaki formül ile belirlenir.

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{g(\alpha)R} \cdot 2,1315 - \frac{0,457Ea}{RT} \quad (1)$$

Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TGA (Termo Gravimetri) analiz eğrilerinden $\frac{1}{T}$ değerlerine karşılık gelen $\log\beta$ değerleri grafiğe geçirilerek aktivasyon enerjisi E_a tayin edilmektedir.

Kissinger yöntemiyle aktivasyon enerjisi

$$\ln(\beta / T_p^2) = \ln(AR / E_a) + \left(\frac{1}{T_p}\right)\left(-\frac{E_a}{R}\right) \quad (2)$$

T_p : Farklı ısıtma oranlarındaki sıcaklık piki olup DTG eğrisinden bulunur ve $\ln(\beta / T_p^2)$ 'ye karşı $\frac{1}{T_p}$ değerleri grafiğe geçirilerek aktivasyon enerjisi tayin edilir [26].

Friedman yöntemiyle aktivasyon enerjisi

$$\ln(d\alpha / dt) = \ln[At(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

$$\text{Burada } \frac{d\alpha}{dt} = k \quad (4)$$

k = sabit bir değer olup Arrhenius eşitliği ile verilir.

$$k = Ae^{(-E_a/RT)} \quad (5)$$

A = Sabit bir değer olup, sıcaklıktan bağımsızdır.

α = dönüşüm oranı

$$\alpha = (w_o - w_i) / (w_o - w_f) \quad (6)$$

w_i, w_o ve w_f , t (süre) lerindeki ilk ve son ağırlıklardır.

$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ değerleri $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık grafiğe alınarak eğimden aktivasyon enerjisi E_a tayin edilir [27].

1.4. Viskozite

Viskozite bir sıvının akmaya karşı gösterdiği dirence denir. Çözücü-çözünen etkileşimleri ve moleküller arası etkileşimleri açıklayan bir anahtardır. Dallanmış polimerlerin fizyokimyasal özellikleri aynı bileşimli ve molar kütleli olanlarınkinden önemli ölçüde farklıdır. Yıldız ve tarak polimerlerin kompakt yapıları çözelti davranışlarını ve katı-hal özelliklerini yansıtır. Özellikle intrinsik viskozite [28], çözelti boyutu camı geçiş sıcaklığı ve mekanik özellikleri [29] gibi davranışları yansıtır. Poli(tersiyer-bütill akrilat)'ın intrinsik viskozitesi kolların sayısı ile azaldığı görülmüştür [30].

Polimerlerin viskozitesi Huggins bağıntısıyla tayin edilir.

$$\eta_{sp} = [\eta].c + k_h^I [\eta]^2.c^2$$

η_{sp} = Spesifik viskozite

k_h^I = Huggins sabiti

c = derişimi

$[\eta]$ = intrinsik viskozite veya vizkozite katsayısı

Spesifik viskozitenin polimer derişimine oranı $(\frac{\eta_{sp}}{C})$, derişime karşı grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun kaymasından intrinsik viskozite $[\eta]$ değerleri tayin edilir [31].

1.5. Polimerlerde Dielektrik Özellikler

Polimerler kullanıldıklarından beri elektriksel yalıtkanlıkları açısından ilginç davranış gösterdikleri bilinmektedir. Metaller ise elektriksel iletkenliği yüksek olan maddeler olarak bilinmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda polimerler uygun iletken maddelerle karışımları hazırlanarak polimerlere belli bir düzeyde iletkenlik kazandırılmıştır. Günümüzde polipiröl, polianilin, politiyofen gibi polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir [32]. İletken polimer; yarı iletken piller, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, ambalaj ve paketleme gibi uygulama alanları bulmaktadır. Ayrıca transistör, diod, düz televizyon ekranı, güneş paneli türü malzemelerin yapımında da kullanılmaktadır. Polimerlerin elektriksel alanlarda kullanımları ve dielektrik özelliklerinin incelenmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Malzemeye alternatif bir dış alan uygulandığında moleküller uygulayan alanla yönlenebilmek için sürekli olarak dönmelidirler. Bu dönme hareketi düşük frekanslarda mümkün olur, ancak frekans yükseldikçe moleküller frekansın gerisinde kalırlar ve hiç

yönlenemez duruma gelirler. Böylece uygulanan alanın frekansı artıkça malzemenin yönelme polarizasyon derecesi düşer.

Çeşitli hallerde (katı, sıvı, gaz) bulunan maddeler elektrik alan altında farklı davranış gösterirler. İletken maddelerde serbestçe dolaşabilen sınırsız sayıda elektron vardır. Dielektriklerde ise tüm yükler belirli atom ve moleküllere bağlıdır ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Bu mikroskobik yer değiştirmeler dielektrik maddelerin karakteristik davranışlarını belirler [33].

Elektriksel yalıtkanlarda, diğer bir deyimle dielektrik malzemelerde serbest elektron yoktur. Enerji aralığı 4 eV'dan büyüktür ve özgül dirençleri $10^4 \Omega\text{m}$ nin üzerindedir. Elektriği iletmediklerinden genellikle elektriksel yalıtkan olarak kullanılırlar. Ancak bu maddelerin uygulanan elektriksel alandan etkilendikleri kanıtlanmıştır.

Elektriksel alan etkisinde kalan elektronlar ve atomlar yer değiştirir, dolayısıyla elektriksel yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan kutuplar, malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimine neden olur. Dielektrik malzemede kalıcı kutuplaşma varsa yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan bir malzemeye elektriksel alan uygulanınca dış etki ile kutuplaşma meydana gelir, dolayısıyla yüzeyde elektriksel yük birikimi diğer adıyla özgül direnç meydana gelir. Her iki halde de yüzeydeki elektriksel yük yoğunluğu, elektriksel alan şiddeti ile orantılıdır. Dielektrik sabiti, sıcaklık ve frekansa bağlıdır.

Polimerlerin dielektrik özellikleri, yapının kutuplaşmasına (polimerizasyon) bağlıdır. Bu kutuplaşma ve oluşturduğu dielektrik sabiti, pozitif ve negatif yük merkezlerinin ayrı olduğu çift kutuplu polimerlerde en yüksektir. Düşük frekanslarda çift kutuplar elektrik alanı değişimine uyar. Fakat frekans yükseldikçe molekül kutuplarının oluşması zor olur ve yalnız elektron polarizasyonu oluşur bunun sonucunda da dielektrik sabiti önemli ölçüde değişim göstermez. Sıcaklığın önemi, atom hareketlerinde elektrik alanı kuvvetine ilaveten ısı enerjisi sağlaması nedeniyle. Sıcaklık yükseldikçe dielektrik sabiti artar.

Bir polimerin dielektrik sabiti, içi bu polimerle dolu bir kondansatör kapasitesinin aynı kondansatörün havalı kapasitesine bölünmesi ile belirlenir. Elektrik alanı içindeki bir maddenin elektrostatik enerji depolama kabiliyetinin bir ölçüsü olarak tanımlanan dielektrik sabiti veya permittivite, kapasite etkilerinin incelenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Plakaları arasına polimer yerleştirilen bir kondansatörün kapasitesinin artma nedeni, polimerin polaritesidir. Dielektrik sabitinin büyüklüğü polimerin polarlanma

kolaylığına bağlıdır. Kutupsal bağları olmayan malzemelerin dielektrik sabitleri düşüktür ve sıcaklık ve frekanstan bağımsız olarak değişim gösterirler. Polimerlerin dielektrik sabitleri belirtildiği takdirde bunun hangi frekansta ve sıcaklıkta geçerli olduğu da belirtilmelidir.

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların, frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir. Polimerlerin dielektrik sabiti genelde, 1,9-2,0'dan büyüktür ve frekanstan ve sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu konuda yapılan araştırmalara göre dielektrik sabiti, frekans yükseldikçe azalmakta, yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır [34].

Dielektrik sabiti, katı malzemelerin (örneğin yalıtkanlar ve polimerler gibi) en önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Çünkü dielektrik sabiti ölçümleri, kimyasal analiz tekniklerinden daha kolaydır. Bir Impedance-Phase Analyzer cihazının kullanılması, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçülmesi için uygun bir metottur. Bu metotta, katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü, C (kapasitans) ve D (kayıp faktörü) değerlerine dayanarak bulunmaktadır. Disk içine yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = (t / A) \cdot C [F / m]$$

$$\epsilon_r = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} = \frac{t \cdot C}{\pi \cdot (d / 2)^2 \cdot \epsilon_0}$$

Burada ϵ : Dielektrik sabiti, ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12}), ϵ_r : Test cihazının bağlı dielektrik sabiti, t : Numunenin kalınlığı(m), A : Numunenin alanı(m²), C : Numunenin kapasitansı (F), d : Numunenin çapı (m). Dielektrik sabiti kompleks formda yazılacak olursa,

$$\epsilon^* = \epsilon' \cdot \epsilon''$$

$$\epsilon' = \epsilon_r \cos \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} \cos(\tan^{-1} D)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_r \sin \delta = \frac{t \cdot C}{A \cdot \epsilon_0} \sin(\tan^{-1} D)$$

$$\tan \delta = D = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Burada ϵ^* : Kompleks dielektrik sabiti, ϵ' : Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı, ϵ'' : Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı, $\tan \delta$: Dağılım (Kayıp) faktörü, D : Test edilen numunenin dağılım faktörüdür. τ 'yu kullanarak da ϵ' ve ϵ'' hesaplanabilir.

Dielektrik kayıplar, polarizasyon türlerine bağlı olarak değişir. Dielektrik kayıplar, sıcaklık yükselmesi ile de artar. Alternatif bir voltaj uygulandığında, önemli miktarda

ısınma olur. Açığa çıkan ısı, frekans ile artar. Bunun nedeni, uygulanan elektrik alanın değişen yönüne göre yönelecek olan dipollerin ve moleküllerin birbirine sürtünmeleridir. Dielektrik sabiti, belli bir sıcaklıkta keskin olarak artar ve düşük frekanslarda artan sıcaklıkla daha hızlı artar. Böylelikle, dielektrik kayıpların ($\tan \delta$) piklerinin pozisyonu yüksek sıcaklıklara doğru kayacaktır ki, bu durumda dielektrik sabiti (ϵ)’de artan frekansla azalacaktır [35-37].

1.6. Polimer Çeşitleri

Polimer: Aynı ya da farklı tür binlerce monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan dev moleküllerdir. İki grupta incelenirler.

1. **Homopolimerler:** Tek tür monomerden çıkarılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir.
2. **Kopolimer:** Kimyasal yapısı farklı birden fazla monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere ise kopolimer denir.

Kopolimer; Blok kopolimer, Graft (aşı) kopolimer, Hetero kopolimerler, Miseller, Dallanmış polimerler, Tarak (fırça) tipi kopolimerler diye ayrılırlar.

1.6.1. Tarak (fırça) Tipi Kopolimerler

1.6.1.1. Tarak Polimerler

Moleküler fırçalar çoklu polimer zincirlerinin doğrusal polimerler oluşturacak şekilde aşılmasıyla oluşan graft kopolimerin özel bir tipidir. Genel olarak ana zincir omurga ve yan zincir gibi gruplardan meydana gelir. Eğer ana zincir yan zincirlerden önemli ölçüde uzun olursa, molekül şekli silindirik hal alır ve yan zincirler merkeze bağlı şekilde molekülü sarar tam tersine, omurgada yan zincirlerinin uzunluğunun sıralanması yoğun, yıldız polimerlere benzeyen küresel boyutlar şeklini alır. Bu durum polimerlerin fiziksel özelliklerini etkilemesinin yanı sıra çözücü, sıcaklık, pH ve ışık gibi dış uyarıcılardan da etkilenebilir [38]. Bu da doğrusal olan polimer ana zincirindeki yoğun şekilde aşıl原因 zincirler nedeniyle atomik force mikroskopi (AFM)’de de tekli molekül gibi görünür (Şekil 1a-1b). Bu da vücut içinde çeşitli yerlerde bulunan proteoglikanları gösterir.

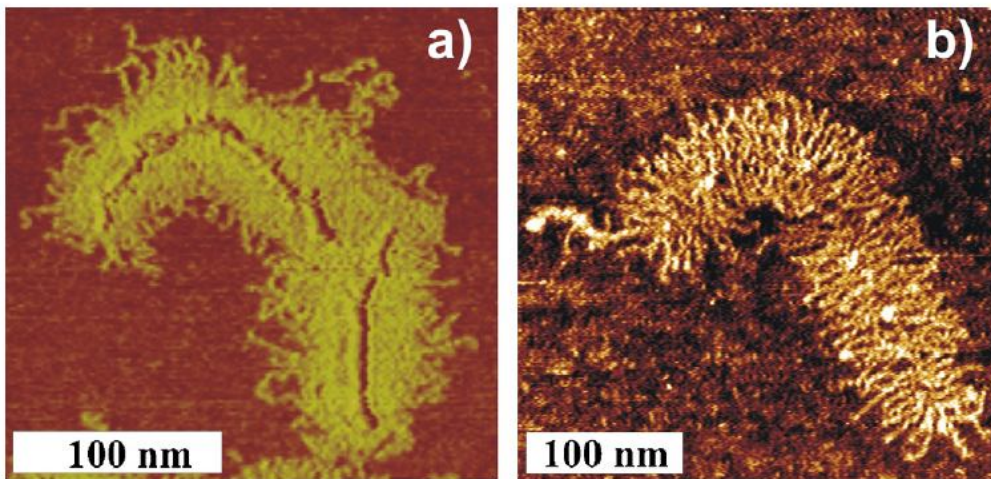
Bu tür polimerler sadece homopolimerler değil aynı zamanda blok kopolimerler, graft kopolimerler ve moleküler fırçalar içeren farklı bileşimli polimerler olabilir. Bu polimerler hem yüzeyden aşılabilir [38-40] hem de fiziksel ya da kimyasal çapraz bağlı jeller olarak da kullanılırlar. Sıcaklık, pH, iyonik kuvvet, ışık, elektrik ve manyetik alan [38,41] gibi uyarıcılar polimer özelliklerini etkilemede kullanılabilir. Uyarıcıya duyarlı polimerler

genellikle, tersinir çözünlük kontrollü ve polimerik misel ve veziküller biçimde moleküller kendiliğinden bir araya gelir ve yeni bir yapı oluşturmaya yönelik değişikliklere duyarlıdır. Verilen bu eşsiz özelliklere sahip polimerler ilaç sistemleri, doku sanayi, algılayıcı/işletici sistemler gibi bazı alanlarda kullanılmak üzere geliştirilmektedir [38,42].

Bu amaçla kontrollü yaşayan radikal polimerizasyon (CRP) önceden belirlenen molekül ağırlığı kontrolü kolay olan polimer sentezi, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezlenmesinde çok yönlü bir yol oluşturur [38,43].

Atom transfer radikalik polimerizasyonu (ATRP), kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) ve tersinir ilave bölünme zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu teknikleri bu tür polimerlerin sentezinde başarıyla kullanılmıştır. Moleküler fırçalar, inorganik nano tanecik veya nanokablolar için nanomühendislik alanında da büyük ilgi görmektedir. Ayrıca hafif elastik madde gibi orjinal malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde de büyük ilgi görmüştür [38,44].

Son zamanlarda araştırmacılar uyarıcı esnek özelliğe sahip olan moleküler fırçaların eşsiz özelliklerinden dolayı çalışmalarını bu yönde yapmaya başlamışlardır. Moleküler fırçaları eşsiz ve önemli yapan özelliği ise yoğun aşıllı zincirlerin sterik itmeleri sonucu kararlı hali olan moleküler ayrışmasıdır (hatta yoğun sistemlerde bile) harici uyarıcı durumunda tersinir yapı değişimleri atomik force mikroskobu ile (AFM) kolayca görülen tek bir molekül ile sınırlandırılabilir [38,45].



Şekil 1.3.

a-

b

1.7. Moleküler Fırçaların Sentezi

Genelde moleküler fırçaların sentezinde üç yöntem gösterilmiştir. "Grafting through" makromonomerlerin polimerizasyonu [38,46] "Grafting to" omurgaya yan zincirlerin bağlanması, (eklenmesi) ve "Grafting from" omurgadan yan zincir aşılama [38,47]. Bunlardan "Grafting through" yöntemi polimer oluşturabilecek uç grup ile bağlantıyı sağlayacak uygun [38,48] bir uç fonksiyonel grup ile makromonomerlerin polimerizasyonunu içerir. Bu metot uygun saflıkta orjinal makromonomer ile yüzde yüz graft yoğunluğunda fırçaların hazırlanmasını sağlar. Böylece polimerleşen grupların düşük konsantrasyonda olması ve zincir uçlarındaki sterik engel nedeniyle polimerizasyon derecesi yüksek (DP) ve düşük verimli ayrışma nedeniyle moleküler fırçaların sentezi zorlaşır. "Grafting to" yönteminde hem omurga hem de zincir uçları ayrı ayrı olarak hazırlanır. Bu durum polimerlerin fonksiyonel ucu ile fonksiyonel yapıya sahip her monomer birimlerinin reaksiyonunu içermektedir. Bundan dolayı zincir uçlarındaki iri grupların varlığı difüzyonu yavaşlatır. Bu da yüksek graft yoğunluklu fırçaların hazırlanmasını engeller. "Grafting from" yönteminde ise bir polimer omurgasında (makrobaşılatıcı) başlatıcı uçların sayısı önceden belirlenerek hazırlanır, daha sonra bunu makrobaşılatıcıdan uç zincirlerin aşılama (graftlaşması) takip eder. Bu yöntemlerden aşılama yoluyla moleküler fırçaların sentezi için ATRP ve CRP mekanizması oldukça uygundur [38,49].

ATRP, fırçaların moleküler yapısının düzenlenmesi kontrolünde, eşsiz ve yeni moleküler oluşumunun tamamlanmasına izin verir. Uç zincirlerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak moleküler fırçalar iki kategoriye ayrılır:

1. Homopolimer yan zincirli fırçalar, kopolimer ana zinciri boyunca gradient taraklar, tarak-blok merkezli kopolimerler [38,50].
2. Kopolimer yan zincirli fırçalar: Random/blok kopolimer yan zincirli fırçalar, heterograft karakterli fırçalar ve A-B tipi fırça tipi blok kopolimerler [38,51].

1.8. Fırça Tipi Graft Kopolimerlerin Uygulama Alanları

Biyomedikalde, malzeme mühendisliğinde, ilaç salınımında, DNA dizilimde, doku ve sistem mühendisliğinde, karbon nanotüplerde, çevreye duyarlı akıllı (smart) malzemelerde, yüzeylerin modifikasyonunda, elastomerik malzemelerde, optik ve kimyasal sensörlerde ve kolloid stabilizasyonu gibi pek çok alana sahiptirler [38,16].

1.9. Tarak Polimerle İlgili Literatür Çalışmaları

Hülya Arslan ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, Atom transfer radikal polimerizasyon metoduyla poli(3-hidroksibütirat)-g-poli(metilmetakrilat) fırça tipi graft kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla doğal olarak elde edilen poli(3-hidroksibütirat) (PHB) çözeltisinden klor gazı geçirilerek farklı yüzdelerde klorlanmış PHB çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan PHB-Cl çözeltileri ATRP metoduyla metilmetakrilat (MMA) ile 90 °C’de Cu(Br)/2-2¹-bipridin kompleksi ile grafting from tekniğiyle sentezlenmiştir. Elde edilen fırça tipi graft kopolimerler GPC, ¹H-NMR, TGA ve DSC yöntemleriyle karakterize edilmiş, PHB-q-PMMA fırça kopolimerlerin morfolojileri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile incelenmiştir [52].

Baki Hazer ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada, altın nanopartiküller içeren polipropilen-G-polietilenglikol (PP-G-PEG) fırça tipi graft kopolimerlerinin yumuşak doku yanıtını incelemişlerdir. Bu çalışmada saf halde ve altın gömülü PP-G-PEG polimerlerinin yumuşak doku yanıtı araştırılmıştır. PP-q-PEG 2000, PP-q-PEG 4000, Au-PP-q-PEG 2000 ve Au-PP-q-PEG 4000 “grafting onto” tekniğiyle polipropilen ve polietilen glikolün klorlanmasıyla elde edilmiştir. Kontrol grubu olarak PP ile bu dört kopolimerden hazırlanan filimler 5 farklı sıçana uygulanmış ve bu polimerlerin enfeksiyon oluşturma özellikleri incelenmiştir [53].

Manirasu ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada; silikon yonga plakası üzerinde çok yüksek kalınlıktaki (>300 nm) polibenzil metakrilat (PBMA) fırça tipi polimeri sentezlenmiştir. Ayrıca PBMA fırçası Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi kullanılarak silikon nanopartiküllerin yüzeyinde kovalent bağlı kancalı başlatıcı mono tabakadan sentezlenmiştir [54].

K.Matyjaszewski ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan bir çalışmada da, ATRP yöntemiyle “yoğunluklu ve çift graftlı” polietilen oksit (PEO) fırça tipi polimerin sentezi yapılmış ve yumuşak elastomerlere bir yol olmuştur. Bu amaçla organik çözücüler içerisinde ATRP yöntemi kullanılarak metoksi ve metakrilat grubu ile kaplı farklı polimerizasyon derecelerinde (DP_{PEO}=5 ve 23) etilen oksit birimleri içeren iki makromonomer sentezlenmiştir. Yüksek yoğunluklu fırça kopolimerleri “grafting through” metoduyla hazırlanmış, düşük molekül ağırlıklı PEOMA “grafting from” yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen verilere göre hem kroslink mono hem de çift graft fırça kopolimerler yumuşak kauçuk özellikli yeni bir elastomerik malzeme sınıfına örnek olmuştur [55].

Mitsuru Akashi ve arkadaşları 1998 yılında yaptıkları çalışmada hidrofobik ana zincir ve hidrofilik yapıda fırçalar içeren graft kopolimerlerin sentezi yapılmış ve makromonomer metoduyla hazırlanan polietilenglikol kaplı polistiren nanopartüküllerinin tanecik boyutlarını araştırmışlardır. Yüzeyinde polietilen glikol (PEG) fırça yapıları olan polistiren (PS) çekirdeğinden oluşan monodispers polimerik nanoküreler farklı organik çözücü ya da su ortamında P-vinilbenzil (St-PEG) ya da metakriloil (MMA-PEG) zincir ucuna sahip PEG makromonomerleri ile stireni dispersiyon kopolimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Hazırlanan nanokürelerin yüzeyleri kimyasal analiz amaçlı elektron spektroskopisi analizi (ESCA) ile incelenmiş ve PEG makromonomer zincirlerinin yüzeyde yer aldığını göstermiştir. Bu nanokürelerin morfolojisi SEM yöntemiyle yapılmış ve partikül büyüklükleri submerin particile analyzer cihazı ile hesaplanmıştır. Çalışmaları sonucunda, düşük boyutlu nanokürecikler elde etmek için kullanılan makromonomerin konsantrasyonun ve molekül ağırlığının yüksek olması, daha büyük nanokürecikler elde etmek için ise kullanılan makromonomerin konsantrasyonun ve molekül ağırlığı düşük olması gerektiğini belirtmişlerdir [56].

Axel H.E.Müller ve arkadaşları 2001 yılında yapmış oldukları bir çalışmada da “Grafting from” tekniği kullanılarak hazırlanan amfifilik silindirik polimer fırçalarının sentezini Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile yapmışlardır. Bu teknik ile yan zincir olarak polistiren (PS), Poli(ter-bütıl akrilat) (Pt-BA), PS-b-PtBA, PtBA-b-PS, PS-b-PAA veya PAA-b-PS içeren iyi tanımlanmış silindirik fırça tipi polimeri sentezlemişlerdir. Fırça tipi polimerlerin dönme yarıçapları ve molekül ağırlıkları ışık saçılması yöntemiyle bulunmuştur. ATRP süresince molekül içi ve moleküller arası eşleşme reaksiyonlarının varlığını SEM, GPC, ¹HNMR, MALDI-TOF analizleriyle teyit etmişlerdir [57].

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik hassas terazi: Chyo J.L.180
- ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H ve 100 MHz ^{13}C -NMR spektroskopisi cihazı
- IR spektrumları için Perkin Elmer SpectrumOne FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU marka DSC-50 termobalans
- Polimerlerin TGA ölçümleri için SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Agilent 1100 series, Gel Permeation Chromatography (GPC) cihazı
- Kurutma işlemleri için Elektro- Mag M50 model etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET401 marka magnetik karıştırıcı
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Polimerizasyon için sıvı yağ (silikon) banyosu ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kâğıdı ve küçük numune şişeleri

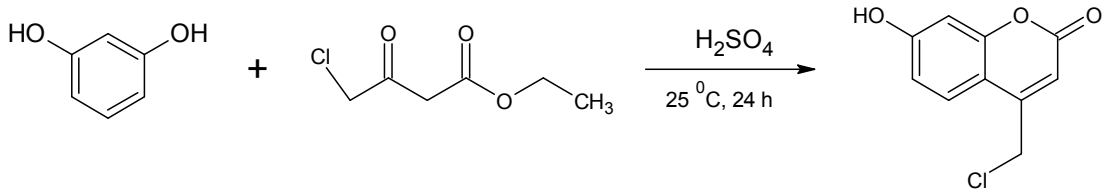
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

- **Kurutucular:** Susuz magnezyum sülfat (MgSO_4), kalsiyum klorür (CaCl_2)
- **Başlatıcı:** Radikalik polimerizasyon için AIBN (kloroformda çözülüp metil alkolde kristallendirildi)
- **Monomerler:** Stiren, etilmetakrilat, (bütün monomerlermere %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanıp vakum altında damıtılarak kullanıldı.)
- **Reaktifler:** Benzil alkol, klorasetilklörür, metakriloil klorür ve 7-hidroksi kumarin
- **Çözücüler:** 1,4-dioksan, aseton, etil alkol, kloroform, diklorometan, dietileter, tetrahidrofuran, ve NMR spektrumları için döteryumlu kloroform (d-kloroform)
- **Çöktürücüler:** Etil alkol, metil alkol, n-hekzan ve 1,4-dioksan
- **Katalizör Sistem:** CuBr ve 2,2-bpiridin
- **İnert gaz:** Argon gazı
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarına sürülmek için kullanıldı.

- **Parafilm:** Cam musluklara ve cam malzemelerin rodaj kısımlarını kapatmak için kullanıldı.

2.3. 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one (KMHK) ' in Sentezi

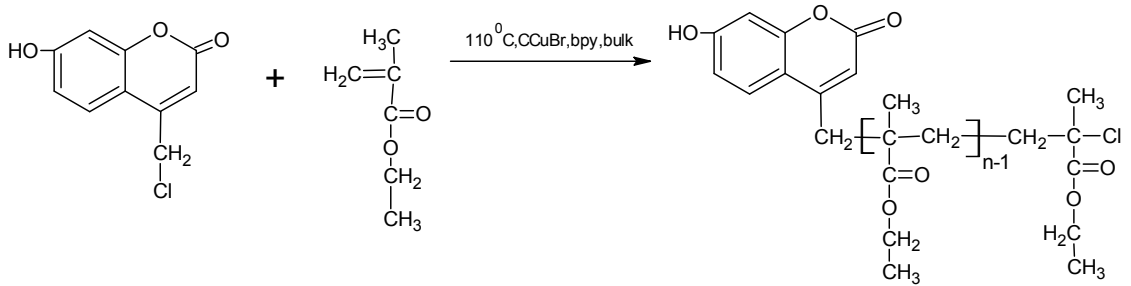
Üç ağızlı 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna rezorsinol (0,06 mol), etil-4-kloroasetoasetat (0,06 mol) ve (20 ml) H₂SO₄ konulup, oda sıcaklığında geri soğutucu altında 24 saat karıştırıldı. Elde edilen ürün suda çöktürölüp 2:1 oranında aseton-alkol karışımında kristallendirildi [58,59]. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.1. KMHK 'in sentez reaksiyonu.

2.4. 7-Hidroksi,4-Metil Kumarin uç grublu EMA'nın Sentezi (KEMA)

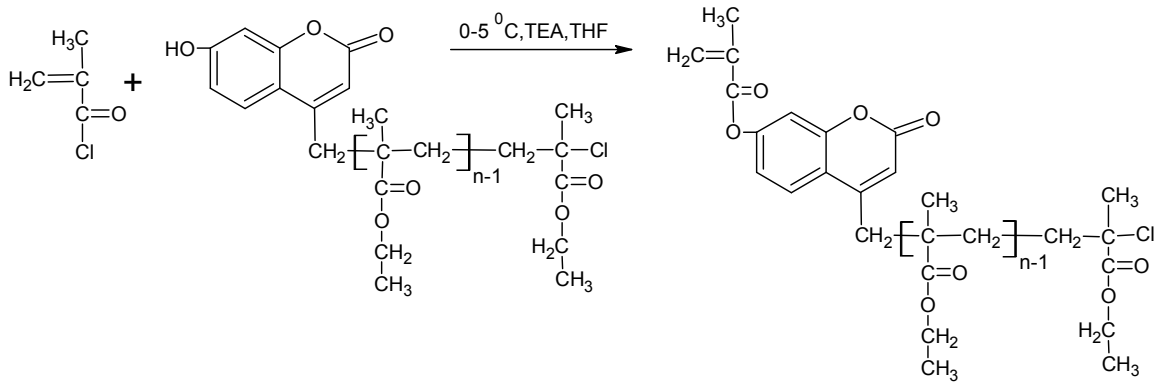
ATRP yönteminin kullanıldığı bir polimerizasyon tüpüne 1:2:1:100 oranlarında (molce) sırasıyla makrobaşılatıcı: CuBr: 2,2'-bipiridin: monomer: kullanıldı. Polimerizasyon tüpüne ligand olarak 2,2'-bipiridin (1,052.10⁻³ mol), katalizör olarak CuBr (5,26.10⁻⁴ mol) konuldu. Karışım argon gazından geçirildi, başlatıcı olarak KMHK (5,26.10⁻⁴ 1mol) ilave edildi. Oluşan karışıma etilmetakrilat monomeri (EMA) (0,0526 mol) eklendi, polimerizasyon tüpünden bir süre argon gazı geçirilerek tüpün ağzı kapatıldı. 110 °C'de yağ banyosuna konuldu. Polimerleşme işlemi 28 saat devam ettirildi oluşan polimer diklormetan'da çözüldü soğuk hekzanda çöktürüldü. Çöktürme işlemi 3 defa tekrarlandı.



Şekil 2.2. KEMA'nın sentez reaksiyonu

2.5. Metakrilat uç grublu KMEMA Makromerinin Sentezi

250 ml'lik üç ağızlı bir reaksiyon balonuna metakriloil klorür (0,02 mol), ve trietilamin (TEA) (0,02 mol) konuldu, buz banyosunda 0-5 °C sıcaklık aralığı sağlanıncaya kadar manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Daha sonra 7-hidroksi-4-metil kumarin uç gruplu etilmetakrilat (KEMA) (0,02 mol) tetrahidrofuran çözücüsünde (THF) (100 ml) çözünerek damlatma hunisiyle 30 dakika süre ile reaksiyon balonundaki çözeltiye damlatıldı, oda sıcaklığında 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan trietilamonyum klorür tuzu süzülerek ortamdan uzaklaştırıldı ve THF vakum altında çözelti ortamından uzaklaştırıldı. Kalan makromonomerin diklormetan da çözüldü, hidrokinon uzaklaştırılması için çözelti seyreltik NaOH ile yıkandı. Organik faz kuru MgSO₄ ortamında bir gün süreyle soğukta bekletildi, süzme işleminden sonra çözücü evaporatörle ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen makromonomer önce oda sıcaklığında, ardından 40 °C vakumlu etüvde kurutuldu. Polimerin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi.

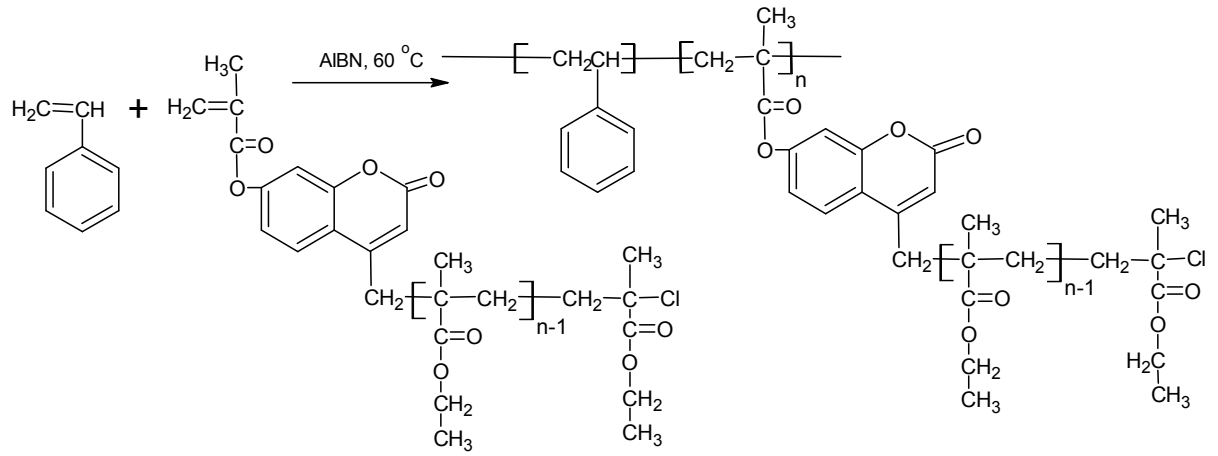


Şekil 2.3. KMEMA makromonomerinin sentez reaksiyonu

2.6. KMEMA Makromonomerinin Stiren ile Tarak Kopolimerinin Hazırlanması

[Poli(KMEMA)-comb-St]

Bir seri tarak polimer hazırlamak için 3 farklı oranda (KMEMA-%54St), (KMEMA-%16St), (KMEMA-%9St), başlatıcı olarak AIBN'nin kullanıldığı 1,4-dioksandaki (çözücü olarak 2 ml) çözeltileri hazırlandı. (0,5 gr KMEMA, 0,2 gr stiren, AIBN 0,0035 gr), (0,5 gr KMEMA, 0,5 gr stiren, AIBN 0,01gr), (1,3 gr KMEMA, 0,1 gr stiren, AIBN 0,014gr) hazırlanan karışımlar radikalik yöntemle 60°C'de yağ banyosunda 48 saat'de polimerleştirildi. Elde edilen ürün n-hekzanda çöktürüldü. Çöktürme işlemi birkaç kez tekrar edildi. Saf ürün vakumda 40 °C'de kurutuldu. Tarak polimerin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR ile karakterize edildi.



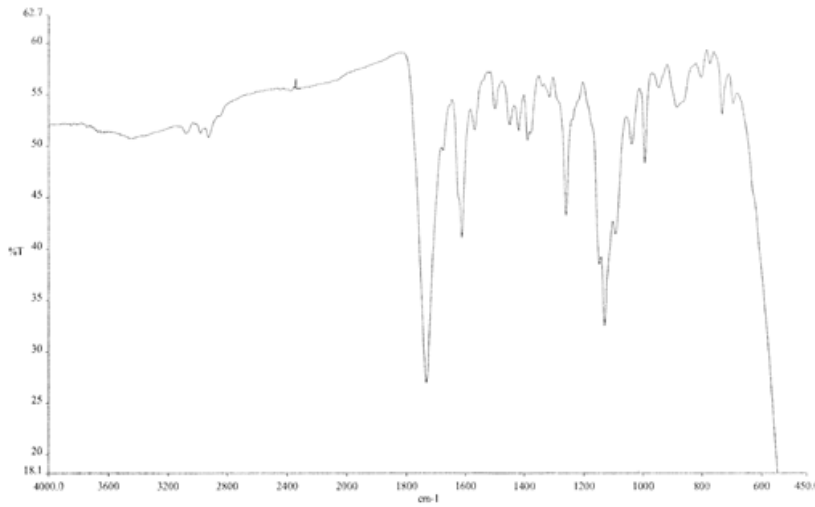
Şekil 2.4. [Poli(KMEMA)-comb-Pst] sentez reaksiyonu.

3. BULGULAR

3.1. 4-klormetil-2-Oxo-7-hidroksi-2H-klormen-2-one (KMHK)' in

Karakterizasyonu

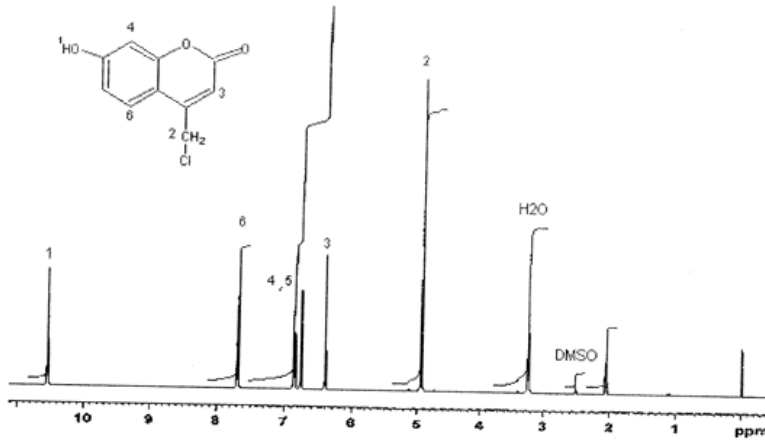
KMHK'nın IR Spektrumu Şekil 3.1' de ve IR Spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.1'de verildi. KMHK'nın ¹H-NMR Spektrumu Şekil 3.2.'de ve ¹H-NMR Spektrumların değerlendirilmesi Tablo 3.2.'de verildi.



Şekil 3.1. KMHK'nın IR Spektrumu

Tablo 3.1. KMHK'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Titreşim Türü
3270	-OH gerilmesi
3085-2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme
1695	-OC=O
1615-1565	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1440-1315	Alifatik C-H eğilmesi
1135	C-O asimetrik gerilme



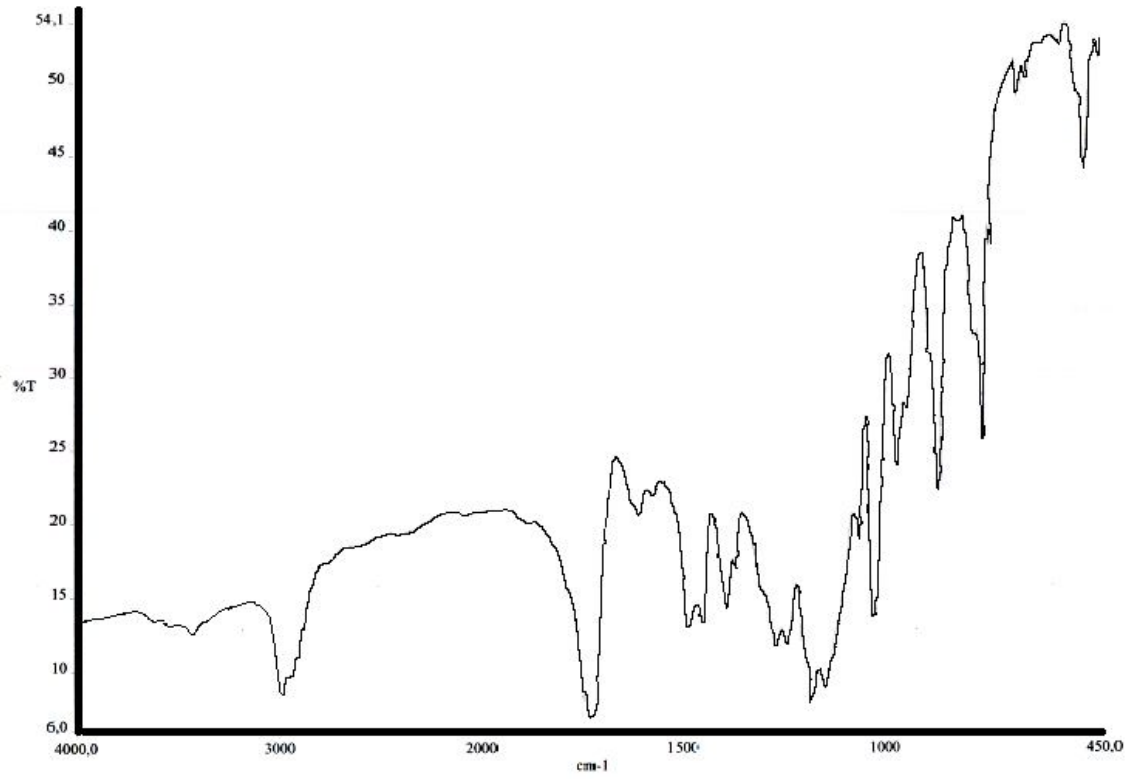
Şekil 3.2. KMHK'nın ^1H -NMR Spektrumu (D6-aseton, DMSO)

Tablo 3.2. KMHK'ın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KMHK	10,45	-OH
	7,70-6,45	Aromatik halka protonları
	4,90	-CH ₂ Cl protonları
	3,2	DMSO'daki H ₂ O
	2,6	DMSO (çözücü sinyali)

3.2. KEMA'nın Karakterizasyonu

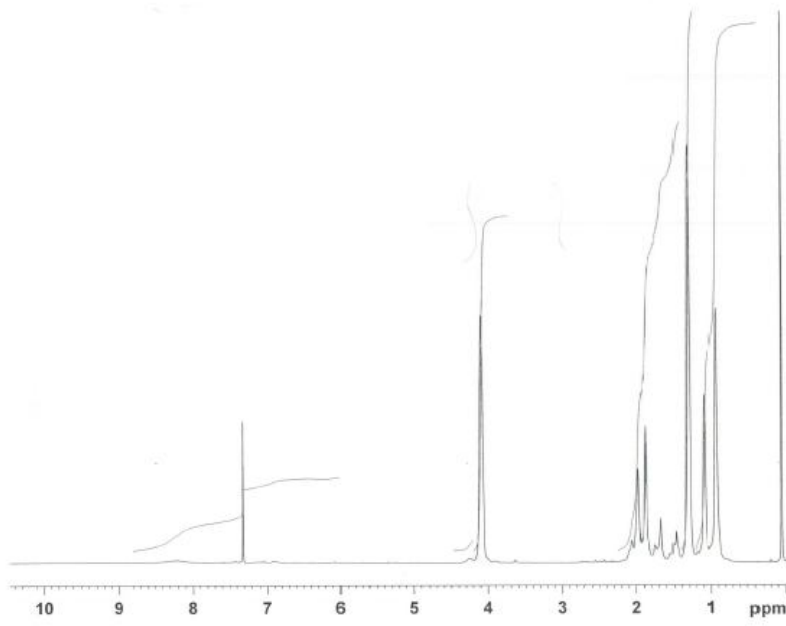
KEMA'nın IR Spektrumu Şekil 3.3.'de ve IR spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.3.'de verildi. ^1H -NMR Spektrumu Şekil 3.4.'de ve ^1H -NMR Spektrumunun değerlendirilmesi Tablo 3.4.'de verildi.



Şekil 3.3. KEMA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.3. KEMA'nın IR Spektrumunun değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3430	-OH gerilmesi
3080-2985	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1730	-OC=O
1607-1565	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1450-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1140	C-O asimetrik gerilme



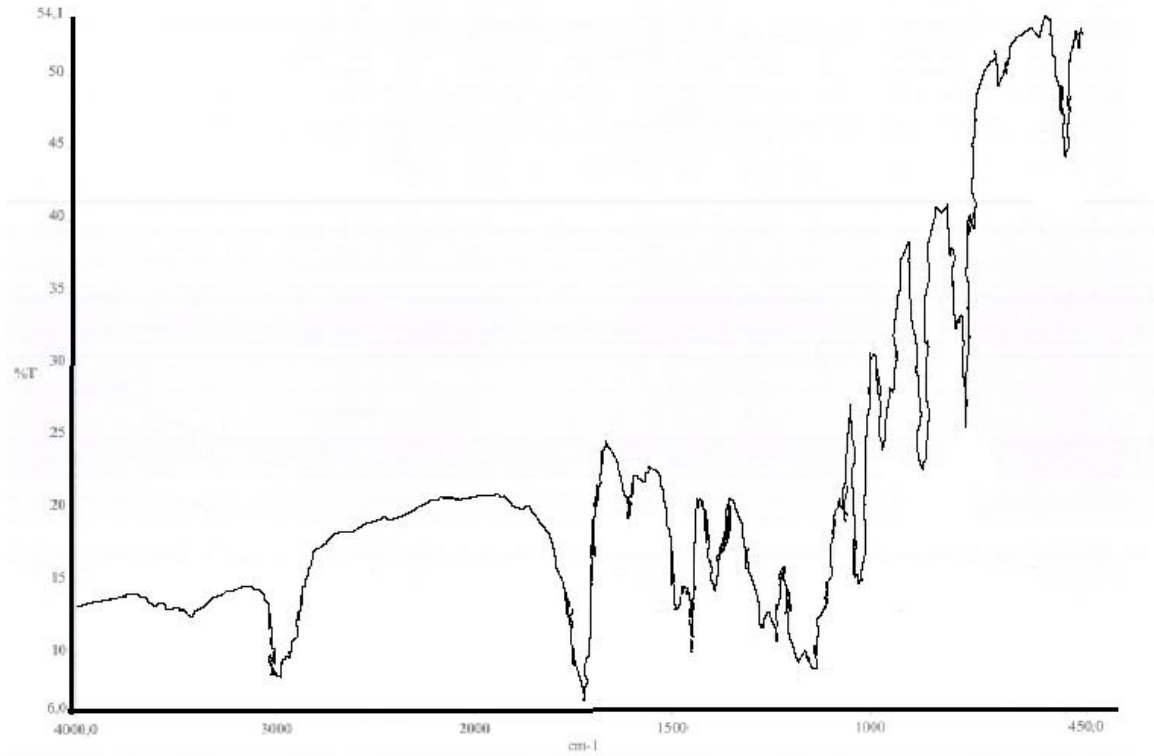
Şekil 3.4. KEMA'nın ^1H -NMR spektrumu

Tablo 3.4. KEMA'nın ^1H -NMR spektrumu değerlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KEMA	8,3	-OH
	7,4	Aromatik halka protonları
	4,2	-O-CH ₂ protonları
	0,8-2,1	Ana zincirdeki -CH ₂ ve -CH ₃ protonları

3.3. KMEMA'nın Karakterizasyonu

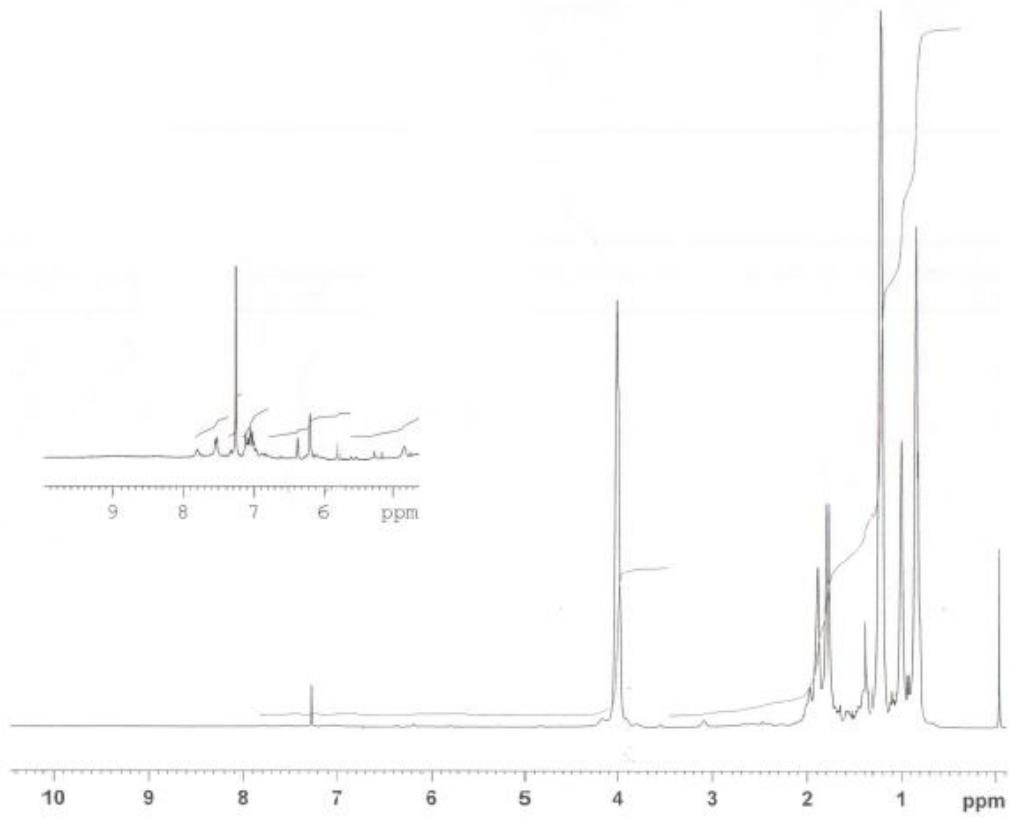
KMEMA'nın IR Spektrumu Şekil 3.5.'de ^1H -NMR Spektrumu Şekil 3.6.'de IR ve ^1H -NMR Spektrumların değerlendirilmesi Tablo 3.5. ve Tablo 3.6.'de verildi.



Şekil 3.5. KMEMA'nın IR Spektrumu

Tablo 3.5. KMEMA'nın IR Spektrumu değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3080-2850	Sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri
1730	-OC=O
1610-1560	Aromatik C=C çift bağ gerilmesi
1480-1320	Alifatik C-H eğilmesi
1140	C-O asimetric gerilme



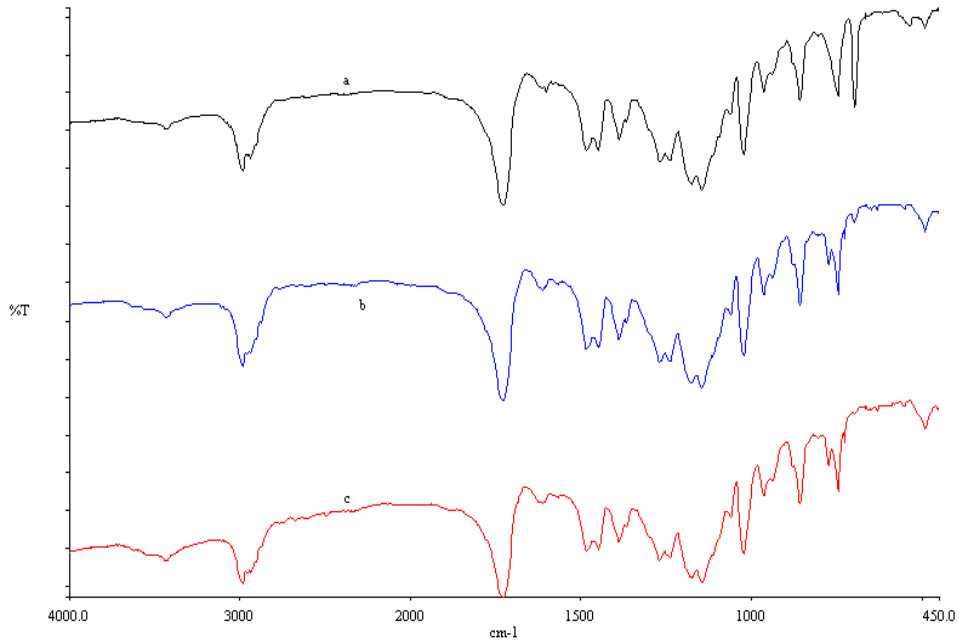
Şekil 3.6. KMEMA'nın ^1H -NMR Spektrumu

Tablo 3.6. KMEMA'nın ^1H -NMR Spektrumu değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
KMEMA	7,87-6,50	Aromatik halka protonları
	4,2	Zincir ucundaki EMA biriminde bulunan OCH_2
	4,0	$-\text{OCH}_2$ protonları
	1,80-2,1	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ deki H'lere ait protonları
	0,8-1,4	Yan gruptaki $-\text{CH}_3$ protonları

3.4. KMEMA Makronomerinin Stiren ile Tarak Kopolimerlerinin Karakterizasyonu [Poli(KMEMA-comb-%54St),Poli(KMEMA-comb-%16St),Poli(KMEMA-comb-%9St)]

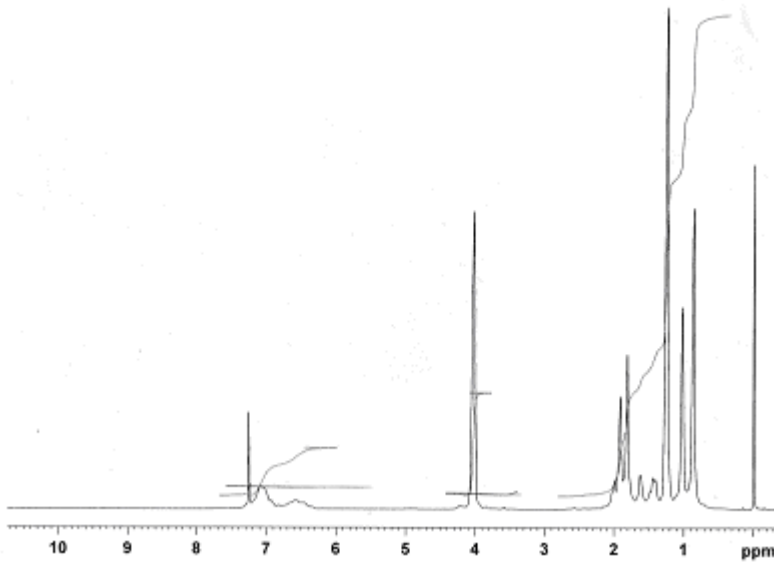
Farklı yüzdelerdeki kopolimerlerin IR spektrumları Şekil 3.7, ¹H-NMR Spektrumları Şekil 3.8, Şekil 3.9 ve Şekil 3.10’da verildi. IR Spektrumlarının değerlendirilmesi Tablo 3.7’de, ¹H-NMR değerlendirilmesi Tablo 3.8, Tablo 3.9 ve Tablo 3.10’da verildi.



Şekil 3.7. a) Poli(KMEMA-comb-%54St),b) Poli(KMEMA-comb-%16St), c) Poli(KMEMA-comb-%9St) IR Spektrumu

Tablo 3.7. Poli(KMEMA-comb-%54St);Poli(KMEMA-comb-%16St); Poli(KMEMA-comb-%9St) IR Spektrumu değerlendirilmesi

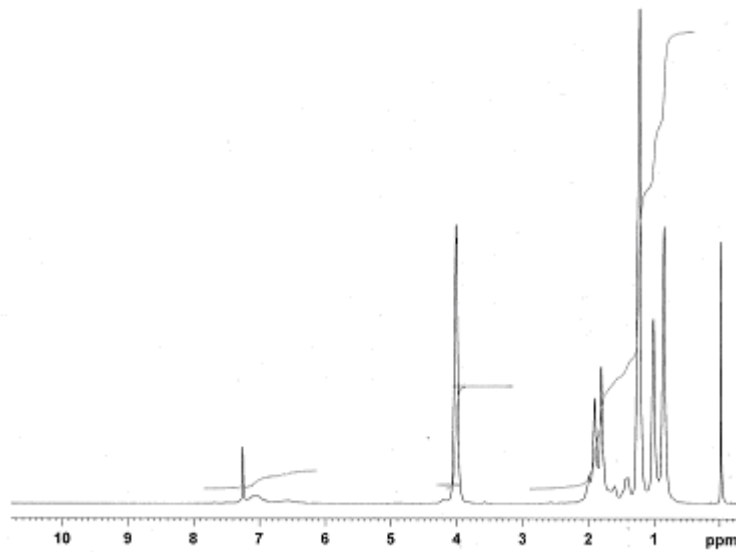
Dalga sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
3060-2985	Aromatik ve alifatik C-H gerilmesi
1730	-OC=O Ester Karbonili gerilme
1602	Aromatik C=C Çift bağ gerilmesi
1390-1485	Alifatik C-H Eğilmesi
1147	C-O Asimetrik gerilme



Şekil 3.8. Poli(KMEMA-comb-%54St) ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.8. Poli(0,46KMEMA-comb-%54St) ¹H-NMR Spektrumu değerlendirme

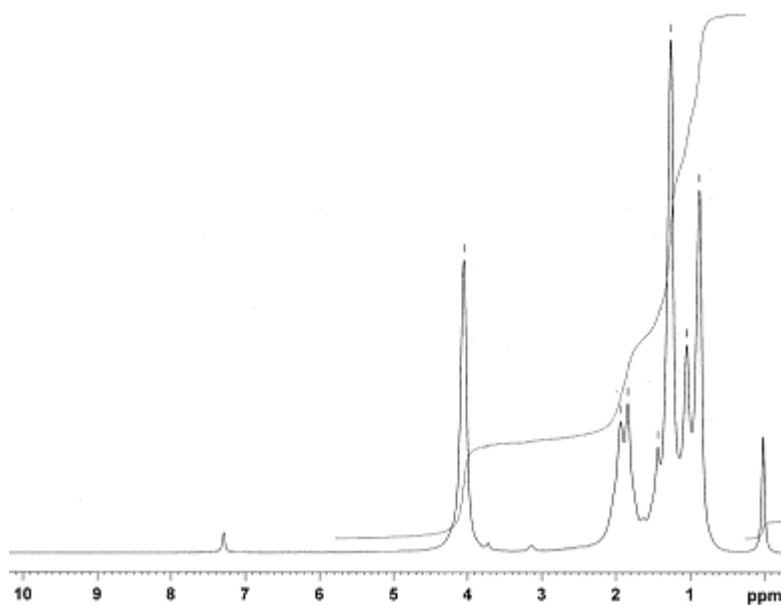
Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(KMEMA-comb-%54St)	7,20-6,50	Aromatik halka protonları
	4,0	-OCH ₂ protonları
	0,80-2,1	Ana zincirdeki ester O'nine ait CH ₂ ve yan gruptaki CH ₃ protonları



Şekil 3.9. Poli(KMEMA-comb-%16St) ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.9. Poli(KMEMA-comb-%16St) ¹H-NMR Spektrumu değ erlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(KMEMA-comb-%16St)	7,20-6,50	Aromatik halka protonları
	3,90	-OCH ₂ protonları
	0,80-2,10	Ana zincirdeki ester O'nine ait CH ₂ ve yan gruptaki -CH ₃ protonları

** ekil 3.10.** Poli(KMEMA-comb-%9St) ¹H-NMR Spektrumu**Tablo 3.10.** Poli(KMEMA-comb-%9St) ¹H-NMR Spektrumu değ erlendirmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(KMEMA-comb-%9St)	7,20-6,50	Aromatik halka protonları
	4,05	-CH ₂ Cl protonları
	3,60	-OCH ₂ protonları
	0,80-2,10	Ana zincirdeki ester O'sine ait metilen hidrojenler

3.5. KMEMA Makromonomerinin Stiren ile Tarak Polimerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yöntemle elde edilen tarak kopolimerlerin bileşim %'leri ¹H-NMR spektrumlarından hesaplandı. Dönüşüm yüzdeleri alifatik protonlar ve aromatik protonların integral yükseklikleri oranlanarak belirlendi. Tarak kopolimerlerinin bileşimleri hesaplanırken stiren birimlerindeki aromatik halkaya ait -CH protonlarının integral yüksekliği ve KMEMA birimlerine ait alifatik -CH₂ protonlarının integrasyon yükseklikleri dikkate alındı. Tarak kopolimerlerin bileşimleri aşağıda gösterilen eşitlikten hesaplandı.

$$C = \frac{\text{Aromatik protonların integral yükseklikleri}}{\text{Alifatik protonların integral yükseklikleri}} = \frac{5m_1}{2m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

m_1 = KMEMA Makromonomerinin mol fraksiyonu

m_2 = Stirenin mol fraksiyonu

Yukarıdaki eşitlik yardımı ile m_1 ve m_2 değerleri bulundu. Bulunan sonuçlar Tablo 3.11'de verildi.

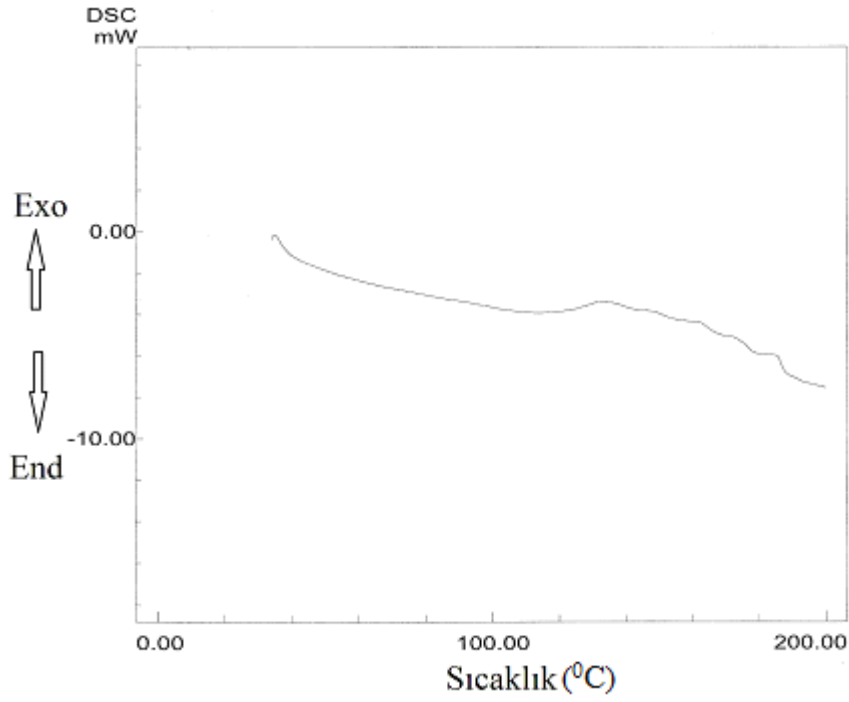
Tablo3.11. Poli [(KMEMA-comb-St)] tarak polimerlerinin ¹HNMR spektrumlarından bulunan % bileşim değerleri

Polimerler	% KMEMA	% Stiren
Poli(KMEMA-comb-%54St)	46	54
Poli(KMEMA-comb-%16St)	84	16
Poli(KMEMA-comb-%9St)	91	9

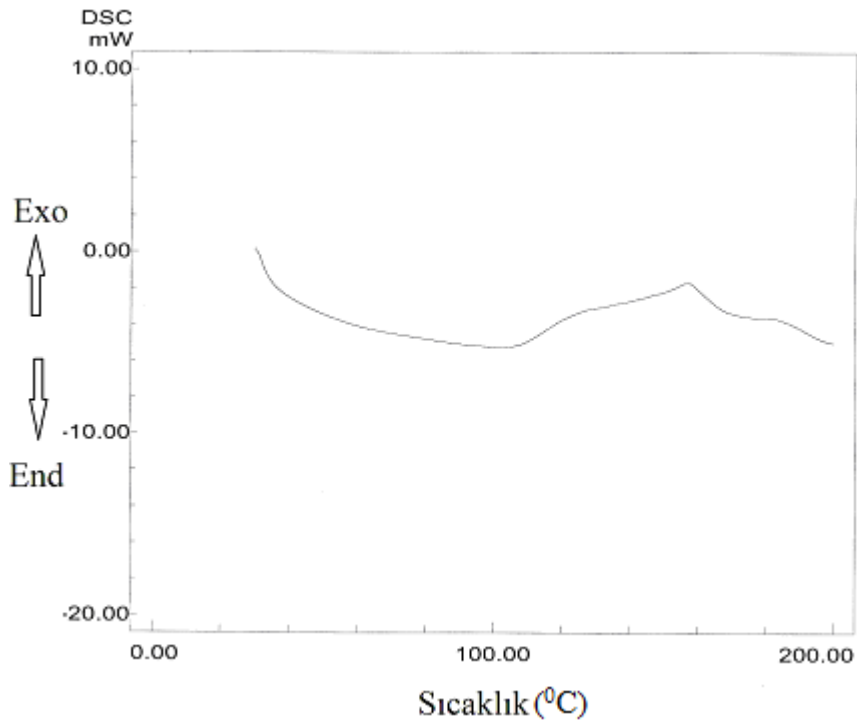
3.6. Farklı Bileşimlerde Elde Edilen Tarak Kopolimerlerin Termal Analiz Ölçümleri

Farklı bileşimlerde hazırlanan tarak kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC termogramlarından, termal bozunması da TGA ölçümlerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belli bir miktarlardaki polimer örnekleri azot gazı atmosferinde 20 °C/dk ısıtma hızıyla 200 °C'ye kadar ısıtılarak DSC eğrileri, 10 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye kadar ısıtılarak TGA

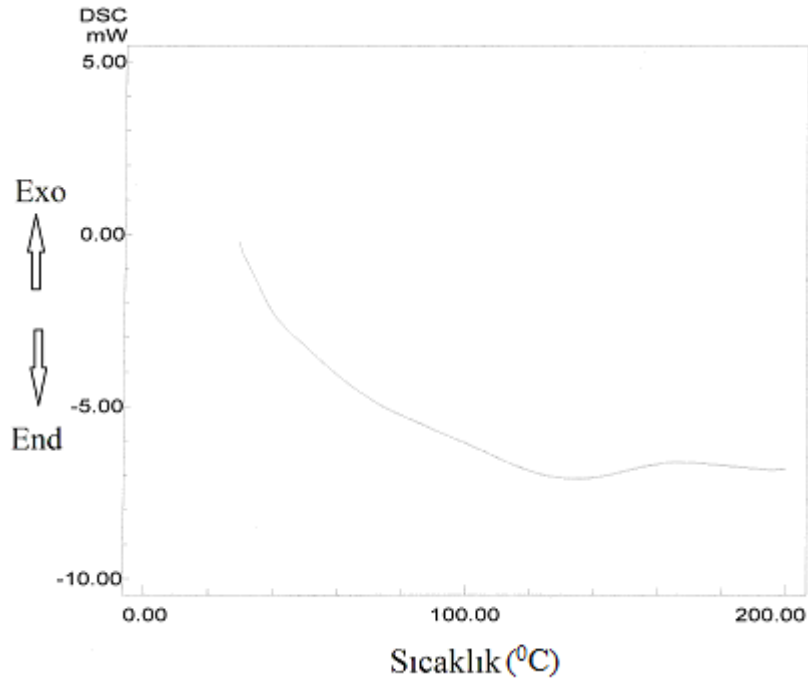
eğrileri kaydedildi. Polimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13’de, polimerlerin TGA eğrileri Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’da verildi. Tarak kopolimerlerin DSC eğrilerinden elde edilen camı geçiş sıcaklıkları Tablo 3.11 TGA verileri de Tablo 3.12’de verildi.



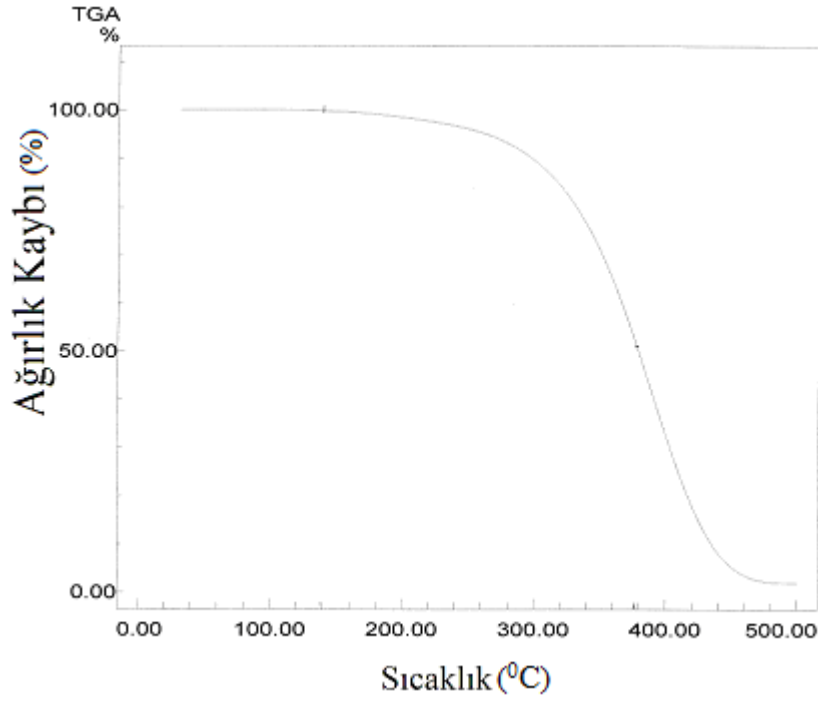
Şekil 3.11. Poli(KMEMA-comb-%54St) DSC Eğrisi



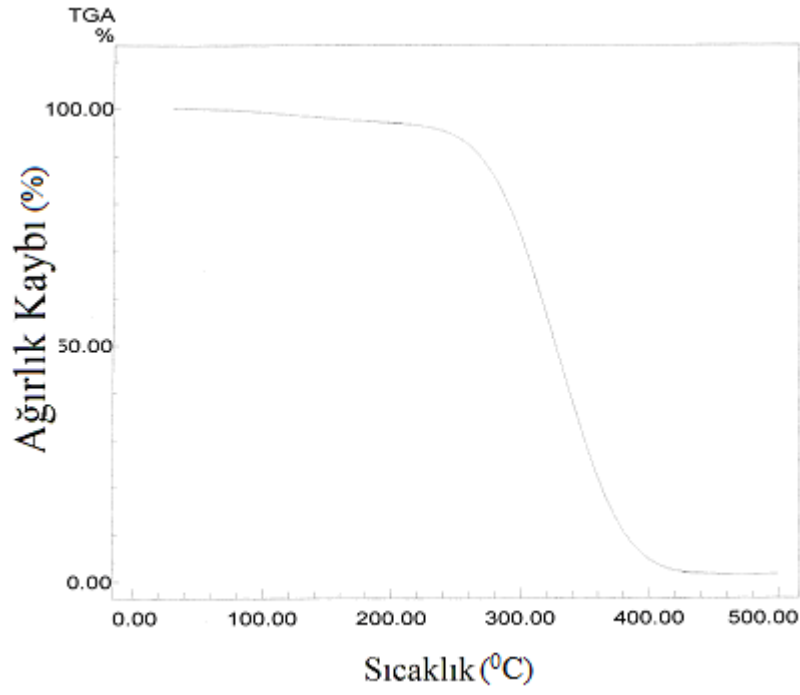
Şekil 3.12. Poli(KMEMA-comb-%16St) DSC Eğrisi



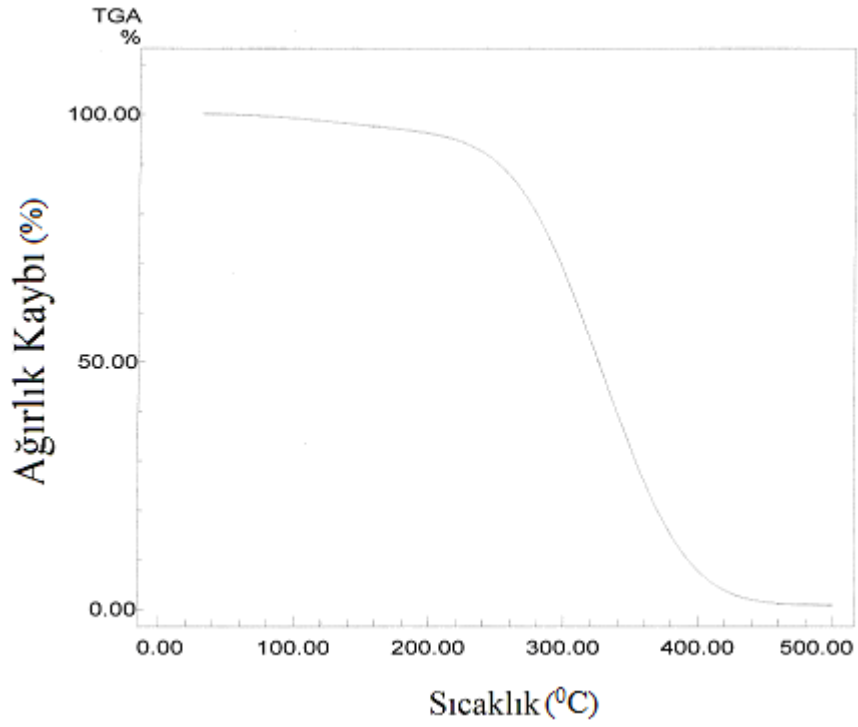
Şekil 3.13. Poli(KMEMA-comb-%9St) DSC Eğrisi



Şekil 3.14. Poli(KMEMA-comb-%54St) TGA Eğrisi



Şekil 3.15. Poli(KMEMA-comb-%16St) TGA Eğrisi



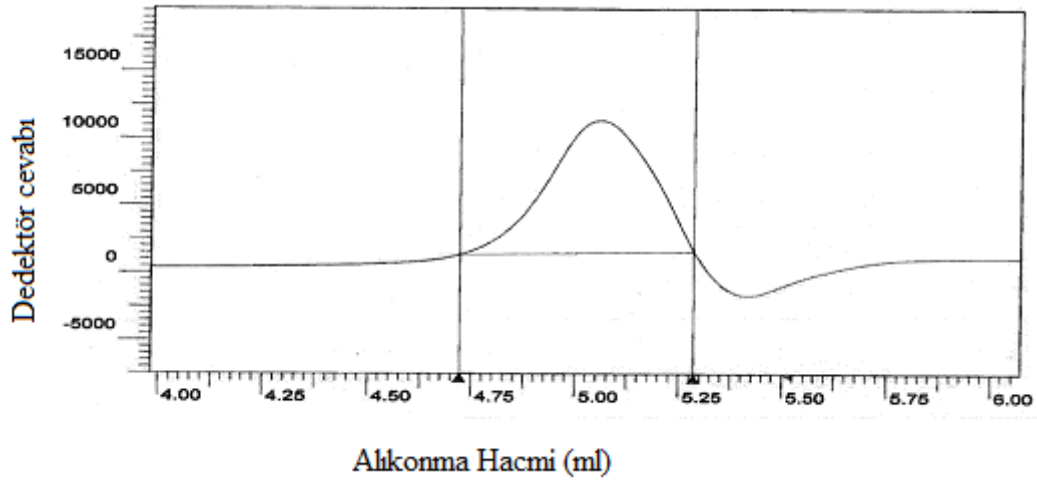
Şekil 3.16. Poli(KMEMA-comb-%9St) TGA Eğrisi

Tablo.3.12. Poli(KMEMA-comb-%54St);Poli(KMEMA-comb-%16St);
Poli(KMEMA-comb-%9St) TGA eğrilerinin değerlendirilmesi

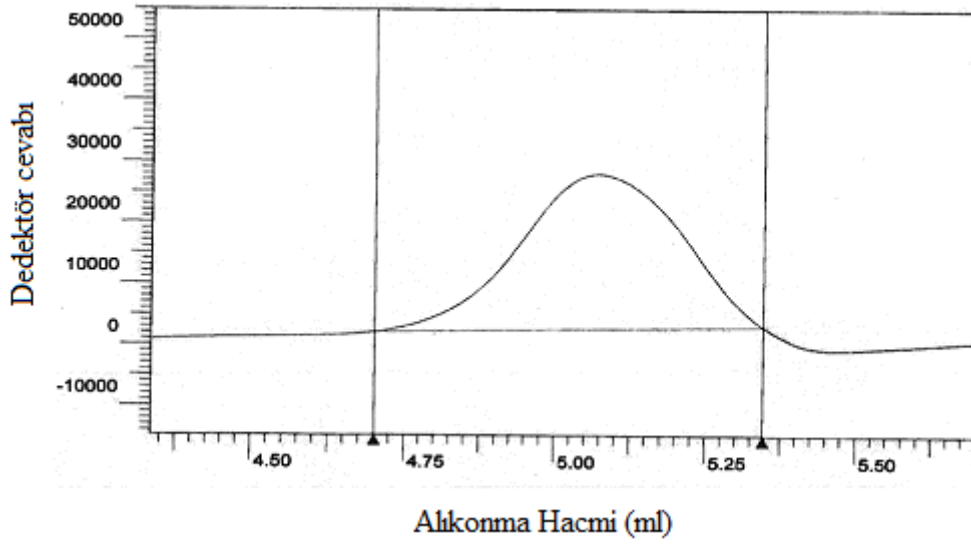
Isıtma Hızı (°C/dk)	BBS (°C)	SBS (°C)	% 50 Ağırlık Kaybındaki Sıcaklık (°C)
Poli(KMEMA-comb-%54St)	217	466	377
Poli(KMEMA-comb-%16St)	213	411	325
Poli(KMEMA-comb-%9St)	212	431	325

3.7. Poli(KMEMA-comb-%54St); Poli(KMEMA-comb-%16St); Poli(KMEMA-comb-%9St) GPC Ölçümleri

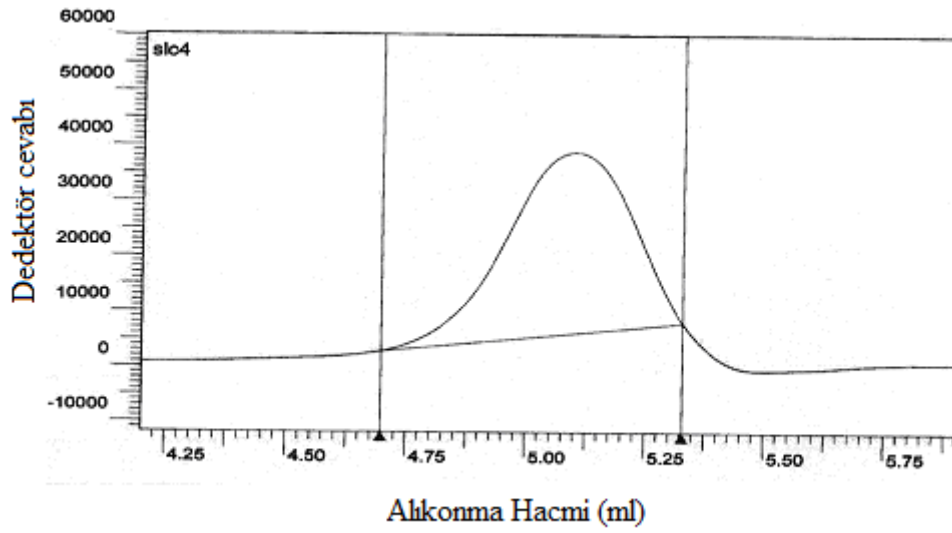
Tarak kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının (HI) tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25 °C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1 ml/dk çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da THF kullanıldı. 3 farklı bileşimde hazırlanan tarak kopolimerlerin GPC eğrileri Şekil 3.17, Şekil 3.18 ve Şekil 3.19’da ve Tablo 3.13’de gösterildi.



Şekil 3.17. Poli(KMEMA-comb-%54St) GPC Eğrisi



Şekil 3.18. Poli(KMEMA-comb-%16St) GPC Eğrisi



Şekil 3.19. Poli(KMEMA-comb-%9St) GPC Eğrisi

Tablo 3.13. Poli [(KMEMA-comb-St)] tarak polimerlerinin GPC sonuçları

Polimerler	Mn	Mw	Mz	Mv	HI ($\frac{Mw}{Mn}$)
Poli(KMEMA-comb-%54St)	8200	12600	18100	12600	1,53
Poli(KMEMA-comb-%16St)	6900	11500	17600	11500	1,68
Poli(KMEMA-comb-%9St)	6600	10800	16700	10800	1,64

3.8. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Kopolimerinin Viskozite Ölçümleri

Farklı bileşimlerde elde edilen tarak kopolimerlerin viskozite ölçümleri, Ubbelohde viskozimetrisi ile tayin edildi. 25 °C’de 1,4-dioksan çözücüsü ile yapıldı. Tarak polimerlerin Spesifik viskozite (η_{sp}) değerlerini tayin etmek için Huggins Bağıntısı kullanıldı.

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + k' \cdot [\eta]^2 c^2 \text{ (Huggins Bağıntısı)}$$

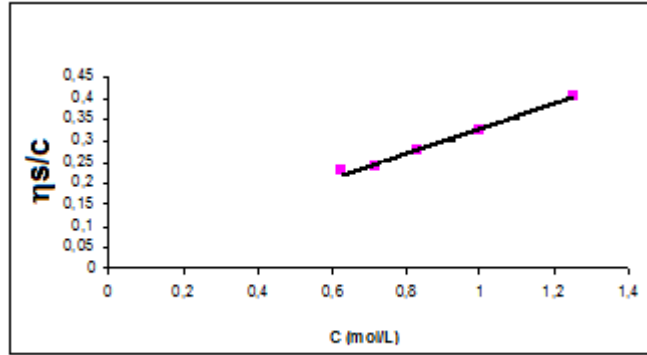
$[\eta]$: İntresik viskozite

k : Huggins sabiti

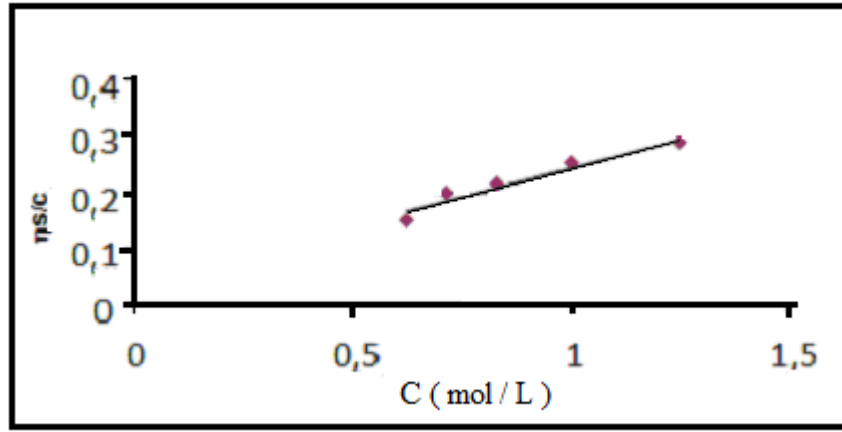
c: Konsantrasyon’u tanımlar

Huggins Bağıntısına göre, derişime (c) karşılık, spesifik viskozite katsayısı η_{sp}/c değerleri grafiğe geçirilerek bir doğru elde edildi. Doğrunun eğimi Huggins sabitine, kayma değerinden ise intrinsik viskoziteleri $[\eta]$ belirlendi.

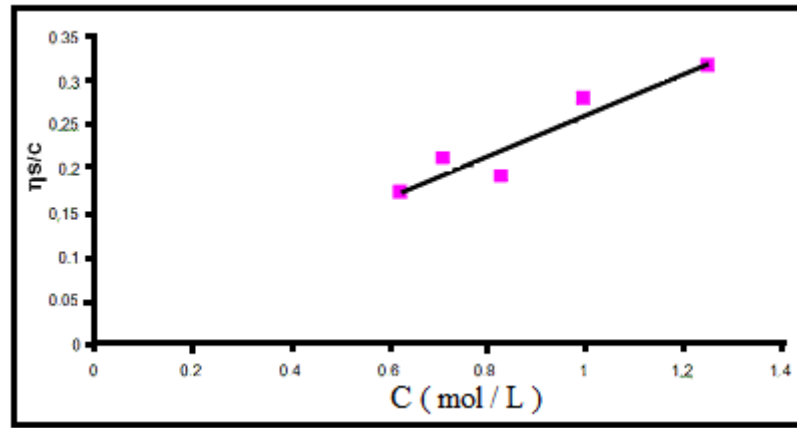
Üç farklı bileşimdeki tarak kopolimerlerin $C \rightarrow \frac{\eta_{sp}}{C}$ grafikleri Şekil 3.20, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de verildi. Spesifik viskozite derişim grafiğinden elde edilen intrinsik viskozite değerleri Tablo 3.14’de verildi.



Şekil 3.20. Poli(KMEMA-comb-%54St) Tarak Polimerlerinin $C \rightarrow \frac{\eta_{sp}}{C}$ grafiği



Şekil 3.21. Poli(KMEMA-comb-%16St) Tarak Polimerlerinin $C \rightarrow \frac{\eta_{sp}}{C}$ grafiği



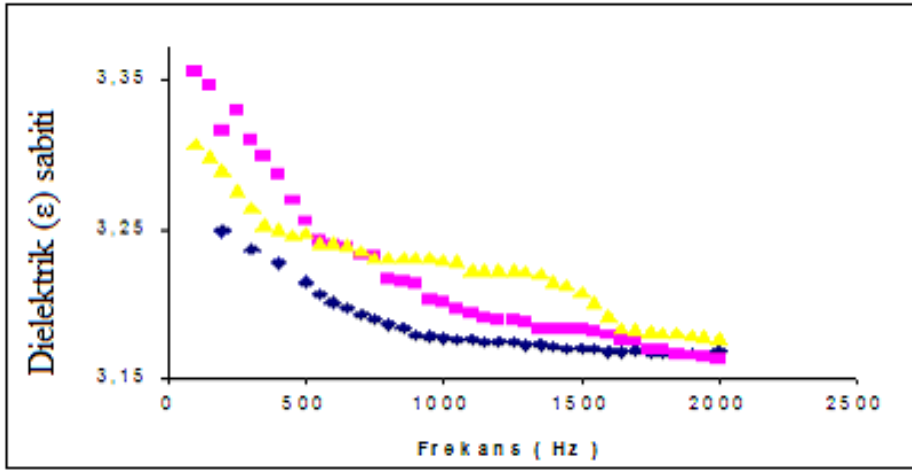
Şekil 3.22. Poli(KMEMA-comb-%9St) Tarak Polimerlerinin $C \rightarrow \frac{\eta_{sp}}{C}$ grafiği

Tablo 3.14. Poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerlerinin intrinsik viskozite değerleri

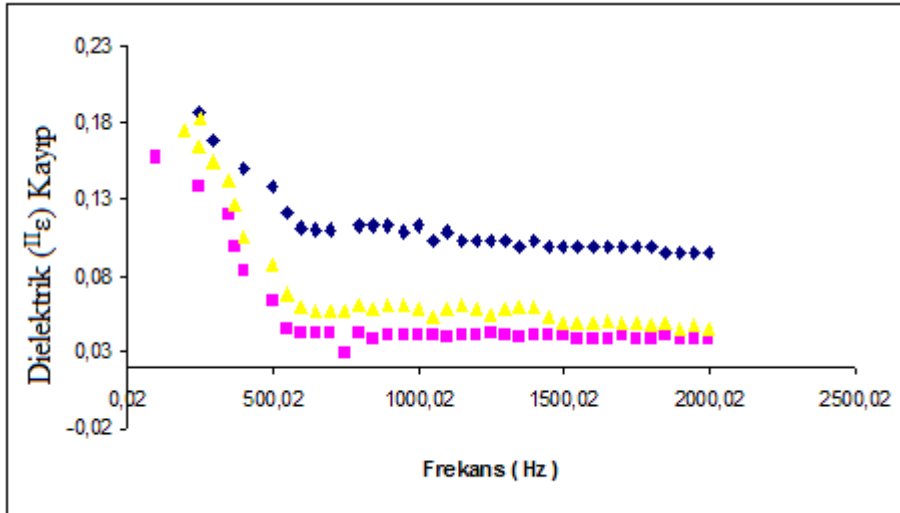
Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Kopolimerinin	İntrinsik viskozite [η]
Poli(KMEMA-comb-%54St)	0,041
Poli(KMEMA-comb-%16St)	0,038
Poli(KMEMA-comb-%9St)	0,025

3.9. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerlerinin Dielektrik ölçümleri

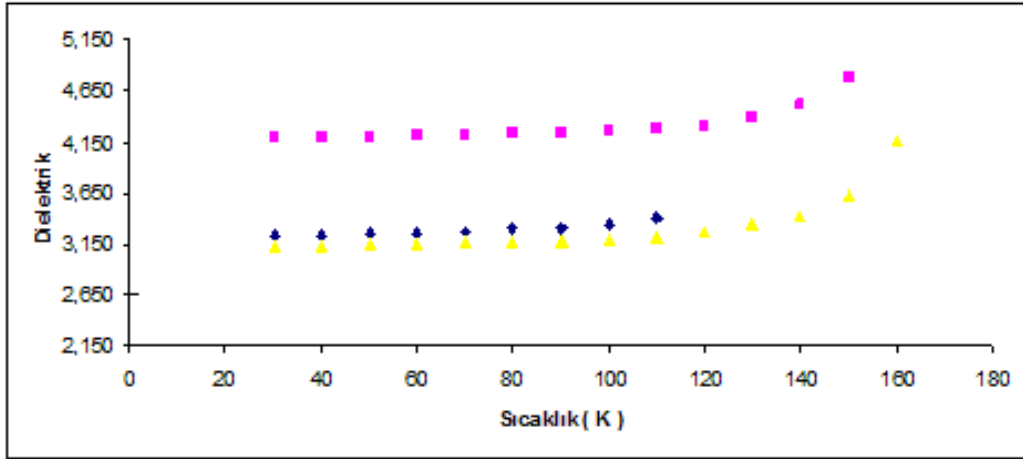
Farklı bileşimlerde elde edilen tarak kopolimerlerin dielektrik özellikleri araştırıldı. Bu amaçla polimer örnekleri 4 ton basınç altında pellet haline getirildi ve pelletlerin kalınlığı ölçüldü. Daha sonra pellet yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı, impedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans ölçümleri yapıldı. Şekil 3.23, Şekil 3.24 dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıplarının frekansla değişimi, Şekil 3.25’de sıcaklıkla değişimi verildi.



Şekil 3.23. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Sabitlerinin Frekansla Değişim Grafiği



Şekil 3.24. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Kayıplarının Frekansla Değişim Grafiği



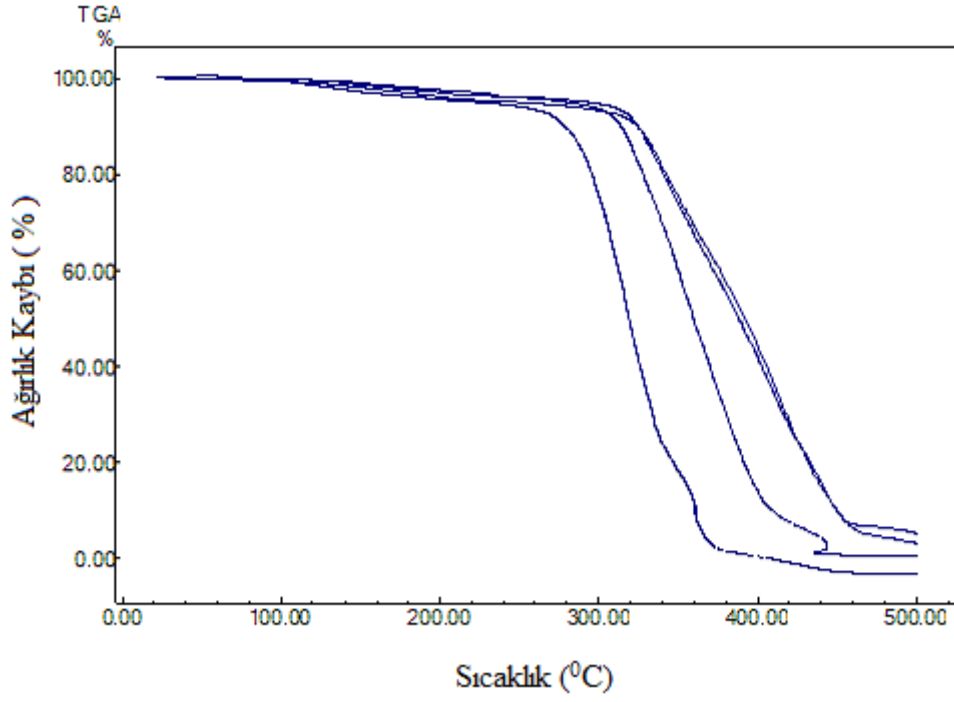
Şekil 3.25. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin Dielektrik Sabitlerinin Sıcaklıkla Değişim Grafiği.

3.10. TGA eğrilerinden Aktivasyon Enerjilerinin Tayini Isıtma Hızına Bağlı TGA Ölçümleri

Tarak kopolimerlerin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 tekniği kullanılarak, elde edilen TGA eğrilerinden polimerlerin bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bu amaçla azot atmosferinde ısıtılan belirli miktardaki polimer örnekleri 5, 15, 25 ve 35 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar şekil 3.26'da, termogramın değerlendirilmesi, tablo 3.15'de verildi. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden yararlanarak, Flynn-Wall -Ozawa metoduna göre

$$\log \beta = \log A E_a / g(\alpha) R - 2,315 - 0,457 E_a / RT$$

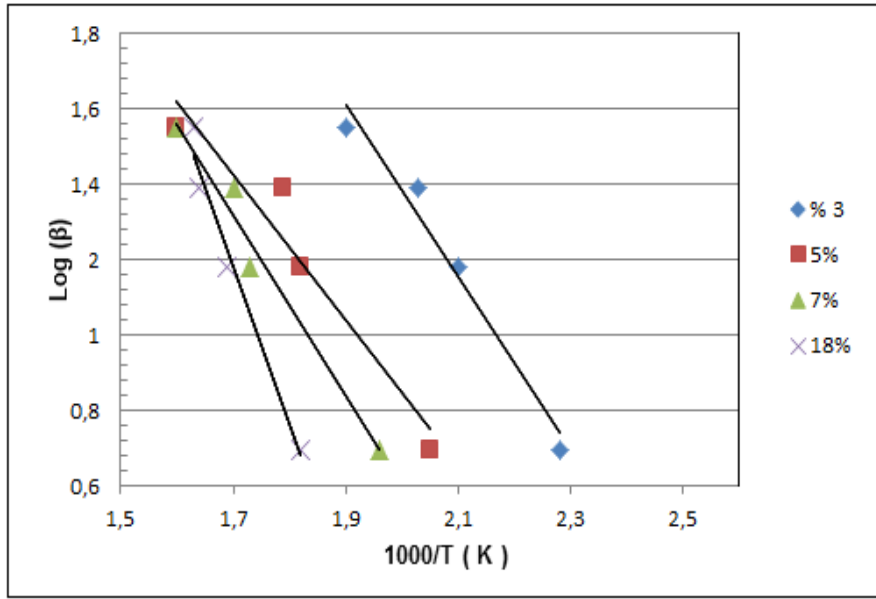
Polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrilerinden 1/T değerlerine karşılık log β değerleri grafiğe geçirildi. Flynn-Wall-Ozawa eğrileri olarak tanımlanan bu eğriler Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Flynn-Wall-Ozawa eğrilerinden hesaplanan polimerin bozunmasına yönelik aktivasyon enerjileri Tablo 3.16'de verildi.



Şekil 3.26. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Tablo 3.15. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin TGA Termogramlarının Değerlendirilmesi

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _{Baş} (°C)	T _{Son} (°C)	T _{%50} (°C)	300 °C'de Ağırlık Kaybı	350 °C'de Ağırlık Kaybı	500 °C'deki % Atık
5	166	276	320	52	40	0
15	227	321	360	94	52	1
25	220	335	393	95	68	6
35	190	340	400	95	75	5



Şekil 3.27. Poli(KMEMA-comb-St) Tarak Polimerinin %3-18 bozunma aralığındaki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

Tablo 3.16. Flynn-Wall-Ozawa eğrilerinden faydalanılarak bulunan değerler

α (%)	Ea (kJ/mol)				R
	%3	%5	%7	%18	
5	166,39	214,65	237,59	275,59	0,9827
15	227,19	277,12	305,46	320,50	0,9392
25	220,16	287,00	314,59	335,13	0,8451
35	190,22	238,18	305,59	339,75	0,9862

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Araştırmacılar özellikle son zamanlarda uyarıcı esnek özelliğe sahip olan moleküler fırçaların eşsiz özelliklerinden dolayı çalışmalarını bu yönde yapmaya başlamışlardır. Bu amaçla çalışmada, başlatıcı olarak etil-4-kloroasetoasetat'ın, rezorsinol ile reaksiyonundan 4-klormetil-2-oxo-7-hidroksi-2H-kromen-2-one (KMHK) sentezlendi. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) metodu ile 7-hidroksi, 4-klormetil kumarin başlatıcısı (KMHK) kullanılarak etilmetakrilat ile kumarin uç gruplu poli(KEMA) makrobaşlatıcı hazırlandı. Hidroksil grubu taşıyan kumarin uç gruplu polietilmetakrilat metakriloilklorür ile reaksiyonundan makromonomer (KMEMA) sentezlendi. Daha sonra serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle (KMEMA) makromonomeri stiren ile etkileştirilerek tarak kopolimeri sentezlendi. ¹H-NMR, FT-IR, GPC ve Termal Analiz teknikleriyle karakterizasyonları yapıldı.

Bu çalışmada, birinci basamakta daha önce laboratuvarımızda önceden hazırlanan 4-klormetil,7-hidroksi kumarin başlatıcısı (KMHK) sentezlendi [59]. Elde edilen KMHK'nın IR spektrumunda; (Şekil3.1), 3270 cm⁻¹ de fenolik OH gerilmesi, 3085-2850 cm⁻¹ de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmesi, 1695 cm⁻¹ –OC=O (kumarin halkasındaki karbonile ait pik), 1615-1565 cm⁻¹ de aromatik C=C çift bağ gerilmesi, 1440-1315 cm⁻¹ de alifatik C-H eğilmesi en karakteristik piklerdir. ¹H-NMR spektrumunda; (Şekil 3.2), 10,45 ppm –OH, 7,70-6,45 ppm aromatik halka protonları, 4,90 ppm –CH₂Cl protonlarını karakterize etmektedir.

İkinci basamakta, ATRP yöntemi kullanılarak elde edilen 4-klormetil-2-okso-7-hidroksi-2-H-kromen-2-one (KMHK) başlatıcısı ile etilmetakrilat monomeri etkileştirilerek 7-hidroksi,4-metil kumarin uç gruplu etilmetakrilat makrobaşlatıcısı (KMEMA) hazırlandı. Elde edilen ürün, diklorometanda çözüldü ve soğuk heksanda kristallendirildi. Saf ürünün IR spektrumunda (Şekil 3.3); 3080-2985 cm⁻¹ de sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1730 cm⁻¹ de –OC=O (ester karbonili), 1607-1565 cm⁻¹ de aromatik C=C bağ gerilmesi en karakteristik piklerdir. ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 3.4.); 7,4 ppm de aromatik halka protonları, 4,2 ppm'de –OCH₂ protonları, 0,8-2,1 ppm'de ana zincirdeki –CH₂ ve –CH₃ protonları yapıyı karakterize eden önemli piklerdir.

Üçüncü basamakta, KMEMA makromonomerin hazırlanması amacıyla, 7-hidroksi 4-metilkumarin uç gruplu poli(etilmetakrilat) (KMEMA) deki hidroksil grubu aşırı metakriloilklorür ile kontrollü olarak etkileştirildi. Elde edilen ürün THF (tetrahidrofuran)

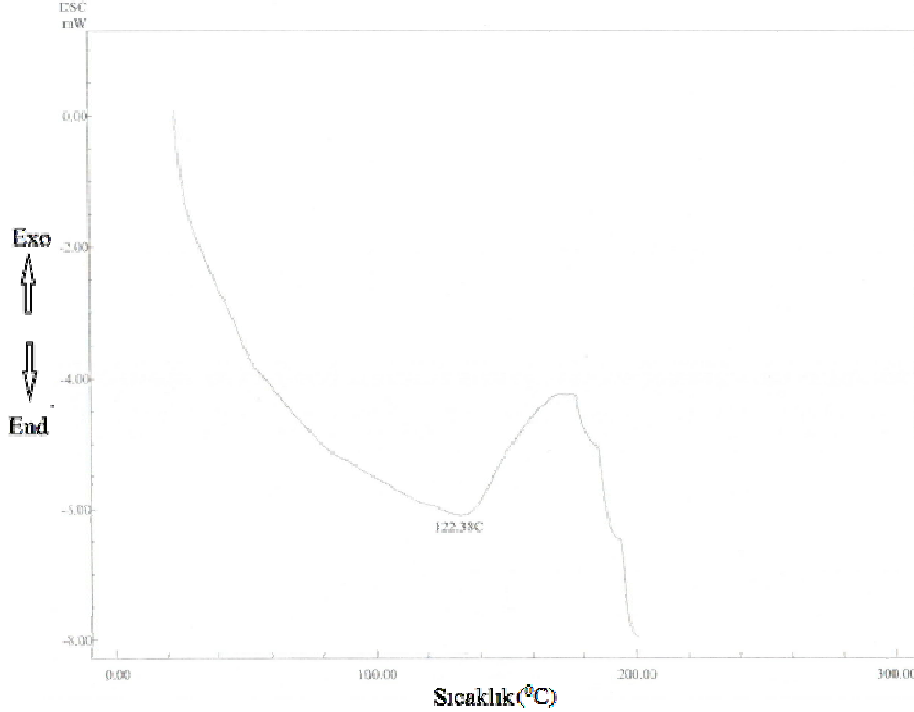
de kristallendirildi. Saf KMEMA'nın IR spektrumunda (Şekil 3.5); 3080-2850 cm^{-1} de aromatik ve alifatik C-H gerilmesini, 1730 cm^{-1} de $-\text{OC}=\text{O}$ (ester karbonili), 1610-1560 cm^{-1} de aromatik halkaya ait C=C bağ gerilmesi en karakteristik piklerdir. 3430 cm^{-1} deki küçük pik karbonil grubuna ait overton bandını karakterize etmektedir. ^1H -NMR spektrumunda (Şekil 3.6); 7,87-6,50 ppm'de aromatik halka protonları, 4,0 ppm'de $-\text{OCH}_2$ aromatik protonları 0,80-2,1 ppm'de ana zincirdeki CH_2 ve CH_3 protonlarını karakterize eden önemli piklerdir. Ayrıca makromonomerin uç kısmını oluşturan kumarin grubu ^1H -NMR spektrumunda 5,90-4,40 ppm'deki zayıf sinyallerle karakterize edildi.

Dördüncü basamakta ise, elde edilen KMEMA makromonomeri ile farklı oranlarda stiren monomeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C de poli(KMEMA-comb-St) tarak kopolimerleri sentezlendi.

Poli(KMEMA-comb-%54St); poli(KMEMA-comb-%16St); poli(KMEMA-comb-%9St) tarak polimerlerinin IR spektrumları Şekil 3.7 de verildi. Tarak kopolimerlerin yapısında 1250 cm^{-1} civarlarındaki bantlar kumarin halkasındaki aril-O- gerilmelerini gösterir, 1730 cm^{-1} deki pik kopolimer bileşimindeki $-\text{OC}=\text{O}$ ester karboniline ait gerilme titreşimini 1602 cm^{-1} deki aromatik C=C bağ gerilmesi yapıyı karakterize eden en önemli piklerdir. Aynı kopolimerin ^1H -NMR spektrumundaki Şekil 3.8,3.9,3.10 de sinyaller sırasıyla verildi. Poli(KMEMA-comb-%54St)'ın (Şekil 3.8) 4,0 ppm'deki, poli(KMEMA-comb-%16St) (Şekil 3.9) daki 3,90 ppm'deki, poli(KMEMA-comb-%9St) (Şekil 3.10) da 4.1 civarındaki sinyaller etilmetakrilattaki $-\text{OCH}_2$ -protonlarını karakterize eden önemli piklerdir. 4,2 ppm'deki sinyal zincir ucundaki EMA biriminde bulunan OCH_2 protonlarına ait sinyallerdir. Tarak kopolimerlerin bileşimleri hesaplanırken stiren birimlerine ait aromatik bölgedeki protonların (7,20-6,50 ppm) integral yüksekliği 4,0 ile 3,60 ppm'deki KMEMA birimlerine ait alifatik $-\text{OCH}_2$ protonlarının integral yükseklikleri karşılaştırılarak poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerlerindeki % stiren birimlerine ait kopolimerlerdeki bileşimleri hesaplandı. Sırasıyla kopolimerdeki stiren birimlerinin bileşimleri molce 0,84(%84), 0,16(%16), 0,09 (%9) olarak bulundu.

Farklı bileşimlerde elde edilen tarak kopolimerlerin DSC termogramlarından camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ölçüldü. Kopolimerlerin DSC eğrileri Şekil 3.11-3.12-3.13 de verildi. Poli(KMEMA-comb-St) farklı bileşimlerdeki tarak kopolimerlerin DSC eğrilerinden kopolimer bileşimlerinin homojen faz dağılımı gösterdiği kopolimerlerde gözlenen tek camsı geçiş sıcaklığı ile anlaşıldı. Ayrıca poli(KMEMA) makromonomerinin DSC eğrisinden (Şekil 4.1) T_g değeri 122 °C olarak ölçüldü. Stiren ile olan kopolimerinde

de stiren'in % bileşimine göre %54St, %16St, %9St için sırasıyla; 96, 107 ve 123 °C olarak ölçüldü. Kopolimer bileşiminde St bileşimi azaldıkça Tg poli(KMEMA)'nki ile aynı olduğu görüldü.



Farklı oranlarda hazırlanan poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin TGA eğrileri Şekil 3.14,3.15 ve 3.16'da verildi. Sonuçların değerlendirilmesi ise Tablo 3.11'de gösterilmiştir.

Farklı bileşimlerde elde edilen tarak kopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları dağılımı Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'da gösterilen jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Poli(KMEMA-comb-%54st), tarak polimeri için sayıca ortalama molekül ağırlığı 8200g/mol, polidispersitesi $HI(\frac{M_w}{M_n})=1,53$, poli(KMEMA-comb-%16St) için sayıca ortalama molekül ağırlığı 6900 g/mol, polidispersitesi $HI(\frac{M_w}{M_n})=1,68$, poli(KMEMA-comb-%9St) için sayıca ortalama molekül ağırlığı 6600 g/mol, polidispersitesi $HI(\frac{M_w}{M_n})=1,64$ olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlara göre kopolimer bileşimindeki %(molce) stiren bileşimi arttıkça sayıca ortalama molekül ağırlığının arttığı, heterojenlik indisinin de azaldığı görüldü. HI değerlerinin 1,53 ile 1,68 arasında olması ise poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğu söylenebilir.

Polimerlerin termodinamik açıdan özelliklerini belirlemek için çözücü-çözünen etkileşimleri oldukça önemlidir. Bu etkileşimlerin belirlenmesinde viskozite pratik ve teorik amaçlar için belirleyici bir faktördür. Çünkü polimer çözeltilerinin temel davranışını anlayabilmek için viskozite bilgileri bir rehber teşkil eder. Tarak polimerler polimer zincirinde büyük ölçüde dallanmış birimler taşıdığından polimerin viskozite ve çözünürlük gibi fiziksel özellikleri ciddi ölçüde etkiler. Dallanmış yapılarından dolayı genellikle proses için avantajlı olan düşük erime viskozitesine sahiptirler. Bu çalışmada farklı bileşimlerde elde edilen poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerlerinin viskozite ölçümleri Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak 25°C de 1,4-dioksan çözücü ortamında yapıldı. Spesifik viskozitenin derişime oranı polimer derişimine karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların kaymasından tarak kopolimerlerin intrinsik viskoziteleri tayin edildi. Şekil 3.20-3.21-3.22 ve Tablo 3.14.'dende görüldüğü gibi kopolimerde artan KMEMA birimleriyle $[\eta]$ değerlerinin azaldığı görüldü. İntrinsik viskozite değerlerinin azalması tarak polimerlerin çözücüyle etkileşimlerinin düşük olduğu söylenebilir [60,61].

Polimerlerin dielektrik özelliklerindeki değişim elektronik, iyonik ve moleküler polarlanabilirliğin bir ölçüsüdür. Bu özelliklerde polimerlerin fiziksel ve kimyasal yapısıyla ilişkilendirilir. Bu amaçla çalışmamızda hazırlanan tarak kopolimerlerinin dielektrik ölçümleri yapıldı. Bunun için polimer örnekleri 4 ton basınç altında pellet haline getirildi ve pelletlerin kalınlığı ölçüldü daha sonra pellet yüzeyleri gümüş boyası ile boyandı, impedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans ölçümleri yapıldı. Şekil (3.23,3.24) dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıplarının frekansla değişimi, Şekil 3.25'de sıcaklıkla değişimi verildi.

Polimerlerde dielektrik özellikler frekansla değişir. Polimerlerin dielektrik sabitlerinin artan frekansla azaldığı görüldü. Bu durum bir kaç çalışmada da belirtilmiştir [59,62]. Tarak polimerin kapasitans değerleri önce frekans arttıkça arttığı bir maximumdan geçtikten sonra azalmaya başladığı ve yüksek frekanslarda sabit kaldığı görülmüştür. Bu da muhtemelen ara yüzeylerin polarlanabilirliğinin bir göstergesi olduğu söylenebilir. Elektrik alanın uygulanmasıyla polimer yüzeyinde hareket eden yükler oluşacak, bunlar da yüzey yükleridir. Bu yükler elektrik alan uyguladığında dielektrik yüzeyinde birikerek yüzeysel polarizasyona sebep olur [63]. Bu da frekans arttıkça dielektrik sabitinin düşmesine neden olur. Sıcaklık ile yükselen dielektrik sabiti ise camsı geçiş sıcaklığının altında hareketsiz ve sabit pozisyonda olan polimer moleküllerinde zincirlerin hareket etmesi için bir elektriksel alan uygulandığında camsı geçiş sıcaklığında

polimerin zincir hareketliği hacim arttığı için artacak ve boşluklar oluşacak bu durumda dielektrik sabiti değeri lerinin sıcaklıkla artmasına neden olmaktadır.

Poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin termal bozunmasını incelemek amacıyla TGA-50 tekniği kullanıldı. Bu amaçla alınan belirli miktardaki poli(KMEMA-comb-St) tarak polimer örneği azot atmosferi altında 5, 15, 25 ve 35°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Ölçümler esnasında başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıklarının üst üste çakışmalarının önlenmesi için ısıtma hızları 10 °C/dk farkla ölçüldü [64]. Elde edilen TGA eğrilerinden (Şekil 3.26) poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin farklı ısıtma hızlarındaki başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıkları %50 bozunmanın olduğu sıcaklık, 300 ve 350°C'deki bozunma yüzdeleri belirlendi (Tablo 3.14).

Poli(KMEMA-comb-St) tarak polimerinin aktivasyon enerjisini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa metodu kullanıldı. Farklı ısıtma hızlarındaki bozunma TGA eğrileri kullanılarak Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre tarak polimerin bozunma aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bu metotla aktivasyon enerjisinin tayininde %3, 5, 7 ve 18 ağırlık kaybı değeri lerinden faydalanıldı. Farklı dönüşümlerde belirlenen $\frac{1}{T}$ sıcaklık değeri ne karşı Flynn-Wall-Ozawa metodu için $\log\beta$ değeri ler grafiğe geçirildi (Şekil 3.27). Elde edilen doğruların eğiminden her bir dönüşüm için E_a aktivasyon enerji değeri hesaplandı. Tablo 3.15. Bu değeri ler arasında Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre ortalama aktivasyon enerjisi 265,94 kJ/mol olarak hesaplandı. %3,%5,%7,%18 dönüşümler içerisinde %5 dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ise (254,23 kJ/mol) olarak hesaplandı. Bu değeri ortalama aktivasyon enerji değeri ne yakındır.

KAYNAKLAR

- [1] **Misra, M. K.**, 1994. Macromolecular Desing: Concept and Prattice, Polym.Frontiers Int.Inc., New York, part 1.
- [2] **Bamford, C.H. and Wihite, E.F.T.**, 1958. The preparation of block copolymers by the tertiary base method, Trans. Faraday Soc., 54,268
- [3] **Milkovic, R.**, and **Chiang, M.T.**, 1974. U.S. Pat. No: 3842050 and subsequent patents.
- [4] **Schulz, G.O.**, and **Milkovic, R.**, 1982 Graft polymers with macromonomers. I. Synthesis from methacrylate-terminated polystyrene, J.Appl.Polym.Sci., 27,4773-4786
- [5] **Schulz, G.O.**, and **Milkovic, R.**, 1984. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 1633.
- [6] **Matyjaszewski, K.**, 1998 Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685p.
- [7] **Matyjaszewski, K.**, Ed., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT, Journal of American Chemical Society, 7,36-41
- [8] **Genli. N.**, 2010, Yeni siklohekzen oksit fonksiyonlu makromomerlerin sentezi, karakterizasyonu ve kullanımı
- [9] **K. Matyjaszewski and J. Xia**, Atom transfer polymerization, Chem Rev **101** (2001), pp. 2921–2990.
- [10] (a) **D.J. Lohse, S.T. Milner, L.J. Fetters**, et al. Macromolecules 35 (2002) 3066;
(b) **T. Pacula, D. Vlassopoulos, G. Fytas**, et al. Macromolecules 31 (1998) 8931;
(c) **D.R. Daniels, T.C.B. McLeish, B.J. Crosby**, et al. Macromolecules 34 (2001) 7025.
- [11] (a) **J. Hwang, M.D. Foster, R. P. Quirk**. Polymer 45 (2004) 873;
(b) **N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas**, et al. Chem. Rev. 101 (2001) 3747;
(c) **J.P. Kennedy, S. Jacob**, Acc. Chem. Res. 12 (1998) 835;
(d) **K. Inoue**, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 453
- [12] **Liang Zhang, Qingfeng X, Jianmei L., Xuwei X., Lihua W.**, 2007 ATRP of MMA initiated by 2-bromomathyl-4,5 43.2718-2724 Eurpean Polymer Journal
- [13] **Wang, J.S. ve Matyjaszewski, K.**, 1995 Controlled/“living” Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Rerdox Process, Macromolecules, 28,7901-7910
- [14] **Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M. ve Higashimura, T.**, 1995 Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-

(triphenylphosphine) Ruthenium (II) / Methaluminum Bis(2,6-di-ter-butyl phenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28,1721-1723

- [15] **Coessens, V., Pintauer, T. ve Matyjaszewski, K., 2001** Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 26,337-377.
- [16] **Yeşilyurt, N., 2007.** Fırça Tipi Poli(3-HİDROKSİALKANOAT)-g-Polietilmetakrilat Graft Kopolimerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu Yöntemi ile Sentezi ve Karakterizasyonu
- [17] **Demirelli, K., Kurt, A., Coskun, M., 2004.** Thermal Degradation and Synthesis of Block Copolymers of Styrene and n-Butyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer-Plastics Technolog and Engineering*, 43,4,1245-1263.
- [18] **Matyjaszewski, K., Jo, S. M., Paik, H. J. ve Shipp, D.A., 1999** An Investigation into the CuX/2,2^l-Bipyridine (X=Br or Cl) Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, of Acrylonitrile, *Macromolecules*, 32,6431-6438
- [19] **Zhu, S., Yan, D., Zhan, G., Li, 2000.** *Macromol. Chem. Phys.*, 201,2666
- [20] **Patten, T. E., Matyjaszewski, K., 1998.** Atom Transfer Radical Polymerization, and the Synthesis of Polymeric Materials *Adv. Mater.*, 10,901.
- [21] **Xia, J., Zhang, X. ve Matyjaszewski, K., 1999.** Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine *Macromolecules*, 32, 3531-3533
- [22] **Matyjaszewski, K., Nakagawa, K., Jasieczek, C.G., 1998.** Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31, 1535
- [23] **Matyjaszewski, K., Patten, T.E. ve Xia, J., 1997.** Controlled”Living” Radical Polymerization. Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization, of Styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 674-680
- [24] **J.H. Flynn and L.A. Wall,** General treatment of thermogravimetry of polymers, *J Res Natl Bur Stand Sect A – Phys Chem A* **70** (1966), pp. 487–523.
- [25] **T. Ozawa,** A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull Chem Soc Jpn* **38** (1965), pp. 1881–1886.
- [26] **H.E. Kissinger,** Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J Res Natl Bur Stand* **57** (1956), pp. 217–221
- [27] **H.L. Friedman,** Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic, *J Polym Sci Part C – Polym Symp* (1964), pp. 183–195
- [28] **J. Roovers, L.L. Zhou, P.M. Toporowski, M. van der Zwan, H. Iatrou and N. Hadjichristidis,** Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles, *Macromolecules* **26** (1993), pp. 4324–4331.

- [29] **B. Comanita, B. Noren and J. Roovers**, Star poly(ethylene oxide)s from carbosilane dendrimers, *Macromolecules* **32** (1999), pp. 1069–1072
- [30] **Barbara M, Barbara T**, European Polymer Journal **45** (2009) 1979–1993.
- [31] **Zafarani-Moattar, M.T., Khoshsima, Zh., 2008**. Measurement and correlation of density and viscosity of polyvinylpyrrolidone solutions in alcohols at different temperatures,
- [32] **Mehmet Saçak polimer kimyası**
- [33] **Griffitus D., Elaktromanyetik teori, 1996** Türkçesi Bekir Karaoğlu, Arte güven yayınevi,
- [34] **İyibakanlar G., Oktay, A., 2007**, Bazı polimerlerin dielektrik özelliklerinin frekansla değişimlerinin incelenmesi, Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi, 3, 1, 11-19.
- [35] **C.C. Ku, R. Liepins**, Electrical Properties of Polymers, Hanser Publishers, Munich, 1987.
- [36] **Vijayalakshmi Rao, P.V. Ashokan, M.H. Shridhar, 2000**, Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate–poly(methyl methacrylate) blends , Materials Science and Engineering, A281 , 213–220.
- [37] **K. P. SINGH and P. N. GUPTA, 1998**, Study of Dielectric Relaxation in Polymer Electrolytes, Eur. Polym. J. , 34, 1023-1029.
- [38] **Lee, H., Pietrasik, J., Sheiko. S. S., Matyjaszewski, K., 2010**. Stimuli-responsive molecular brushes Progress in Polymer Science 35,24-44
- [39] **Xia Y, Yin X, Burke NAD, Stoeve HDH**. Thermal response of narrowdisperse poly(N-isopropylacrylamide) prepared by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 2005;38: 5937–43.
- [40] **Nath N, Chilkoti A**. Creating “smart” surfaces using stimuli responsive polymers. *Adv Mater* 2002;14: 1243–7.
- [41] **Korth BD, Keng P, Shim I, Bowles SE, Tang C, Kowalewski T, et al**. Polymer-coated ferromagnetic colloids from well-de.ned macromolecular surfactants and assembly into nanoparticle chains. *J Am Chem Soc* 2006;128:6562–3.
- [42] **Bajpai AK, Shukla SK, Bhanu S, Kankane S**. Responsive polymers in controlled drug delivery. *Prog Polym Sci* 2008;33: 1088–118
- [43] **Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K**. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog Polym Sci* 2001;26: 337–77.
- [44] **Wang J-S, Matyjaszewski K**. Controlled/“living” radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc* 1995;117:5614–5.

- [45] **Sheiko SS, da Silva M, Shirvaniants D, LaRue I, Prokhorova S, Moeller M, et al.** Measuring molecular weight by atomic force microscopy. *J Am Chem Soc* 2003;125:6725–8.
- [46] **Wintermantel M, Gerle M, Fischer K, Schmidt M, Wataoka I.** Molecular bottlebrushes. *Macromolecules* 1996;29: 978–83.
- [47] **Ryu SW, Hirao A.** Anionic synthesis of well-defined poly(methylmethacrylate)s and branched polymers via graft-onto methodology. *Macromolecules* 2000;33: 4765–71.
- [48] **Zhang A, Barner J, Goessl I, Rabe JP, Schuler AD.** A covalent chemistry approach to giant macromolecules and their wetting behavior on solid substrates. *Angew Chem, Int Ed* 2004;43: 5185–8.
- [49] **Sumerlin BS, Neugebauer D, Matyjaszewski K.** Initiation efficiency in the synthesis of molecular brushes by grafting from via atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* 2005;38: 702–8.
- [50] **Boerner HG, Duran D, Matyjaszewski K, da Silva M, Sheiko SS.** Synthesis of molecular brushes with gradient in grafting density by atom transfer polymerization. *Macromolecules* 2002;35: 3387–94.
- [51] **Neiser MW, Muth S, Kolb U, Harris JR, Okuda J.** Micelle formation from amphiphilic “cylindrical brush”-coil block copolymers prepared by metallocene catalysis. *Angew Chem, Int Ed* 2004;43: 3192–5.
- [52] **Arslan, H., Yeşilyurt, N., Hazer, B., 2007.** The Synthesis of Poly(3-hydroxybutyrate)-g-poly(methylmethacrylate) Brush Type Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization Method
- [53] **Hazer, D.B., Hazer, B., and Dinçer, N., 2011.** Soft Tissue Response to the Presence of Polypropylene-G-Poly(ethylene glycol) Comb-Type Graft Copolymers Containing Gold Nanoparticles
- [54] **Manirasu, S., Karunakaran, R.G., Rühle, J., Dhamadharan, R., 2011.** Synthesis and Morphological Study of Thick Benzyl Methacrylate-Styrene Diblock Copolymer Brushes, *Langmuir*, 27, 13284-13292
- [55] **Neugebauer, D., Zhang, Y., Pakula, T., Sheiko, S.S., and Matyjaszewski, K., 2003.** Densely-Grafted and Double-Grafted PEO Brushes via ATRP. A Route to Soft Elastomers, 36, 6746-6755
- [56] **Chen, MING-QING., Serizawa, T., Kishida, A., Akashi, M., 1998.** Graft Copolymers Having Hydrophobic Backbone and Hydrophilic Branches. XXIII. Particle Size Control of Poly(ethylene glycol)-Coated Polystyrene Nanoparticles Prepared by Macromonomer Method, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

- [57] **Cheng, G., Böker, A., Zhang, M., Krausch, G., and Müller, A.H.E., 2001.** Amphiphilic Cylindrical Core-Shell Brushes via a “Grafting From” Process Using ATRP 34, 6883-6888
- [58] **Santana L., Teijeira M., et al, 1999.** AM1 theoretical study, synthesis and biological evaluation of some benzofuran analogues of anti-inflammatory arylalkanoic acids, *Eur J Pharm Sci*, **7(2)**, 161-6
- [59] **Bezgin F., 2011.** Kumarin İçerikli Polimerlerin Sentezi, Spektroskopik ve Dielektrik Özellikleri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,
- [60] **Zafarani-Moattar, M. T., Khoshshima, Zh., 2008.** Measurement and correlation of density and viscosity of polyvinylpyrrolidone solutions in alcohols at different temperatures, *Journal of Chemistry Thermodynamics*, **40**, 1569-1574
- [61] **Berry, G.C., Hobbs, L.M., ve Long, V.C.,** Solution and Bulk Properties of Branched Polyvinyl Acetates Part III-Intrinsic Viscosity and Light Scattering Measurements
- [62] **Ayaz, N., 2012.** Benzilmetakrilat ile 2-okso-2H-kromen-7il metakrilat kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,
- [63] **Belakere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D.K., Grupta, R., Malhotra, B.D., Chandra, S., 1992.** Interfacial polarization in semiconducting polypyrrole thin-films, *J.Phys.: Condens. Matter*, **4**, 5747-5756
- [64] **Ma, S., Hill, J.O., Heng, S., 1991.** A kinetic-analysis of the pyrolysis of some Australian coals by nonisothermal thermogravimetry, *J Therm Anal.*, **37**, 1161-1177

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Elazığ'da doğdum, İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2001 yılında Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisansa başladım. 2006 yılında mezun oldum. 2009 yılında F.Ü. Fen Bilimleri Fakültesi Fizikokimya Anabilimdalın'da Yüksek lisansa başladım.

Yıldız SSS Holding bünyesinde laboratuvar sorumlusu olarak çalışıyorum. Evli ve bir çocuk babasıyım, İngilizce bilmekteyim.