

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ İLE
GRAFT KOPOLİMER HİDROJEL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
HİDROJEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümran ASLAN
Danışman: Doç. Dr. MELAHAT GÖKTAŞ

VAN – 2023

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ İLE
GRAFT KOPOLİMER HİDROJEL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
HİDROJEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ümran ASLAN

Bu çalışma Van YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 10290 No'lu proje ile desteklenmiştir.

VAN – 2023

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ danışmanlığında, Ümran ASLAN tarafından sunulan “Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyon Teknikleri ile Graft Kopolimer Hidrojel Sentezi, Karakterizasyonu ve Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 19/06 /2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Şenol KUBİLAY

İmza:

Üye: Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ

İmza:

(Danışman)

Üye: Dr. Öğr. Ü. Ümit YILDIKO

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/09/2023 tarih ve 2023/33-7sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Ümran ASLAN



ÖZET

KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ İLE GRAFT KOPOLİMER HİDROJEL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ASLAN, Ümran

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ

Ağustos 2023, 63 sayfa

Bu tez çalışmasında, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ve halka-açılma polimerizasyonu (ROP) yöntemleriyle iki aşamada poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [P(ϵ -CL-*g*-HEMA)] graft kopolimer hidrojelleri sentezlendi. Bu sentezler için, birinci aşamada halka açılma polimerizasyon yöntemine uygun olan 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı kullanılarak ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyon yöntemi ile hidroksil uçlu poli ϵ -kaprolakton (PCL-OH) elde edildi. Sentezlenen bu PCL-OH ve 3-brom propiyonil klorürün tepkimesinden yeni bir brom uçlu poli ϵ -kaprolakton (PCL-Br) ATRP başlatıcısı olarak kullanılmak üzere sentezlendi. İkinci aşamada sentezlenen yeni ATRP başlatıcısı kullanılarak 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) gerçekleştirilerek poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [P(ϵ -CL-*g*-HEMA)] graft kopolimer hidrojelleri sentezlendi ve hidrojel özellikleri incelendi. Elde edilen başlatıcı ve graft kopolimerler ¹H-NMR, FT-IR, TGA, DSC, GPC ve SEM gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Atom transfer radikal polimerizasyonun (ATRP), Graft kopolimer, Halka-açılma polimerizasyonu (ROP), Hidrojel.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF GRAFT COPOLYMER HYDROJEL SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND HYDROJEL PROPERTIES BY CONTROLLED/ LIVING RADICAL POLYMERIZATION TECHNIQUES

ASLAN, Ümran

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Dr. Melahat GÖKTAŞ

August 2023, 63 pages

In this study, poly(ϵ -caprolactone-g-2-hydroxy ethyl methacrylate) [P(ϵ -CL-g-HEMA)] graft copolymer hydrogels were synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) and ring-opening polymerization (ROP) methods. For this purpose, firstly, hydroxyl terminated poly- ϵ -caprolactone (PCL-OH) was obtained by ring-opening polymerization method of ϵ -caprolactone using 3-chlor-1,2-propanediol initiator, which is suitable for ring-opening polymerization method. Then, from the reaction of synthesized PCL-OH and 3-bromo propionyl chloride, a new bromine-terminated poly ϵ -caprolactone (PCL-Br) was synthesized for use as ATRP initiator. Poly(ϵ -caprolactone-g-2-hydroxy ethyl methacrylate) [P(ϵ -CL-g-HEMA)] graft copolymer hydrogels by performing 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA) atom transfer radical polymerization (ATRP) using the new synthesized ATRP initiator. synthesized and the hydrogel properties were investigated. The synthesized initiator and graft copolymers were characterized by spectroscopic methods such as $^1\text{H-NMR}$, FT-IR, TGA, DSC, GPC and SEM.

Keywords: Atom transfer radical polymerization (ATRP), Graft copolymer, Hydrogels, Ring-opening polymerization (ROP).



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Melahat GÖKTAŞ'a teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan her koşulda yanımda olup bu günlere gelmemde büyük emekleri olan değerli aileme sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım.

2023

Ümran ASLAN



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
EKLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1 Kontrollü /Yaşayan Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri	5
2.1.1 Yaşayan/Kontrollü Radikalik Polimerizasyonların Özellikleri	6
2.1.2 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)	7
2.1.3 Tersinir Katılamalı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)	9
2.1.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	10
2.1.4.1 ATRP Mekanizması	11
2.1.5 NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Farklılıkları	13
2.1.6 Halka-Açılma Polimerizasyonu	14
2.1.6.1 Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması	15
2.1.7 Aşı Kopolimer	16
2.1.8 Hidrojeller ve Kullanım Alanları	19
2.1.8.1 Hidrojellerin Şişmesi	20
2.1.9 Literatürde Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleriyle Sentezlenen Bazı Akıllı Kopolimerler	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	33
3.1 Kullanılan Maddeler	33
3.2 Kullanılan Aletler	33
3.2.1 Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı	33
3.2.2 Vakumlu Etüv	33
3.2.3 Yağ Banyosu	34
3.2.4 FT-IR Spektrofotometre	34
3.2.5 ¹ H-NMR Spektrofotometre	34
3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	34

3.2.7 Termo Gravimetrik Analiz (TGA).....	34
3.2.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	35
3.2.9 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	35
3.3 Deneyin Yapılışı	35
3.3.1 Halka-açılma Polimerizasyonu ile Hidroksil Uçlu Poli-ε-kaprolakton (PCL-OH) Sentezi	35
3.3.2 Yeni Bir Brom Uçlu ATRP Başlatıcısının Sentezi	36
3.3.3 Poli(ε-kaprolakton- <i>g</i> -2-hidroksi etil metakrilat) Graft Kopolimer Hidrojellerinin ATRP ile Sentezi.....	37
3.3.4 Hidrojel Graft Kopolimerlerin Suda Şişme Deneyleri	38
4. BULGULAR	39
4.1 Halka-açılma Polimerizasyonu ile Hidroksil Uçlu Poli-ε-kaprolakton (PCL- OH) Sentezi	39
4.2 Yeni Bir Brom Uçlu ATRP Başlatıcısının Sentezi (PCL-Br).....	40
4.3 Poli(ε-kaprolakton- <i>g</i> -2-hidroksi etil metakrilat) Graft Kopolimer Hidrojellerin Sentezi.....	40
4.4 Graft Kopolimerin Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi.....	42
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	43
KAYNAKLAR.....	45
EKLER	51
ÖZ GEÇMİŞ.....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma	6
Şekil 2.2 NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikler	8
Şekil 2.3 NMP yönteminin genel reaksiyon mekanizması.....	8
Şekil 2.4 NMP Mekanizması.....	9
Şekil 2.5 RAFT polimerizasyon mekanizması	10
Şekil 2.6 Atom transfer radikal polimerizasyon reaksiyonlarının genel mekanizması	11
Şekil 2.7 Cu ^I X / 2,2'-bipridin (X: Br ya da Cl) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma	12
Şekil 2.8 ATRP'deki temel reaksiyonlar	13
Şekil 2.9 Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi	14
Şekil 2.10 Mekanizma A	15
Şekil 2.11 Mekanizma B	16
Şekil 2.12 Poli(etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi.....	19
Şekil 2.13 Poli(bütadien-g-stiren)sentezi.....	20
Şekil 2.14 Poli(vinil klorür-g-stiren) sentezi.....	21
Şekil 2.15 Poli(p-klorstiren-g-akrilonitril) kopolimer sentezi.....	21
Şekil 2.16 Selülozun hidroksillenmesi reaksiyonu.....	22
Şekil 2.17 RAFT-ROP başlatıcısı kimyasal sentez reaksiyonu.....	22
Şekil 2.18 Poli(ε-CL-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimer sentez rotasyonu	22
Şekil 2.19 Poli-N-izopropilakrilamid (PNIPAM-Cl)'in sentezi	23
Şekil 2.20 RAFT polimerizasyonunun makro başlatıcısının sentez rotası	24
Şekil 2.21 Poli(DMAEMA-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı kopolimerlerinin sentezi.....	25
Şekil 2.22 1.Adım RAFT ajanını ve 2. Adım poli(ε-kaprolaktonu-b-4-vinilbenzil klorür) blok kopolimerlerinin sentezi	26
Şekil 2.23 3. Adım [P(ε-CL-b-VBC)]-ksantat RAFT ajanı sentezi	26
Şekil 2.24 Poli(ε-kaprolaktonu-b-vinilbezil-g-2-(dimetilomino etil metakrilat)'ın pH ve sıcaklığa dayalı blok –graft kopolimerlerinin sentez mekanizması	27
Şekil 2.25 Poli(ε-kaprolakton-g-poli-2-hidroksi metakrilat)'ı graft kopolimerinin sentez mekanizması	28
Şekil 2.26 Fe ₃ O ₄ -PHEMA-g-PCL graft nanokompozitlerinin sentez mekanizması	29
Şekil 2.27 Atom transfer radikal polimerizasyonu (PEG-b-PtBA-b-PHEMA) sentez mekanizması	30

Şekil 2.28 [P(ϵ -CL- <i>g</i> -HEMA)] graft kopolimerinin sentez mekanizması	31
Şekil 2.29 Brom uçlu polimid (P1-Br) atom transfer radikal polimerizasyonunun makro başlatıcısının sentezi	32
Şekil 2.30 P1- <i>g</i> -(PHEMA- <i>g</i> -CL) graft kopolimerinin sentez mekanizması.....	32
Şekil 3.1 Hidroksil uçlu poli- ϵ -kaprolaktonun (PCL-OH) halka açılma polimerizasyonu ile sentez mekanizması	36
Şekil 3.2 Yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcısının (PCL-Br) sentez reaksiyonu	37
Şekil 3.3 Poli(ϵ -kaprolakton- <i>g</i> -2-hidroksi etil metakrilat) graft kopolimer hidrojinin ATRP mekanizması	38



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
G	Graft
I	Başlatıcı
M	Monomer
M _n	Sayıca-Ortalama Molekül Ağırlığı
M _v	Viskozite-Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça-Ortalama Molekül Ağırlığı
ε-CL	ε-Kaprolakton
Kısaltmalar	Açıklama
ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonun
CuBr	Bakır(I) Bromür
DBTDL	Dibutiltin Dilaürat
DMF	Dimetilformamid
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEMA	2-hidroksi Etil Metakrilat
H.I	Heterojenlik İndisi
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
P(ε-CL-Br)	Brom Uçlu poli ε-Kaprolakton
PMDETA	Pentametil Dietilen Triamin

RAFT	Tersinir Katılmalı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu
ROP	Halka-Açılma Polimerizasyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Diferansiyel Gravimetrik Analiz



EKLER DİZİNİ

Ek 1. 3-klor 1,2 propandiol (a) ve PCL-OH (b), FT-IR spektrumları.....	51
Ek 2. 3-klor 1,2 propandiol (a) ve PCL-OH (b), ¹ H-NMR spektrumları.....	52
Ek 3. PCL-OH'ın GPC diyagramı.....	53
Ek 4. PCL-Br (c), PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenleri (d) FT-IR spektrumları.....	54
Ek 5. PCL-Br (c) ve PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenleri (d), ¹ H-NMR spektrumları.....	55
Ek 6. PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin TGA eğrilerin kütle kaybı eğrileri.....	56
Ek 7. PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin dTG eğrileri	57
Ek 8. PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin DSC eğrileri.....	58
Ek 9. PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin yüzey morfolojileri	59
Ek 10. PCL- <i>g</i> -PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin suda % şişme değerleri grafiği	60
Ek 11. Monomer miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.	61
Ek 12. Başlatıcı miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.....	62



1. GİRİŞ

Graft kopolimerler, sentezden uygulamaya kadar her yıl rapor edilen çok sayıda çalışmayla artan bir öneme sahip olmaya devam ediyor. Kontrollü radikal polimerizasyon (CRP) tekniklerinin kullanımı ile mükemmel kontrollü kompleks makro moleküler yapılar oluşturmak mümkündür. Graft kopolimerler, lineer muadillerine kıyasla doğal olarak farklı olan ilgi çekici özellikleri nedeniyle kapsamlı bir şekilde incelenmiştir ve makromoleküler bir yapı olarak önemini vurgulamaktadır. Örneğin, dalların polimer omurgası üzerine çok yoğun bir şekilde aşılandığı graft polimerlerde, yan zincirler arasındaki sterik etkileşimler, omurganın kısmen veya tamamen uzamasına neden olarak olağan dışı reolojik davranışa yol açar (Cui vd., 2016; Kerr vd., 2017; Polymeropoulos, 2017 Shanmugam vd., 2018; Tanaka vd., 2020; Kim vd., 2022;). Bu, mekanik ve viskoelastik özelliklerinden yararlanılan graft (aşı) kopolimerlerinin bir dizi uygulamasına yol açmıştır. Graft kopolimerlerin özellikleri, oluşturuldukları monomerlerin ve homopolimerlerinin özelliklerinden oldukça farklı olabilir. Bu nedenle, bu tür kopolimerlerin üretim metodları ilgi çekmektedir, çünkü farklılık gösteren özellikleri bir araya getirme süreci oldukça karmaşıktır.

Tek bir polimerizasyon yönteminden elde edilen bir graft kopolimerinin kolay bir sentezi mümkün kıldığı bilinmekle birlikte, iki farklı polimerizasyon tekniğinin kombinasyonu, aksi takdirde uyumlu olmayacak olan monomer sınıflarını dahil etmek için avantajlı bir yol olabilir, örneğin laktonlar ve vinil monomerler. Son yıllarda, kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinden başlayarak, polimer zincirinin sonundaki fonksiyonelliğin veya graft zincirinin oluşturulduğu karmaşık yapıya sahip makromoleküllerin sentezi giderek artmıştır. Tercih edilen moleküler ağırlığa ve net özelliklere sahip polimerler, kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak üretilir. Bu metodlar nitroksit merkezli polimerizasyon (NMP) (Maric, 2021), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Wang ve Matyjaszewski, 1995), tersinir katılmalı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) polimerizasyonudur (Chiefari vd., 1998). Son yıllarda sürekli geliştirilmekte olan kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon metodları arasında popüler ilgi ATRP'ye ait olup, çoğu araştırmacının da ilgisini çeken konu olmaktadır. Bu metodlarla, geleneksel radikalik polimerizasyon kontrollü/yaşayan sisteme dönüştürülerek yeni makromoleküler malzemelerin geliştirilmesine olanak

sağlamıştır. ATRP diğer kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon metodları ile kıyaslandığında reaksiyon şartları kolay ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonları için en iyi methodtur. Wang ve Matyjaszewski (1995)'te başlatıcı olarak alkil halojenür ve Cu(I)/ligand katalizör sistemini kullanarak kontrolü/yaşayan radikal polimerizasyonun bir türü olan atom transfer radikal polimerizasyonunu (ATRP) raporladılar. Halka açılması polimerizasyonunda (ROP) ise halkalı yapıdaki eterler, esterler, amidler v.b. kullanılmaktadır (Göktaş vd., 2014).

Farklı polimerizasyon yöntemlerinin aynı anda veya ayrı basamaklar üzerinden kullanılarak polimer sentezleri gerçekleştirilebilmekte ve böyle farklı tekniklerin birleştirilmesi ile yüksek verimle blok/graft kopolimer hazırlamak basit ve ucuz olmaktadır. Bu tez çalışmasında, halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile sentezlenen yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcı kullanılarak kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerinden biri olan ATRP yöntemi ile graft kopolimer hidrojenleri sentezlendi. PCL (polikaprolakton), potansiyel uygulama alanlarından dolayı araştırmacıların oldukça ilgisini çekmekte olan bir alifatik poliesterdir ve biyolojik olarak parçalanabilir özelliktedir. PCL ve kopolimerleri arasında en yaygın kullanılan iki polimer, farklı erime sıcaklıklarına sahip olup, cerrahi dikiş malzemelerinden kontrollü ilaç dağıtım sistemlerine, kemik sabitleme cihazlarından doku onarım malzemelerine, mıknatıslı bileşenlerden bozunabilirlik oranı avantajına sahip biyomedikal malzemelerine kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır (Göktaş vd., 2022a; 2022b). 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA), kolayca polimerize olabilen ve kopolimerleştirilebilen, ticari olarak temin edilebilen, suda çözünür bir monomerdur. Düşük molar kütle dağılımına sahip iyi tanımlanmış polimerler, nitroksit merkezli polimerizasyon (NMP), tersinir katılamalı/ayrışmalı zincir transferi (RAFT), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), ve iyonik polimerizasyon ile elde edilebilir. Endüstride, serbest radikalik polimerizasyonu (FRP) en sık kullanılanıdır. HEMA bazlı polimerler ayrıca hassas bir şekilde kontrol edilen bir zincir mimarisiyle (rastgele, alternatif, gradyan, blok, aş vb.) elde edilebilir. Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA), HEMA kopolimerleri ve bunlara dayalı malzemeler birçok farklı uygulamaya sahiptir. 45'in üzerinde bir polimerizasyon derecesine (DP) sahip PHEMA ile bir hidrojel oluşumu, onu tıbbın birçok dalında, yani ilaç dağıtımında, bağlayıcı maddeler veya sentetik çimentolar olarak diş hekimliğinde, optik lensler olarak oftalmolojide, rekonstrüktif tıpta yararlı

kılmıştır. Hemodiyaliz membranı, implantlar ve yara örtüleri olarak, PHEMA hidrojel vücut tarafından emilmeye dirençlidir; biyolojik süreçlere karşı inerttir ve metabolitler için iyi geçirgenliğe sahiptir. Çoğu durumda, HEMA bazlı kopolimerler iyi bir hemouyumluluğa ve biyouyumluluğa sahiptir, toksik değildir ve tıpta uygulamalar için arzu edilen hidrofiliktir. HEMA'nın homopolimeri ve kopolimerleri, antikanser ilaçları, hormonlar, enzimler, antibiyotikler, peptitler, hücreler ve daha pek çok biyolojik olarak aktif tür için bir matris olabilir. HEMA, ısıya duyarlı kopolimerlerin sentezinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Zincirdeki varlığı, malzemenin kolayca değiştirilmesine ve ısıya duyarlı özelliklerinin değiştirilmesine izin verir. 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) hidrofilik bir monomerdur. Çoğu durumda, homopolimeri suda çözünmez ve sadece onu emer. HEMA, hidrojen bağları oluşturabilen hidroksil ve karbonil kısımlara sahiptir. PHEMA davranışı, polimer zinciri ve su etkileşimi ile rekabet eden HEMA birimleri arasında oluşan hidrojen bağları ile ilişkilidir. Polimerdeki hidroksil grubu, bir protonun vericisi ve alıcısı olarak hareket edebildiğinden, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları oluşabilir (Maciej vd., 2021; Passos vd., 2016).

Bu tez çalışmasında, atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) ve halka-açılma polimerizasyonu (ROP) teknikleriyle poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [P(ϵ -CL-*g*-HEMA)] graft kopolimer hidrojelleri sentezlendi. Bu amaç için ilk olarak halka açılma polimerizasyon yöntemine uygun olan 3-klor-1,2-propandiol başlatıcısı kullanılarak ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyon yöntemi ile hidroksil uçlu poli ϵ -kaprolakton (PCL-OH) elde edildi. Daha sonra sentezlenen PCL-OH ve 3-brom propiyonil klorürün tepkimesinden yeni bir brom uçlu poli ϵ -kaprolakton (PCL-Br) ATRP başlatıcısı olarak kullanılmak üzere sentezlendi. Sentezlenen yeni ATRP başlatıcısı kullanılarak 2-hidroksi etil metakrilat (HEMA) atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) gerçekleştirilerek poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [P(ϵ -CL-*g*-HEMA)] graft kopolimer hidrojelleri sentezlendi ve hidrojel özellikleri incelendi. ATRP ve ROP gibi polimerizasyon teknikleriyle elde edilen kopolimerlerin maliyetleri, sentez yöntemlerine kıyasla daha düşük olabilir. Ancak, bu yöntemler kullanılarak tek bir adımda aşı kopolimer hazırlamak için sunulan mekanizma ekonomik, basit ve etkin bir yaklaşım sunmaktadır. Poli(2-hidroksietil metakrilat) (PHEMA) sert ve kırılgan bir yapıya sahip iken oldukça düşük mol kütlesi ağırlığındaki PCL homopolimerinin viskoz bir yapısı vardır. Bu nedenle aşı(graft) kopolimer

sentezinde polimer zincir yapısına PCL birimleri aşılandığında PHEMA'nın (poli (2-hidroksietil metakrilat)) kırılabilirliğı belirgin bir şekilde azalmıştır. Polimer ürünün mekanik özelliklerindeki bu iyileşme, kullanım alanlarında artışa neden olacaktır.



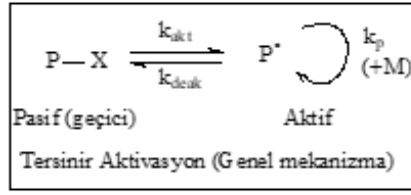
2. GENEL BİLGİLER

2.1 Kontrollü /Yaşayan Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri

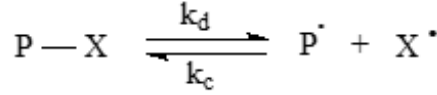
Geleneksel polimerizasyon yöntemleri ile birçok monomerin bu yöntemlerle makromoleküle dönüştürülebilmesi ve bu dönüşümlerin (polimerizasyonların) ılıman koşullarda gerçekleştirilmesinden dolayı araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılması bu polimerizasyonların avantajları arasında yer alır.

Ancak, bu polimerizasyon yöntemlerinin bazı dezavantajları şöyle sıralanabilir; polimer zincirlerinin tasarımının düzenlenmesi ve mol kütlesi büyüklüğünün kontrol edilememesi, ayrıca yayvan mol kütlesi ağırlığı dağılımına sahip kopolimerlerin sentezlenmesidir (Öztürk ve Çakmak, 2008; Göktaş, 2010; 2014; Zhang vd., 2016; Nasiri vd., 2018). Şimdilerde, moleküler zincir tasarımı kontrol edilebilen mol kütlesi ağırlığı düzenlenebilen ve dar mol kütlesi ağırlığı dağılımına (dispersite) sahip kopolimerlerin eldesi yaşayan/kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemleri ile başarılı bir hale gelmiştir (Hong vd., 2006; Öztürk vd., 2010; Göktaş vd., 2022b). Stiren tabanlı polimerlerin polimerizasyonu için nitril oksit ile mediatörli polimerizasyon (NMP) tekniği, 1980'lerin sonlarında literatüre tanıtılmıştır (Tseng vd., 1986). İlerleyen zamanlarda Sawamoto ve ekibi ile Matyjaszewski ve ekibi, ayrı ayrı olmak üzere Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) yöntemini ileri sürmüşlerdir. Bu yöntem, önemli bir devrim olarak kabul edilmiş ve bu yıllardan itibaren çoğu araştırmacının birçok monomerleri makromoleküle dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Bu gelişmelerde kısa bir süre sonra Rizzardo ve ekibi, RAFT (Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer) ismini verdikleri en yeni polimerizasyon yöntemini literatüre kazandırmışlardır (Rizzardo vd., 1998).

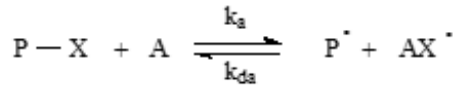
“Başarılı bir şekilde gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri, üç ana sınıfa ayrılır: (a) Ayrışma- Birleşme (DC), (b) Atom Transfer (AT) ve (c) Zincir Transfer (DT) mekanizmaları. P-X, pasif bir polimerik alkik molekülyken, bu üç mekanizma için genel mekanizmalar aşağıda Şekil 2.1’de açıklanmaktadır”
(Goto ve Fukuda, 2004).



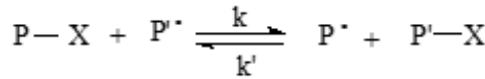
(a) Ayrışma-Birleşme (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Bozulmuş Zincir Transferi (DT)



Şekil 2.1 Genel mekanizma ve üç ana tersinir mekanizma

2.1.1 Yaşayan/Kontrollü Radikalik Polimerizasyonların Özellikleri

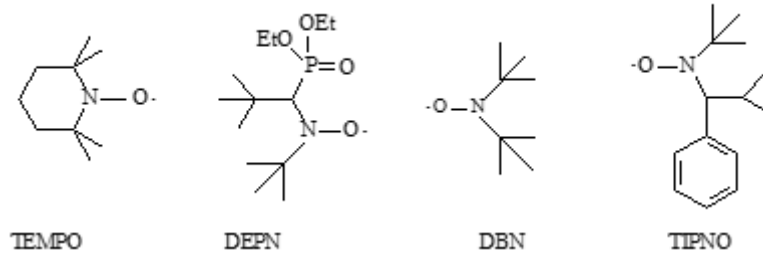
Konrollü/yaşayan radikalik polimerizasyonların yöntemleri ve geleneksel (katılma ve iyonik vb.) polimerizasyonları arasındaki belki de en belirgin fark, polimerizasyon zincirinin yaşam süresidir. Geleneksel polimerizasyonlarda polimer zincirleri başlar, büyür ve kısa bir süre içinde sona erer. Bu zaman zarfında polimer zincirinin büyümesi, polimerizasyon ortamına monomer ilavesi son grup fonksiyonelliği gibi bir müdahale söz konusu değildir. Öte yandan, yaşayan/kontrollü radikalik polimerizasyonlarda polimer zincirinin büyümesi uzun süre devam eder ve bu durum polimer mühendisliği için önemli imkanlar sağlar. Bu polimerizasyon ortamındaki makroradikallerin düşük derişimi ve oldukça fazla polimerleşen zincir derişimi polimer zincirlerinin yaşam süresinin uzamasına olanak tanır. Bu denge, serbest aktif radikallerin değişen kararsız türler arasında oluşur (Wang ve Matyjaszewski, 1995; Chiefari vd., 1998; Gökteş, 2010; 2014; Maric, 2021).

“Birçok kontrollü radikal polimerizasyon sisteminde, radikallerin derişimi geleneksel sistemlerle benzerdir, yani toplam polimerizasyon hızları ve sonlanan zincirlerin toplam derişimi benzerdir. Ancak kontrollü radikal polimerizasyon sistemlerindeki sonlanan zincirlerin oranı çok daha düşüktür. Bu oran genellikle %10’dan küçüktür. Sonuç olarak, çoğu zincir, pasif (geçişi) tür durumunda bulunduğu ve radikaller düşük derişimde olduğu için bütün zincirler yaklaşık olarak aynı anda büyümeğe başlar. Bu nedenle zincirlerin iyi tanımlanmış yıldız veya tarak şekilli yapılar ve blok kopolimer sentezlemeye olanak sağlayacak şekilde büyümesi mümkündür” (Göktaş, 2014).

2.1.2 Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP)

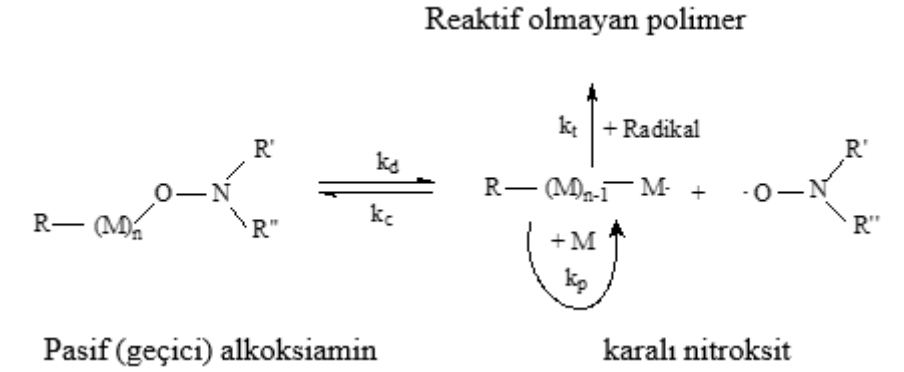
“Nitroksit-Merkezli Radikal Polimerizasyonu (NMP), kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde aktif olmayan (pasif) polimerik alkoksiaminler, kd hız sabitiyle kararlı nitroksit ve çoğalabilen radikallere ayrışır. Sonrasında nitroksit ile tekrar birleşerek (kc) denge reaksiyonunu oluştururlar. Bu denge reaksiyonu, yavaşça büyüyen nitroksit ve yavaşça azalan çoğalan radikal derişimi ile karakterize edilir. Aynı zamanda, monomer ilavesiyle çoğalma adımı (kp) gerçekleşir. Alkoksiamin büyük çoğunluğa reaktif olmayan ürünlere dönüştüğünde ise sonlanma adımı (kt) meydana gelir. NMP yönteminde kullanılan en iyi katalizörler 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO), N-t-butil-N-(1-dietil fosfono-2,2-dimetil) propil nitroksit (DEPN), di-t-butil nitroksit (DBN) VE 2,2,5-trimetil-4-fenil-3-

azohegzan-3-oksi (TIPNO) Şekil 2.2’de gösterilen nitroksitlerdir” (Göktaş, 2014).



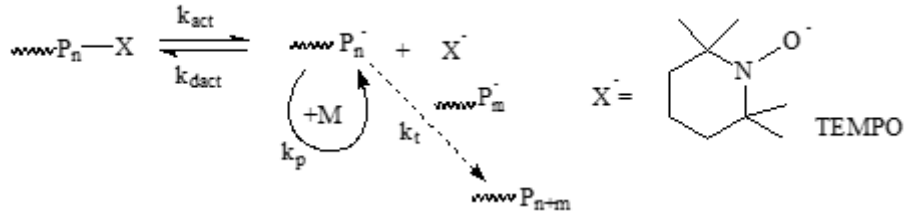
Şekil 2.2 NMP yöntemi için bazı nitroksit bileşikleri

Çözelti veya kütle polimerleşmesi gibi tek faz koşullarından farklı olarak emülsiyon ve süspansiyon polimerleşmeleri gibi iki fazlı koşullarda da NMP polimerizasyonu yapılabilmektedir. Fakat NMP, ATRP’e gereken metal-ligand kompleksini gerektirmediği için kolay bir yöntemdir. Bu sebepten dolayı elde edilen polimerlerin saflaştırılması da basittir. NMP polimerizasyonunun mekanizması, Şekil 2.3’te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 NMP polimerizasyon mekanizması

NMP polimerizasyonunda en çok kullanılan katalizör örneği, 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksi (TEMPO) adlı bileşiktir. TEMPO, çoğalan polimer zinciri sonunda sıcaklıkla ayrılabilen bir uç grubu oluşturarak polimerizasyonun kontrollü bir şekilde ilerlemesine neden olur. Reaksiyon mekanizması Şekil2.4’te gösterildiği gibi işlemektedir (Georges vd., 1993, Maric, 2021).



Şekil 2.4 NMP Mekanizması

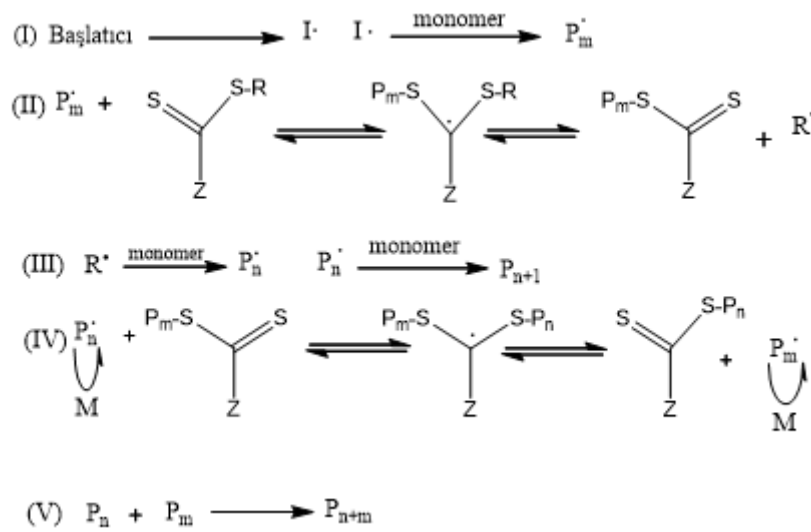
“Bu mekanizmada, $P_n\text{-X}$ bağı ısısal veya fotokimyasal olarak kararlı veya geçici X alkil radikali, P_n polimer radikali oluşturur. X alkil radikali, P_n ile ve varsa ortamdaki diğer alkil radikalleri ile birleşme reaksiyonu dışında başka hiçbir reaksiyona girmemeye karardır. Yani, ideal bir kararlı serbest radikal, birbirleriyle reaksiyona girmez, polimerizasyonu başlatmaz ve P_n ile olan reaksiyonu orantısız şekilde gerçekleştirmez. Nitroksit aracılığıyla gerçekleşen yaşayan serbest radikal polimerizasyonu (NMP) adı verilen bu süreçte, büyüyen tür(P_n), serbest (direnci) radikal (X) ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan ($P_n\text{-X}$) ürünü, bölünerek tekrar serbest radikal oluşturur ve oluşan P_n formu monomerle (M) reaksiyona girerek büyümeye devam eder. Nitroksitler, havada ve ılımlı sıcaklıklarda elektron yapısı ve sterik kombinasyonlarından dolayı kararlı bileşiklerdir” (Georges vd., 1993, Maric, 2021).

2.1.3 Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

Yaşayan/kontrollü radikalik polimerizasyonların en sonuncusu olarak geliştirilen Tersinir Katımlı/Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT), çok yakın bir geçmişe sahip olup araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Chieffari vd., 1998; Hazer vd., 2023). RAFT polimerizasyonunda polimer mol kütlesi kontrolü, zincir transfer ajanlarıyla (CTA) sağlanır. En çok tercih edilen CTA’lar, “ $\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{-SR}$ ” yapısıyla verilen ditiyoester bileşiklerdir. Böylesi CTA’lar,

polimerizasyonun gerçekleştiği sırada ya klasik başlatıcıyla aktifleşen ilk radikal ya da büyüyen polimer zinciri ile tepkime verirler. Böylece yaşayan/kontrollü polimerizasyonlarda, moleküler kontrol CTA'nın aktivasyon-deaktivasyon derişiminin değişmesiyle sağlanmaktadır (Shim vd., 2004; Chiefari ve ark.; 1998).

RAFT mekanizması, Rizzardo ve ekibi tarafından 1998 yılında önerilmiştir. Bu mekanizma Şekil 2.5'te gösterilmiştir (Chiefari vd., 1998).



Şekil 2.5 RAFT polimerizasyon mekanizması

2.1.4 Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

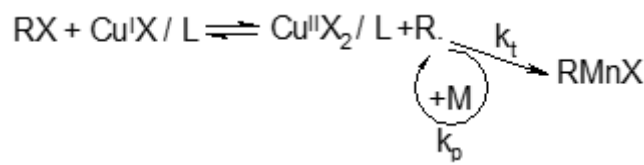
Sentetik kimya kütüphanesinde, metal katalizör yardımıyla halojen bazlı organik maddelerden meydana gelen radikallerin olefinlerle (alkenlerle) birleşme reaksiyonları (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu), 1950'lerden beri çoğu araştırmaya konu ola gelmiştir. Bu mekanizmanın makromoleküler sentez yöntemine uyarlanmasıyla, dar mol kütlesi ağırlığı dağılımında ve mol kütlesi ağırlığı kontrol altına alınabilen değişik moleküler tasarımı ile makromoleküllerin, yaşayan/kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemi ile üretilmesine imkan sağlamaktadır.

Son yıllarda geliştirilen kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri arasında ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu) en büyük ilgiyi çeken yöntem olmuş ve pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Kato ve çalışma ekibi, Percec ve Barboi, polimerizasyonunu 1955'te makromoleküler literatürüne tanıttılar. Bu yıldan itibaren,

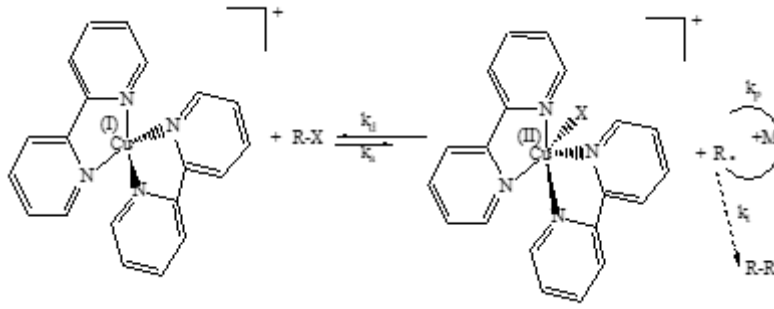
metil metakrilat, stiren ve akrilonitril gibi monomerler ile küçük polidispersiteli polimerler başarıyla sentezlendi. Bu yöntemlerle, serbest radikal polimerizasyonu kontrollü ve yaşayan bir sistem haline getirilerek yeni polimerik materyallerin geliştirilmesine olanak sağladı. ATRP, kontrollü/yaşayan radikalik sistemlere (RAFT ve NMP gibi) kıyasla basit, ekonomik ve kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyonlar için uygun olan yöntem olarak öne çıkar. Bu yöntem, dar mol kütle ağırlığı dağılımlarında ve tercih edilen mol kütle ağırlığına sahip polimerlerin elde edilmesine imkan tanır. Aynı zamanda dallı, çok dallı, fırça ve lineer gibi farklı dizaynlarda, homopolimer, kopolimer, jel, düzenli ağ, yıldız gibi farklı yapıda polimerlerin sentezine olanak sağlar (Wang ve Matyjaszewski, 1995; Chiefari vd., 1998; Göktaş, 2010; Göktaş ve Deng, 2018, Göktaş vd., 2022a).

2.1.4.1 ATRP Mekanizması

ATRP polimerizasyonu geri dönüşümlü ve tekrarlanan reaksiyon mekanizmasıyla, tersine çevrilebilir ve dar dispersitesi ile devam ederek sürekli artan mol kütlesi ağırlıklarında polimer sentezlenir. Bu polimerizasyonda değişik alkil halojenür başlatıcılarının kullanılması ve CuX/ 2,2'-bipridin (bpy) gibi azot bazlı metal/ligand kompleksi katalizörü varlığında metakrilatların (MA) ATRP reaksiyonları kontrollü/yaşayan durumu Şekil 2.6 ve Şekil 2.7'de gösterilmektedir.



Şekil 2.6 Atom transfer radikal polimerizasyon yönteminin genel mekanizması

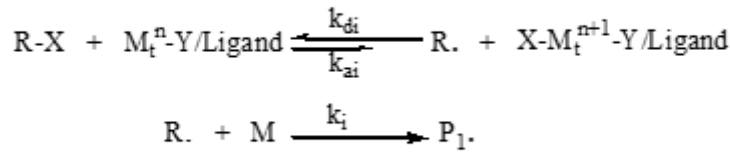


Şekil 2.7 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}$ / 2,2'-bipridin (X: Halojen) ile katalizlenen ATRP için önerilen mekanizma

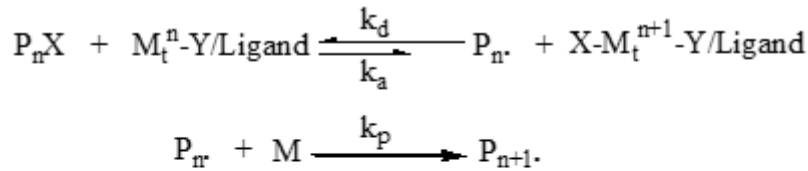
“Alkil halojenür bileşiğinin bir alkil radikali oluşturduğu bu adıma “aktivasyon basamağı”denir. Ortamda mevcut olan monomerlere alkil radikali bağlanarak polimerizasyonun başlaması sağlanır. Monomerik radikal, çeşitli monomer eklendikten sonra $[\text{X-Cu-II/L}]+\text{X-}$ kompleksinden halojeni ayırarak pasif hale gelir, bu basamağa “deaktifleşme basamağı” adı verilir. Metal, halojenini radikalik olarak kaybettiği için yeniden indirgenerek $[\text{Cu-I/L}]+\text{X-}$ kompleksine döner. $[\text{Cu-I/L}]+\text{X-}$ kompleksi, polimerden halojeni ayırarak yapının monomerik ucunu aktifleştirir ve polimer monomer eklemeye devam eder. Bu reaksiyon aktivasyon, deaktivasyon ve monomer ekleme basamakları yolu ile gerçekleşir ve bu işlem monomer tükenene dek devam eder. Matyjaszewski ve ekibinin önerdiği bu mekanizma Şekil 2.8’de gösterildiği gibidir” (Wang ve Matyjaszewski, 1995).

Birçok polimer sentezcisi Matyjaszewski ve ekibinin önerdiği ATRP'nin bu mekanizmasını kullanarak çok fazla kontrollü mimari ile polimerin sentezini başardılar (Wang ve Matyjaszewski, 1995; Göktaş, 2010; Matyjaszewski ve Tsarevsky, 2017; Göktaş, 2019).

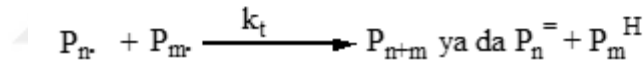
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Şekil 2.8 ATRP yönteminin genel reaksiyonları

2.1.5 NMP ATRP ve RAFT Yöntemlerinin Farklılıkları

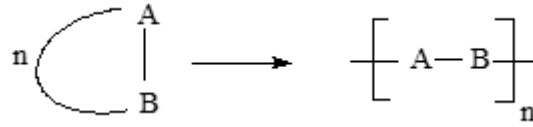
NMP, ATRP ve RAFT gibi kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyonların birkaç faydaları ve kısıtlamaları bulunmasına rağmen, son yıllarda ticari açıdan önemli hale gelen polimerizasyon yöntemleri olmuşlardır. Bu yöntemlerin faydaları ve kısıtlamaları, dört ana özelliğin irdelenmesiyle saptanabilir. Bu nitelikler, polimerizasyon yapabilen monomer türü, polimerizasyon reaksiyon koşulları (sıcaklık, süre, dış etkenlere karşı duyarlılık, vb.) değiştirilebilen uç gruplar/atomlar ve katalizörler ile hızlandırıcı gibi çeşitli ilave maddelerin yapısıdır (Wang ve Matyjaszewski, 1995; Chiefari vd., 1998; Qiu vd., 2014; Matyjaszewski, 2000).

NMP'nin esas avantajı metal kullanımının gerekmesi değildir. ATRP, ucuz uç grupları ve katalizörün kolay uzaklaştırılabilirliği nedeniyle dar molekül ağırlıklı fonksiyonel grup ihtiva eden polimerlerin üretimi için en etkili yaklaşımdır. Bununla

birlikte polimerleşmesi zor blok/graft kopolimerlerin eldesinde de başarılıdır. Katalizörün uzaklaştırılması veya geri dönüşümü gerektiren durumlar ve az miktardaki oksijen veya safsızlıklara tolerans gösterme özellikleri vardır. RAFT, daha az reaktif monomerlerin polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı makromolekülün (polimer) sentezinde önemli bir rol oynar. Bunun yanı sıra, RAFT yöntemi moleküler ağırlık dağılımını son derece dar hale getirebilir ve neredeyse tüm vinil monomerlere uygulanabilir, bu da bu yöntemin diğerlerine göre üstünlüğünü gösterir (Saçak 2002; Kul vd., 2006).

2.1.6 Halka-Açılma Polimerizasyonu

“Halka açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonunu ifade eder ve genel olarak aşağıdaki reaksiyon üzerinden gerçekleşir” (Saçak 2002).



Şekil 2.9 Halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması

Halka-açılma polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu ile benzer bir şekilde, monomer moleküllerinin zincirlere birer birer katılmasıyla gerçekleşir. Fakat, bu polimerizasyon aşağıda listelenen bazı durumlarda katılma polimerizasyonundan farklılık gösterir (Saçak, 2002; Cheng vd., 2007). Katılma polimerizasyonunda kimyasal olarak geri dönüşebilen reaksiyon oluşmazken, birkaç halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonlarında tespit edilen geri dönüşebilen reaksiyon kullanılır.

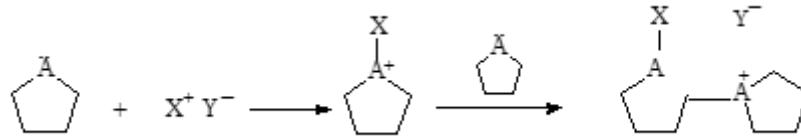
1. Halka-açılma polimerizasyonuna eğilimli monomerlerin çift bağ içerme gerekliliği bulunmaz iken katılma polimerizasyonu ile polimerleşen monomerlerin yapılarında çift bağ mevcuttur.
2. Katılma polimerizasyonunun başlangıcında, büyük molekül ağırlığına ulaşılırken, bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde adım adım

polimerizasyonun sonunda yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler sentezlenir.

3. Katılma polimerizasyonunda kimyasal olarak geri dönüşebilen reaksiyon oluşmazken, birkaç halka-açılma polimerizasyonu sistemlerinde kondenzasyon polimerizasyon reaksiyonlarında tespit edilen geri dönüşebilen reaksiyon kullanılır.

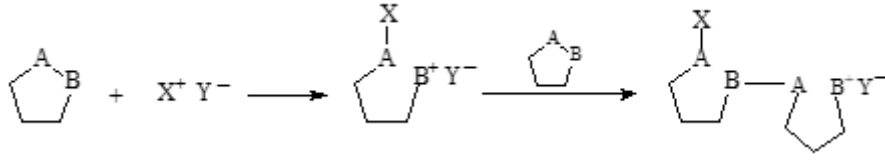
2.1.6.1 Halka-Açılma Polimerizasyonu Mekanizması

Metatez, katalizörsüz halka-açılma veya radikalik halka-açılma gibi metodlarla bazı halkalı bileşiklerin polimerleşmesi sağlansa bile, halka-açılma polimerizasyonu genellikle anyonik veya katyonik mekanizmayı takip eder. İki çeşit mekanizma bu polimerizasyonun başlaması için öne sürülmüştür. Bir mekanizmada (Mekanizma A), halkanın açılmadığı ve daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürününün (genellikle bir oksonyum iyonu) monomer ile katalizörün etkileşim etkisiyle meydana geldiği ileri sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu için bu mekanizma Şekil 2.10'da detaylı olarak verilmiştir (Saçak, 2002).



Şekil 2.10 Mekanizma A

Tavsiye edilen başka bir mekanizmada (Mekanizma B), katalizörün halkaya birebir etki ederek halkanın açıldığı tahmin edilir. Bu etkileşim neticesinde ortaya çıkan iyonik uç grup, farklı monomer ile etkileşime geçer ve monomer eklenmesi benzer aşamaları takip eder. Mekanizma Şekil 2.11'de verilen genel tepkime ile açıklanır (Saçak 2002).



Şekil 2.11 Mekanizma B

2.1.7 Aşı Kopolimer

Aşı kopolimerler, bir polimer zincirinin aktif bir noktasına başka bir polimer zincirinin bağlanmasıyla (aşılmasıyla) sentezlenen kopolimer türüdür.

Farklı iki polimer zincirinin bağlanması, moleküllerin son grupları arasındaki kimyasal reaksiyon veya çapraz bağ oluşturan reaksiyon ile graft (aşı) kopolimerlerin sentezlenmesini sağlar. Verilen tanım, düzenli kopolimerlerin farklı dizaynlarını içermektedir. Ancak Temel ve Uygulamalı Kimya Uluslararası Birliği'nin rapounda blok kopolimerlere dair herhangi bir bahis yer almaması, sonraki çalışmalarda aşı ve düzenli kopolimer arasındaki benzerlik nedeniyle yeni bir sınıflandırma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır.

Allen vd. (1956) bu tanımı, “blok kopolimer” teriminin kullanımını açıklamaktadır. Onların tanımına göre, “blok kopolimer” terimi standart bir tanıma sahip olmayabilir. Allen ve arkadaşları bu terimi, daha çok doğrusal molekülleri adlandırmak için kullanırken ayrıca diğer türlerin yapısıyla ilgili çeşitli monomer birimlerinin yan zince saldırısı sonucu meydana gelen dallanmış zincirlere “aşı kopolimer” demektedirler. Bu açıklama, terimin kullanımının farklı bağlamlarda nasıl değişebileceğini ve aşı kopolimerlerle ilgili spesifik bir anlam içerebileceğini göstermektedir (Allen vd., 1956; Can, 2012).

Ceresa (1961) çalışması, farklı polimer sistemlerini şifrelemek ve sınıflandırmak için önemli bir adım olarak kabul edilir. Bu çalışmada, yaklaşık 2000 farklı polimer sistemini listelemek suretiyle, polimer kimyasındaki çeşitli bileşiklerin ve yapıların karmaşıklığını anlamaya ve düzenlemeye yönelik bir girişimde bulunmuştur.

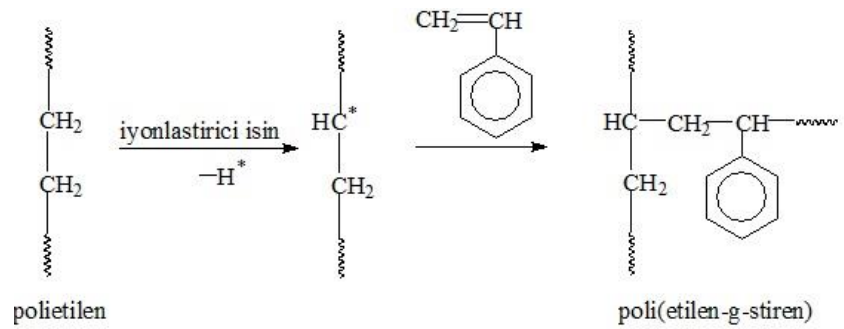
Bu liste, polimer bilimine daha sistematik bir yaklaşım sunmuş ve polimerlerin sınıflandırılması ve anlaşılması için temel bir kaynak haline gelmiştir.

Ceresa'nın çalışması, polimer bilimine katkıda bulunan ve polimer sistemlerinin anlaşılmasını kolaylaştıran bir başlangıç noktası olmuştur (Ceresa, 1962; Can, 2012).

Graft kopolimerler, bir polimer zincirine başka bir monomerin bağlanmasıyla sentezlenebilir. Bu şartlarda polimerizasyon sonucunda, aşılınmış polimerler, aşırı kopolimerler ve aşılınan monomerin homopolimeri gibi bileşenlerin bulunduğu bir karışım elde edilir. Bu karışım, uygun çözücülerle homopolimeri çözerek aşırı kopolimerleri ayırtmak için kullanılabilir. Alternatif olarak, aşırı kopolimeri çöktürme yoluyla ayırtmak da mümkündür. Aşırı kopolimer, çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir ve son yıllarda polimer sentezinde büyük bir yenilik olarak atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile elde edilebilir (Can, 2012).

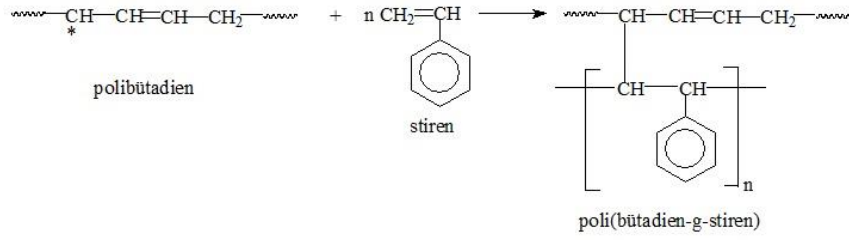
Aşırı kopolimerler birçok değişik yöntemlerle elde edilebilir. Aşağıda buna ait bazı örnekler gösterilmiştir.

1. İyonlaştırıcı ışınlarla etkinleştirilen çapraz bağ oluşturma eğilimindeki polimerler, bir monomer yanında aşırı kopolimer oluşturabilir. Polimerizasyon ortamında genellikle aşılınan monomerin homopolimeri de meydana gelir. Poli(etilen-g-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir. Işınlardan etkisiyle polietilen zincirinden hidrojenler homolitik olarak kopar ve polietilen zincirlerinde kalan radikallere çevredeki stiren molekülleri, yan dal olarak sırayla katılır.



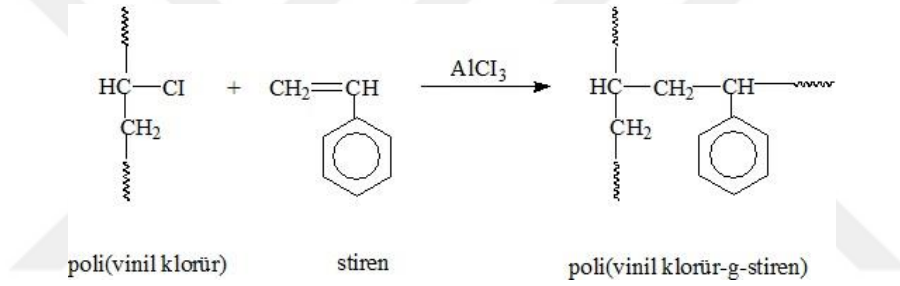
Şekil 2.12 Poli(etilen-g-stiren) kopolimeri sentezi

2. Radikalik katılma polimerizasyonu ile farklı bir monomerin ortamda başka bir tür polimer bulunuyorsa, polimer zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien ile birlikte stiren polimerizasyonu gerçekleştirilirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen ayırarak aşılamaya uyumlu birimler oluşturur. Ardından aktif olan birimlere stiren eklenerek poli(bütadien-g-stiren) sentezlenir.



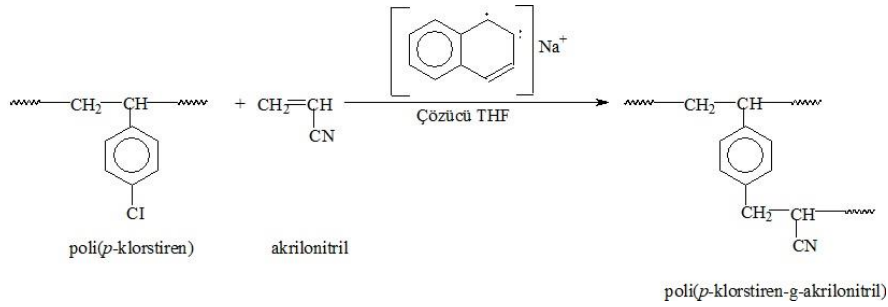
Şekil 2.13 Poli(bütadien-g-stiren)'nin elde edilme mekanizması

3. Aşı kopolimerlerin elde edilmesi katyonik polimerizasyon tekniği ile mümkündür. Örneğin stiren AlCl_3 katalizörüyle poli(vinil klorür)'ün aktif merkezine aşılabilir. Aşılama mekanizması Şekil 2.14'te gösterilmiştir.



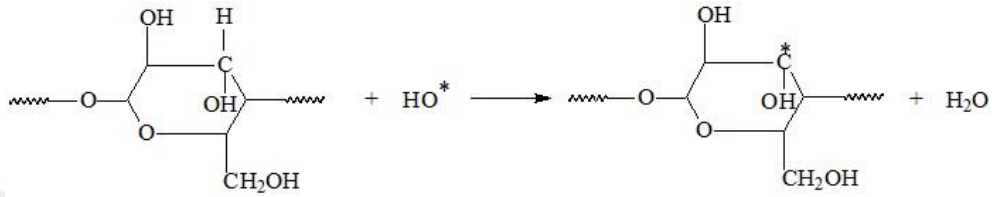
Şekil 2.14 Poli(vinil klorür-g-stiren) sentezi

4. Anyonik polimerizasyon yöntemi Poli (p-klorstiren)'in aktif merkezine akrilonitrilin aşılması kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu işlem sonucunda poli(p-klorstiren-g-akrilonitril) kopolimeri elde edilir. Anyonik başlatıcı olarak sodyum naftalin, çözücü olarak tetrahidrofuran kullanılır.



Şekil 2.15 Poli(p-klorstiren-g-akrilonitril) kopolimer sentezi

5. Doğal polimer olan malzemeler ile çok fazla aşılama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonucu doğal bir polimer olan selülozün aşılama birimlerinin zincir transfer mekanizması yerine, serbest radikallerin selülozdan direkt hidrojen ayrılmasıyla oluştuğunu göstermiştir. $H_2O_2-Fe^{+2}$ redoks başlatıcısı sistemi tarafından üretilen OH^* radikalleri, selülozun hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek selüloz zincirleri üzerinden aktif birimler vasıtasıyla aşılama işlemi sağlanır.



Şekil 2.16 Selülozun hidroksillenmesi reaksiyonu

6. Polimer zincirinde çeşitli modifikasyon işlemleriyle istenen oranlarda polimerleşebilen monomerlerin bağlanmasıyla yeni bir vinil monomeri oluşumu sağlanır. Bu aşılama monomerler, polimer zinciri üzerindeki aşı merkezlerinde yer alır (Saçak 2008).

2.1.8 Hidrojeller ve Kullanım Alanları

“Hidrojeller, suda çözünmeyip kendi kuru kütlelerinin en az %20’sinden fazlasını absorbe edebilen, çapraz bağlı, üç boyutlu, hidrofilik polimerik yapılar olarak tanımlanır” (Bryne vd., 2002).

Bu yapılar homopolimerler ya da kopolimerlerden oluşabilir, kimyasal ya da fiziksel çapraz bağlarının varoluşu sebebiyle çözünmezler. Üç boyutlu yapısıyla hidrojeller, hidrojen bağları, kimyasal bağlar, fiziksel etkileşimler, iyonik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri, kohezyon kuvvetleri ve hidrofobik etkileşimler yoluyla oluşur (Cao vd., 2014; Duran vd., 2000).

Hidrojeller, biyoyumluluklarından kaynaklanan avantajlarına ek olarak yüksek su içerik seviyesi, organik yapılara benzeyen elastik şekilleri ve yüzey gerilimi

seviyesinin az olması gibi özellikleri nedeniyle tıp alanında çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler (Karadağ vd., 1996; Elvira vd., 2002; Taşdelen vd., 2005; Passos, 2016; Maciej vd., 2021; Erol vd., 2022).

Göz lensleri, biyosensörlerde zar, biyomedikal malzemeler yönlendirilmiş ilaç dağıtım prosesleri ve enzim immobilizasyonları için taşıyıcı malzeme görevini görmeleri bu alanlardan birkaçıdır (Peppas ve Wright, 1998; Arslan vd., 2000; Roseman ve Carderelli, 2001; Passos, 2016; Maciej vd., 2021).

İki farklı doğal ve yapay makromolekülün (polimerler) fiziksel etkileşimle birleşmesiyle meydana gelen çapraz bağlı ağ yapısına sahip polimerler, iç içe geçmiş polimer ağları olarak adlandırılırlar.

Bu maddelerden en az biri diğerrinin varlığında üretilir ve bu maddeler birbirine çapraz bir şekilde bağlanır” (Zhang ve Peppas, 2000). Yarı-IPN tipi hidrojellerde, makromelüküllerden biri doğrusal yapıda iken diğeri çapraz bağ içeren yapıdadır (Park vd., 1993; Alvarez-Lorenzo vd., 2005).

Böyle hidrojellerde, misafir konumunda bulunan polimer zincirleri, ev sahibi ağ yapısının içinde kovalent bağlarla ya da fiziksel bağlarla bulunabilirler. Hidrojeller, dış uyaranlara bağlı olarak “şişme-çökme” davranışı sergileyebilirler.

Dış uyaranlar (iyonik güç, sıcaklık, pH, elektromanyetik radyasyon ve çözücü bileşimi) gibi değişikliklere yanıt olarak suyu emme oranlarında büyük değişiklik gösterebilen hidrojellere “uyarı-cevap hidrojelleri” adı verilmektedir (Peppas vd., 2000).

Kanserojen ve zehirli olmaması, biyoyoumluluklarının yüksek ve çözeltilerde büyük oranda şişebilme kapasitesine sahip olması, ayrıca elastik yapıya sahip olması gibi istenen fiziksel özellikler nedeniyle biyomedikal uygulama alanlarında temel malzeme olarak tercih edilebilir (Hassan ve Peppas, 2000).

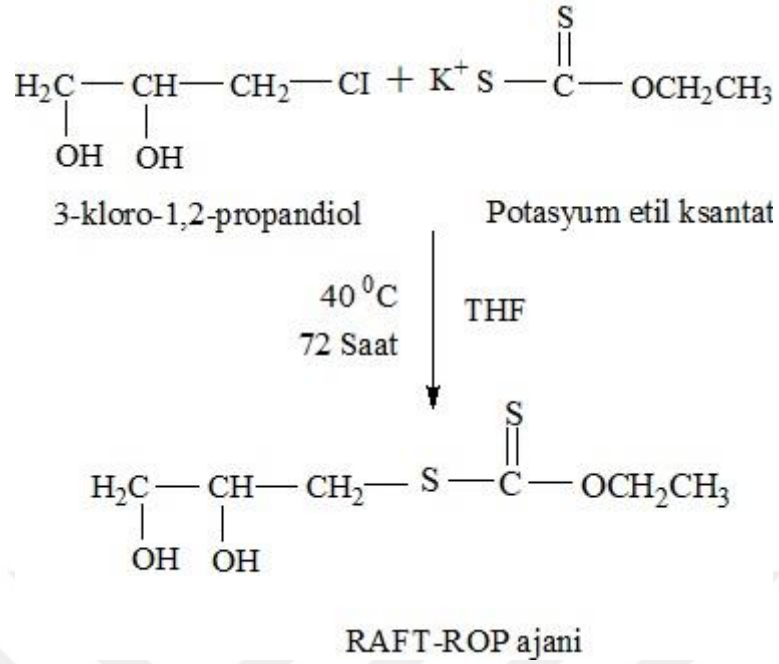
2.1.8.1 Hidrojellerin Şişmesi

Şişme, polimer yapısının belirli bir hacminin aniden değişmesi olayını ifade eder. Bu durum, gözenekli absorbanların sıvı veya buharları içine hapsederek gerçekleşen bir olaydır. Hidrojel yapısındaki bir polimerin gözenekleri ve boşluklarına küçük çözücü moleküllerinin girmesiyle polimer fazına geçmesi anlamı taşımamaktadır. Suda şişmesi, küçük molekülü bir sıvının makromolekül (polimer) ağ yapısında gerçekleşen değişimle,

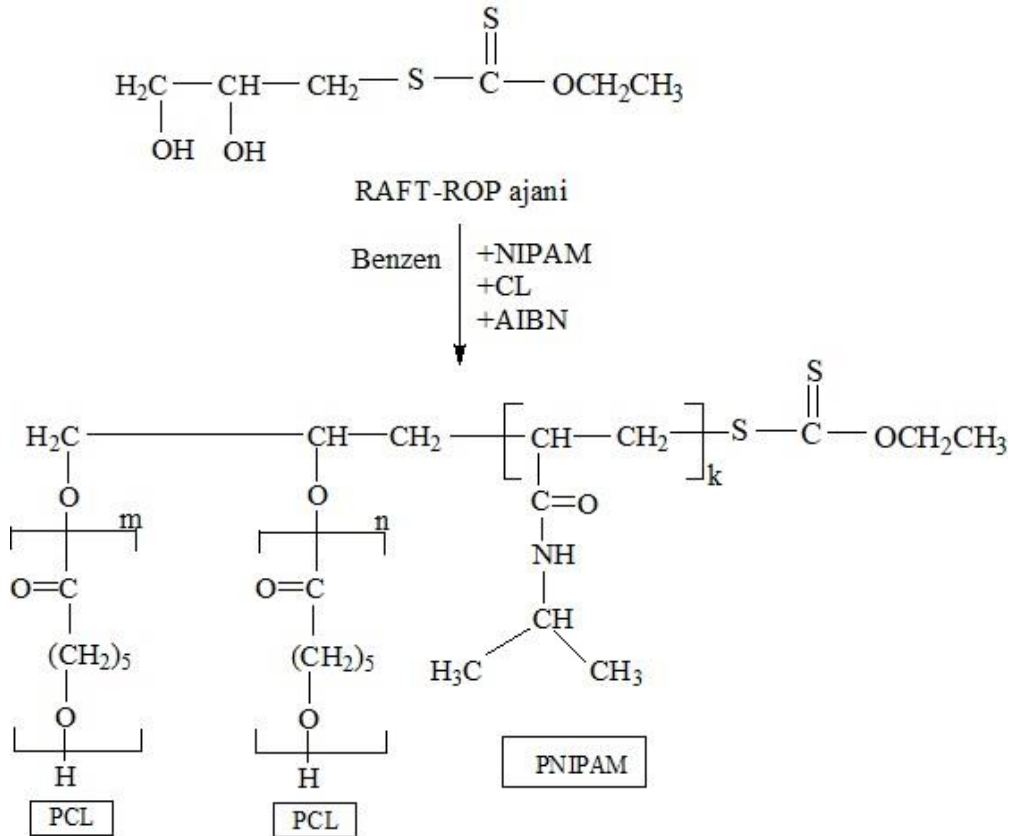
makromolekül tarafından emilmesi prosesidir. Polimerin moleküler ağ yapılarının aralarına çözücü molekülleri girdiğinde, polimer yapısını genişletir. Buna “yapılar arası şişme” denir. Eğer çözücü molekülleri polimerin içine girdiğinde, makromoleküller zorla genişler. Buna da “yapı içi şişme” denir. Çözücü içeriği arttıkça, polimer yapısı yavaşça ayrılır ve çözelti içinde çözücü ile dengelenmiş, hareketli bir polimer ağı yapısı oluşur (Basan, 2001). Şişme, polimer moleküllerinin büyüklüğünden kaynaklanan nedenlerle yalnızca tek yönlü bir karışım oluşturabilme yeteneğidir. Küçük molekülü bir sıvının polimer içindeki çözeltisi, şişmiş polimer halinde belirli bir süre boyunca yan yana bulunur. Ancak kısa bir süre sonra, polimer zincirleri yeterince uzaklaştığında, çözücü molekülleri polimer içine yavaşça yayılmaya başlar. Eğer polimer kimyasal bağlarla bir ağ yapısı oluşturuyorsa, polimer zincirleri kimyasal bağlar nedeniyle birbirinden ayrılamaz. Bu durumda, çapraz bağlı polimerler doğal olarak çözünmezler, ancak jel oluşturarak şişebilirler. Şişme, polimerik ağ yapılarının özgün bir özelliğidir. Çapraz bağ sayısı, polimerik ağların sıvı absorpsiyon yeteneğini belirgin şekilde etkiler. Bu tür polimerik jeller, çözülmeyle çok yüksek miktarda sıvıyı emebilirler. Bir polimer jelin şişme kapasitesi, içerdiği fonksiyonel grupların çözücü ve birbirleriyle nasıl etkileşimde olduğuna bağlıdır. Zincirler arası itme ve çekme kuvvetleri, kovalent olmayan elektrostatik, hidrofobik, Van der Waals ve hidrojen bağları gibi çeşitli etkileşimler bu süreci etkiler. Özellikle hidrofobik etkileşimler, fiziksel çapraz bağ benzeri etkileşimlerdir ve jel yapısının şişme davranışını belirleyebilir (Ayman vd., 1994; Zhang vd., 2001; Kim vd., 2003).

2.1.9 Literatürde Kontrollü Radikal Polimerizasyon Yöntemleriyle Sentezlenen Bazı Akıllı Kopolimerler

Göktaş ve Olgun, 2019 yılında poli(ϵ -kaprolakton)-b-poli(*N*-izopropilakrilamid) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerini sentezledi ve değerlendirdi. İlk olarak potasyum etil ksantat ve 3-klor-1,2propandiolün reaksiyonu ile RAFT-ROP başlatıcısını sentezlediler. Daha sonra, RAFT-ROP başlatıcısını kullanılarak ϵ -kaprolaktonun (ϵ -CL) halka açılma ve *N*-izopropilakrilamidin (NIPAM) tersinir katılmalı ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ile poli (ϵ -CL-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimerlerini sentezlediler (Göktaş ve Olgun, 2019).

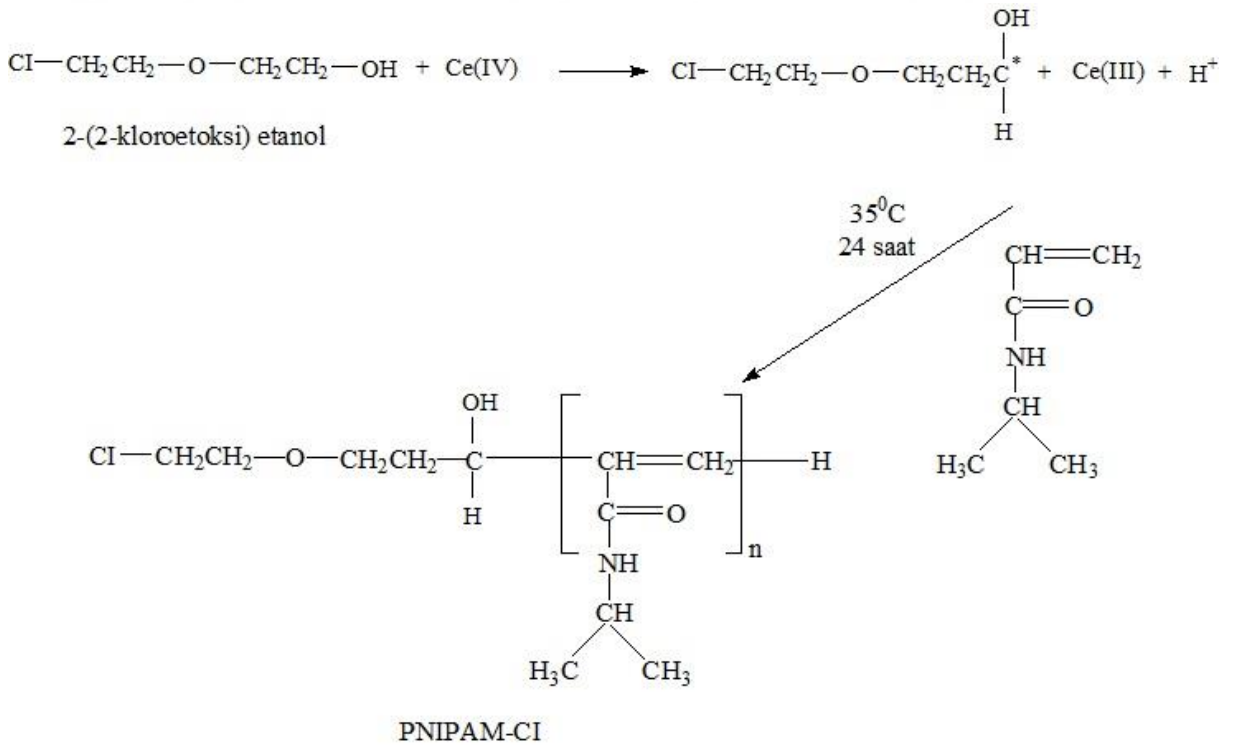


Şekil 2.17 RAFT-ROP başlatıcısı kimyasal sentez reaksiyonu

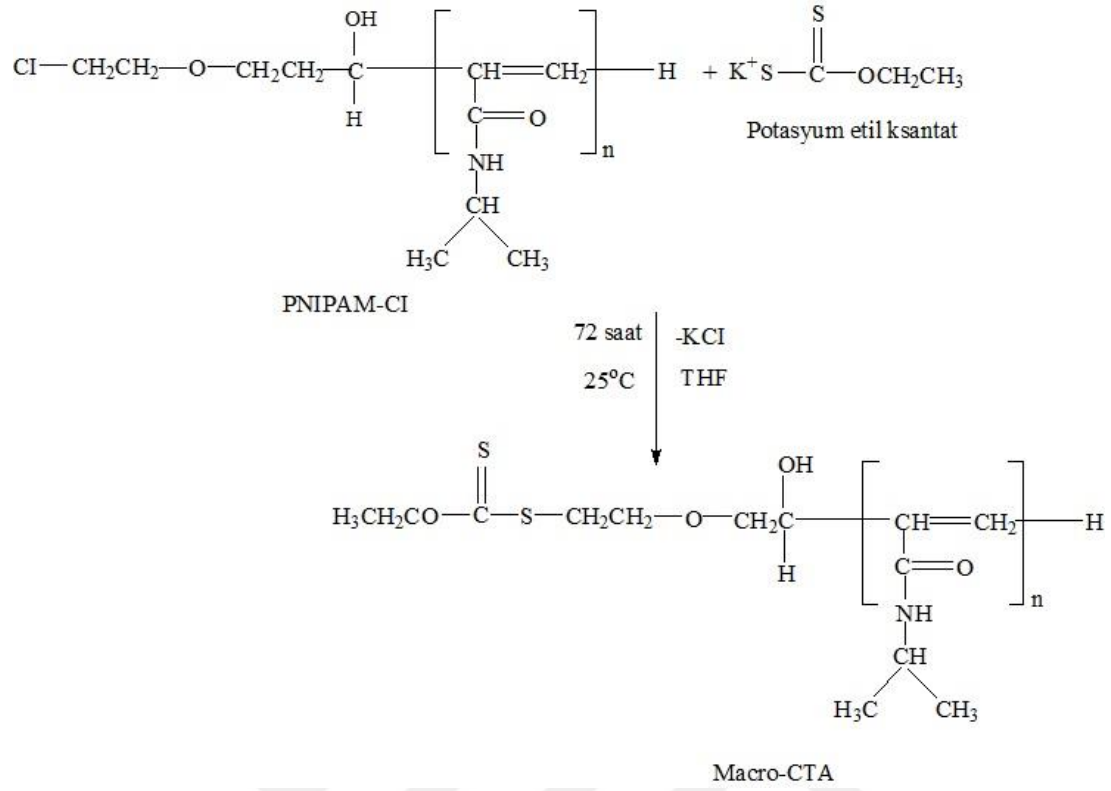


Şekil 2.18 Poli(ε-CL-b-NIPAM) sıcaklığa duyarlı blok kopolimer sentez rotasyonu

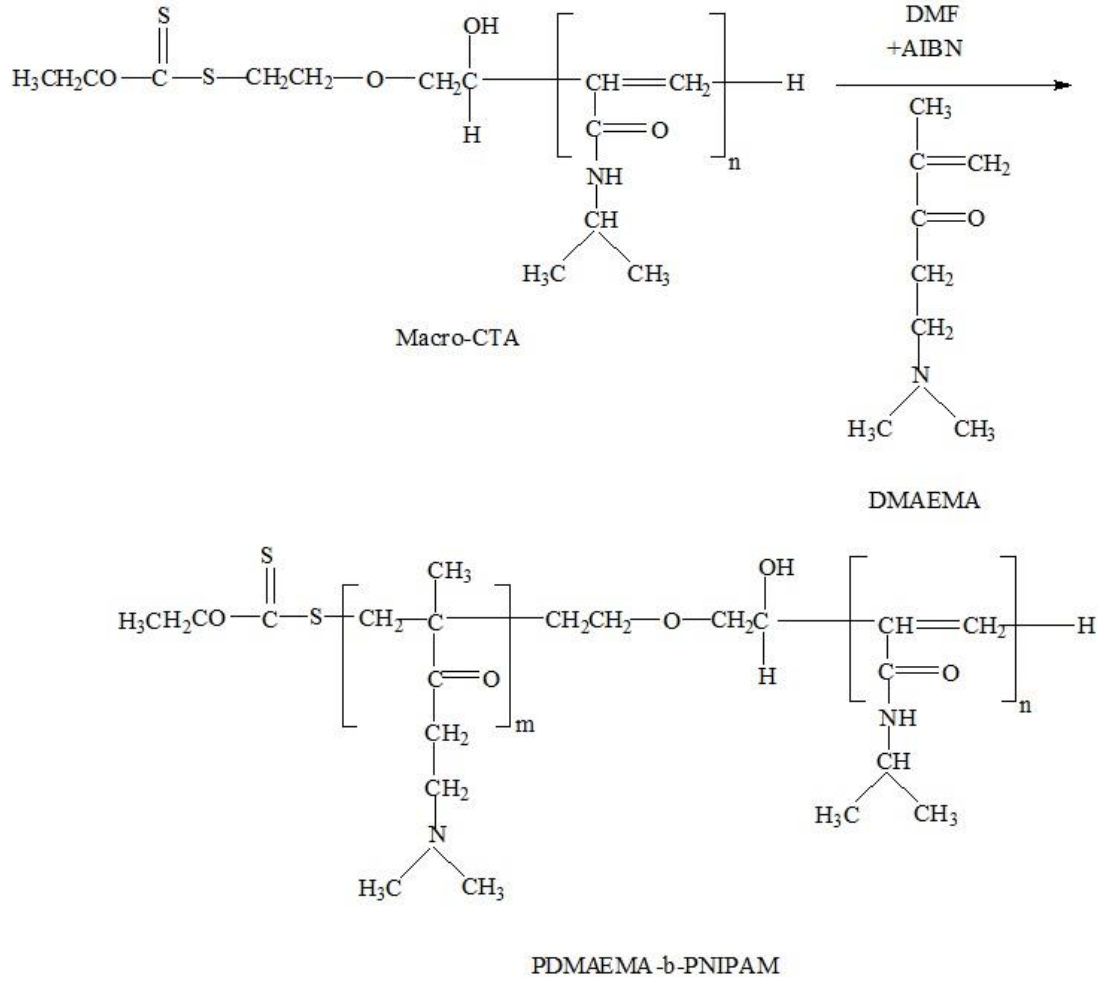
Göktaş 2020 yılında sıcaklığa duyarlı blok kopolimerleri, poli(2-(dimetil amino)etil metakrilat)-*b*-poli(*N*-izopropilakrilamid) [PDMAEMA-*b*-PNIPAM], redoks polimerizasyonu ve tersinir katımlı ayrışmalı zincir transferi (RAFT) polimerizasyonunun bir kombinasyonu ile sentezledi ve değerlendirdi. Bu amaçla, 2-(2-kloroetoksi)etanol kullanılarak *N*-izopropilakrilamidin (NIPAM) redoks polimerizasyonu ile poli-*N*-izopropilakrilamid (PNIPAM-Cl) elde edildi. PNIPAM-Cl'nin potasyum etil ksantat tuzu ile reaksiyonu yoluyla elde edilen makromonomerik başlatıcı (makro CTA) varlığında 2-(dimetil amino)etil metakrilat (DMAEMA) RAFT polimerizasyonu ile Poli(DMAEMA-*b*-NIPAM) sıcaklığa duyarlı kopolimerlerini sentezledi ve değerlendirdi (Göktaş, 2020).



Şekil 2.19 Poli-*N*-izopropilakrilamid (PNIPAM-Cl)'in sentezi



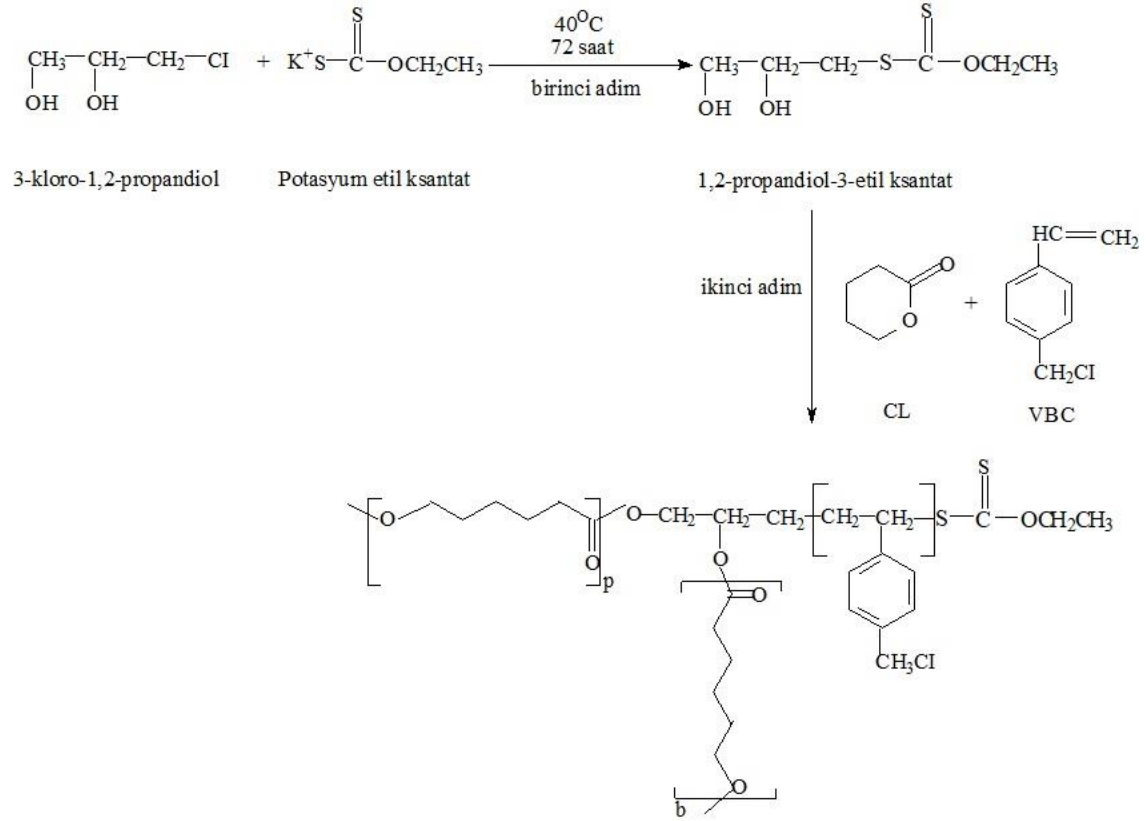
Şekil 2.20 RAFT polimerizasyonunun makro başlatıcısının sentez rotası



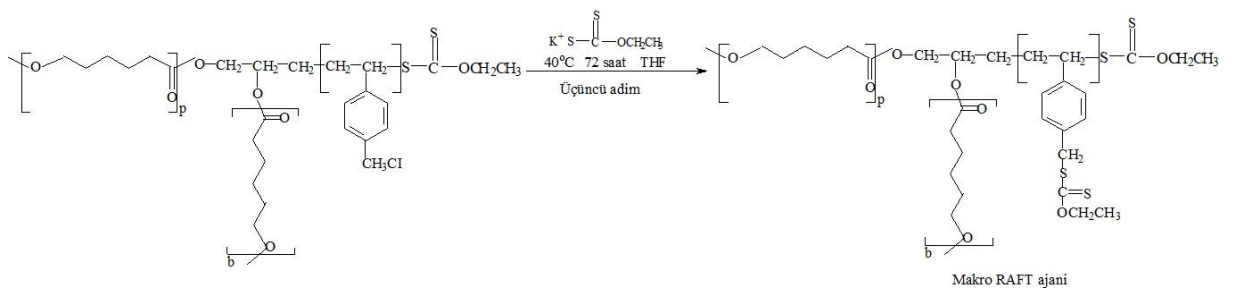
Şekil 2.21 Poli(DMAEMA-*b*-NIPAM) sıcaklığa duyarlı kopolimerlerinin sentezi

Şanal vd. (2015) yeni bir pH ve sıcaklığa duyarlı poli(ϵ -kaprolaktonu- *b*- 4-vinilbenzil-*g*-2-(dimetilamino) etil metakrilat (DMAEMA) [P(ϵ -CL-*b*-VB-*g*-DMAEMA)] fırça tipi kopolimerlerini tanımladı. Bunun için ilk adımda tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer (RAFT) ajanını, 3-klor-1,2propadiol ve potasyum etil ksantatın reaksiyonundan elde ettiler. Bu RAFT ajanını kullanarak tek adımda (ϵ -CL) ϵ -kaprolaktonu halka açılma ve 4-vinilbenzil klorürün (4-VBC) RAFT polimerizasyonunu eş zamanlı gerçekleştirerek poli(ϵ -kaprolaktonu-*b*-4-vinilbenzil klorür) blok kopolimerlerini sentezlediler. Çalışmalarının ikinci adımında; ikinci yeni bir RAFT ajanını [P(ϵ -CL-*b*-VBC)] blok kopolimeri ve potasyum etil ksantatın reaksiyonunda elde ettiler. Üçüncü adımda ise [P(ϵ -CL-*b*-VBC)]-ksantat bu RAFT ajanını kullanarak 2-dimetilamino etil metakrilat (DMAEMA)'nın RAFT polimerizasyonunu yaparak

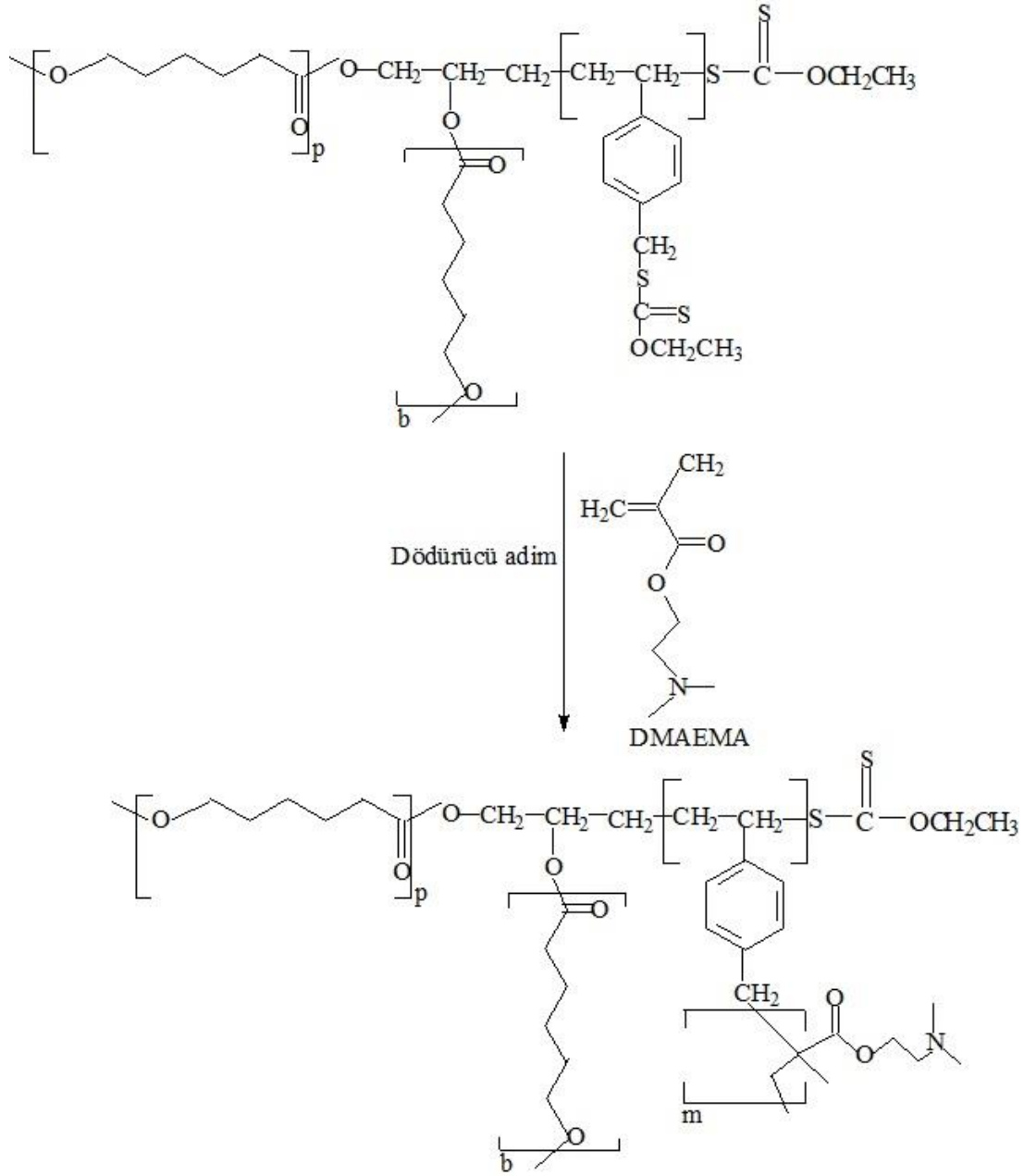
poli(ϵ -kaprolaktonu-*b*-vinilbezil-*g*-2-(dimetilomino etil metakrilat) pH ve sıcaklığa duyarlı blok –graft kopolimerlerini sentezlediler ve değerlendirdiler (Şanal vd., 2015).



Şekil 2.22 1.Adım RAFT ajanını ve 2. Adım poli(ϵ -kaprolaktonu-*b*-4-vinilbenzil klorür) blok kopolimerlerinin sentezi



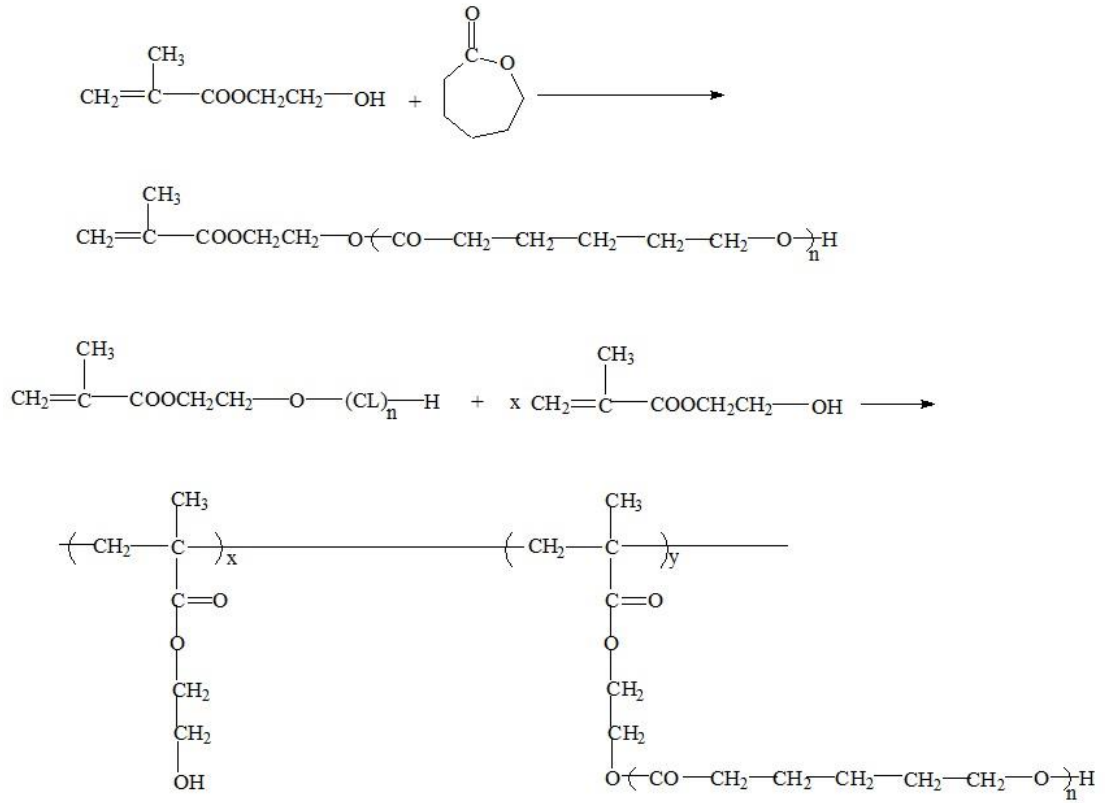
Şekil 2.23 3. Adım [P(ϵ -CL-*b*-VBC)]-ksantat RAFT ajanı sentezi



Poly(CL-*b*-VB-*g*-DMAEMA) fırça tipi graft kopolimer

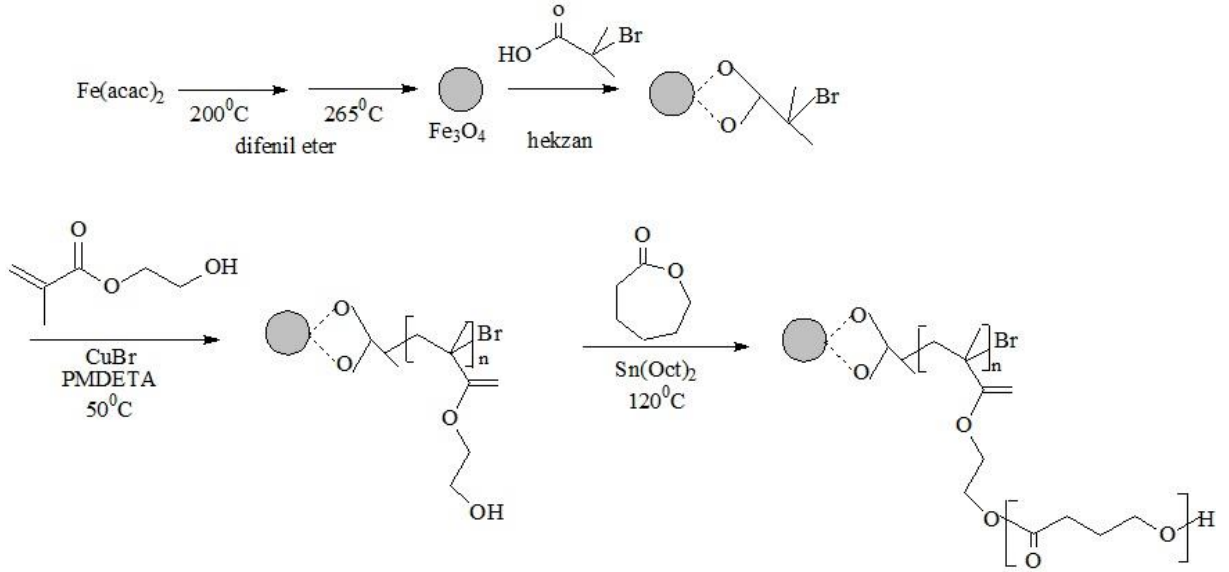
Şekil 2.24 Poli(ε-kaprolaktonu-*b*-vinilbezil-*g*-2-(dimetilomino etil metakrilat)’ın pH ve sıcaklığa dayalı blok –graft kopolimerlerinin sentez mekanizması

Cretu vd. (2004) yılında ilk adımda metakriloil uçlu düz zincirli poli ε-kaprolaktonu sentezledikten sonra ikinci adımda bu başlatıcıyı kullanarak HEMA’nın (2-hidroksi etil metakrilat) radikalik polimerizasyonu ile poli(ε-kaprolakton-*g*-poli-2-hidroksi metakrilat)’ı graft kopolimerini sentezleyip değerlendirdiler.



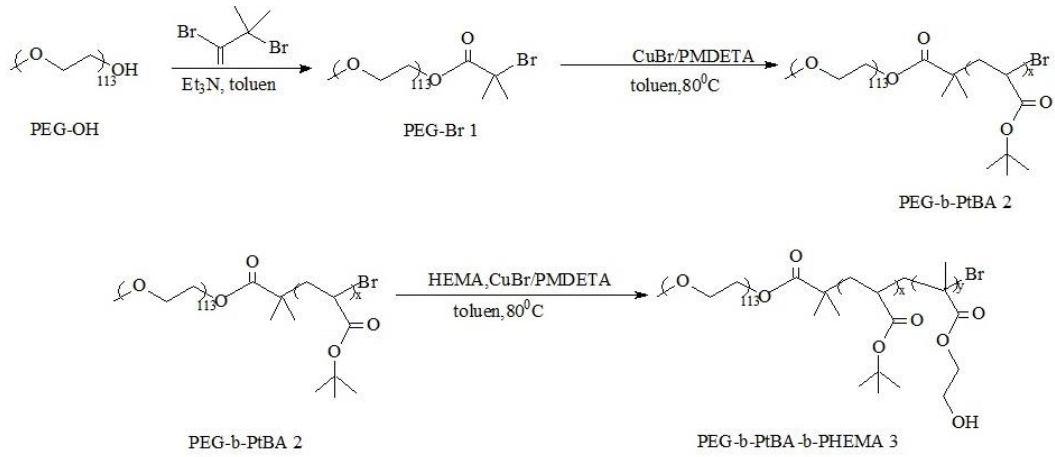
Şekil 2.25 Poli(ε-kaprolakton-*g*-poli-2-hidroksi metakrilat)'ı graft kopolimerinin sentez mekanizması

Yuan vd. (2010) demir asetilasetanatı, 1,2-dedekandiol, oleik asit, oleylamin ve difenil eter varlığında önce 200⁰ C sonra 265⁰ C'ye kadar ısıtarak Fe₃O₄ nanoparçacıklarını elde ettiler. Daha sonra bu nanoparçacıkları hekzan eşliğinde Br-PMA ile bağlayarak Fe₃O₄-Br-MPA atom transfer radikal polimerizasyonunun başlatıcısını sentezlediler. Bu başlatıcıyı kullanarak HEMA'nın (2-hidroksi etil metakrilat) CuBr/PMDETA katalizörlüğünde atom transfer radikal polimerizasyonu ile Fe₃O₄-PHEMA polimerini sentezlediler. Son adımda ise Fe₃O₄-PHEMA'ya kalay oktaat(Sn(Oct)₂) katalizörlüğünde ε-CL'nu halka açılma polimerizasyonu ile bağlayarak Fe₃O₄-PHEMA-*g*-PCL graft nanokompozitlerini sentezlediler ve değerlendirdiler (Yuan vd., 2010).



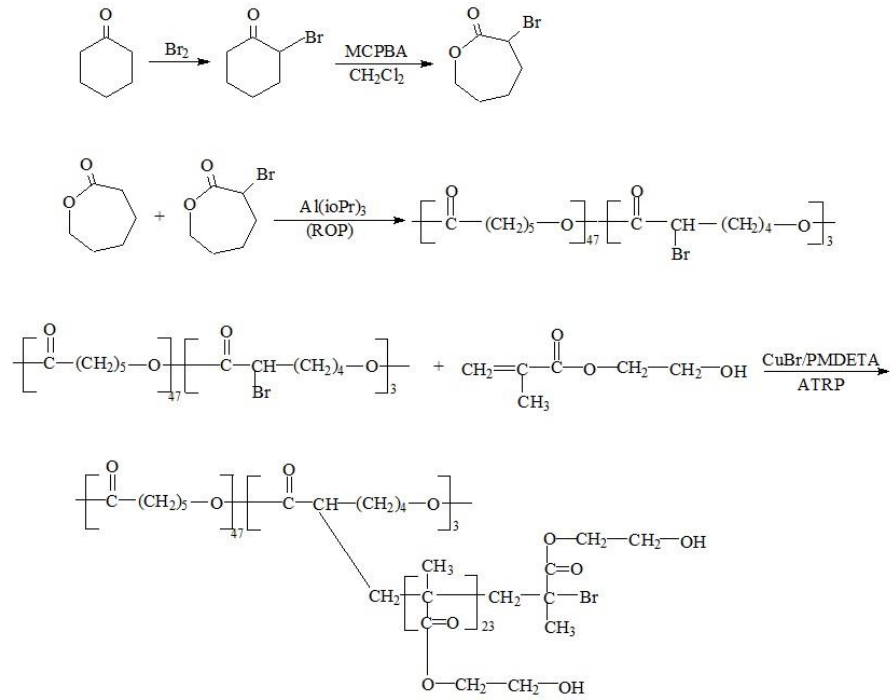
Şekil 2.26 Fe₃O₄-PHEMA-g-PCL graft nanokompozitlerinin sentez mekanizması

Yuan vd. (2012) bir dizi iyi tanımlanmış poli(etilen glikol)-*b*-poli(tert-bütül akrilat)-*b*-poli(2-hidroksimetakrilat) amfifilik triblok kopolimerlerini atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlediler. Bunun için ilk adımda PEG (polietilen glikol), 2-bromo izobütül bromür bileşik ile bromlanarak PEG-Br veya brom uçlu PEG'i elde ettiler. İkinci adımda, PEG-Br CuBr/PMADETA katalizörlüğünde tert-bütül akrilatın atom transfer radikal polimerizasyonunu gerçekleştirerek (PEG-*b*-PtBA) blok kopolimerlerini sentezlediler. Üçüncü adımda (PEG-*b*-PtBA) blok kopolimerini ATRP başlatıcısı olarak kullanıp yine CuBr/PMDTA katalizörlüğünde 2-hidroksi etil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonu ile (PEG-*b*-PtBA-*b*-PHEMA) sentezlediler (Yuan vd., 2012).



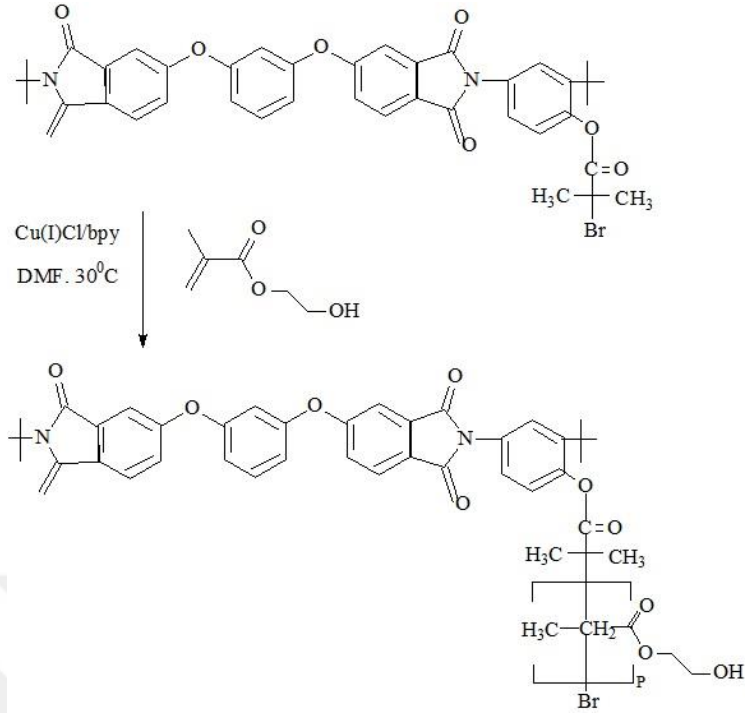
Şekil 2.27 Atom transfer radikal polimerizasyonu (PEG-b-PtBA-b-PHEMA) sentez mekanizması

Massoumi (2014) α -bromsiklohekzanondan α -brom- ϵ -kaprolakton (α -BrCL) elde etti. Daha sonra halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile (α -BrCL) polimerleştirerek brom uçlu poli ϵ -kaprolakton [P(ϵ -CL-CO- α -BrCL)] atom transfer radikal polimerizasyon başlatıcısını sentezledi. Son adımda bu başlatıcıyı kullanarak HEMA'nın CuBr/PMDETA metal ligant kompleksi eşliğinde atom transfer radikal polimerizasyonu ile şekil 2.29'da ki P(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [P(ϵ -CL-*g*-HEMA)] graft kopolimerini sentezledi ve değerlendirdi (Massoumi, 2014).

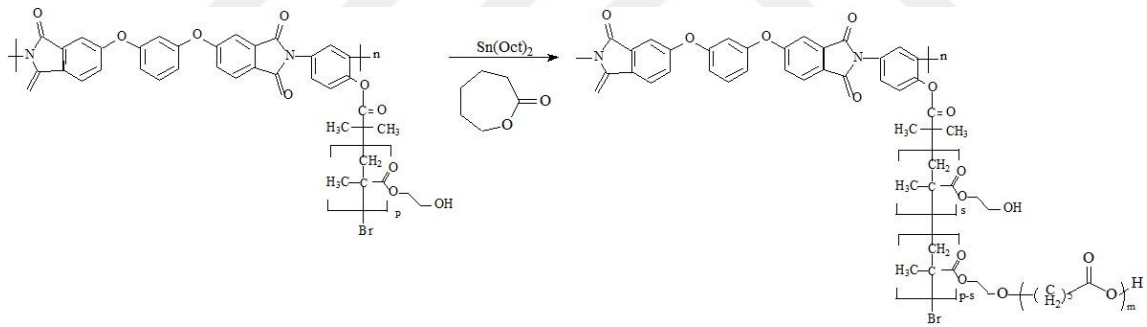


Şekil 2.28 [P(ε-CL-*g*-HEMA)] graft kopolimerinin sentez mekanizması

Kashina vd. (2021) yılında ilk adımda kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezledikleri polimide (P1) 2-bromoizobütiril bromür ile bromlayarak brom uçlu polimid (P1-Br) atom transfer radikal polimerizasyonunun makro başlatıcısını sentezlediler. İkinci adımda bu makro başlatıcıyı kullanarak (P1-Br) 2-hidroksi etil metakrilatın atom transfer radikal polimerizasyonu ile [(Cu(1)bpy) katalizörlüğünde] P1-*g*-HEMA graft kopolimerini sentezlediler. Üçüncü adımda, P1-*g*-HEMA graft kopolimerini kullanarak kalay oktaat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) katalizörü eşliğinde ε-kaprolakton (ε-CL) halka açılma polimerizasyonunu gerçekleştirerek P1-*g*(PHEMA-*g*-CL) graft kopolimerini sentezleyip değerlendirdiler (Kashina vd., 2021).



Şekil 2.29 Brom uçlu polimid (P1-Br) atom transfer radikal polimerizasyonunun makro başlatıcısının sentezi



Şekil 2.30 P1-g(PHEMA-g-CL) graft kopolimerinin sentez mekanizması

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kullanılan Maddeler

3-klor-1,2-propandiol, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

ϵ -kaprolakton, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

3-brom propiyonil klorür, Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

2-hidroksi etil metakrilat (HEMA), Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

CuBr, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

N,N,N',N'',N''' pentametildietilentriamin (PMDETA), Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

N,N-dimetilformamid (DMF), Sigma-Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

Trietilamin (TEA), Aldrich ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

Dietil eter, Carlo Erba A.G. ürünü olup, alındığı gibi kullanıldı.

Azot gazı, Habaş A.Ş. ürünü olup, polimerizasyon saflaştırma işlemlerinde kullanıldı.

Diklor metan, Merck ürünü olup alındığı gibi kullanıldı.

3.2 Kullanılan Aletler

3.2.1 Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı

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

3.2.2 Vakumlu Etüv

Nüve marka EV 018 model olup, etüvdeki sabit sıcaklık ayar sistemi ve manometre istenilen şartları sağlamak için uygundu. Elde edilen başlatıcıları ve polimerleri kurutmak için kullanıldı. Etüvün basıncını 1 mm Hg'ye düşürmek için S&C ürünü BS-5000-11 model bir vakum pompası kullanıldı.

3.2.3 Yağ Banyosu

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

3.2.4 FT-IR Spektrofotometre

Nicolet-520 model olup sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.2.5 ¹H-NMR Spektrofotometre

Bruker DPX-400, 400 MHz high performance digital model olup, sentezlenen başlatıcıların ve blok kopolimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

3.2.6 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektronların dalga özelliğine dayanır. Bir ışın mikroskobundan daha büyük ve üç boyutlu görüntüler verebilir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Bu özelliğiyle taramalı elektron mikroskobu, günümüzde ışın mikroskobundan daha üstün bir yöntem olarak kabul edilir. Bu yöntemle, büyük molekül ağırlıklı polimerik maddelerin yüzey morfolojilerini incelemek mümkündür.

3.2.7 Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Sentezlenen polimerlerin termal analizleri Lab SYS EVO TGA/DSC thermo gravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak yapıldı. TGA, hassas bir denge tarafından desteklenen bir numune kefesinden oluşur. Bu kefe bir fırında bulunur ve deney sırasında ısıtılır veya soğutulur. Numunenin kütlesi deney sırasında izlenir. Numune tasfiye gazı

numune ortamını kontrol eder. Bu gaz, eylemsiz veya numune üzerinde akan ve bir egzozdan çıkan reaktif bir gaz olabilir.

3.2.8 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklık değişimleri Lab SYS EVO DSC 131 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazı kullanılarak yapıldı. DSC analizi termal bir analiz olup, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen ısı enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir.

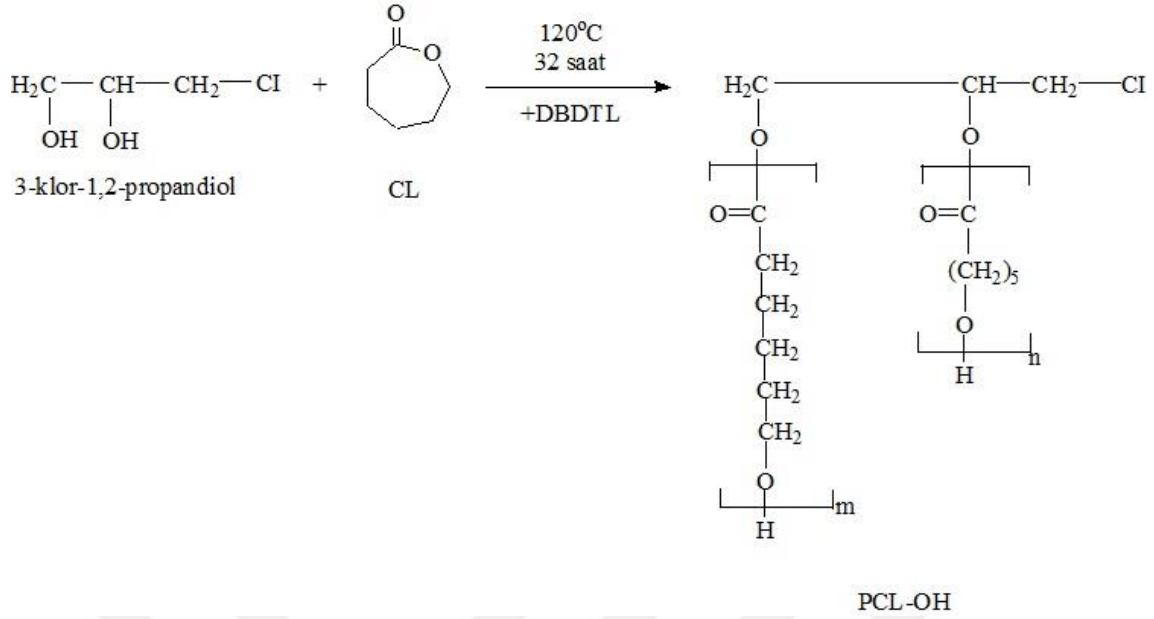
3.2.9 Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Agilent 1100 HPLC System marka idi. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları tayininde kullanıldı. Cihazda mobil faz olarak tetrahidrofuran (THF) kullanıldı. Kloroformun akış hızı 1 ml / dakika olup, Polyscience®’den alınıp standart olarak kullanılan polistiren örneklerinin molekül ağırlıkları; 2 500, 2 950, 5 050, 20 000, 52 000 ve 96 400 g / mol idi.

3.3 Deneyin Yapılışı

3.3.1 Halka-açılma Polimerizasyonu ile Hidroksil Uçlu Poli-ε-kaprolakton (PCL-OH) Sentezi

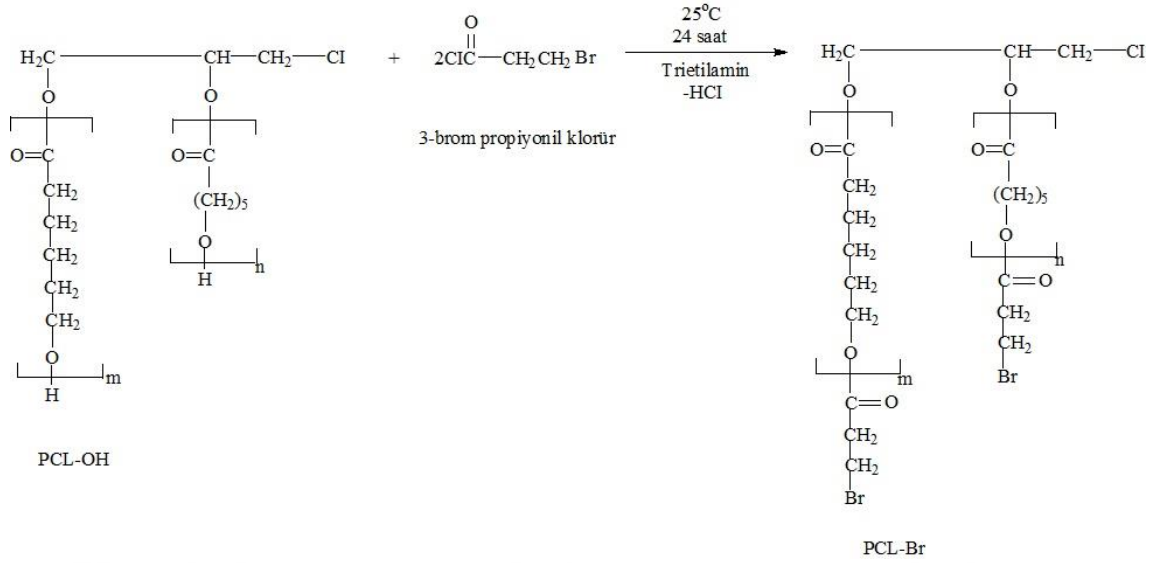
250 mL’lik balon joje içerisine 1 gram 3-kloro-1.2 -propandiol ve 15 gram ε-kaprolakton konularak bu iki kimyasalın 120 °C yağ banyosunda, 32 saat boyunca magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde ve DBDTL [ε-CL’nun halka açılmasını sağlamak için gerekli katalizör] varlığında ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirildi. Bu süre sonunda balon muhteviyatı oda sıcaklığında, soğuk dietil eter içerisine dökülerek hidroksil uçlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-OH) çöktürüldü. Elde edilen ürün oda sıcaklığında vakum etüvünde 3 gün kurumaya bırakıldı. Daha sonra tartımı yapılarak verim %92 olarak hesaplandı. Sentez aşamaları Şekil 3.1’ de gösterildi.



Şekil 3.1 Hidroksil uçlu poli-ε-kaprolaktonun (PCL-OH) halka açılma polimerizasyonuyla sentez mekanizması

3.3.2 Yeni Bir Brom Uçlu ATRP Başlatıcısının Sentezi

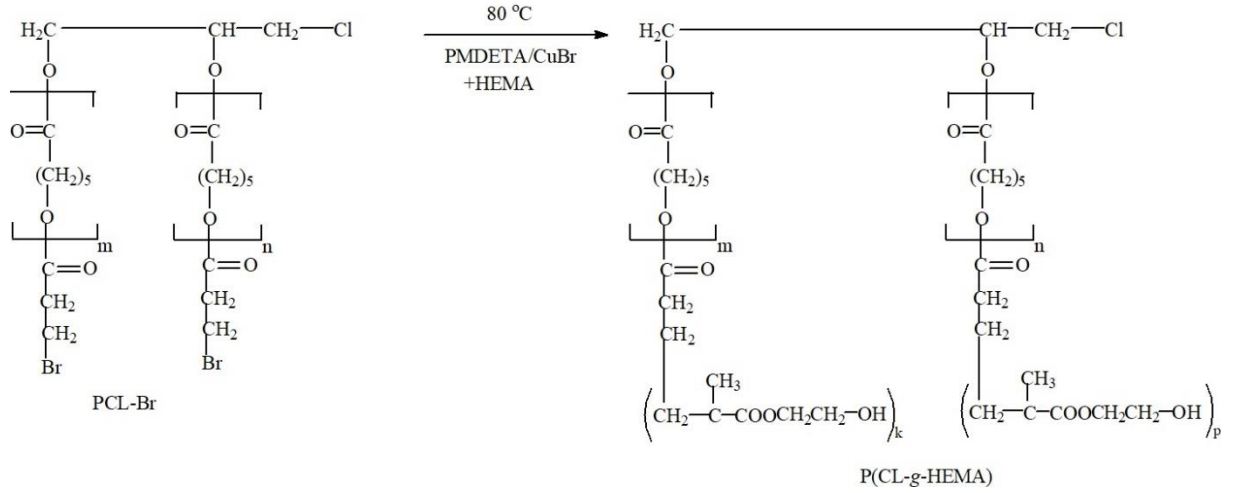
100 mL'lik balon jojeye, 10 gram PCL-OH alınıp üzerine 10 mL diklorometan eklenip 0 °C'de buz banyosunda 1 saat magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırılarak çözünmesi sağlandı. Üzerine 1.1629 gram trietilenamin eklenip tekrar 1 saat karıştırıldı. Başka bir 100 mL'lik balon joje içerisinde 1.9689 gram 3-brompropionil klorür alındı üzerine 5 mL diklormetan eklenip çözünme işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen çözelti buz banyosunda bulunan çözelti üzerine ayırma hunisi yardımıyla damla damla eklendi. Oluşan karışım 24 saat oda sıcaklığında(25°C) karışmaya bırakıldı, 24 saat sonunda karışım alınarak soğuk dietil eterde çöktürüldü. Bu tepkime sonucu brom uçlu (PCL-Br) elde edildi. Ürünün vakum etüvünde kuruması sağlandı. Sentezlenen ürünün tartımı yapılarak verim hesaplaması yapıldı. Verim ağırlıkça % 42 olarak bulundu. Reaksiyon aşamaları Şekil 3.2'de gösterildi.



Şekil 3.2 Yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcısının (PCL-Br) sentez reaksiyonu

3.3.3 Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) Graft Kopolimer Hidrojellerinin ATRP ile Sentezi

ATRP mekanizmasına uygun olarak belirli miktarlardaki, PCL-Br, HEMA, PMDETA, CuBr ve çözücü olarak *N,N*-dimetil formamid (DMF) bir Schlenk tübe koyularak homojen çözelti oluşumu sağlandı. Daha sonra çözelti içerisinde argon gazı geçirildi. Polimerizasyonda kullanılan kimyasallar ve miktarları Ek 11-12’de gösterildi. Bu sayede ortamın inert olması sağlandı. Tüpün ağzı kapatıldıktan sonra tüp 80 °C sıcaklıktaki silikon yağ banyosuna yerleştirilerek polimerizasyonun gerçekleşmesi sağlandı. Polimerizasyon sonunda tüp içeriği 10 katı soğuk dietil eter içerisine döküldü ve P(CL-*g*-HEMA) graft kopolimer hidrojelleri çöktürüldü. Dekante işleminden sonra graft kopolimerlerin oda sıcaklığında(25°C) vakum etüvünde bir hafta süre ile kuruması sağlandı. Reaksiyon mekanizması Şekil 3.3’te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) graft kopolimer hidrojelin ATRP mekanizması

3.3.4 Hidrojel Graft Kopolimerlerin Suda Şişme Deneyleri

Bir vialde yaklaşık 0.03 gram kuru polimer örnekleri alınarak üzerine 10 mL saf su (pH=7) eklendi. Aynı işlem dört polimer örneği (UU-2, UU-3, UU-4 ve UU-5) için yapıldı. Polimer örnekleri ilk olarak 24 saat +4 °C de suda şişmesi için buz dolabında bekletildi. Bu süre sonunda örnekler tartılarak suda şişme değerleri hassas teraziyle tartılarak kayıt edildi. Daha sonra polimer örnekleri sırasıyla, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C ve 65 °C’lerde magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde 24 saat suda şişmesi için karıştırıldı. Bu süreler sonunda her bir sıcaklık için şişme değerleri hassas teraziyle tartılarak kayıt edildi.

4. BULGULAR

4.1 Halka-açılma Polimerizasyonu ile Hidroksil Uçlu Poli-ε-kaprolakton (PCL-OH) Sentezi

Hidroksil uçlu poli-ε-kaprolakton (PCL-OH), bölüm 3.3.2 'de anlatıldığı gibi 3-kloro-1.2-propandiol başlatıcısı kullanılarak halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenmesi sağlandı.

Başlangıç maddesi olarak kullanılan 3-kloro-1.2-propandiol ve PCL-OH, FT-IR (infrared spektroskopisi) ve ¹H-NMR (proton nükleer magnetik rezonans spektroskopileri) ile karakterize edildi. Ayrıca, hidroksil uçlu poli-ε-kaprolaktonun (PCL-OH) molekül ağırlığı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Ek 1a' da başlangıç maddesi olarak kullanılan 3-kloro-1.2-propandiol'ün FT-IR, Ek 1b' de PCL-OH'ın FT-IR ve Ek 2a' da 3-kloro-1.2-propandiol'ün ¹H-NMR, Ek 2b' de PCL-OH'nun ¹H-NMR spektrumları görülmektedir. Ek 3'te gösterilen GPC diyagramına göre, PCL-OH'nin molekül ağırlığı (M_{nGPC}) 1737 g/mol ve heterojenlik indisi (M_w/M_n) 1.2 olarak bulundu. PCL-OH'nun Ek 2b' de gösterilen ¹H-NMR spektrumunda 3.9 ppm'de görülen -OCH₂ pikinin integral oranı kullanılarak molekül ağırlığı (M_{nNMR}) 2385 g/mol olarak hesaplandı (Josephat vd., 2011; Binoy ve Priyadarsi, 2013).

Başlangıç maddesi olan 3-kloro-1.2-propandiol'ün FT-IR spektrumlarına göre;

3330 cm⁻¹: -OH grubunun,

2930 cm⁻¹: Alifatik -CH grubunun pikleri görülmektedir.

Başlangıç maddesi olan 3-kloro-1.2-propandiol'ün ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 3.3 ppm -OH grubunun,

δ: 3.4 ppm -Cl grubuna bağlı -CH₂ protonlarının,

δ: 3.6 ppm -CH protonlarının,

δ: 3.6 ppm -CH₂ protonlarının, pikleri görülmektedir.

PCL-OH FT-IR spektrumlarına göre ;

3330 cm⁻¹: -OH grubunun,

2942 ve 2864 cm⁻¹: Alifatik -CH grubunun,

1721 cm⁻¹: C=O grubunun piklerini göstermektedir.

PCL-OH ¹H-NMR spektrumuna göre;

δ: 1.3 ve 1.5 ppm PCL-OH'ın -CH₂ protonlarının,

δ : 3.6 ve 3.7 ppm 3-kloro-1.2-propandiol'ün $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, protonlarının,
 δ : 3.9 ppm PCL-OH'ın $-\text{OCH}_2$ protonlarının, pikleri görülmektedir.

4.2 Yeni Bir Brom Uçlu ATRP Başlatıcısının Sentezi (PCL-Br)

PCL-Br sentezi bölüm 3.3.2'de anlatıldığı gibi PCL-OH ve 3-brompropionil klorürün reaksiyonundan elde edildi.

Yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcısı (PCL-Br) FT-IR (infrared spektroskopisi) ve ^1H -NMR (proton nükleer magnetik rezonans spektroskopileri) ile karakterize edildi. Ek 4c' de brom uçlu ATRP başlatıcısı (PCL-Br) FT-IR ve Ek 5c' de ^1H -NMR spektrumları görülmektedir.

Yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcısının FT-IR spektrumlarına göre;

1722 cm^{-1} : C=O grubunun,

2358-2940 cm^{-1} : Alifatik $-\text{CH}$ grubunun, piklerini göstermektedir.

Yeni bir brom uçlu ATRP başlatıcısının ^1H -NMR spektrumuna göre;

δ : 1.1 ve 1.5 ppm PCL ve 3-brom propionil grubunun $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 3.4 ppm 3-brom propionil grubunun $-\text{CH}_2\text{-Br}$ protonlarının,

δ : 3.9 ppm PCL'nun $-\text{OCH}_2$ protonlarının, pikleri görülmektedir.

4.3 Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) Graft Kopolimer Hidrojellerin Sentezi

Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [PCL-*g*-PHEMA)] graft kopolimer hidrojelieri bölüm 3.3.3'te anlatıldığı gibi yeni bir ATRP başlatıcısı varlığında (PCL-Br) HEMA'nın atom transfer ve radikal polimerizasyonu (ATRP) ile sentezlendi. Sentezlenen Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) graft kopolimer hidrojelieri polimerizasyon şartları ve sonuçları Ek 11-12'de verildi. Sentezlenen graft kopolimer hidrojelieri FT-IR, ^1H -NMR, TGA, DSC, SEM karakterize edildi. Ek 4d'de ve Ek 5d'de sırasıyla graft kopolimerlerin FT-IR ve ^1H -NMR spektrumları gösterildi.

PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojelieri başlatıcı ve monomer miktarları değiştirilerek PCL-Br ATRP başlatıcısı varlığında elde edildi. Graft kopolimerizasyon verileri Ek 11-12'de verildi. Sentezlenen graft kopolimerlerin kütlece yüzde dönüşümleri %6.50-%25.68 değerleri arasındadır. PCL-*g*-PH EMA graft kopolimerinin molekül

ağırlığı Ek 5d’de gösterilen ^1H -NMR spektrumunda, PCL için 4.0 ppm’de görülen $-\text{OCH}_2$ pikinin PHEMA için 4.7-6.0 ppm’de görülen geniş $-\text{OH}$ pikinin integral oranları kullanılarak hesaplandı (Josephat vd., 2011; Binoy ve Priyadarsi, 2013). Graft kopolimer hidrojellerin molekül ağırlığı (M_{nNMR}) Ek 11-12’de gösterildi.

Sentezlenen PCL-g-PHEMA graft kopolimer hidrojellerinin termal özellikleri Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termo Gravimetrik Analiz (TGA) cihazlarıyla tayin edildi. Ek 6, Ek 7’de graft kopolimerlere ait sırasıyla TGA ve dTG diyagramı verildi. Ek 6 ve Ek 7’de gösterilen graft kopolimerlerin kütle bozunması TGA eğrilerine göre, graft kopolimer hidrojelleri 25 °C’den 600 °C’ ye kadar ısıtıldığında iki bozunma sıcaklığı ile tamamen tükendiği gözlemlendi. Ek 6 ve Ek 7’de gösterilen bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerine göre, PCL ve PHEMA blokları için sırasıyla 205-325 °C ve 410-425 °C’ de bozunma sıcaklıkları gözlemlendi (Ek 11-12). Ek 8’de Sentezlenen PCL-g-PHEMA graft kopolimeri DSC analizi görülmektedir. Sentezlenen PCL-g-PHEMA graft kopolimeri için (UA-2, UU-3 ve UU-4, Ek 11-12) camsı geçiş sıcaklığı değeri 31 °C olarak bulunması homopolimerin graft kopolimer oluşturmaları için uygun bir oranda bağlandığı söylenebilir. Bu camsı geçiş sıcaklığı, literatürde PCL için -73 °C (Öztürk vd., 2016) ve PHEMA için 99.3 °C (Erol vd., 2022) arasında bir değerdir.

Sentezlenen PCL-g-PHEMA graft kopolimer hidrojellerinin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülendi. Ek 9’da gösterilen yüzey morfolojinde bazı topaklanmaların olduğu görülmektedir. Bu topaklanmaların PHEMA’ya (hidrojel) pürüzsüz yüzeylerin ise PCL ‘na ait olduğu söylenebilir.

Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) graft kopolimerinin FT-IR spektrumlarına göre;

1715 cm^{-1} : C=O grubunun,

2950 cm^{-1} : Alifatik $-\text{CH}$ grubunun

3400 cm^{-1} : $-\text{OH}$ grubunun, piklerini göstermektedir.

Poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) graft kopolimerinin ^1H -NMR spektrumuna göre;

δ : 0.7 ve 0.9 ppm PHEMA grubunun $-\text{CH}_3$ protonlarının

δ : 1.8 ppm PHEMA, PCL ve propiyonil grubunun $-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 3.8 ppm PHEMA $\text{OH}-\text{CH}_2$ protonlarının,

δ : 4.0 ppm PHEMA ve PCL $-\text{OCH}_2$ protonlarının,

δ : 7.7 ve 6.0 ppm PHEMA –OH protonlarının, pikleri görülmektedir.

4.4 Graft Kopolimerin Hidrojel Özelliklerinin İncelenmesi

PCL-g-PHEMA graft kopolimer hidrojellerinin suda şişme deneyleri bölüm 3.3.4'te anlatıldığı gibi dört polimer örneği (UU-2, UU-3, UU-4 ve UU-5) için yapıldı. Hidrojellerin suda yüzde şişme değerleri aşağıdaki eşitlik(1) kullanılarak hesaplandı. Aşağıda gösterilen eşitlikte (1); M_w değeri ıslak hidrojel ve M_d değeri ise kuru hidrojel ifade etmektedir. 0.03 g kuru ağırlığa göre; Ek 10 'da görüldüğü gibi, polimer örnekleri en fazla +4 °C'de suyu emerek maksimum absorblama yüzdesine ulaşmıştır. +4 °C'de kuru ağırlığına göre en fazla suyu UU-2 absorblarken en az suyu UU-3'ün absorbladığı gözlemlendi. Sıcaklık arttıkça örneklerin +4 °C'ye göre suyu absorblama yüzdeleri düşmeye başladı. Suda şişme yüzde değerleri 55 °C'de UU-3, UU-4 ve UU-5 için sıcaklık arttıkça nispeten sabit kalırken, UU-2 için suda şişme değerinde azalma olduğu görülmektedir.

$$S(\%) = \frac{M_w - M_d}{M_d} \times 100 \quad (1)$$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, iki farklı polimerizasyon yöntemiyle üç aşamada graft kopolimer hidrojenleri sentezlendi ve değerlendirildi. Birinci adımda; 3-kloro-1.2-propandiol'ün varlığında ϵ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu (ROP) gerçekleştirilerek hidroksil uçlu poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-OH) sentezlendi. İkinci adımda; yeni bir reaksiyonla yeni bir başlatıcı, PCL-OH ve 3-brompropionil klorürün reaksiyonu ile brom uçlu poli(ϵ -kaprolakton) (PCL-Br) elde edildi. Sentezlenen bu yeni başlatıcı (PCL-Br) varlığında, 2-hidroksi etil metakrilat'ın atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) başlatılarak poli(ϵ -kaprolakton-*g*-2-hidroksi etil metakrilat) [PCL-*g*-PHEMA)] graft kopolimer hidrojenleri sentezlendi. Son zamanlarda, en çok kullanılan diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, farklı polimerizasyon tekniklerinin bir araya getirilmesiyle elde edilen polimerler, blok/graft kopolimer sentezinde hem tek bir adımda hem de ayrı ayrı adımlarla gerçekleştirilen RAFT-ROP ve ATRP-ROP gibi yöntemlere kıyasla bir dizi avantaj sunmuştur. Elde edilen, PCL-OH, PCL-Br başlatıcısı ve graft kopolimer hidrojenlerin hem kimyasal hem de fiziksel yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyon işlemleri için spektroskopik yöntemler daha çok tercih edilmiştir. Sentezlenen graft kopolimer hidrojenlerin termal özellikleri TGA ve DSC analizleri kullanılarak incelendi. TGA analiziyle iki farklı bozunma sıcaklığının gözlemlenmesi iki bloklu bir graft kopolimer oluşumunu doğrular nitelikte olabilir. DSC analizinde bir tane camsı geçiş sıcaklığı (T_g) bulundu ve bu değer graft kopolimer hidrojeni oluşturan homopolimerlerin T_g değerleri arasında bir değerdi. Graft kopolimer hidrojenlerin, suda şişme değerleri pH=7 olan saf su kullanılarak +4 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C ve 65 °C'lerde ve 24 saat aralıkla ölçüldü ve hesaplandı. Kuru graft kopolimer hidrojel ağırlığı göz önüne alındığında suyu en fazla +4 °C' de absorbladığı gözlemlendi. Sıcaklık arttıkça hidrojenin suyu absorblaması veya suda şişmesinde düşüş gözlemlendi. 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) hidrofilik bir monomerdur. Çoğu durumda, homopolimeri suda çözünmez ve sadece onu emer. HEMA, hidrojen bağları oluşturabilen hidroksil ve karbonil kısımlara sahiptir. PHEMA ile bir hidrojel oluşumu, onu tıbbın birçok alanında, yani ilaç dağıtımında, bağlayıcı maddeler veya sentetik çimentolar olarak diş hekimliğinde, optik lensler olarak oftalmolojide, rekonstrüktif tıpta yararlı kılmıştır.

Hemodiyaliz membranı, implantlar ve yara örtüleri olarak, PHEMA hidrojel vücut tarafından emilmeye dirençlidir; biyolojik süreçlere karşı inerttir ve metabolitler için iyi geçirgenliğe sahiptir. Çoğu durumda, HEMA bazlı kopolimerler iyi bir hemouyumluluğa ve biyouyumluluğa sahiptir, toksik değildir ve tıpta uygulamalar için arzu edilen hidrofiliktir. HEMA'nın homopolimeri ve kopolimerleri, antikanser ilaçları, hormonlar, enzimler, antibiyotikler, peptitler, hücreler ve daha pek çok biyolojik olarak aktif tür için bir matris olabilir. Bu günlerde, polimer malzeme bilimi kompleks yapıları ve gelişmiş özellikleriyle polimer sentezi ve tasarımı alanında büyük bir rol oynamaktadır. Fonksiyonel kopolimerler, blok, graft, fırça ve yıldız gibi çeşitli yapıları içerecek şekilde, kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyon teknikleri kullanılarak üretilabilmektedir. Özellikle kontrollü/yaşayan radikalik polimerizasyonların halka-açılma polimerizasyonu gibi polimerizasyon yöntemleri ile bir arada kullanılarak kopolimer sentezi son yıllarda önem kazanmıştır.

KAYNAKLAR

- Allen, P. E. M., Downer, J. M., Hastings, G. W., Melville, H. W., Molyneux, P., Urwin, J. R. (1956). New methods of preparing block copolymers. *Nature Publishing Group*, 177, 910-1912.
- Allcock, H. R., Lampe, F. W. (1981). **Contemporary polymer chemistry**. Prentice Hall Inc: New Jersey, ABD.
- Alvarez-Lorenzo, C., Concheiro, A., Dubovik, A.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V. Y. (2005). Temperature-sensitive chitosanpoly (Nisopropylacrylamide) interpenetrated networks with enhanced loading capacity and controlled release properties. *J. Control. Release*, 102(3), 629-641.
- Arslan, F., Tümtürk, H., Çaykara, T., Şen, M., Güven, O. (2000). The effect of gel composition on the adsorption of invertase on poly(acrylamide/maleic acid) hydrogels. *Food Chemical*, 70(1), 33-38.
- Ayman, M., Atta., K. F. Arndt. (1994). New crosslinkers to synthesize pH and temperature-sensitive ionic hydrogels. *Macromolecules*, 14, 671- 674.
- Basan, S. (2001). **Polimer kimyası**. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları: Sivas, Türkiye.
- Baysal, B. (1994). **Polimer kimyası** (2. Baskı). O.D.T.Ü. Basımevi: Ankara, Türkiye.
- Billmeyer, F. W. (1984). **Textbook of polymer science** (3. ed.). John Wiley & Sons. Inc.: New York, ABD.
- Binoy, M., Priyadarsi D. (2013). RAFT polymerization of fatty acid containing monomers: controlled synthesis of polymers from renewable resources. *RSC Adv.*, 3, 24983-24990.
- Bryne, M.E., Park, K., Peppas, N.A. (2002). Molecular imprinting within hydrogels. *Advanced Drug Deliver. Reviews*, 54(1), 149-161.
- Can, B. (2012). *Kitinin aşılınması ve bazı biyolojik özelliklerin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, Türkiye.
- Carragher, C. E. (1996). **Polymer chemistry**. Marcel Dekker, Inc.: New York, ABD.
- Cao, Z., Wu, H., Dong, J., Wang, G. (2014). Quadruple-stimuli-sensitive polymeric nanocarriers for controlled release under combined stimulation. *Macromolecules*, 47(24), 8777–8783.
- Ceresa, R.J. (1962). **Block and graft copolymers**, Butterworths: London, UK.
- Cheng, C., Khoshdel, E., Wooley, K. L. (2007). One-pot tandem synthesis of a core - Shell brush copolymer from small molecule reactants by ring-opening metathesis and reversible addition-fragmentation chain transfer (co)polymerizations. *Macromolecules*, 40(7), 2289-2292.
- Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, TPT., Mayadunne, R. T. A., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Rizzardo, E., Thang, SH. (1998). Living free-radical polymerization by reversible addition – fragmentation chain transfer. The RAFT process. *Macromolecules*, 31(16), 5559-5562.
- Cretu, A., Gattin, R., Brachais, L., Barbier-Baudry, D. (2004). Synthesis and degradation of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly (ϵ -caprolactone) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 83(3), 399-404.
- Cui, Y., Jiang, X., Feng, C., Gu, G., Xu, J., Huang, X. (2016). First double hydrophilic graft copolymer bearing a poly(2-hydroxyethyl acrylate) backbone synthesized by sequential RAFT polymerization and SET-LRP. *Polymer Chemistry*, 7(18), 3156–3164.

- Duran, S., Şolpan, D., Güven, O. (2000). *Synthesis and characterization of acrylamide acrylic acid hydrogels and adsorption of some textile dyes*. Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Elvira, C., Mano, J. F., Roman, J. S., Reis, R. L. (2002). Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems. *Biomaterials*, 23(9), 1955-1966.
- Erol, İ., Yurdakal, S., Demirelli, K., Gürler, Z. (2022). Preparation of PHEMA/TiO₂ nanocomposites by combination of in-situ polymerization/hydrothermal method and determination of their thermal, swelling, biological and dielectric properties. *Journal of Polymer Research*, 29(7), 281.
- Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., Hamer, G. K. (1993). Narrow molecular weights resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26(11), 2987-2988.
- Goto, A., Fukuda, T. (2004). Kinetics of living radikal polymerization. *Progress in Polymer Science*, 29(4), 329-385.
- Göktaş, M. (2010). *Tersinir katımlı /ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda ve tek basamakta gerçekleştirilen üç kollu blok kopolimerlerin sentezi*, Yüksek lisans tezi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, Türkiye.
- Göktaş, M. (2014). *İki fonksiyonel grup ihtiva eden polietilen glikol bazlı yeni bir makro Raft-Rop başlatıcı kullanılarak tersinir katımlı/ayrışmalı zincir transfer polimerizasyonu ve halka açılma polimerizasyonu ile aynı anda tek basamakta triblok kopolimerlerin sentezi*, Doktora tezi. Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kars, Türkiye.
- Göktaş, M., Öztürk, T., Atalar, M. N., Tekeş, A. T., Hazer, B. (2014). One-step synthesis of triblock copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) and ring-opening polymerization using a novel difunctional macro-RAFT agent based on polyethylene glycol. *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry*. 51(11), 854-863.
- Göktaş, M., Deng, G. (2018). Synthesis of poly (methyl methacrylate)-b-poly (N-isopropylacrylamide) block copolymer by redox polymerization and atom transfer radical polymerization. *Indonesian Journal of Chemistry*, 18(3), 537-543.
- Göktaş, M. (2019). Synthesis and characterization of various block copolymers using PMMA-Br macroinitiator. *Chemical Papers*, 73(9), 2329–2339.
- Göktaş, M., Olgun, B. (2019). One-Step synthesis and characterization of poly(ϵ -caprolactone)-b-poly(N-isopropylacrylamide) thermo-responsive block copolymers via RAFT and ROP techniques. *Polymer Science Series B*, 61(4), 421–429.
- Göktaş, M. (2020). Synthesis and characterization of temperature-responsive block copolymers using macromonomeric initiator. *Chemical Papers*, 74(7), 2297–2307.
- Göktaş, M., Aykaç, C., Öztürk, T. (2022a). One-step synthesis and characterization of the block-graft terpolymer via simultaneous atom transfer radical polymerization (ATRP) and ring-opening polymerization (ROP) techniques. *Journal of Macromolecular Science*, 134(3), 73.
- Göktaş, M., Aykaç, C., Akinay, Y. (2022b). Synthesis and characterization of block copolymer: thermal and morphological properties of SiO₂-filled block copolymer nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 80(8), 1-20.

- Hassan, C. M., Peppas, N. A. (2000). Cellular PVA hydrogels produced by freeze/thawing. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(14), 2075-2079.
- Hazer, B., Modjinou, T., Langlois, V., Gökteş, M., Taşçı, F., A, Richard D., Zhang, B. (2023). Free radical polymerization of dimethyl amino ethyl methacrylate initiated by Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) macroazo initiator: thermal and physicochemical characterization. *Journal of Polymers and the Environment*, 31(8), 3688-3699.
- Hong, J., Wang, Q., Fan, Z. (2006). Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(1), 57-62.
- Josephat, U., Izunobi, Clement, L., Higginbotham. (2011). Polymer molecular weight analysis by ^1H NMR spectroscopy. *Journal of Chemical Education*, 88(8), 1098-1104.
- Karadağ, E., Saraydin, D., Çetinkaya, S., Güven, O. (1996). In vitro swelling studies and preliminary biocompatibility evaluation of acrylamide-based hydrogels. *Biomaterials*, 17(1), 67-70.
- Kashina, A., Meleshko, T., Bogorad, N., Lavrentyev, V., Yakimansky, A. (2021). Molecular brushes with a polyimide backbone and poly (ϵ -caprolactone) side chains by the combination of ATRP, ROP and CuAAC. *Polymers*, 13(19), 3312.
- Kerr, A., Hartlieb, M., Sanchis, J., Smith, T., Perrier, S. (2017). Complex multiblock bottle-brush architectures by RAFT polymerization. *Chemical Communications*, 53(87), 11901-11904.
- Kim, J. J., Lee, M. Y., Kim, S. X. (2003). Preparation and characterization of thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide)/poly(ethylenoxide) semiinterpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(14), 3032-3036.
- Kim, J., Cattoz, B., Leung, A. H. M., Parish, J. D., Becer, C. R. (2022). Enabling reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization for brush copolymers with a poly(2-oxazoline) backbone. *Macromolecules*, 55(11), 4411-4419.
- Kul, D., Yılmaz, S. S., Öztürk, T., Usta, A., Mısıır, M. (2006). Synthesis of novel macromonomeric peroxy initiators of styrene with the cationic copolymerization and the quantum chemically investigation of the initiation system effects. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(1), 348-357.
- Maciej, K., Daria, L., Łukasz, O., Andrzej, D., Barbara, T. (2021). HEMA in Polymers with thermoresponsive properties. *Polymer Reviews*, 61(4), 714-735.
- Maric, M. (2021). History of nitroxide mediated polymerization in Canada. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 99(1), 832-852.
- Massoumi, B. (2014). Graft copolymerization of 2-hydroxyethyl metacrylate onto poly(ϵ caprolactone) via ATRP and investigation of its selfAssembly behavior. *Polymer Science Series B*, 57(2), 85-92.
- Matyjaszewski, K. (2000). Controlled/living radical polymerization. ACS symposium series. American Chemical Society: Washington D.C, ABD.
- Matyjaszewski, K., Tsarevsky, N. V. (2017). Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nat Chem*, 1(4), 276-288.
- Nasiri, M., Saxon D. J., Reineke T. M. (2018). Enhanced mechanical and adhesion properties in sustainable triblock copolymers via non-covalent interactions. *Macromolecules*, 51(7), 2456-2465.

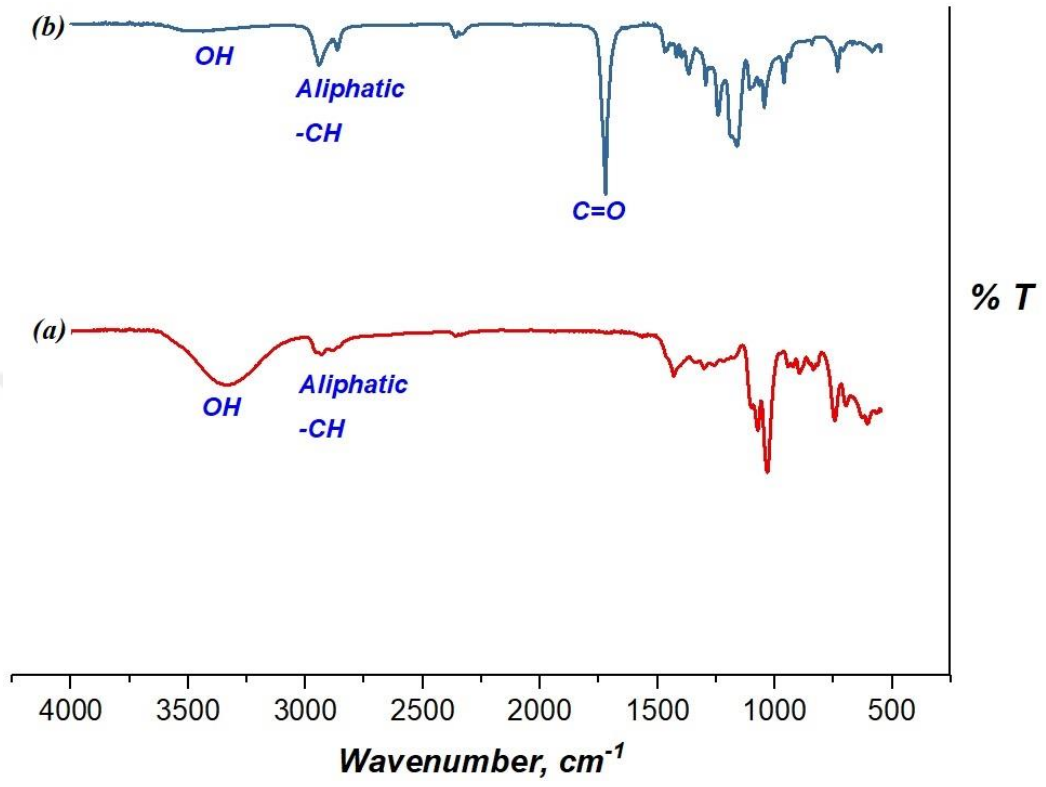
- Öztürk, T., Cakmak, I. (2008). One-step synthesis of multiphase block copolymers via simultaneous free radical and ring opening polymerization using poly(ethylene oxide) possessing azo group. *Journal of Macromolecular Science PartA*, 45(7), 572- 577.
- Öztürk, T., Göktaş, M., Hazer, B. (2010). One-step synthesis of triarm block copolymers via simultaneous reversible-addition fragmentation chain transfer and ring-opening polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1638–1645.
- Öztürk, T., Yavuz, M., Göktaş, M., Hazer, B. (2016). One-step synthesis of triarm block copolymers by simultaneous atom transfer radical and ring-opening polymerization. *Polymer Bulletin*, 73(6), 1497–1513.
- Park, K., Shalaby, S. W. W., Park, H. (1993). **Biodegradable hydrogels for drug delivery**. Technomic Publishing Co. Inc.
- Passos, D. R. C., Dias, G. N. T., Bastos, A. L., Jardini, A. C. B., Benatti, C. G. B. T. Dias., R. Maciel, F. (2016). pHEMA hydrogels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(1), 361–368.
- Peppas, A. N., Wright, S. L. (1998). Drug dissolution and binding in ionizable interpenetrating networks from Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid). *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 46(1), 15-29.
- Peppas, N.A., Bures, P., Leobandung, W., Ichikawa, H. (2000). Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27-46.
- Polymeropoulos, G., Zapsas, G., Ntetsikas, K., Bilalis, P., Gnanou, Y., Hadjichristidis, N. (2017). 50th anniversary perspective: polymers with complex architectures. *Macromolecules*, 50(4), 1253–1290.
- Qiu, Nannan., Li, Y., Han, S., Cui, G., Satoh, T., Kakuchi, T., Duan, Q. (2014). Synthesis of star poly(N-isopropylacrylamide) with end-group of zinc-porphyrin via ATRP and its photocatalytic activity under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 283(1), 38-44.
- Roseman, T. J., Carderelli, N. F. (2001). Monolithic polymer devices. In A. F. Kydonieus (Ed.), **Control release technologies** (pp. 52). CRC Press.
- Saçak, M. (2002). **Polimer kimyası**. Gazi Kitabevi: Ankara, Türkiye.
- Saçak, M. (2008). **Polimer kimyası**. Gazi Kitabevi: Ankara, Türkiye.
- Shanmugam, S., Cuthbert, J., Kowalewski, T., Boyer, C., Matyjaszewski, K. (2018). Catalyst-free selective photoactivation of RAFT polymerization: a facile route for preparation of comblike and bottlebrush polymers. *Macromolecules*, 51(19), 7776–7784.
- Shim, S., Lee, H., Choe, S. (2004). Synthesis of functionalized monodisperse poly(methyl methacrylate) nanoparticles by a RAFT agent carrying carboxyl and group. *Macromolecules*, 37(15), 5565-5571.
- Şanal, T., Oruç, O., Öztürk, T., Hazer, B. (2015). Synthesis of pH- and thermo-responsive poly (ε-caprolactone-b-4-vinyl benzyl-g-dimethyl amino ethyl methacrylate) brush type graft copolymers via RAFT polymerization. *Polymer Reviews* 22(2), 1-12.
- Tanaka, J., Hakkinen, S., Boeck, P. T., Cong, Y., Perrier, S., Sheiko, S. S., You, W. (2020). Orthogonal cationic and radical RAFT polymerizations to prepare bottlebrush. polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(18), 7203–7208.

- Taşdelen, B., Kayaman, N., Güven, O., Baysal, B. M. (2005). Anticancer drug release poli(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Radiation Physics Chemistry*, 73(6), 340-345.
- Tseng, C. M., Y. Y., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W. (1986). Uniform polymer particles by dispersion polymerization in alcohol. *Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry*, 24(11), 2995-3007.
- Wang, J. S., Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/"living" radical polymerization. halogen atom transfer radical polymerization promoted by a Cu(I)/Cu(II) redox process. *Macromolecules*, 28(23), 7901-7910.
- Young, R. J., Lovell, P. A. (1997). **Introduction to polymers** (2. Edition). Chapman & Hall Inc: London, UK.
- Yuan, W., Yuan, J., Zhou, L., Wu, S., Hong, X. (2010). Fe₃O₄@ poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-graft- poly (ε-caprolactone) magnetic nanoparticles with branched brush polymeric shell. *Polymer*, 51(12), 2540-2547.
- Yuan, L., Chen, W., Li, J., Hu, J., Yan, J., Yang, D. (2012). PEG-b-PtBA-b-PHEMA well defined amphiphilic triblock copolymer synthesis, self assembly and application in drug delivery. *Polymer Chemistry*, 50(21), 4578-4588.
- Zhang, J., Peppas, N. A. (2000). Synthesis and characterization of pH- and temperaturesensitive poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropylamide) interpenetrating polymeric networks. *Macromolecules*, 33(1), 102-107.
- Zhang, X. Z., Yang, Y. Y., Chung, T. S., Ma, K. X. (2001). Preparation and characterization of response macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) hydrogels. *Langmuir*, 17(20), 6094-6099.
- Zhang, J., Schneiderman D. K., Li T., Hillmyer M. A., Bates, F. S. (2016). Design of graft block polymer thermoplastics. *Macromolecules*, 49 (23), 9108–9118.

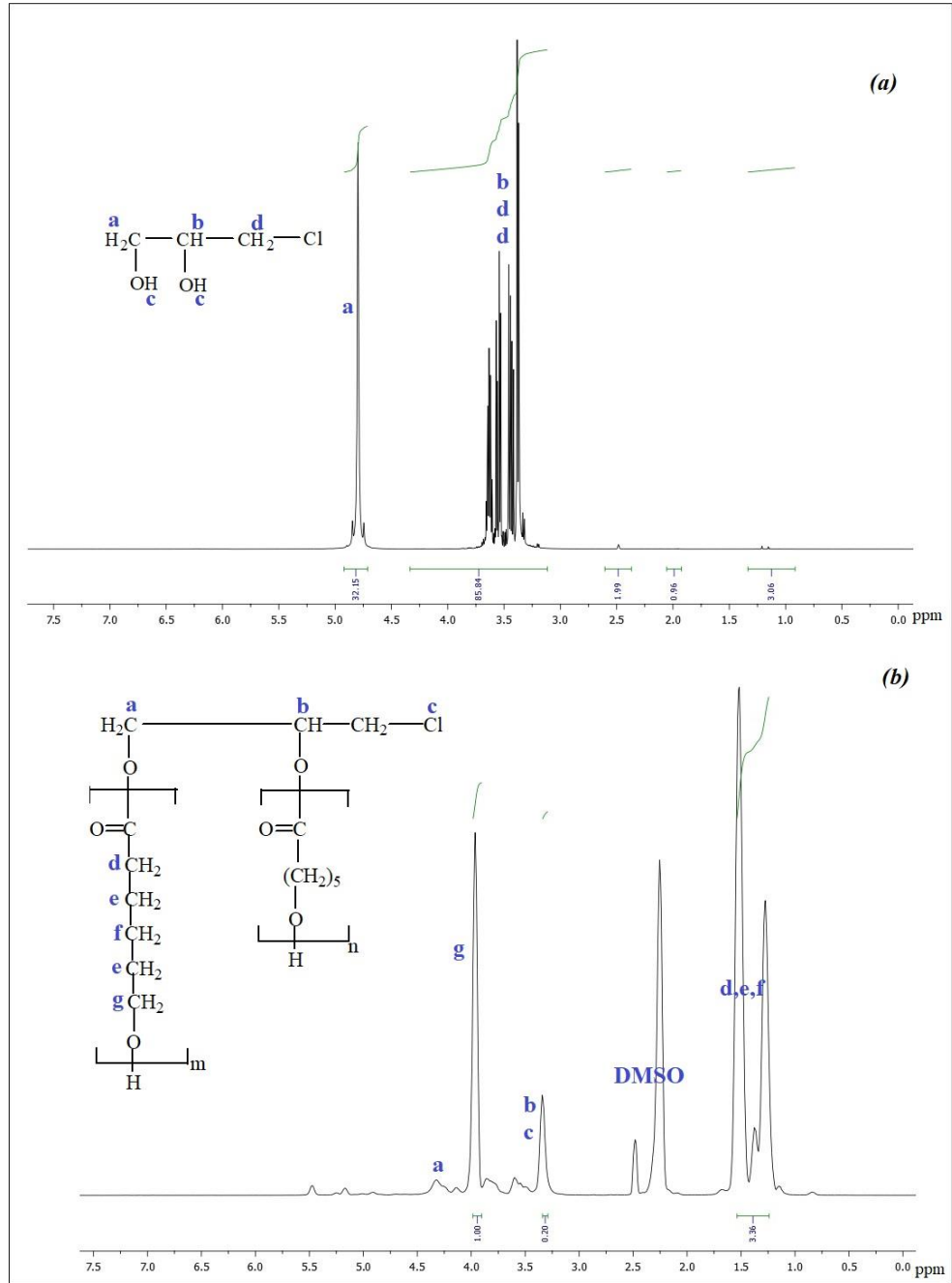


EKLER

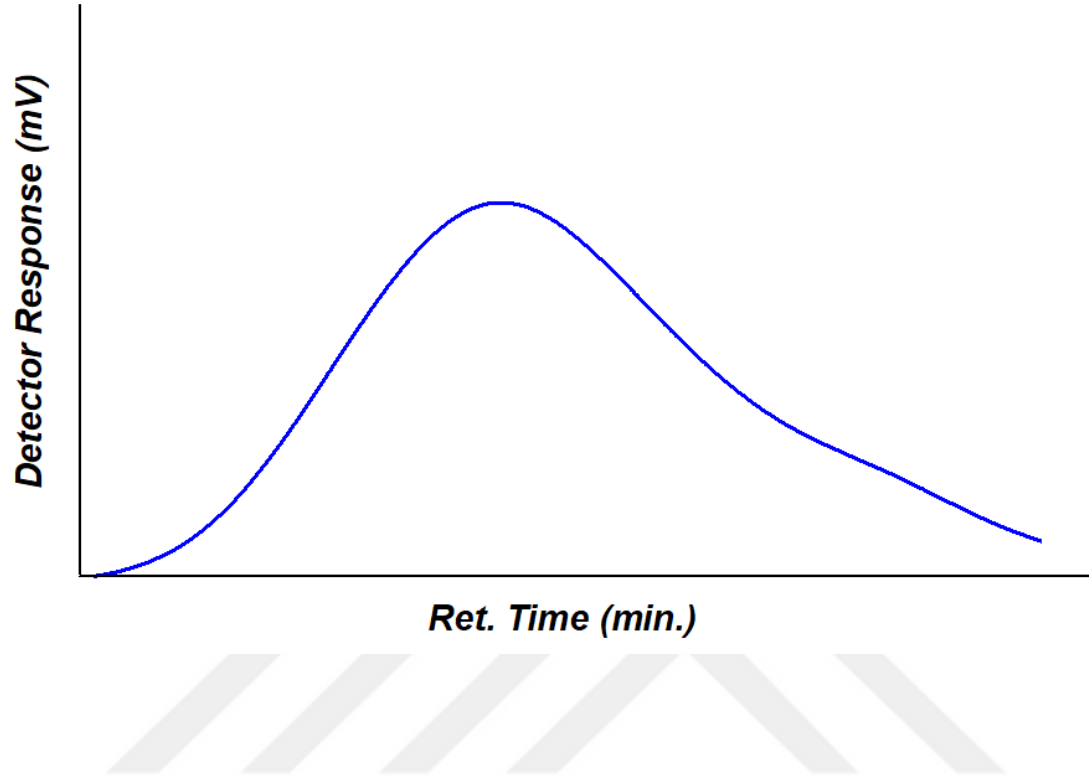
Ek 1. 3-klor 1,2 propandiol (a), PCL-OH (b) FT-IR spektrumları



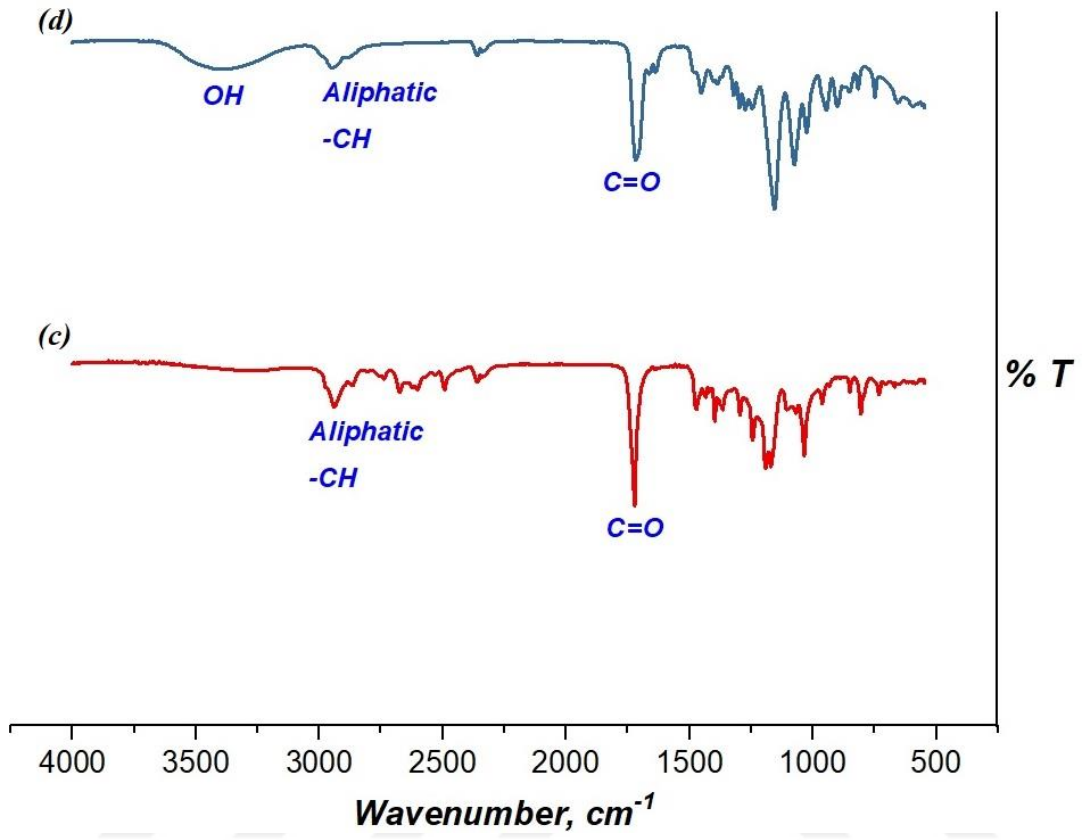
Ek 2. 3-klor 1,2 propandiol (a) ve PCL-OH (b), ^1H -NMR spektrumları



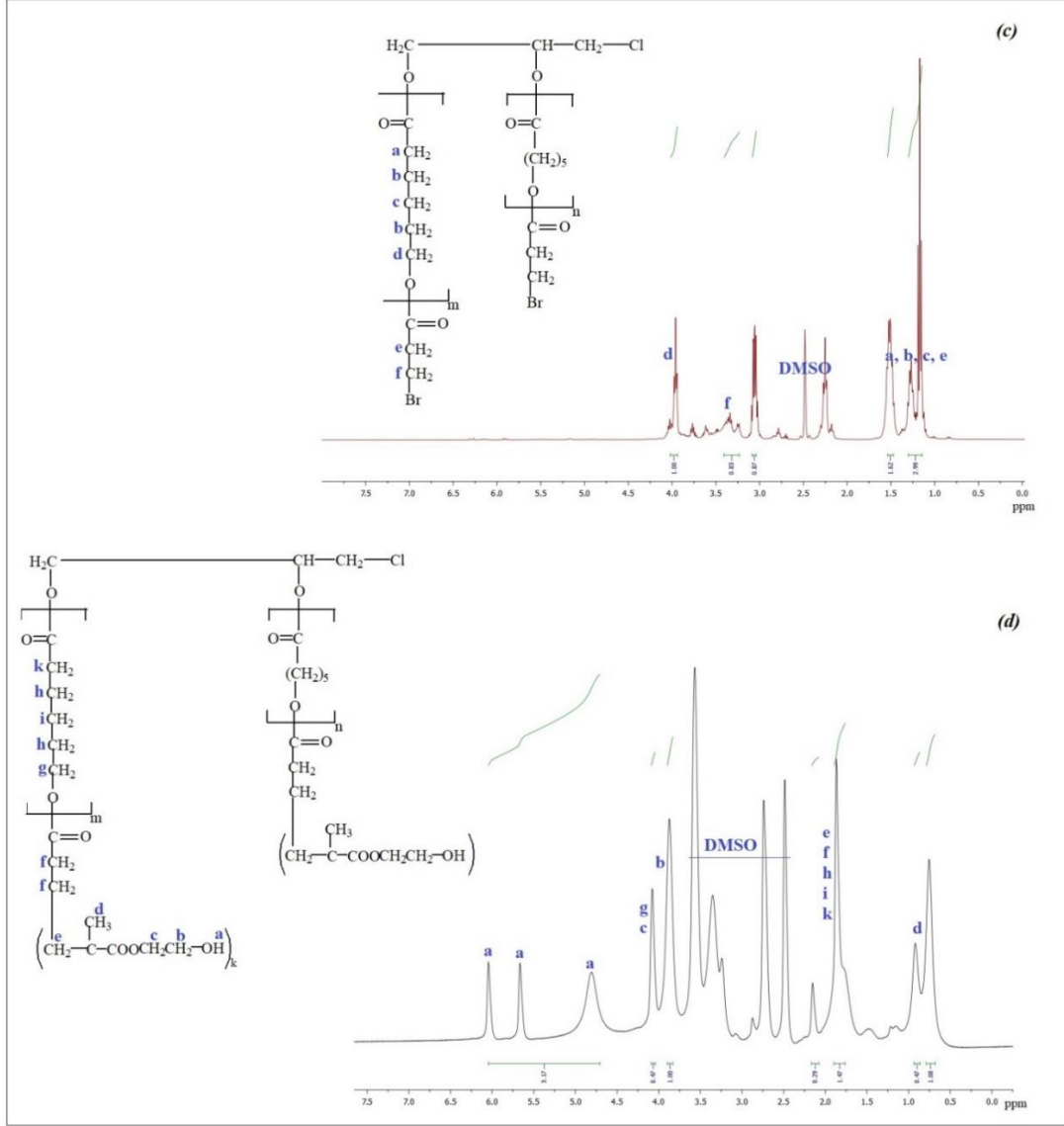
Ek 3. PCL-OH'ın GPC diyagramı



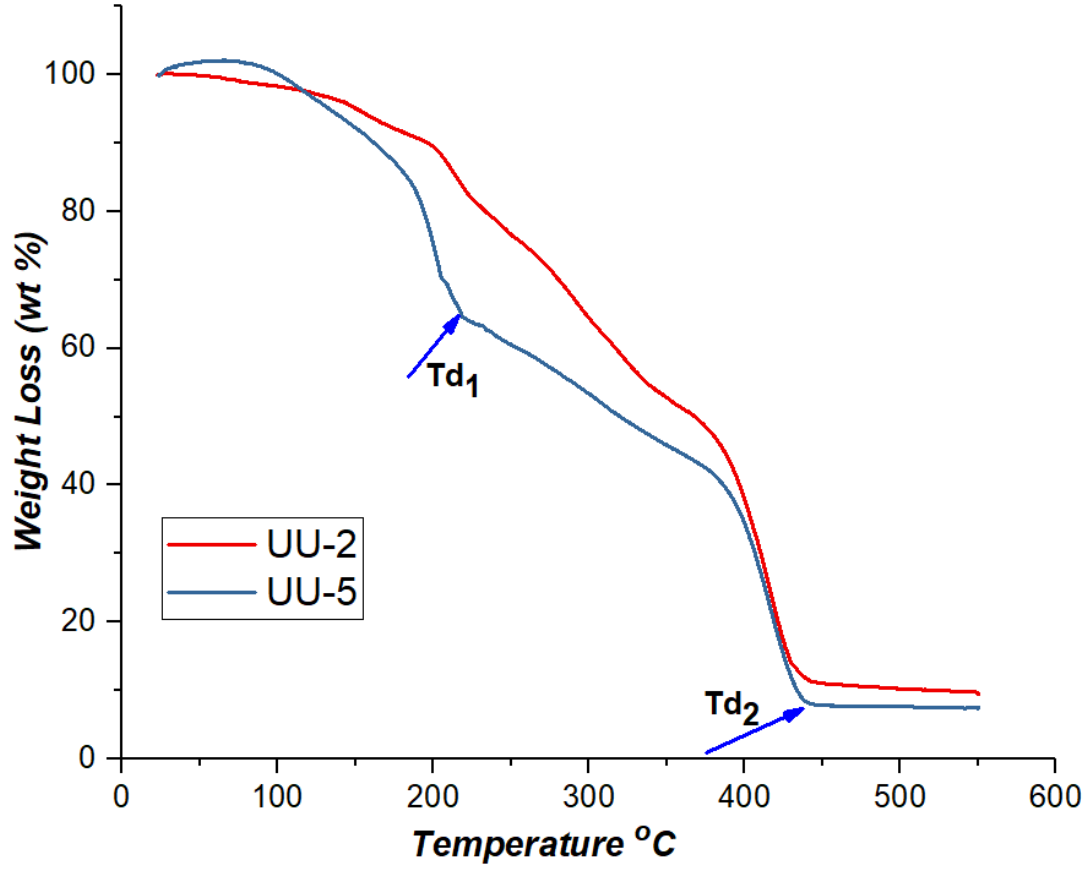
Ek 4. PCL-Br (c), PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojelieri (d) FT-IR spektrumları



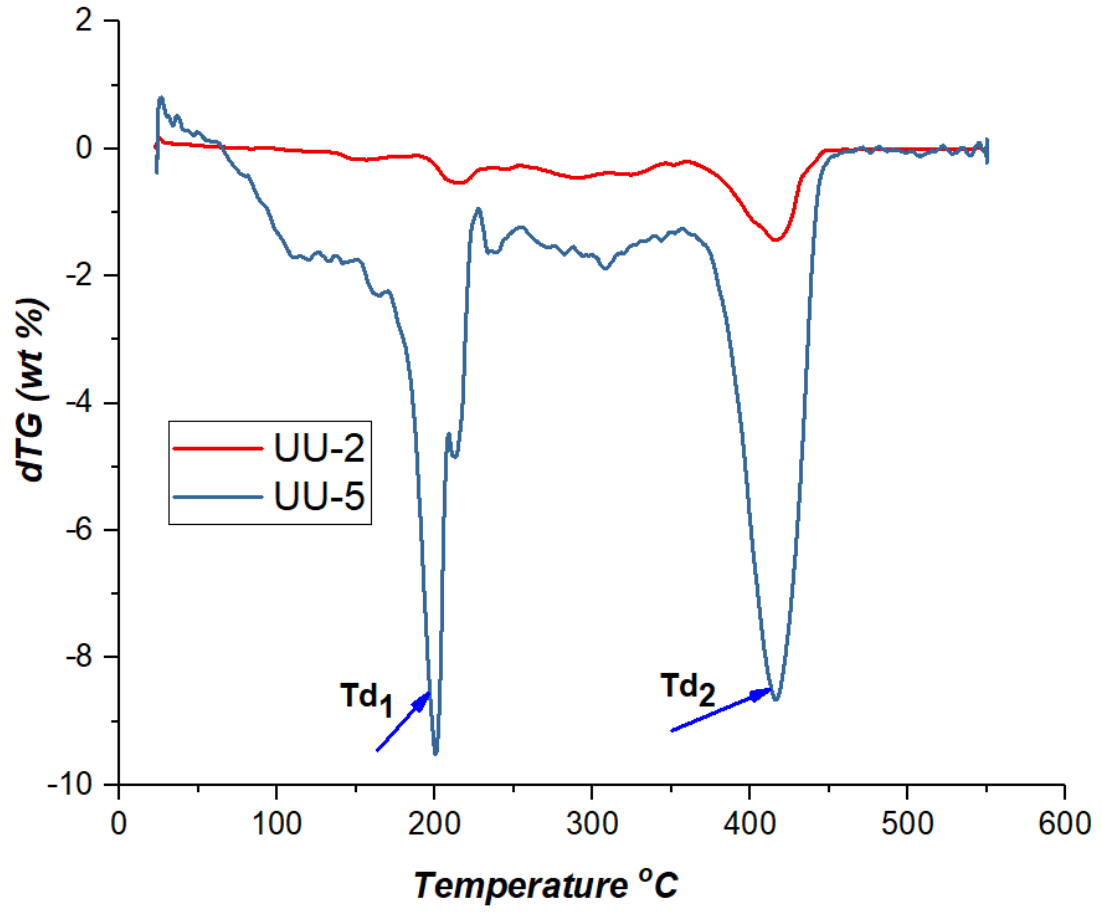
Ek 5. PCL-Br (c) ve PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojenleri (d), ¹H-NMR spektrumları



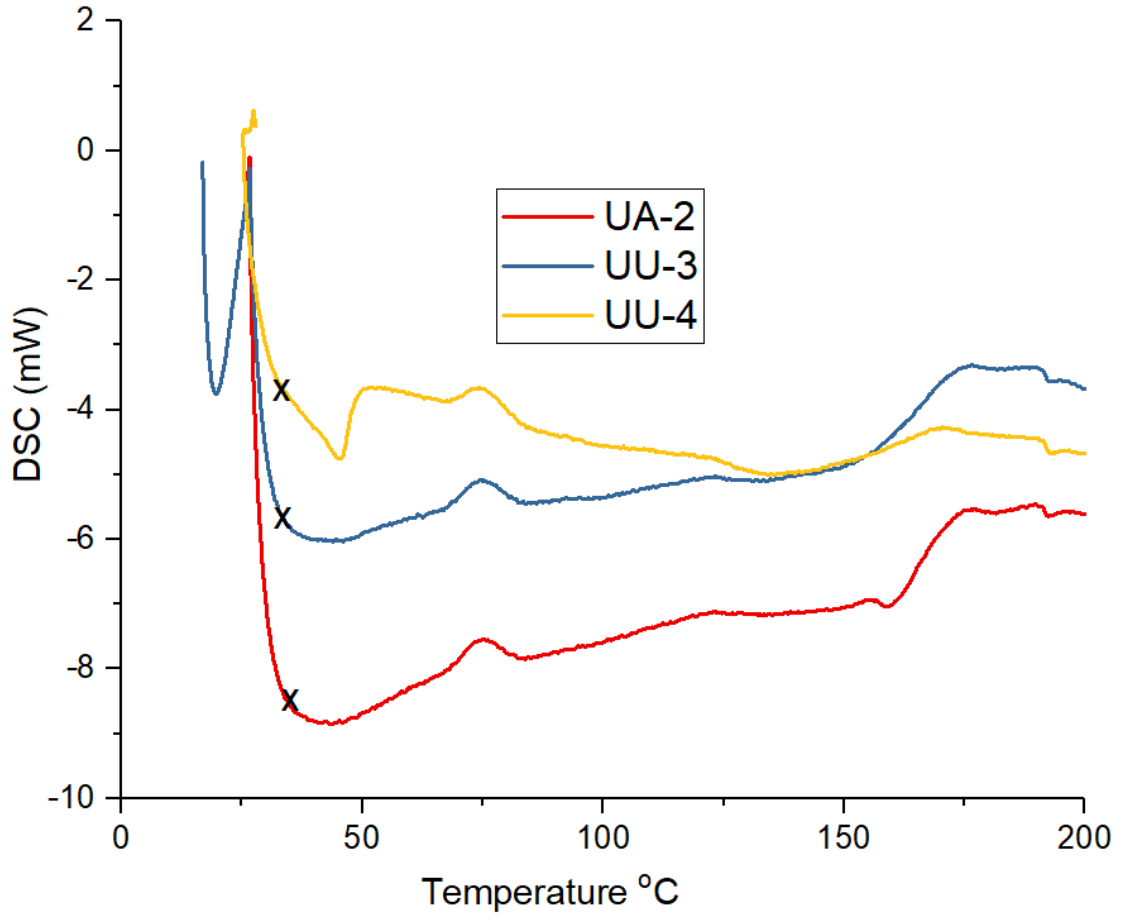
Ek 6. PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin TGA eğrilerin kütle kaybı eğrileri



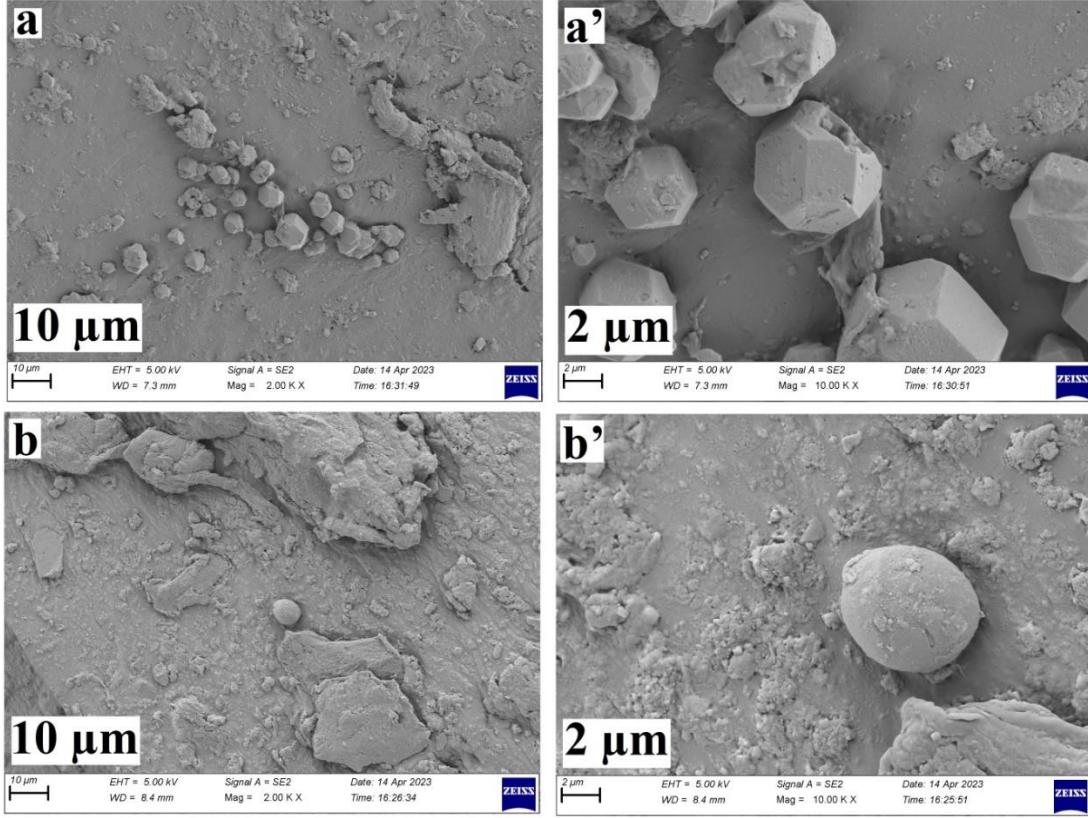
Ek 7. PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojenlerin dTG eğrileri



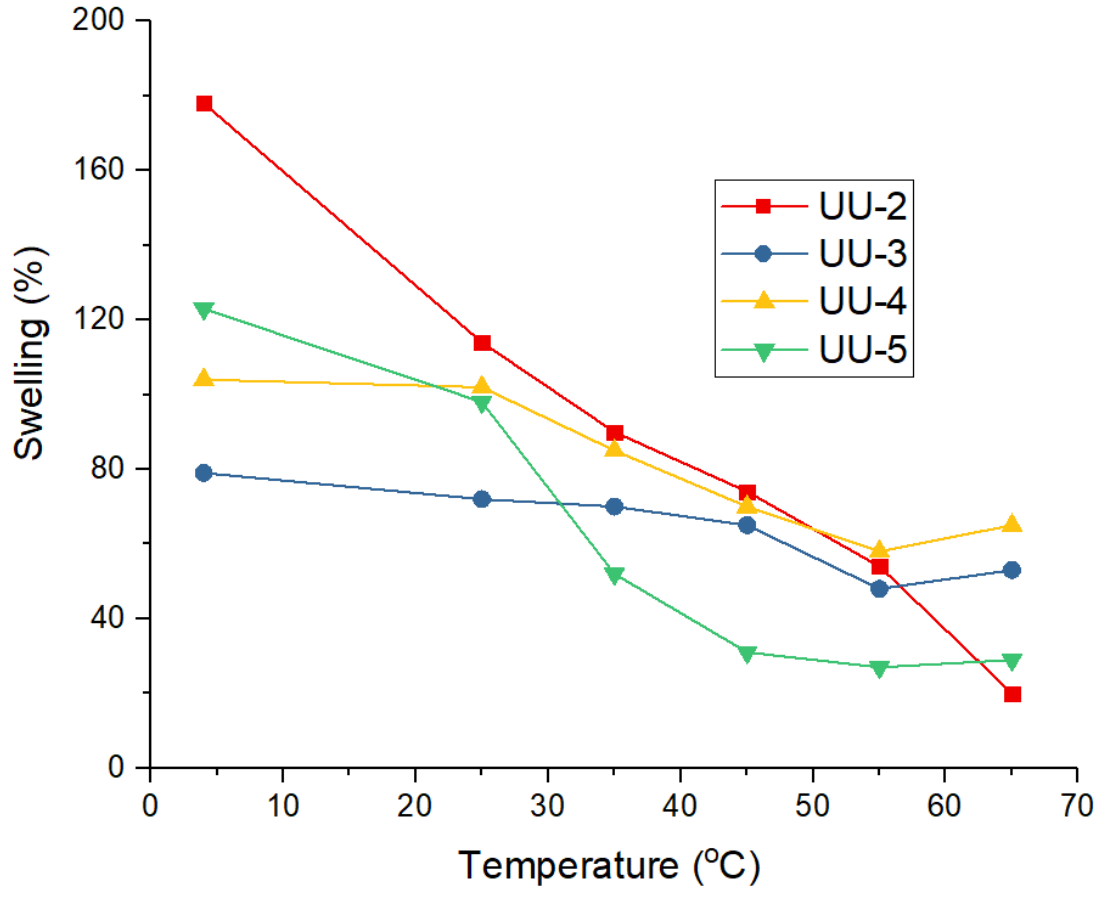
Ek 8. PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojelilerin DSC eğrileri



Ek 9. PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojellerin yzey morfolojileri



Ek 10. PCL-*g*-PHEMA graft kopolimer hidrojjelerin suda % şişme değeri grafiği



Ek 11. Monomer miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.

Kod	PCL-Br	HEMA	PMDETA	CuBr	Verim	Dönüşüm	$M_{n,NMR}$ (g mol ⁻¹)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	
	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(gr)	(%)		T _{d1}	T _{d2}
UU-1	0.0500	3.5000	0.0041	0.0034	0.1038	2.91	13683	275	415
UU-2	0.0500	3.7500	0.0041	0.0034	0.1546	4.06	11507	215	420
UU-3	0.0500	4.0000	0.0041	0.0034	0.6480	15.94	10832	225	415
UU-4	0.0500	4.2500	0.0041	0.0034	0.5797	13.47	17114	225	420
UU-5	0.0500	4.5000	0.0041	0.0034	0.3015	6.62	13435	205	415

Polim. zamanı: 20 saat; DMF = 2 ml; polim. sıcaklık.= 90 °C

Ek 12. Başlatıcı miktarının kopolimerizasyon üzerindeki etkisi.

Kod	PCL-Br (gr)	HEMA (gr)	PMDETA (gr)	CuBr (gr)	Verim (gr)	Dönüşüm (%)	Mn,NMR (g mol ⁻¹)	Bozunma Sıcaklığı (°C)	
								T _{d1}	T _{d2}
UA-1	0.0750	5.0000	0.0062	0.0051	0.0678	1.35	19610	325	410
UA-2	0.1000	5.0000	0.0083	0.0069	0.4640	9.06	20207	320	425
UA-3	0.1250	5.0000	0.0104	0.0086	0.2530	4.93	12536	280	425
UA-4	0.1500	5.0000	0.0125	0.0103	0.1799	3.48	11507	320	410
UA-5	0.1750	5.0000	0.0146	0.0121	0.1436	27.73	34127	280	420

Polim. zamanı: 20 saat; DMF = 3 ml; polim. sıcaklık.= 90 °C

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ümran ASLAN

Eğitim Bilgileri

Lisans :
Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Fakülte : Eğitim Fakültesi
Bölüm : Kimya Öğretmenliği
Mezuniyet Yılı : 2020

Yüksek Lisans :
Üniversite : Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi
Enstitü : Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı
Mezuniyet Yılı : 2023

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 04 / 09 / 2023

Tez Başlığı: “KONTROLLÜ/ YAŞAYAN RADİKAL POLİMERİZASYON TEKNİKLERİ İLE GRAFT KOPOLİMER HİDROJEL SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE HİDROJEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ”

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 56(elli altı) sayfalık kısmına ilişkin, 04 / 09 / 2023 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TURNİTİN adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı % 17 (on yedi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Ümran ASLAN

Öğrenci No: 20910001350

Anabilim Dalı: Kimya ABD

Programı: Fiziko Kimya

Statüsü: (×) Yüksek lisans

() Doktora

DANIŞMAN

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR

UYGUNDUR