

**STİRENİN ÇAPRAZ BAĞLAYICI VE RAFT AJANI
VARLIĞINDA İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA
POLİMERİZASYONU**

**IONIZING RADIATION INDUCED POLYMERIZATION OF
STYRENE IN THE PRESENCE OF A CROSSLINKING
AGENT AND RAFT AGENT**

TUĞÇE OVALIOĞLU

PROF. DR. OLGUN GÜVEN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2015

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım tez çalışmasında

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

25/03/2015

Tuğçe OVALIOĞLU

ÖZET

STİRENİN ÇAPRAZ BAĞLAYICI VE RAFT AJANI VARLIĞINDA İYONLAŞTIRICI RADYASYONLA POLİMERİZASYONU

Tuğçe OVALIOĞLU

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Mart 2015, 82 sayfa

Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde serbest radikal polimerizasyonu yaygın olarak kullanılmaktadır. Serbest radikal polimerizasyonu (SRP) yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan, çok sayıda monomere ve çeşitli polimerizasyon tekniklerine uygulanabilen bir yöntemdir. Ancak molekül ağırlığının ve molekül ağırlığı dağılımının kontrolü mümkün değildir. Molekül ağırlığının kontrol edilebilmesi ve düşük molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin sentezlenebilmesi için kontrollü radikal polimerizasyonu teknikleri kullanılmaktadır. Çapraz bağlı polimerlerin sentezinde kontrollü radikal polimerizasyonu tekniklerinin kullanılmasıyla SRP'ye kıyasla daha homojen yapıya sahip polimerlerin sentezlenebileceği düşünülmektedir.

Bu çalışmada stirenin divinilbenzen ile RAFT ajanı varlığında radyasyonla polimerleşme/çapraz bağlanma mekanizması farklı çapraz bağlayıcı oranlarında incelenmiştir. Bu çalışmalara paralel olarak RAFT polimerizasyonun etkisini incelemek amacıyla RAFT ajanı kullanılmadan geleneksel yöntemlerle de polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Başlatıcı olarak iyonlaştırıcı radyasyon kullanılmış ve polimerizasyonlar oda sıcaklığında yürütülmüştür. Çapraz bağlayıcı ajan içermeyen polimerizasyonlar da ise çapraz bağlanmanın elde edilen polimerlerin özelliklerine etkisi incelenmiştir.

Polimerizasyon sonrasında, çözeltilde çözünür halde bulunan polimerlerin molekül ağırlığı ve dispersitesi Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) kullanılarak belirlenmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla molekül ağırlığının arttığı ve dispersitenin genişlediği görülmüştür. RAFT polimerizasyonunda SRP'den farklı bir

Çapraz bağlanma mekanizmasının yrdėđ ve çapraz bağlı fraksiyonların molekül ağırlığının dönüşümle artışıının belli oranda sağlandığı gözlenmiştir.

Jelleşme sonrasında örneklerin karakterizasyonları reolojik analizler, sıkıştırma ve şişme testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda çapraz bağ yoğunlukları ve çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen jellerin çapraz bağ yoğunluğu daha düşük, dolayısıyla da çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı SRP ile sentezlenen jellere kıyasla yüksek bulunmuştur. Bunlara ek olarak DSC ve TGA kullanılarak termal karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla termal kararlılığın arttığı görülmüştür. Yüzey zellikleri SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Düşük apraz bağlayıcı oranlarında RAFT ile sentezlenen jeller daha homojen bir yüzey görüntüsüne sahiptir.

Anahtar Kelimeler: Çapraz bağlanma; Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu, radyasyon başlatıcılı polimerizasyon, çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı

ABSTRACT

IONIZING RADIATION INDUCED POLYMERIZATION OF STYRENE IN THE PRESENCE OF A CROSSLINKING AGENT AND RAFT AGENT

Tuğçe OVALIOĞLU

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Olgun GÜVEN

March 2015, 82 pages

Free radical polymerization (FRP) is widely used for the synthesis of cross-linked polymers. FRP can be used for many monomers and it can be applied to a variety of polymerization techniques in order to synthesize high molecular weight polymers. However, it is not possible to control the molecular weight of the resultant polymer and to achieve low molecular weight distribution by this method. In recent years Controlled Radical Polymerization (CRP) techniques have been used for the synthesis of polymers with low polydispersities and controlled molecular weights. It is expected that polymer networks synthesized using CRP techniques would have more homogeneous microstructure compared to those synthesized by FRP.

In this study RAFT mediated polymerization of styrene was investigated in the presence of three different ratio of crosslinking agent (divinylbenzene). In order to investigate the influence of RAFT mediation, polymerization reactions were performed in the absence of RAFT agent as well. Ionizing radiation (gamma) was used as an initiator and polymerization was carried out at room temperature. Polymerizations without using divinylbenzene, i.e. crosslinking agent, have also been carried out in order to evaluate the outcomes of the crosslinking.

Molecular weights and molecular weight distributions of soluble polymers in solution were determined by size exclusion chromatography (SEC). It has been observed that increasing amount of crosslinking agent leads an increase in molecular weights and a broadening in molecular weight distributions. It has been observed that the crosslinking mechanism occurring in case of RAFT mediation is not the same with that observed during the conventional method, and the molecular weight of the

soluble cross-linked polymers increases with conversion to some degree during the RAFT mediated crosslinking.

After gelation, characterization of the insoluble gels were carried out by rheological analyses, compression test and swelling analyses. Crosslink density and average molecular weight between the crosslinks were calculated using the results of these analyses. Average molecular weights between the crosslinks of gels synthesized by RAFT were greater, and hence the crosslinking density was lower, compared to those synthesized by FRP. In addition, thermal characterization of the gels were investigated by using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). It has been seen that thermal stability is increased by an increase in crosslinking density. Surface morphologies of the gels were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The gels synthesized by RAFT were more homogenous at low divinylbenzene concentrations compared to those synthesized by conventional method.

Keywords: crosslinking, Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) polymerization, radiation-induced polymerization, average molecular weights between crosslinks

TEŞEKKÜR

Öncelikle öğrencisi olmaktan onur duyduğum, bilimsel değerlerin yanısıra düşünce ve davranışlarıyla her alanda kendime örnek aldığım, çalışmam boyunca bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sevgili hocam Prof. Dr. Olgun Güven'e,

Bilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, her sorunumda bana sabırla yardımcı olan hocam Doç. Dr. Murat Barsbay'a,

Değerli düşünceleri ve dostluklarıyla her zaman yanımda olan, hayatta iyi ki tanıdığım dediğim arkadaşlarım Araş. Gör. Ayşe Bakar Atıcı, Eren Atıcı ve Ufuk Yıldız'a,

Kullandığım cihazlardaki bilgi ve deneyimlerini paylaşarak bana yardımcı olan başta Hande Hayrabolulu olmak üzere, Uzman Dr. Feyza Kıracı ve Araş. Gör. Semiha Duygu Sütökin'e,

Hayatımı anlamlandıran, varlığıyla bana güç veren ve her zaman yanımda olan Arda Aksungur'a,

Bana her zaman inanan ve destek olan, aslında bu çalışmayı yapabilmemdeki en büyük emeğin sahibi canım aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLER VE SENTEZİ	3
2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	3
2.2. Canlı Polimerizasyon (İyonik Polimerizasyon)	3
2.3. Kontrollü Radikalik Polimerizasyon	3
2.3.1. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP).....	5
2.3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)	6
2.3.3. Tek Elektron Transferli Radikal Polimerizasyonu (SET-RP)	7
2.3.4. Tersinir Katılma- Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu.....	8
2.3.4.1. RAFT ajanı.....	10
2.3.4.2. Monomerler.....	11
2.3.4.3. Başlatıcılar	11
2.3.4.5. RAFT polimerizasyonunun sınırlamaları	11
2.3.4.6. Radyasyon Başlatıcılı RAFT Polimerizasyonu.....	12
2.4. Çapraz Bağlı Polimerlerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu	12
2.4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Elde Ediliş Yöntemleri.....	12
2.4.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu ile Çapraz Bağlı Polimer Sentezi ..	14

3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU	17
3.1 Ağ Yapısı Modelleri	17
3.2 Şişme ile Karakterizasyon	18
3.3. Mekanik Test ile Karakterizasyon.....	21
3.4. Reolojik Analizler ile Karakterizasyon	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
4.1. Kimyasallar.....	27
4.2. Çapraz Bağlı Polistirenin RAFT ile Sentezi	27
4.3. Çapraz Bağlı Polistirenin Karakterizasyonu	28
4.3.1. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK).....	28
4.3.2. Reometre	29
4.3.3. Mekanik Test	30
4.3.4. Şişme Testi	31
4.3.5. Termal Analizler	31
4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	31
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
5.1. Jelleşme Öncesi Karakterizasyon	32
5.1.1. Dönüşümün Gravimetrik Tayini.....	32
5.1.2. Viskozite Tayini	34
5.1.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ile Çapraz Bağlanmanın İncelenmesi.....	35
5.2. Jelleşme Sonrası Karakterizasyon	53
5.2.1. Jelleşme Oranının ve Jelleşme Dozunun Belirlenmesi	53
5.2.2. Çapraz Bağlar Arası Ortalama Molekül Ağırlığının Bulunması	55
5.2.2.1. Reolojik Ölçümler.....	55
5.2.2.2. Mekanik Ölçümler	60
5.2.2.3. Şişme Deneyleri.....	66
5.2.3. Termal Karakterizasyon	67
5.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon	69
6. TOPLU SONUÇLAR	74
KAYNAKLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ	82

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Literatürden RAFT polimerizasyonu ile gerçekleştiren çapraz bağlanma çalışmaları örnekleri.....	15
Tablo 5.1. RAFT ve SRP ile sentezlenen 25 kGy ve 36kGy ışınlanmış örneklerin dönüşüm ve molekül ağırlıkları.....	39
Tablo 5.2. SRP ile sentezlenen örneklerin 10kGy, 17kGy, 25kGy ve 36kGy ışınlama dozlarında dönüşüm ve molekül ağırlıkları.....	41
Tablo 5.3. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerin molekül ağırlıkları ve dispersite değerleri.....	46
Tablo 5.4. Radyasyonla çapraz bağlanma-bozunma sabitleri ve jelleşmenin başladığı doz değerleri.....	55
Tablo 5.5. \overline{M}_c değerinin hesaplanmasında kullanılan hacim değerleri.....	62
Tablo 5.6. Ağ yapısı karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması.....	63
Tablo 5.7 SEM analizi yapılan örneklerin % dönüşümleri.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kontrollü Radikalik Polimerizasyonda a) Aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonu b) Tersinir transfer reaksiyonu	4
Şekil 2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile sentezlenen polimer zincirlerinin ve molekül ağırlığı dağılımlarının karşılaştırılması	5
Şekil 2.3. NMP'de aktivasyon-deaktivasyon dengesi. (a) iki bileşenli sistem (b) tek bileşenli sistem. (k_a =aktivasyon hız sabiti k_d =deaktivasyon hız sabiti)	6
Şekil 2.4. ATRP yönteminin genel mekanizması,	7
Şekil 2.5. SET-RP'nin genel mekanizması[17].....	8
Şekil 2.6. γ ışınları ile başlatılmış RAFT polimerizasyonunun mekanizması.....	9
Şekil 2.7. RAFT polimerizasyonunun şematik gösterimi[19]	9
Şekil 2.8. RAFT ajanının yapısı	10
Şekil 2.9. Yaygın monomerler için R ve Z gruplarına göre RAFT ajanı seçimi.....	10
Şekil 2.10. Çapraz bağlanmanın sınıflandırılması.....	13
Şekil 2.11. Ağ yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 2.12. Serbest Radikal Polimerizasyonu ve RAFT polimerizasyonunda çapraz bağlanmanın şematik gösterimi [2].....	16
Şekil 3.1. Çapraz bağlanmış jel yapısında çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı (M_c) ve gözenek boyutu (ξ) [59].....	17
Şekil 3.2. a) Affine ağ modeli [60] b) Phantom ağ modeli [43]	18
Şekil 3.3. Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzeme üzerine uygulanan deformasyon sonucunda ölçülen gerilimin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.4. Deformasyon taraması.....	25
Şekil 3.5. Frekans taraması sonucunda materyalin davranışına göre sınıflandırılması [70]	25
Şekil 3.6. Newton'a uyan ve Newton'a uymayan akışkanların kayma gerilimi-kayma hızı grafiği (N: Newton'a uyan akış, p: yalancı plastik akış, d:dilatant akış, B: Bingham akışı)	26
Şekil 4.1. DDMAT RAFT ajanının kimyasal yapısı.....	27
Şekil 4.2. BAK sisteminin PS standartları ile kalibrasyonu.....	29
Şekil 4.3. Jel örneklerin reometre cihazı ile analizi	30

Şekil 4.4. Jeller için uygulanan sıkıştırma testi.....	30
Şekil 4.5. a)kuru örnek b)sentezlendiği andaki jel örneği c)maksimum şişme dengesine ulaşmış jel örneği.....	31
Şekil 5.1. a)jelleşme öncesine ait homojen çözelti örneği b)jelleşme sonrasına ait katılaşmış örnek	32
Şekil 5.2. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen örneklerle ait gravimetrik dönüşüm grafiği (%dönüşüm polimerleşen monomer oranına karşılık gelmektedir ve polimerizasyon sonrasında çözücü ve polimerleşmeyen monomerin uzaklaştırılması sonucu gravimetrik olarak bulunmuştur).	33
Şekil 5.3. RAFT (%5ç) örneğine ait viskozite- kayma hızı grafiği.....	34
Şekil 5.4. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örneklerin ışınlanma dozu-viskozite grafiği.....	34
Şekil 5.5. RAFT ve SRP ile sentezlenen 25 ve 36 kGy dozlarında ışınlanmış polimerlere ait kromatogramlar	36
Şekil 5.6. SRP ile sentezlenen 10kGy-36kGy aralığında ışınlanmış örneklerle ait kromatogramlar	39
Şekil 5.7. SRP (%3,5ç) örneklerine ait kromatogramların dekonvolüsyon uygulanmış pikleri.....	41
Şekil 5.8. SRP(%3,5ç) örneklerine ait dekonvolüsyon uygulanmış piklerin molekül ağırlığı dağılım grafiği (H:homopolimeri Ç: çapraz bağlanan kısmı ifade etmektedir.)	42
Şekil 5.9. RAFT (%3,5ç) RAFT (%5ç) ve RAFT (%10ç) örneklerine ait kromatogramlar	43
Şekil 5.10. 42kGy ve 84kGy dozlarında ışınlanmış RAFT(%3,5ç) RAFT(%5ç) ve RAFT(%10ç) örneklerine ait kromatogramların karşılaştırılması	44
Şekil 5.11. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içermeyen örnek için dönüşüme karşı Mn ve dispersite grafiği.....	46
Şekil 5.12. RAFT (%3,5ç) RAFT (%5ç) ve RAFT (%10ç) örneklerine ait kromatogramların dekonvolüsyon yapılmış pikleri.....	48
Şekil 5.13. RAFT ile sentezlenen çapraz bağlı örneklerin dekonvolüsyon yapılmış piklerinin molekül ağırlıkları dağılım grafiği.....	50
Şekil 5.14. Çapraz bağlayıcı varlığında gerçekleştirilen RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma	51

Şekil 5.15. % jelleşme - ışınlanma dozu grafiği.....	53
Şekil 5.16. %3,5 %5 ve %10 çapraz bağlayıcı içeren örnekleri için $S+S^{1/2}$ ile 1/D ilişkisini gösteren grafikler.....	54
Şekil 5.17. 42 kGy ve 84 kGy için % çapraz bağlayıcı-çapraz bağlanan kısım yüzdesi grafiği	55
Şekil 5.18. SRP ve RAFT ile sentezlenmiş 210 kGy ışınlanan jellere ait deformasyon taraması.....	56
Şekil 5.19. SRP ve RAFT ile sentezlenmiş 210 kGy ışınlanan jellere ait frekans taraması	57
Şekil 5.20. SRP ve RAFT ile sentezlenen jellerin G' değerlerinin ışınlanma dozu ile değişimi	58
Şekil 5.21. RAFT ile sentezlenen örneklerin G' değerinin ışınlanma dozu ile değişimi	59
Şekil 5.22. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet-%sıkışma eğrileri	60
Şekil 5.23. SRP ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet-%sıkışma eğrileri.....	60
Şekil 5.24. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet- $(\alpha-\alpha^2)$ eğrileri	61
Şekil 5.25. SRP ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet- $(\alpha-\alpha^2)$ eğrileri	62
Şekil 5.26. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen 252kGy ışınlanmış %10 çapraz bağlayıcı içeren ve çapraz bağlayıcı içermeyen örneklere ait DSC termogramları	67
Şekil 5.27. Çapraz bağlayıcı varlığında RAFT ve SRP ile sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı olmadan RAFT ile sentezlenmiş örneklerin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi.....	68
Şekil 5.28. %3,5 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.....	70
Şekil 5.29. %5 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.....	71
Şekil 5.30. %10 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri.....	72

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

γ	gama
ξ	gözenek boyutu
χ	Flory-Huggins çözünürlük parametresi
ζ	halka oluşumları sayısı
α	deformasyon oranı
η	viskozite
ρ	kuru yoğunluk
v_e	çapraz bağ yoğunluğu
λ	gerilim
E	elastik modülü
G^*	kompleks modülü
G'	depolama modülü
G''	kayıp modülü
M_c	çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı
T_g	camsı geçiş sıcaklığı

Kısaltmalar

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BAK	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
DDMAT	2-(dodesiltiokarbonotioiltio)-2-metilpropoyonik asit
DSC	Diferansiyel Taramalı Spektrometre
kGy	kilogray
NMP	Nitroksit Başlatıcılı Polimerizasyon
RAFT	Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transfer
SET-RP	Tek Elektron Transferli Radikal Polimerizasyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SRP	Serbest Radikal Polimerizasyonu
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Çapraz bağlanma; akıllı jeller, iç içe girmiş ağ yapıları ve polimer hibritleri gibi malzeme türlerini oluşturmak için kullanılan önemli bir yöntemdir. İki doğrusal zincirin bağlanmasıyla çapraz bağlanma başlar ve bütün zincirlerin birbirine bağlanması sonucu polimerik ağ yapısını oluşturur. Bu yapı herhangi bir çözücüde çözünmez ancak şişebilir. Çözücüyü absorplayan üç boyutlu ağ yapısı jel olarak adlandırılır ve kimyasal yapısına göre özellikleri viskoz sıvıdan sert katıya kadar değişir.

Çapraz bağlanmış polimerlerin bağlanma noktalarında oluşan üç boyutlu gözenek yapılarına küçük moleküllerin tutunabilmesi polimerik yapıların çeşitli uygulamalarda kullanılabilmesini sağlar. Katalizör destekleri, yakıt hücre membranları, moleküler elekler, ilaç salım sistemleri, süper absorban malzemeler bunlardan bazılarıdır. Jel yapısının homojenliği difüzyon, eleme ve taşıma özelliklerini etkiler. Bu nedenle çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ve bunların yaratacağı gözenek boyutunun kontrol edilebilmesi önemlidir. Ayrıca çapraz bağlanma polimerlerin mekanik, kimyasal ve termal özelliklerini geliştirir. [1, 2]

Çapraz bağlı polistiren ise sert yapısı sayesinde yüksek sıcaklık ve basınçta kararlılığını koruyabilen bir polimerdir. Kromatografik kolonlarda, adsorban malzemelerde ve yüzey modifikasyonu ile katalitik destek malzemelerinde kullanılabilmektedir.

Kimyasal çapraz bağlanma polimerizasyon sırasında ya da sonrasında gerçekleştirilebilir. En yaygın olarak kullanılan çapraz bağlanma yöntemlerinden biri çapraz bağlayıcı ajan varlığında gerçekleştirilen serbest radikal polimerizasyonudur. Serbest radikal polimerizasyonunda zincir büyüme hızının yüksek olmasıyla hızla büyüyen zincirler çapraz bağlanarak mikrojel yapılarını oluşturur. Mikrojel yapılarının oluşumu yapısal olarak heterojen polimerik ağ yapısını meydana getirir [3, 4]. Bu nedenle zincir yapısı ve fonksiyonelliğinin kontrol edilebildiği kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılmaya başlanmıştır. Zincir transfer ajanlarının kullanıldığı kontrollü radikal polimerizasyonu ile zincirlerin yavaş ve kontrollü büyümesi sağlanmaktadır. Böylelikle zincir uzunlukları birbirine yakın, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı kontrol edilebilen polimerler sentezlenebilir. Bu durumun kontrollü radikal polimerizasyonu

ile gerçekleştirilen çapraz bağlanma sırasında, mikrojel yapıları oluşmadan gerçekleşen zincirler arası çapraz bağlanmalar sonucunda homojen bir aė yapısı elde edileceği dūřuncesi çeşitli çalışmalarla desteklenmektedir [2, 5-9].

Bu tez çalıřmasında kontrollū radikal polimerizasyonu ile çapraz baėlanma mekanizmasını açıklanmasına katkıda bulunmak ve çapraz baėlanmış ūrūnūn karakterizasyonu gerçekleřtirmek amaçlanmıřtır. Kontrollū radikal polimerizasyonu NMP (Nitroksit Bařlatıcılı Polimerizasyon), ATRP (Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu), RAFT (Tersinir Katılma Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu) ve SET-RP (Tek Elektron Transferli Radikal Polimerizasyonu) olmak ūzere 4 farklı yūntemle gerçekleřtirilebilir. Yapılan çalıřmada bu yūntemler içinden, kolay reaksiyon kořullarına sahip ve daha çok monomere uyumluluk gūsteren RAFT polimerizasyonu tercih edilmiřtir. Bařlatıcı olarak iyonlařtırıcı radyasyon kullanılarak polimerizasyonun oda sıcaklıėında gerçekleřmesi saėlanmıřtır.

2. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLER VE SENTEZİ

2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

Kovalent bağı termal, fotokimyasal, iyonlaştırıcı ışınlar ya da redoks başlatıcılarla kırılması sonucu oluşan serbest radikallerin başlattığı polimerizasyon türüdür. Serbest radikal polimerizasyonu başlıca 3 basamaktan oluşur: başlama, büyüme ve sonlanma. Başlama basamağında oluşan radikaller monomerin karbon-karbon çift bağına katılarak makroradikalleri oluşturur. Makroradikallere ardışık olarak monomerlerin eklenmesiyle büyüme gerçekleşir. Sonlanma basamağında ise büyüyen radikal uçlu zincirler birleşerek ya da ayrı ayrı sonlanırlar.

Serbest radikal polimerizasyonu polimer sentezinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bunun sebebi; geniş monomer aralığında kullanılabilmesi, çok çeşitli polimerizasyon tekniklerine uygulanabilmesi (çözelti, yığın, süspansiyon, emülsiyon), uygulanmasının kolay olması ve özel reaksiyon koşulları gerektirmemesidir. Ancak serbest radikal polimerizasyonunda; yavaş ve sürekli devam eden başlama reaksiyonu ve diğer yandan gerçekleşmekte olan sonlanma reaksiyonları sebepleriyle geniş molekül ağırlığı dağılımına sahip, molekül ağırlığı kontrol edilemeyen polimerler oluşmaktadır.

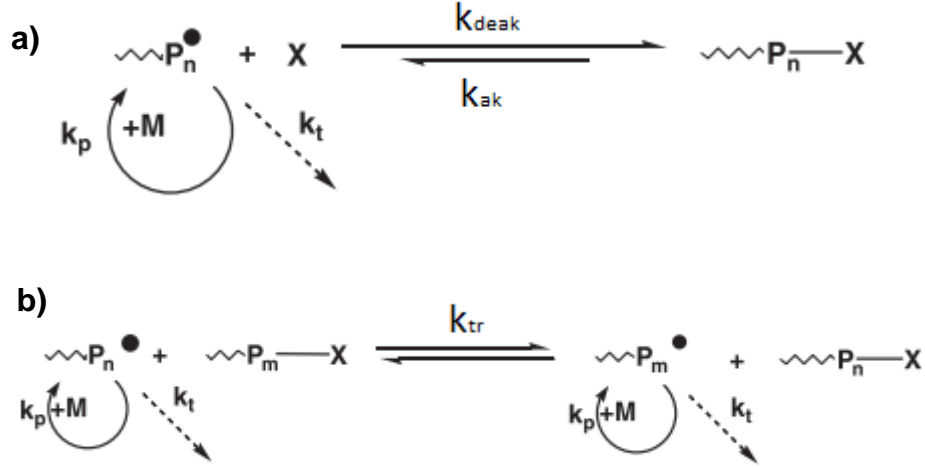
2.2. Canlı Polimerizasyon (İyonik Polimerizasyon)

Canlı polimerizasyon kavramı ilk kez 1956' da M. Szwarc tarafından tanımlanmıştır[10]. Bu polimerizasyon yönteminde zincir ucu ya anyonik ya da katyonik yapıda olduğu için birbirlerini sonlandıramazlar, ortamda monomer olduğu sürece polimerizasyon devam eder. Reaksiyonun başlangıcında başlatıcının hızlı bir şekilde tükenmesiyle tüm zincirler eş zamanlı büyümeye başlar. Böylelikle molekül ağırlığının ve molekül ağırlığı dağılımının kontrolü sağlanır. Canlı polimerizasyon yöntemiyle blok kopolimer sentezi de mümkündür. Ancak canlı polimerizasyon yöntemi sınırlı sayıda monomere uygulanabilir, özel reaksiyon koşulları gerektirir ve ortamdaki safsızlıklara karşı duyarlıdır.

2.3. Kontrollü Radikalik Polimerizasyon

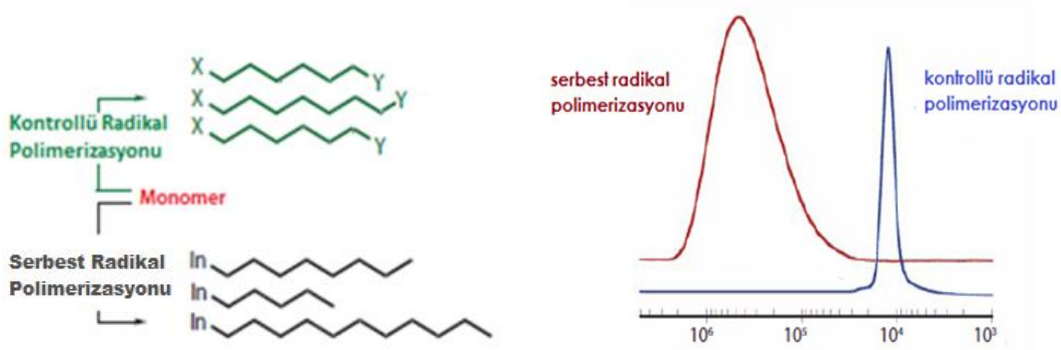
Kontrollü radikalik polimerizasyon; serbest radikal polimerizasyonu ve canlı polimerizasyonun avantajlarını bir araya getirmektedir. Radikal polimerizasyonunda radikallerin sonlanma eğilimi dolayısıyla bütün zincirlerin aynı anda aktif olması mümkün değildir. Bu nedenle yaşayan özellik ancak büyüyen radikalleri geri dönüşümlü olarak pasif yapabilen ajanlar varlığında sağlanabilir. Bu

polimerizasyonunun özelliği ortamda bulunan transfer ajanı ile makro radikallerin aktif ve geçici pasif türler olarak dinamik bir denge içerisinde var olmasıdır. Radikaller ya Şekil 2.1.(a) gibi aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonu ile ya da Şekil 2.1.(b) gibi tersinir transfer reaksiyonu ile denge içinde tutulur.



Şekil 2.1. Kontrollü Radikalik Polimerizasyonda **a)** Aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonu **b)** Tersinir transfer reaksiyonu

Bu aktif ve geçici pasif türler arasındaki değişim; sonlanmayı minimuma indirecek şekilde radikal konsantrasyonunu kontrol ederken, bütün zincirlerin yavaş ve eş zamanlı büyümesini sağlar. Bu nedenle kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenen polimer zincirlerinin uzunlukları birbirine yakinken, serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen polimer zincirlerinin uzunlukları birbirinden farklıdır (Şekil 2.2). Kontrollü radikalik polimerizasyon yöntemiyle molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, uç grup fonksiyonallitesi ve zincir dizilimi kontrol edilebilir. Canlı polimerizasyonla karşılaştırıldığında daha geniş monomer, sıcaklık ve çözücü aralığında uygulanabilir.



Şekil 2.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu ve Serbest Radikal Polimerizasyonu ile sentezlenen polimer zincirlerinin ve molekül ağırlığı dağılımlarının karşılaştırılması

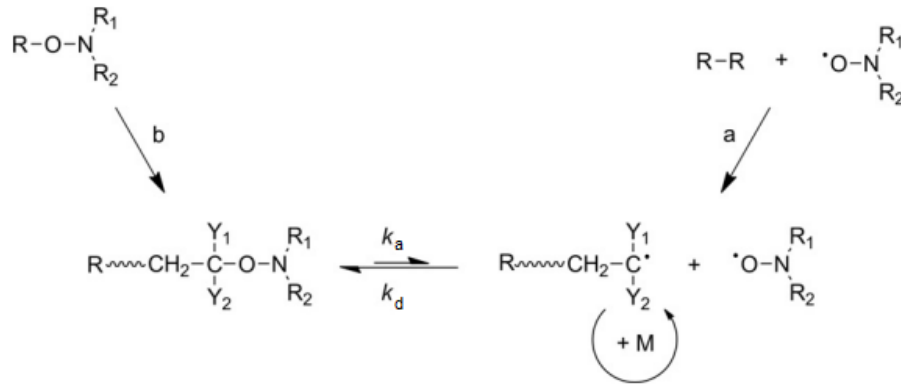
Kontrollü radikal polimerizasyonu 4 farklı yöntemle gerçekleştirilebilir. Bunlar Nitroksit Başlatıcılı Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) ve Tek Elektron Transferli Radikal Polimerizasyonu (SET-RP)'dur.

Bu polimerizasyon yöntemleri içerisinde RAFT polimerizasyonu daha fazla monomer için kullanılabilir, daha kolay reaksiyon koşullarına sahiptir, birçok polimerizasyon tekniğine uygulanabilir ve radyasyonla çalışmak için uygundur. Bu nedenle yapılan çalışmada RAFT polimerizasyonu tercih edilmiştir.

2.1. Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP)

Moad ve Rizzardo'nun nitroksitleri radikal hapsedici ajan olarak kullandıkları çalışma kontrollü radikal polimerizasyonunun doğmasına öncülük etmiştir[11]. Bu çalışmadan ilham alan Georges ve arkadaşları 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) isimli nitroksit bileşiğini kullanarak büyüyen radikal zincirlerin tersinir bir deaktivasyon reaksiyonu ile sonlanmalarını en aza indirerek, aynı hızla büyümelerini sağlamışlardır[12]. Böylece Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon ortaya çıkmıştır.

Nitroksitler; ya serbest radikal başlatıcı ile birlikte iki bileşenli sistem ya da hem başlatıcı hem de kontrol ajanı olarak kullanılan tek bileşenli sistem içinde kullanılırlar (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. NMP’de aktivasyon-deaktivasyon dengesi. (a) iki bileşenli sistem (b) tek bileşenli sistem. (k_a =aktivasyon hız sabiti k_d =deaktivasyon hız sabiti)

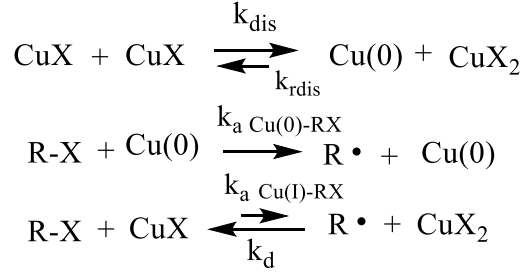
Nitroksitler büyüyen radikalik zincir uçlarına bağlanarak geçici pasif türü oluşturur. Aktif ve geçici pasif tür arasındaki tersinir denge geçici pasif tür yönündedir. Polimerizasyon sıcaklığı artırılarak bu denge aktif zincirler yönüne kaydırılabilir.

NMP reaksiyonları çözelti ve yığın polimerizasyonları için en uygun koşul olarak yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Nitroksitlerin tek bileşenli sistemlerde hem başlatıcı hem de kontrol ajanı olarak kullanılabilmesi endüstriyel açıdan avantajlıdır. Ayrıca süspansiyon, emülsiyon ve dispersiyon sistemlerinde kullanılabilir[13].

NMP için en büyük kısıtlama yalnızca stiren ve akrilat monomerleri için kullanılabilir olmasıdır.

2.3.2. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)

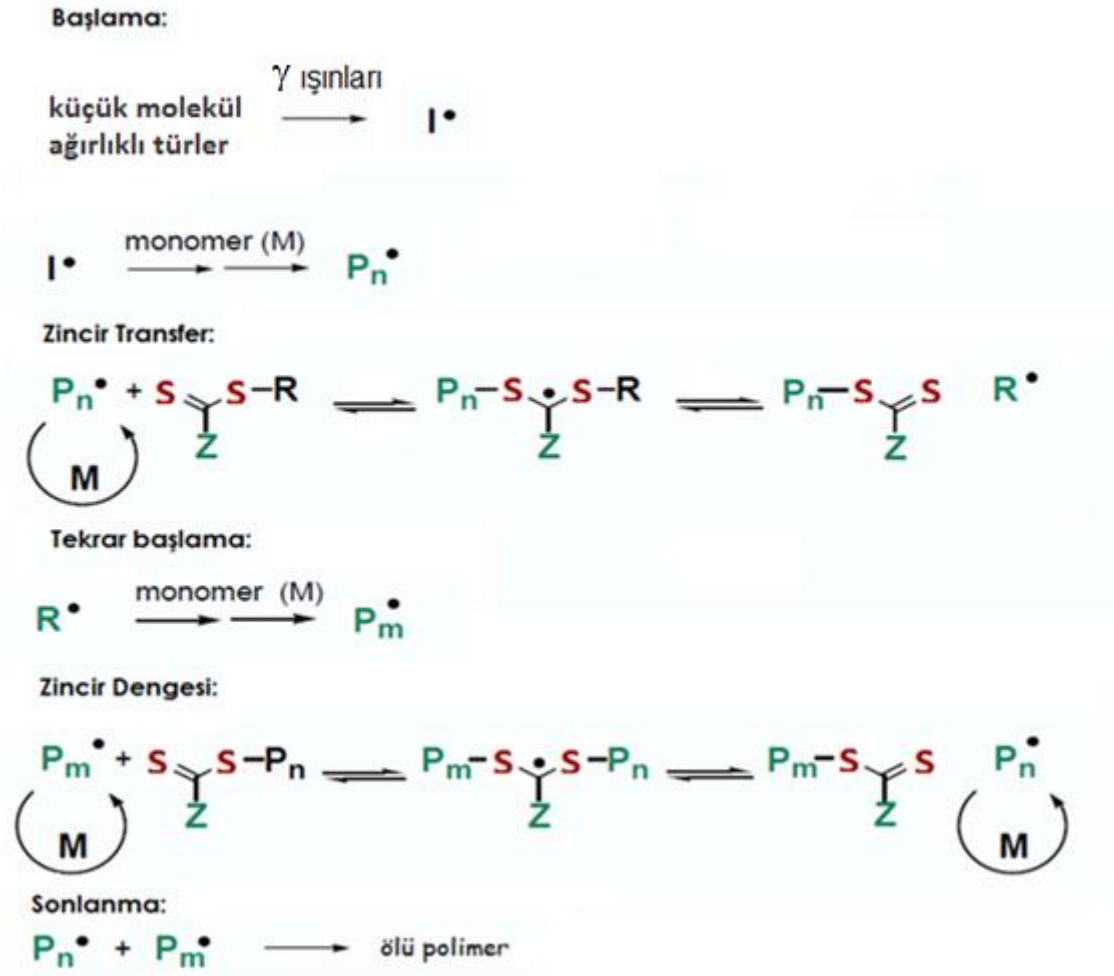
Aromatik ligandlar ile metal katalizörlerin birleşmesiyle dar molekül ağırlığına sahip yapıların sentezi, 1995 yılında Matyjaszewski ve Sawamoto önderliğindeki çalışma grupları tarafından eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir[14, 15]. Bu yöntemi Matyjaszewski Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu olarak adlandırırken, Sawamoto Metal Katalizli Yaşayan Radikal Polimerizasyonu olarak adlandırmıştır. ATRP’de radikaller geçiş metal kompleksi tarafından katalizlenen tersinir redoks tepkimesiyle oluşur (Şekil 2.4).



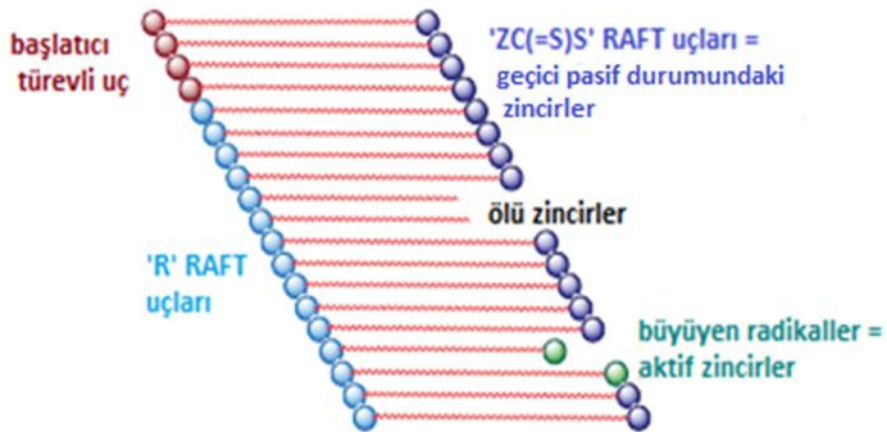
Şekil 2.5. SET-RP'nin genel mekanizması[17]

2.3.4. Tersinir Katılma- Ayrılma Zincir Transfer (RAFT) Polimerizasyonu

RAFT polimerizasyonu 1998 yılında CSIRO'da (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) Rizzardo ve arkadaşları[18] tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyon yönteminde RAFT ajanı olarak adlandırılan zincir transfer ajanı kullanılır. Başlama ve sonlanma basamağı serbest radikal polimerizasyonu ile aynı şekilde gerçekleşir. Büyüme basamağında RAFT ajanı ile zincirler arasında gerçekleşen tersinir katılma ayrılma reaksiyonlarıyla kontrol sağlanır (Şekil 2.6). Başlama basamağında oluşan makroradikalin ($P_n\cdot$) RAFT ajanına eklenmesiyle oluşan ara ürün, makro RAFT ajanı ve yeni bir radikal ($R\cdot$) oluşturur. Bu radikal monomer eklenmesiyle yeni bir makroradikal meydana getirir ($P_m\cdot$). Büyüyen radikaller ($P_n\cdot$, $P_m\cdot$) ve makro RAFT ajanının aktif ve geçici pasif türler olarak bir tersinir transfer denge reaksiyonu içinde bulunması bütün zincirlere eşit büyüme olasılığı sağlar[19]. Reaksiyon ortamında polimer zincirlerinin şematik gösterimi Şekil 2.7 de verilmiştir.



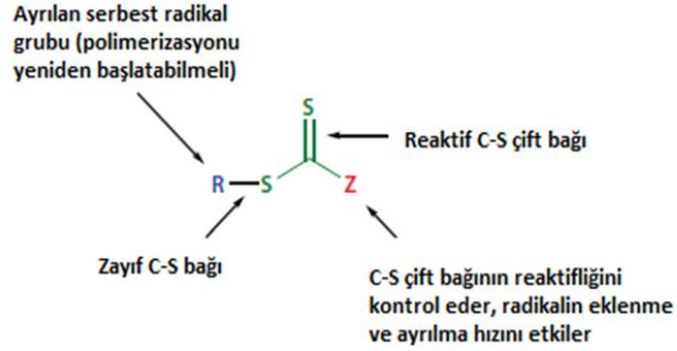
Şekil 2.6. γ ışınları ile başlatılmış RAFT polimerizasyonunun mekanizması



Şekil 2.7. RAFT polimerizasyonunun şematik gösterimi[19]

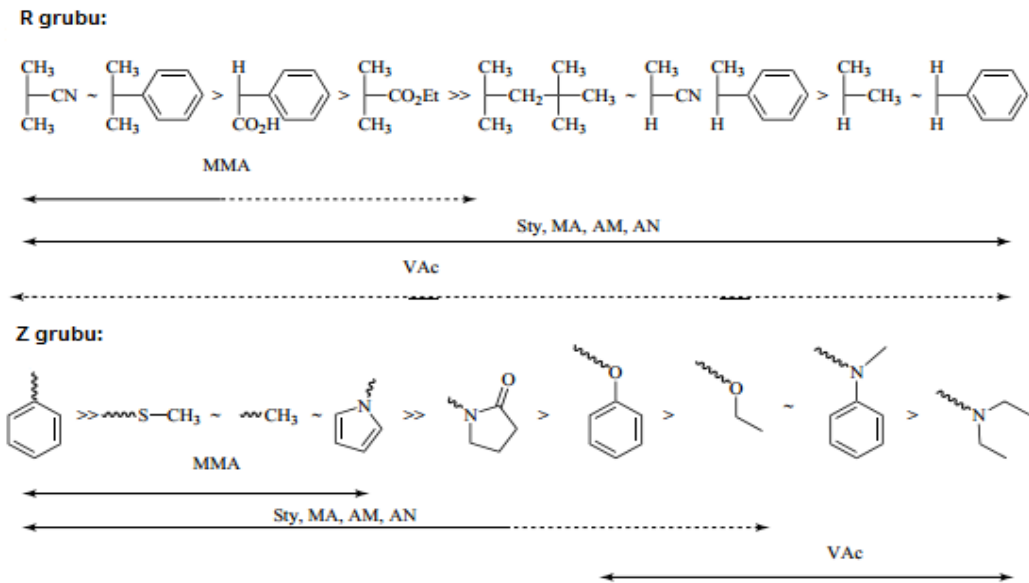
2.3.4.1. RAFT ajanı

RAFT ajanı radikal eklenmesini sağlayan reaktif S=C çift bağı, radikallerin eklenmesinde reaktivliği etkileyen Z grubu ve yapıdan ayrılarak yeni bir zincir başlatma özelliği gösteren R grubundan oluşur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. RAFT ajanının yapısı

RAFT ajanı kullanılacak monomere (Şekil 2.9) ve reaksiyon koşullarına göre belirlenir.



Şekil 2.9. Yaygın monomerler için R ve Z gruplarına göre RAFT ajanı seçimi.

R grubu: soldan sağa ayrılma hızı azalır. Z grubu: soldan sağa ayrılma hızı artar, katılma hızı azalır[20].

2.3.4.2. Monomerler

RAFT polimerizasyonu serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşen monomerlerin birçoğu için kullanılabilir. En çok kullanılan monomer türleri stiren, vinil asetat, akrilatlar ve akrilamidlerdir.

2.3.4.3. Başlatıcılar

Tersinir zincir transferinde yeni radikal üretimi olmadığı için serbest radikal oluşturan kaynaklar kullanılır. Yaygın olarak kullanılan termal başlatıcıların yanısıra, redoks [21], foto başlatıcı [22], plasma başlatıcı [23] ve iyonlaştırıcı radyasyon başlatıcılar [24] kullanılabilir.

2.3.4.4. Reaksiyon koşulları

RAFT polimerizasyonu geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir [25, 26]. Oldukça yüksek basınç altında gerçekleştiren çalışmalar mevcuttur (5kbar). Yüksek basınçta radikal-radikal sonlanmaları yavaşlar ve bu da ortam basıncında gerçekleştiren polimerizasyona göre daha yüksek polimerizasyon hızında daha yüksek molekül ağırlığında polimer elde edilmesini sağlar [27]. Geniş bir çözücü aralığında uygulanabilir. Yaygın olarak kullanılan organik çözücülerin yanı sıra alkol ve su gibi protik çözücüler [28], iyonik sıvılar [29] ve süperkritik çözücülerle [30] kullanılabilir. Çözelti [31], emülsiyon [32], süspansiyon [33] ve yığın [34] polimerizasyon yöntemleriyle uygulanabilmektedir.

2.3.4.5. RAFT polimerizasyonunun sınırlamaları

RAFT yöntemi pek çok monomerle uyumluluk göstermesine rağmen birincil ve ikincil amin içeren monomerler istenmeyen yan reaksiyonlar göstermesi sebebiyle bu yöntem ile polimerleştirilememektedir. Diğer bir dezavantaj ise sentezlenen polimerler tiyokarbonil uç grupları içermeleri nedeniyle renkli olabilir. Bu uç grupların farklı yöntemlerle uzaklaştırılmaları mümkündür [35]. Ayrıca RAFT yöntemi oksijen ve safsızlıklara karşı oldukça duyarlıdır.

Bu dezavantajlara rağmen RAFT polimerizasyonu; monomer, başlatıcı ve reaksiyon koşulları olarak serbest radikal polimerizasyonun gerçekleştirildiği bütün koşulların neredeyse tümüne uyum sağlaması dolayısıyla diğer kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri içerisinde öne çıkmaktadır.

2.3.4.6. Radyasyon Başlatıcılı RAFT Polimerizasyonu

γ ışınlarının ortamdaki çözücü ve monomer tarafından absorpsiyonu ile radikaller oluşur. Bu nedenle radikal polimerizasyonunun başlatılmasında, polimerik bir iskelete monomer aşılama, polimerleri modifiye etmede ve polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında kullanılmaktadır. Işınlamayla oluşan radikal konsantrasyonu çözelti ya da materyalin radyo kimyasal serbest radikal verimine (G_R) bağlıdır [36].

γ ışınları ile başlatılan kontrollü radikal polimerizasyonu ise ilk kez Pan ve arkadaşları [37] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma stiren, metil akrilat ve metil metakrilat monomerlerinin dibenzil tritiokarbonat varlığında ^{60}Co γ ışınlamasıyla polimerizasyonudur. Yaklaşık aynı zamanlarda bu çalışmalardan bağımsız olarak Centre of Advanced Macromolecular Design grubu tarafından stirenin RAFT varlığında γ ışınlarıyla başlatılmış polimerizasyonunda teorik ve deneysel molekül ağırlıkları arasında çok iyi bir uyum ve oldukça dar bir molekül ağırlığı dağılımı elde edilmiştir [38]. Barner-Kowollik ve arkadaşları tarafından çalışmada bütül akrilat ve metil akrilat monomerlerinin RAFT varlığında γ ışınları ile başlatılan polimerizasyonu elektrosprey iyonlaşma kütle spektroskopisi (ESI-MS) ile incelenerek uç grup tayini yapılmış ve olası polimerizasyon mekanizmaları önerilmiştir [39]. Grubumuzda da Kırış tarafından gerçekleştiren doktora çalışmasında [40] N-izopropilakrilamitin farklı RAFT ajanları varlığında γ ışınlarıyla başlatılan polimerizasyonu ile boyut kontrollü nanojeller sentezlenmiş ve ilaç taşıyıcı sistem uygulamalarında başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Radyasyon başlatıcılı polimerizasyonlar termal başlatıcılı polimerizasyonlara göre daha çevre dostudur, termal başlatıcılar tükenirken radyasyonla sağlanan ışınlama radikal derişiminin sabit kalmasını sağlar ve en önemlisi radyasyon başlatıcı sayesinde polimerizasyon ortam sıcaklığında gerçekleştirilebilir [41].

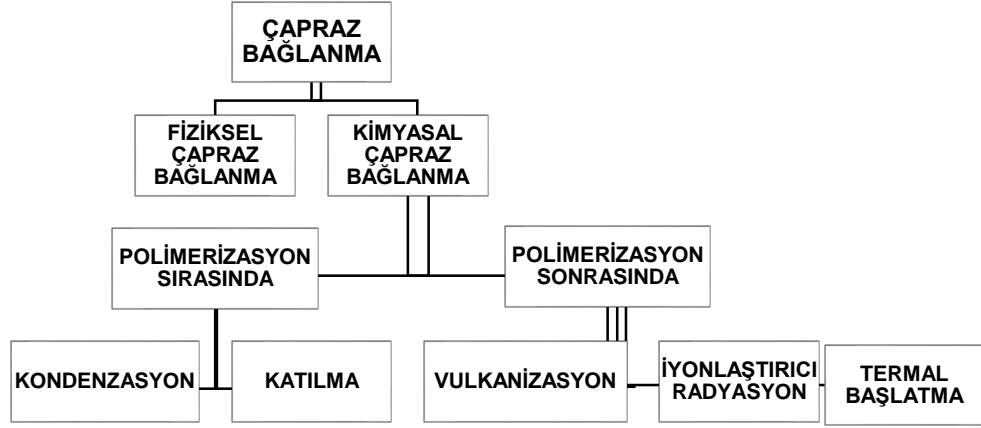
2.4. Çapraz Bağlı Polimerlerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

2.4.1. Çapraz Bağlı Polimerlerin Elde Ediliş Yöntemleri

Polimerler için fiziksel davranış ve kimyasal özellikler sadece kimyasal yapı ve zincir esnekliğine değil komşu moleküllerin ilişkisine de bağlıdır. Bu ilişki kristalinite, zincir takılmaları, hidrojen bağı ya da camsı durumdaki gibi rijitlik şeklinde olabilir.

Moleküller arası ilişkinin önemli bir formu başlangıçta ayrı olan moleküller arasında kalıcı kimyasal bağların oluşmasını sağlayan çapraz bağlanmadır[42].

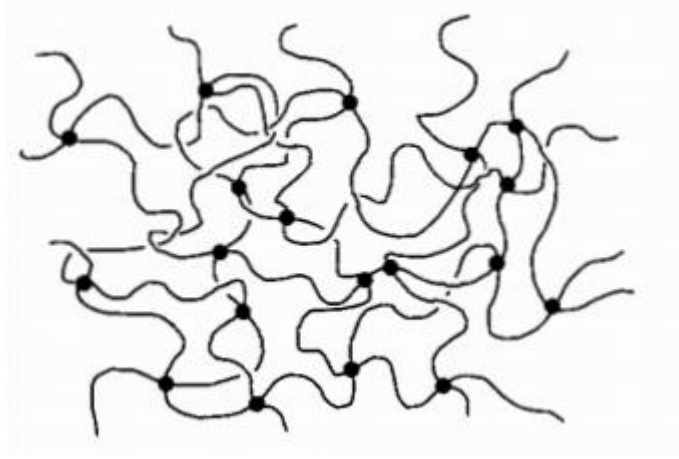
Çapraz bağlanma fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşebilir (Şekil 2.10). Fiziksel çapraz bağlanma polimer zincirlerinde meydana gelen takılmalarla oluşur. Kimyasal çapraz bağlanma ise bir polimer zincirinin diğer zincire doğrudan C-C bağıyla ya da kimyasal zincirlerle bağlanması şeklinde meydana gelir.



Şekil 2.10. Çapraz bağlanmanın sınıflandırılması

Kimyasal çapraz bağlanma polimerizasyon sırasında ya da polimerizasyon sonrasında gerçekleştirilebilir. Kondenzasyon ya da katılma polimerizasyonu yöntemleriyle polimerizasyon sırasında çapraz bağlı polimer sentezlenebilir. Bunun için üç ya da daha fazla fonksiyonallığa sahip çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılır. Polimerizasyon sonrasında da vulkanizasyon yöntemiyle ya da elektron, gama fotonları, UV ışık kullanılarak polimerler çapraz bağlanabilir [43].

İki lineer molekül gelişigüzel bağlandığında ilk değişiklik molekül ağırlığındaki artıştır. Bu kendini viskozitede küçük bir artış olarak gösterir. Güçlü değişim üç boyutlu bir ağ yapısının (Şekil 2.11) oluştuğu jelleşme noktasında meydana gelir. Oluşan büyük molekül bir çözücü içerisinde çözünmez ancak şişebilir.



Şekil 2.11. Ağ yapısının şematik gösterimi

2.4.2. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu ile Çapraz Bağlı Polimer Sentezi

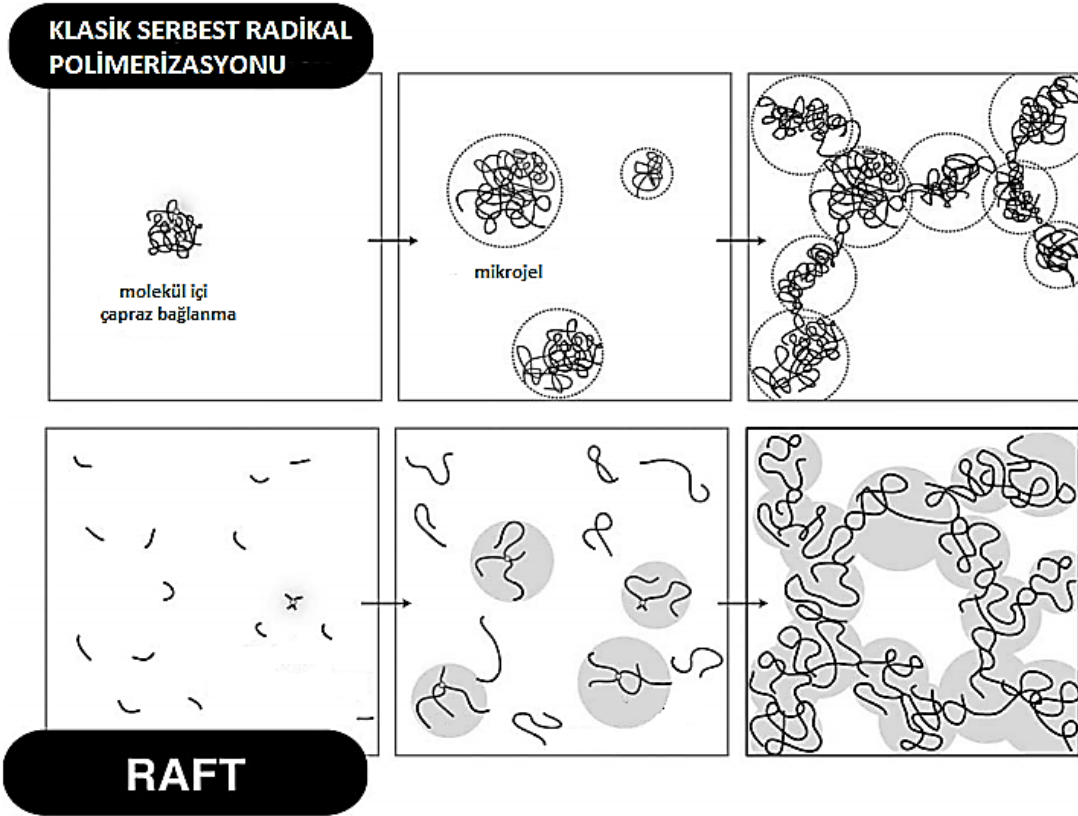
Serbest radikal polimerizasyonu çapraz bağlı polimerlerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak serbest radikal polimerizasyonu ile polimer zincirlerini ve oluşan ağ yapısını kontrol etmek mümkün değildir. Bu nedenle kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri; zincir kompozisyonu, yapısı ve fonksiyoneliyesini kontrol etmekteki avantajları sebebiyle çapraz bağlı polimer sentezinde kullanılmıştır. Literatürde kontrollü radikal polimerizasyonu yöntemlerinden ATRP [44-48], NMP[9, 49-52] ve RAFT yöntemleriyle çapraz bağlayıcı ajan varlığında gerçekleştiren çalışmalar mevcuttur.

RAFT polimerizasyonuyla gerçekleştiren çapraz bağlanma çalışmaları ile ilgili bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2.1. Literatürden RAFT polimerizasyonu ile gerçekleştiren çapraz bağlanma çalışmaları örnekleri

Monomer	Çapraz bağlayıcı	Başlatıcı	Polimerizasyon türü	Referans
stiren	<i>divinilbenzen</i>	termal	süspansiyon	[6]
stiren	<i>divinilbenzen</i>	termal	emülsiyon	[53]
stiren	<i>divinilbenzen</i>	termal	yığın	[2]
stiren	divinilbenzen	termal	yığın	[54]
stiren	<i>divinilbenzen</i>	termal	çözelti	[30]
bütil akrilat	etilen glikol dimetakrilat	termal	yığın	[55]
bütil akrilat	1,4-bütandiol diakrilat	foto	yığın	[8]
oligo(etilenglikol) dimetakrilat	-	termal	yığın	[5]
N-izopropilakrilamit	<i>N,N-metilenbisakrilamit</i>	termal	çözelti	[56]
pullulan, glisidil metakrilat	-	termal	çözelti	[57]
n-butil metakrilat	etilenglikol dimetakrilat	termal	çözelti	[58]

Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar serbest radikal polimerizasyonu ve RAFT polimerizasyonunda çapraz bağlanma mekanizmasının farklı yürüdüğünü göstermektedir. Serbest radikal polimerizasyonu ve RAFT polimerizasyonu için önerilen çapraz bağlanma mekanizmasının şematik olarak gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.12).

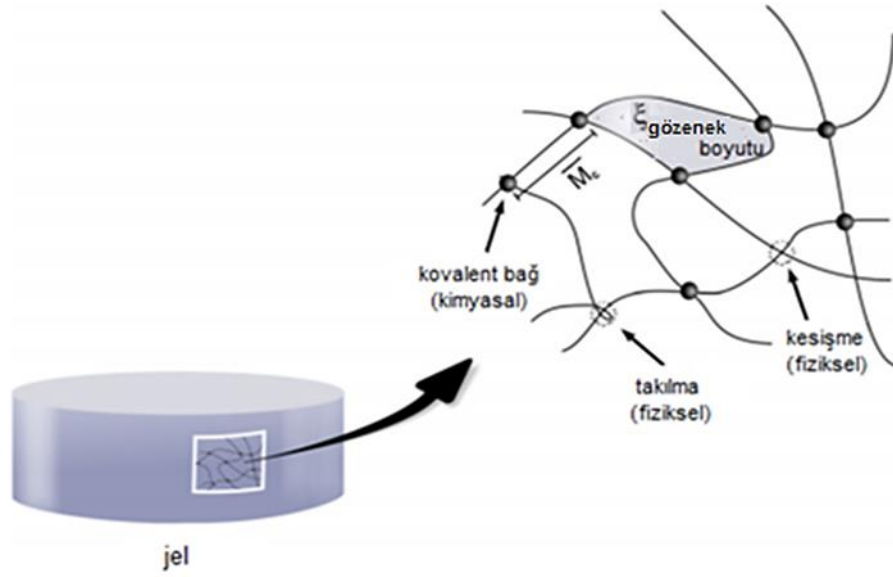


Şekil 2.12. Serbest Radikal Polimerizasyonu ve RAFT polimerizasyonunda çapraz bağlanmanın şematik gösterimi [2]

Önerilen mekanizmaya göre serbest radikal polimerizasyonunda hızlı bir şekilde büyüyen zincirler çoğunlukla molekül içi (intramoleküler) çapraz bağlanarak yoğun çapraz bağlanmış mikrojeller oluşturur. Mikrojellerin bir araya gelmesiyle heterojen yapıda polimerik ağ yapısı meydana gelir. RAFT polimerizasyonunda ise zincir transfer reaksiyonları nedeniyle daha yavaş büyüyen zincirlerde moleküller arası çapraz bağlanmalar (intermoleküler) daha yoğun olarak gerçekleşir. Bunun sonucu olarak daha homojen bir yapıya sahip ağ yapısı oluşur [5, 6, 8].

3. ÇAPRAZ BAĞLI POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

Ağ yapısının karakterizasyonu ve elastik deformasyon ile ilgili ilk teoriler Meyer(1932), Guth ve Mark(1934), Kuhn(1939), Guth ve James(1941), Treloar(1943), Flory(1944) tarafından geliştirilmiştir. Şişmiş ağ yapılarının elastik davranışları ise Mark ve Erman tarafından açıklanmıştır. Bu teoriler yardımıyla çapraz bağlı polimerlerin karakterizasyonu için çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M_c}$), çapraz bağ yoğunluğu ve gözenek boyutlarının (ξ) (mesh size) bulunmasını sağlayan eşitlikler türetilmiştir.



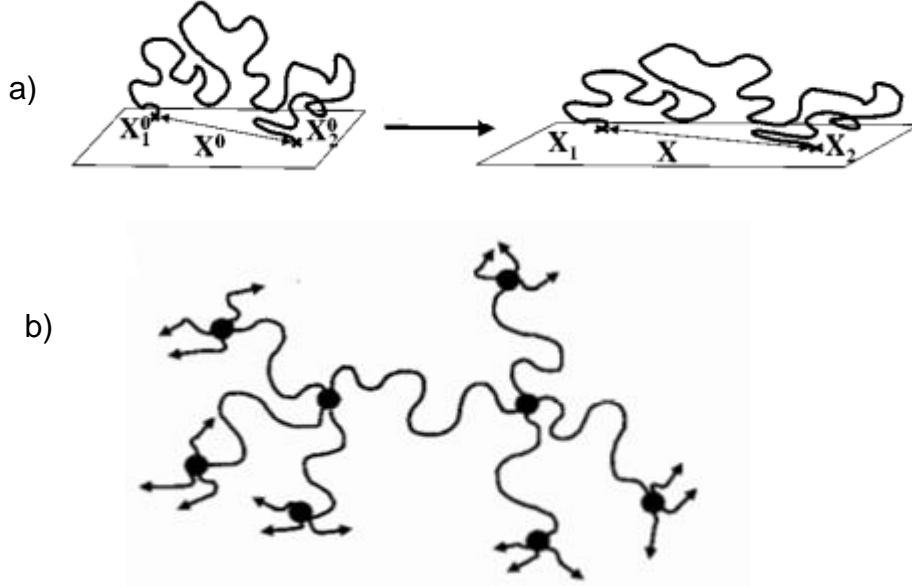
Şekil 3.1. Çapraz bağlanmış jel yapısında çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlığı ($\overline{M_c}$) ve gözenek boyutu (ξ) [59]

3.1 Ağ Yapısı Modelleri

Zincir deformasyonunu makroskopik deformasyonla ilişkilendirmek amacıyla moleküler modeller önerilmiştir. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılan affine ve phantom modelleridir. Her iki model için de zincirlerin eşit uzunlukta olduğu kabul edilir. Böylece dispersite hesaba katılmaz.

Affine modeli Kuhn, Wall ve Flory tarafından önerilmiştir. Zincirlerin bağlanma noktalarının ağ yapısı içinde gömülü ve hareketsiz olduğu kabul edilir. Zincir bağlanma noktalarının hareketi, yakınlarındaki yumaklarla aynı bölgeyi paylaşmalarının neden olduğu molekül içi takılmalar nedeniyle kısıtlanmaktadır. (Şekil 3.2a).

Phantom modeli ise James ve Guth tarafından önerilmiştir. Bu modelde polimer zincirleri birbirlerinin serbestçe hareket etmelerine izin verir ve zincirlerin bağlanma noktaları hareketlidir. (Şekil 3.2b).



Şekil 3.2. a) Affine ağ modeli [60] b) Phantom ağ modeli [43]

3.2 Şişme ile Karakterizasyon

Şişme analizleri ile çapraz bağ yoğunluğunun bulunması konusundaki ilk teoriler Flory ve Rehner tarafından geliştirilmiştir [61]. Flory-Rehner modeli çözücüsüz ortamda çapraz bağlanmış ağ yapıları için geçerlidir. Peppas ve Merrill [62] çözücü varlığında sentezlenmiş ağ yapıları için çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının hesaplanılmasını sağlayan bir eşitlik türetmişlerdir. Flory-Rahner ve Peppas-Merril modelleri nötral polimerik ağ yapıları için geçerlidir. Şen ve Güven [63] ise bu teorileri geliştirerek poliprotik asitler için çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının bulunabileceğini göstermişlerdir. Poliamfifilik jeller için farklı pH larda şişme testleri gerçekleştirilerek, çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığının bulunması Şen ve Güven [64] tarafından yapılan başka bir çalışma ile açıklanmıştır.

Bütün sentetik ve biyolojik ağ yapıları düşük molekül ağırlıklı çözücülere maruz bırakıldıklarında şişer. Dengedeki şişme derecesi sıcaklık, ağı oluşturan zincirlerin uzunluğu, çözücü moleküllerinin boyutu ve polimer zinciri ile çözücü molekülleri arasındaki termodinamik etkileşimlerinin gücüne bağlıdır.

Bir sistemin termodinamiği Gibbs serbest enerjisindeki değişimle (ΔG) tanımlanabilir. Sistem için ΔG , Helmholtz serbest enerjisindeki değişim (ΔA) ile bağlantılıdır.

$$\Delta G = \Delta A + \Delta(pV) \quad (3.1)$$

Sabit basınçta şişme için basınç-hacim ögesi önemli ölçüde değişmez ve böylece ΔG ve ΔA birbirleri yerine kullanılabilir. Toplam serbest enerjideki değişim Flory, Treloar, Erman ve Mark tarafından şu şekilde kabul edilmiştir:

$$\Delta A = \Delta A_{el} + \Delta A_{mix} \quad (3.2)$$

ΔA_{el} ağ yapısındaki elastik serbest enerji değişimini, ΔA_{mix} karışımın serbest enerji değişimini ifade etmektedir.

Çözücü moleküllerinin sistem içine girmesi ile (1) genişleme ile ağ yapısının entropisinin azalması nedeniyle ΔA_{el} artar, (2) çözücü molekülleri ile ağ yapısının karışım entropisinin artması nedeniyle ΔA_{mix} azalır. Bu iki değişimin dengede olduğu an şişme dengesi elde edilir. Şişme dengesi durumunda; şişmiş ağ yapısı içerisindeki çözücünün kimyasal potansiyeli μ_1 , çözücünün kimyasal potansiyeline μ_1^0 eşittir. Bu durum matematiksel olarak şu şekilde ifade edilir:

$$\Delta\mu_1 \equiv \mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu_{1,el} + \Delta\mu_{1,mix} \quad (3.3)$$

$\Delta\mu_{1,el}$ elastik kimyasal potansiyelini, $\Delta\mu_{1,mix}$ karışım kimyasal potansiyelini ifade etmektedir. Termodinamik tanımlamaları kullanarak $\Delta\mu_1$ i sıfıra eşitlersek

$$\left(\frac{\partial\Delta A}{\partial n_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial\Delta A_{el}}{\partial n_1}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial\Delta A_{mix}}{\partial n_1}\right)_{T,p} = 0 \quad (3.4)$$

n_1 şişmiş ağ yapısındaki çözücü molekülleri sayısını, T ve p alt simgeleri ise çözümün sabit basınç ve sıcaklıkta yapıldığını göstermektedir.

Bu eşitlik affine ağ modeline uygulandığında:

$$\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m} + B \left(\frac{\phi}{\phi-2}\right) \left[\left(\frac{v_{2m}}{v_{2r}}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\mu v_{2m}}{v v_{2r}}\right] = 0 \quad (3.5)$$

Phantom ağ modeline uygulandığında:

$$\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m} + B \left(\frac{v_{2m}}{v_{2r}}\right)^{1/3} = 0 \quad (3.6)$$

Eşitlikleri elde edilir. χ polimer-çözücü etkileşim parametresi, ϕ ortalama fonksiyonalite, v zincir sayısını ifade etmektedir, B ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$B = \left(\frac{V_1}{RT}\right) \left(\frac{\zeta kT}{V_0}\right) \quad (3.7)$$

V_1 çözücünün molar hacmi, ζ halka oluşumları sayısıdır (cycle rank). Halka oluşum sayısı; ağ yapısı içinde meydana gelen bağımsız halkalaşmaların sayısı ya da ağ yapısının hiç kapalı halka içermemesi için gerekli olan kesme sayısı olarak ifade edilmektedir.

Ağ oluşumu ve deneyler sırasında hacim kesrinin bilinmesi moleküler teori yardımıyla yorumlama yapabilmek için gereklidir. Bu nedenle v_{2m} ve v_{2r} hacim kesirleri tanımlanmıştır.

$$v_{2m} = \frac{V_d}{V} \quad (3.8)$$

$$v_{2r} = \frac{V_d}{V_0} \quad (3.9)$$

V_d jelin kuru hacmi, V_0 jelin hazırlandığı anda ki hacmi, V ise jelin elastik ölçümlerinin yapıldığı andaki hacmi ifade etmektedir.

ζ ile $\overline{M_c}$ arasındaki ilişki Mark ve Erman[65] tarafından şu şekilde tanımlanmaktadır:

$$\zeta kT / v_0 = A \rho RT / \overline{M_c} \quad (3.10)$$

A ön faktörü affine ağ modeli için 1, phantom ağ modeli için $(1-2/\phi)$ değerine eşittir. ϕ çapraz bağlayıcının fonksiyonalitesini ifade etmektedir. Flory'nin teorisine göre gerçek ağ yapıları phantom ağ modeline yakın özellikler gösterir. (3.10) eşitliği ve (3.6) eşitliği çözüldüğünde $\overline{M_c}$ şu şekilde ifade edilebilir:

$$\overline{M_c} = - \frac{\rho (1-\frac{2}{\phi}) V_1 v_{2r}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\ln(1-v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (3.11)$$

Bu eşitliğe göre polimer için χ parametresinin bilinmesi ve şişme analizleri sırasında hacim değerlerinin bulunması ile $\overline{M_c}$ değeri hesaplanabilecektir.

3.3. Mekanik Test ile Karakterizasyon

Ağ yapıları camsı geçiş sıcaklığının üzerinde ve ya kristal erime noktasında elastik özelliğe sahiptir. Elastik özelliklerin bir ölçüsü olan elastik modülüs (E) değeri de çapraz bağ yoğunluğu ve buna bağlı olarak \overline{Mc} değeri ile ters orantılıdır. Bu ilişki şu şekilde tanımlanmıştır [42]:

$$E = \frac{3\rho RT}{Mc} \quad (3.12)$$

Bu eşitlik yapısında çözücü içermeyen ağ yapıları için geçerlidir. Yapısında çözücü içeren ağ yapılarının deformasyonu ile elastik modülüs arasındaki ilişki Erman ve arkadaşları [66] tarafından açıklanmıştır.

Bir ağ yapısı üzerine uygulanan deformasyon (λ) şu şekilde tanımlanabilir:

$$\lambda_t = L_t / L_{0t} \quad (3.13)$$

L_t t yönünde (t=1,2,3) deforme olmuş uzunluk L_{0t} ağ yapısının oluşturulduğu andaki boyutu ifade etmektedir.

Affine ve phantom ağ modelleri için elastik serbest enerji değişimi:

$$\Delta A_{el} = F \zeta k T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (3.14)$$

F faktörü tetra fonksiyonel yapı için phantom ağ modeline göre 1/2 affine ağ modeline göre 1 olarak tanımlanmıştır. k Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık, ζ halka oluşumları sayısı (cycle rank), v_{2r} ve v_{2m} daha önce tanımlanmış olan hacim kesirleridir. (3.14) eşitliği hazırlandığı andaki uzunluğu L_{0t} olan ağ yapısının deforme olmuş şişmiş hale (L_t) geçişi sırasındaki elastik serbest enerji değişimini göstermektedir. Fakat deformasyon deneyleri şişmiş ancak deforme olmamış (L_{it}) ağ yapıları ile gerçekleştirilmektedir. Bu yapı için deformasyon oranı α şu şekilde tanımlanabilir:

$$\alpha_t = \frac{L_t}{L_{it}} = \frac{L_t}{L_{0t}} \frac{L_{0t}}{L_d} \frac{L_d}{L_{it}} = \lambda \left(\frac{v_{2m}}{v_{2r}} \right)^{1/3} \quad (3.15)$$

Ağ yapısının L_{0t} boyundan L_{it} boyuna izotropik şişmesi sırasındaki elastik serbest enerji değişimi:

$$\Delta A_{el} = F \zeta k T \left[3 \left(\frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} - 3 \right] \quad (3.16)$$

Şişmiş ağ yapısının deformasyon sırasında elastik serbest enerji değişimi (3.14) ve (3.16) eşitliklerinin farkı ile ifade edilebilir:

$$\Delta A_{el} = F \zeta k T \left[\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3 \left(\frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \right] \quad (3.17)$$

(3.15) eşitliği (3.17) içinde yerine konulursa, phantom ağ modeline göre tek yönlü deformasyon için ($F=1/2$, $\alpha_1=\alpha$ ve $\alpha_2^2=\alpha_3^2=1/\alpha$):

$$\Delta A_{el} = \frac{1}{2} \zeta k T \left(\frac{v_{2r}}{v_{2m}} \right)^{2/3} \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right) \quad (3.18)$$

Deformasyon sırasında uygulanan kuvvet (f) ve gerçek gerilim (t) şu şekilde ifade edilebilir:

$$f = \partial \Delta A_{el} / \partial L \quad (3.19)$$

$$t = f / A \quad (3.20)$$

L deformasyona uğrayan uzunluğu, A ise deforme edilen bölgenin kesit alanını göstermektedir. Bu eşitlikler çözümlendiğinde tek yönlü gerilim:

$$t = E \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (3.21)$$

$$f = E \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (3.22)$$

Şişmiş bir jel için elastik modülüs değeri (E) şu şekilde tanımlanabilir:

$$E = \left(\frac{\zeta k T}{v_d} \right) v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (3.23)$$

(3.23) eşitliğindeki ζ değerinin çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı ile ilişkisi şu şekilde tanımlanmıştır:

$$\zeta / v_d = \rho N_A / \overline{M_c} \quad (3.24)$$

(3.24) eşitliği (3.23) eşitliğinde yerine konularak çözüldüğünde elastik modülüs ve çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi ifade eden eşitlik elde edilir:

$$E = \frac{\rho}{M_c} R T v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (3.25)$$

Bu ifade ile mekanik sıkıştırma testi sonucunda hesaplanılan elastik modülüs değeri (E), jelin yoğunluğu ve hacim kesirleri ile çapraz bağlar arasındaki ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_c) hesaplanılabilir. A ön faktörü affine ağ modeli için 1, phantom ağ modeli için $(1-2/\phi)$ dir. ϕ çapraz bağlayıcı ajanın fonksiyonalitesini göstermektedir. Flory'nin teorisine göre gerçek ağ yapılarının phantom ağ modeline yakın özellikler göstermektedir. Bu nedenle A ön faktörü, $(1-2/\phi)$ değerinden divinilbenzen için ϕ 4 alınarak, $1/2$ olarak kullanılmıştır.

Çapraz bağ yoğunluğunu (v_e) ağ yapısının \overline{M}_c değeri ve kuru yoğunluğunu (ρ) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\overline{M}_c = \frac{\rho}{v_e} \quad (3.26)$$

Çapraz bağlanmalar sonucunda zincirler arasında kalan bölgeyi tanımlayan gözenek boyutuna (ξ) (Şekil 3.1) \overline{M}_c değerini kullanarak ulaşmak mümkündür[67].

$$\xi = v_{2m}^{-1/3} \left(2C_n \overline{M}_c / M_0 \right)^{1/2} I \quad (3.27)$$

C_n polimer karakteristik oranı, I karbon-karbon bağ uzunluğu, M_0 tekrarlanan monomerik birimin molekül ağırlığı, v_{2m} daha önce tanımlanan hacim kesrini ifade etmektedir.

3.4. Reolojik Analizler ile Karakterizasyon

Reoloji; maddelerin akış, deformasyon ve katı-sıvı geçiş bölgesindeki davranışını inceler.

Gerilim (stress) (λ) ve deformasyon (strain) (γ) terimleri reolojide oldukça önemlidir. Gerilim (stress) birim yüzeye uygulanan kuvveti ifade eder. Uygulanan kuvvetin yönü gerilim türünü belirler. Normal gerilim sıkıştırma (compression) ya da germe (tension) şeklinde yüzeye dik olarak meydana gelirken, kayma gerilimi (shear stress) ise yüzeye paralel olarak meydana gelmektedir[68].

Reolojik analizde örnek üzerine belirli dönme frekansında (ω) sinüzoidal bir deformasyon (γ) uygulanarak gerilim (λ) cevabı ölçülür:

$$\lambda = \gamma_0 G'(\omega) \sin(\omega t) + \gamma_0 G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (3.28)$$

Frekansın bir fonksiyonu olan G' ve G'' sırasıyla kayma depolama (storage) modülü ve kayma kayıp (loss) modülünü ifade etmektedir. G' kayma işlemi boyunca örnekte depolanan enerjinin ölçüsüdür ve örneğin elastik davranışını gösterir. G'' ise kayma işlemi boyunca harcanan enerjinin ölçüsüdür ve örneğin viskoz davranışını gösterir. $G' > G''$ olması durumunda materyal katı gibi davranır ve elastik deformasyon gösterir. $G'' > G'$ olması durumunda ise materyal sıvı benzeri davranış gösterir. Elastik ve viskoz davranış birlikte kompleks kayma modülü (G^*) ile ifade edilir.

$$G^* = G' + iG'' \quad (3.29)$$

Kayıp modülünün (G'') depolama modülüne oranı (G') $\tan(\delta)$ kayıp faktör (loss factor) olarak tanımlanmaktadır.

$$\tan(\delta) = G''/G' \quad (3.30)$$

Faz açısı $\delta=0$ ya da $\tan(\delta)=0$ elastik tepkiyi, $\delta=90^\circ$ ya da $\tan(\delta)=\infty$ viskoz tepkiyi göstermektedir. Eğer faz açısı $0^\circ < \delta < 90^\circ$ ise materyal viskoelastik olarak adlandırılır.

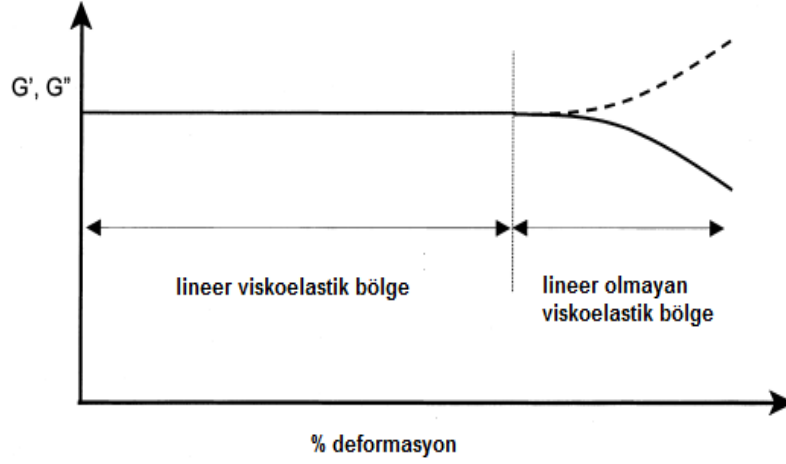


Şekil 3.3. Elastik katı, viskoz sıvı ve viskoelastik malzeme üzerine uygulanan deformasyon sonucunda ölçülen gerilimin şematik gösterimi

3 tür dinamik test ile jellerin özellikleri belirlenebilir[69]:

- 1) Frekans taraması: sabit sıcaklıkta G' ve G'' değerleri frekansın fonksiyonu olarak elde edilir.
- 2) Sıcaklık taraması: sabit frekansta G' ve G'' değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilir.
- 3) Zaman taraması: sabit frekans ve sıcaklıkta G' ve G'' değerleri zamanın fonksiyonu olarak elde edilir.

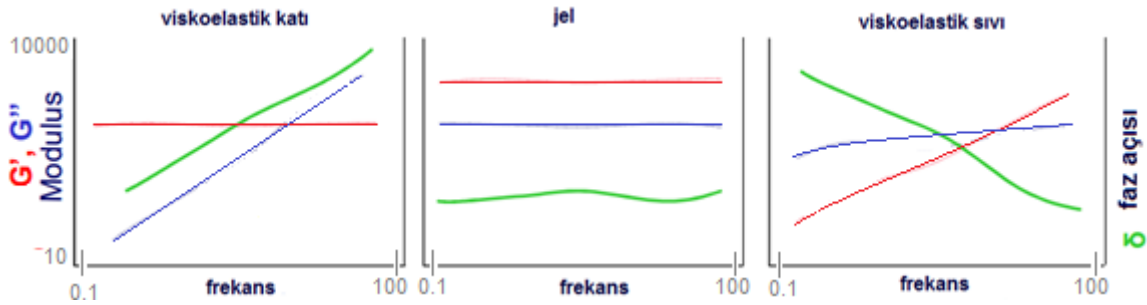
Viskoelastik özelliklerin ölçülebilmesi için öncelikle lineer viskoelastik bölge belirlenmelidir. Bu bölgeyi belirlemek için deformasyon taraması yapılarak G' değeri deformasyonun bir fonksiyonu olarak elde edilir (Şekil 3.4). G' değerinin doğrusal özellik gösterdiği bölge lineer viskoelastik bölgedir.



Şekil 3.4. Deformasyon taraması

Lineer viskoelastik bölge içinde kalan bir deformasyon değeri belirlenerek frekans, sıcaklık ve zaman taramaları gerçekleştirilebilir.

Frekans taraması sonucu materyalin üç genel davranışa göre sınıflandırılması mümkündür.



Şekil 3.5. Frekans taraması sonucunda materyalin davranışına göre sınıflandırılması [70]

Yapılan tez çalışmasında frekans taraması sonucunda elde edilen elastik modülüs değerleri eşitlik (3.24) de yerine konularak \overline{Mc} değeri hesaplanmıştır.

Reolojik analizlerden biri de sıvılar için akış özelliklerinin incelenmesidir. Reynold sayısına göre akış iki gruba ayrılır. Reynold sayısı şu şekilde tanımlanabilir:

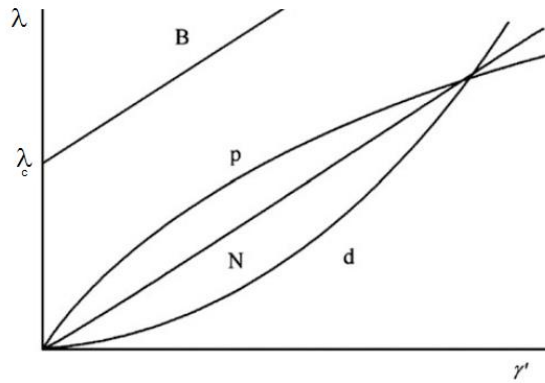
$$Re = \frac{Dv\rho}{\eta} \quad (3.31)$$

D akışın gerçekleştiği tüp çapını, v ortalama akış hızını, ρ sıvının yoğunluğunu, η ise sıvının viskozitesini ifade etmektedir. $Re < 2000$ laminar akış olarak adlandırılır. Akış paralel tabakalar halinde ve yavaş gerçekleşmektedir. $Re > 4000$ de ise türbülent akış gözlenir. Türbülent akış, türbülansların oluştuğu, düzensiz ve yüksek hızlı bir akış rejimidir. Düşük akış hızında polimerler yüksek viskozitelerinden dolayı laminar akış gösterirler.

Akışkanlar kayma hızına (γ^*) bağlı olarak değişen kayma gerilimine (λ) ya da viskoziteye (η) göre sınıflandırılabilir. Kayma gerilimi kayma hızı ile orantılı olarak artan akışkanlar Newton akışkanı olarak adlandırılır. Newton akışkanı için şu eşitlik geçerlidir:

$$\lambda = \eta \gamma^* \quad (3.32)$$

Kayma gerilimi ve kayma hızı arasında doğrusal bir ilişki olmayan akışkanlar ise Newton'a uymayan akışkan olarak adlandırılır. Newton'a uymayan akışkanlar 3 gruba ayrılır: dilatant akış, yalancı plastik akış ve Bingham akışı (Şekil 3.6).



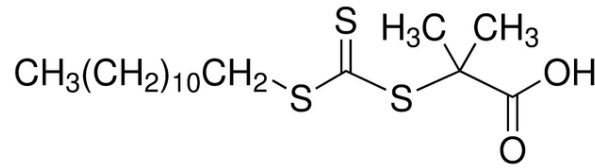
Şekil 3.6. Newton'a uyan ve Newton'a uymayan akışkanların kayma gerilimi-kayma hızı grafiği (N: Newton'a uyan akış, p: yalancı plastik akış, d:dilatant akış, B: Bingham akışı)

Dilatant akışkanında (kayma kalınlaşması) kayma hızı ile viskozite artar. Yalancı plastik akışında (kayma incilmesi) kayma hızının artmasıyla viskozite azalır. Bingham akışında (plastik akış) Newton' a uygun akış elde etmek için kayma geriliminin bir eşik değere (λ_c) ulaşması gerekir[71].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kimyasallar

İnhibitör olarak 4-ter-bütilkatekol içeren \geq % 99 oranında saflığa sahip stiren (Sigma Aldrich) monomeri ve 4-ter-bütilpirokatekol inhibitörü içeren %80 saflıkta divinilbenzen (Merck) monomeri kullanılmıştır. Aktif bazik alümina (Sigma Aldrich) kolonundan geçirilerek stirenin ve divinilbenzenin inhibitörü uzaklaştırılmıştır. Çözücü olarak %99.9 saflığa sahip toluen (Sigma Aldrich), RAFT ajanı olarak %98 saflıkta 2-(dodesiltiokarbonotioiltio)-2-metilpropiyonik asit (DDMAT) (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Polimerin çöktürülmesi etil alkol ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. DDMAT RAFT ajanının kimyasal yapısı

4.2. Çapraz Bağlı Polistirenin RAFT ile Sentezi

İnhibitörlerinden uzaklaştırılmış stiren ve divinilbenzen monomerleri ($V_{\text{monomer}} / V_{\text{çözücü}} = 1$ oranı ile toluen içerisinde çözülmüştür. %3,5 %5 ve %10 olmak üzere 3 farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip örnekler hazırlanmıştır. [monomer]/[RAFT ajanı] oranı 900 olacak şekilde RAFT ajanı eklenmiştir. Stok çözeltiden 5'er ml alınarak cam şişelere aktarılmıştır. Şişeler ışınlamaya dayanıklı kauçuk septumlar ile sıkıca kapatılarak 10 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için örnekler oda sıcaklığında 0,26 kGy/saat doz hızına sahip ⁶⁰Co gama kaynağında ışınlanmıştır. RAFT polimerizasyonunun etkisini görebilmek için aynı şartlar altında RAFT ajanı kullanılmadan serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlı polistiren sentezlenmiştir. Çapraz bağlayıcı ajanın etkisini karşılaştırmak amacı ile de çapraz bağlayıcı ajan kullanılmadan RAFT polimerizasyonu ve serbest radikal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Polimerin % dönüşümü gravimetrik yöntem kullanılarak hesaplanmıştır. Polimerizasyon sonrasında reaksiyona girmemiş monomeri ve çözücüyü uzaklaştırmak için polimer etil alkolde çöktürülmüştür. Çöken polimer 14000 rpm hızda santrifüjde ayrılıp, vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra tartılan ağırlık %100 dönüşümde elde edilecek polimerin ağırlığına oranlanarak % dönüşüm değeri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ dönüşüm} = \frac{\text{deney sonucu elde edilen polimerin ağırlığı}}{\%100 \text{ dönüşümde elde edilecek polimerin ağırlığı}} \times 100 \quad (4.1)$$

4.3. Çapraz Bağlı Polistirenin Karakterizasyonu

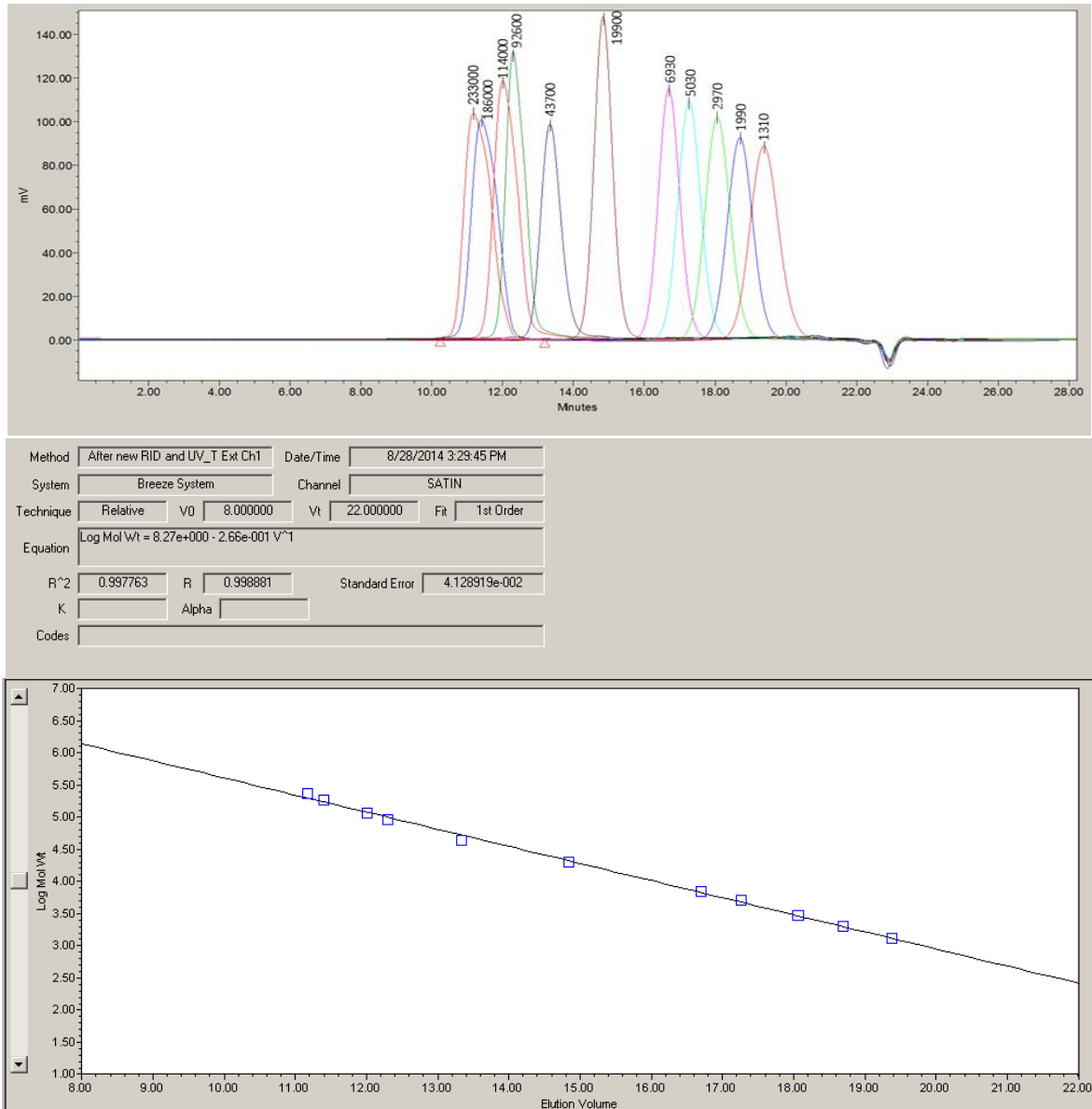
4.3.1. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK)

Molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı Waters marka Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi kullanılarak bulunmuştur. Styragel HR3 (5 µm, 7.8 mm X 300 mm, 500 - 30K) ve HR4 (5 µm, 7.8 mm X 300 mm, 5K - 600K) ikili kolonları kullanılmıştır. Sistem 2414 refraktif indeks dedektörü, Waters 515 HPLC pompası modüllerini içermektedir. 1310-233000 molekül ağırlığı aralığında polistiren (PS) standartları ile kalibrasyon doğrusu çizilerek (Şekil 4.2) molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmış ve 1ml/dakika akış hızında ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Teorik sayıca ortalama molekül ağırlığı $M_{n(teo)}$ aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$M_{n(teo)} = M_{DDMAT} + \frac{n_{monomer}}{n_{DDMAT}} M_{st} \times \text{dönüşüm} \quad (4.2)$$

Burada $M_{n(teo)}$ teorik sayıca ortalama molekül ağırlığı, M_{DDMAT} kullanılan RAFT ajanının molekül ağırlığı, $n_{monomer}$ monomerin mol sayısı, n_{DDMAT} RAFT ajanının mol sayısı, M_{st} ise stiren monomerinin molekül ağırlığıdır.



Şekil 4.2. BAK sisteminin PS standartları ile kalibrasyonu

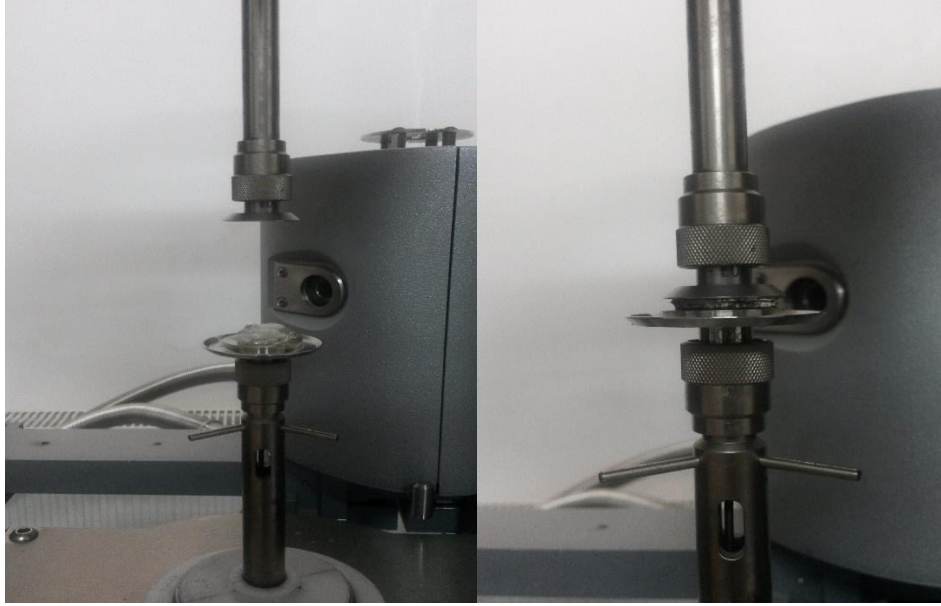
4.3.2. Reometre

Thermo Haake Mars model reometre kullanılarak sıvı örnekler için viskozite ölçümleri, jel örnekler için kayma depolama modülü (G') ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Viskozite ölçümlerinde koni ve levha plakaları (cone/plate) (C35/4⁰) kullanılarak, plakalar arasında 0,139 mm boşluk bırakılmıştır. Kayma hızı 0-500 s⁻¹ arasında değiştirilerek kayma kuvveti ve viskozite değerleri saptanmıştır. Ölçümler 25⁰C de gerçekleştirilmiştir.

Jel örnekler için 20mm'lik levha/levha (plate/plate) plakaları kullanılmıştır. Öncelikle visko-elastik bölge tayin etmek amacıyla 25⁰C de %0,0001- %0,1 deformasyon

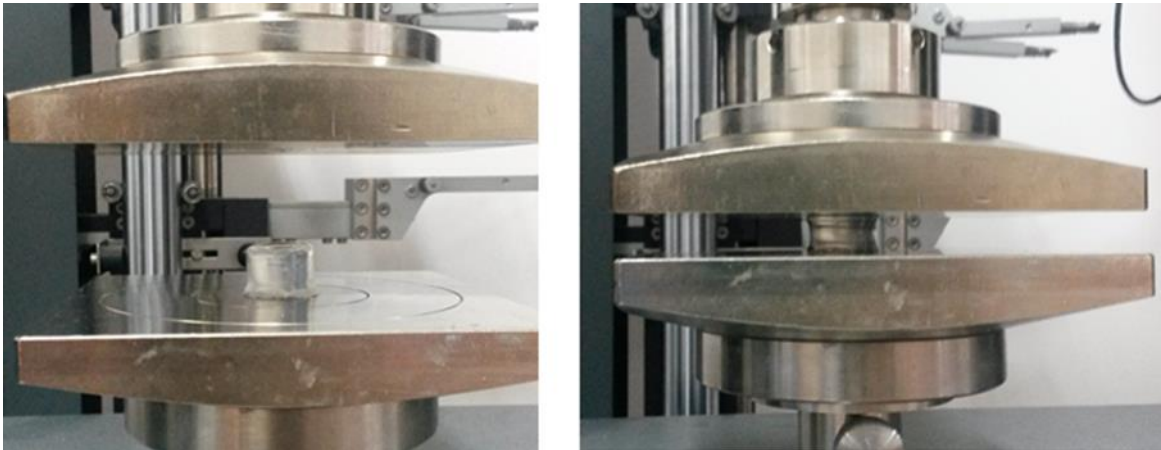
aralığında deformasyon taraması yapılmıştır. Belirlenen deformasyon değeri kullanılarak 0,1-10 Hz aralığında 25°C de yapılan frekans taramasıyla elastik modülüs (G') değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Jel örneklerin reometre cihazı ile analizi

4.3.3. Mekanik Test

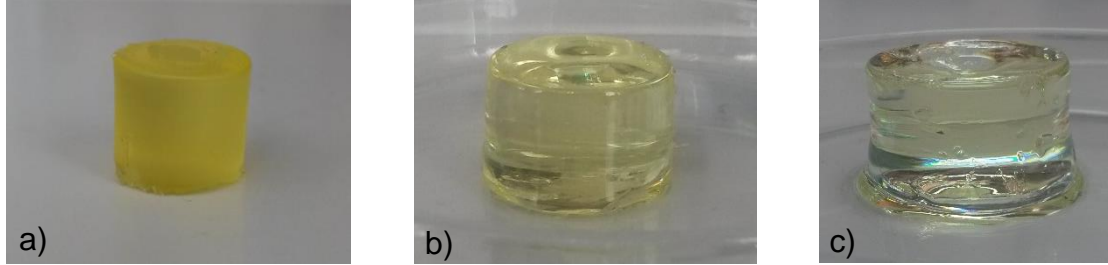
Jellerin ağ yapılarını karakterize etmek amacıyla Zwick Z010 Evrensel Test Cihazı kullanılmış ve 1 kN'luk kuvvet hücresi ile tek eksenli sıkıştırma testleri uygulanmıştır. Sıkıştırma testleri 10 mm/s sıkıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz, biri sabit diğeri hareketli olan ve dikey yönde hareket eden paralel iki plakadan oluşmaktadır. Sıkıştırma testleri silindir şeklinde, denge şişme değerine ulaşmış örneklerle gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 4.4. Jeller için uygulanan sıkıştırma testi

4.3.4. Şişme Testi

Örneklerin şişmesi %99.9 saflığa sahip toluende (Sigma Aldrich) bekletilerek gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.5. a)kuru örnek b)sentezlendiği andaki jel örneği c)maksimum şişme dengesine ulaşmış jel örneği

4.3.5. Termal Analizler

Örneklerin termal kararlılıkları Perkin Elmer Pyris model Termogravimetrik Analizör (TGA) ile incelenmiştir. Örnekler 10°C/dk ısıtma hızıyla 550°C ye kadar ısıtılmıştır

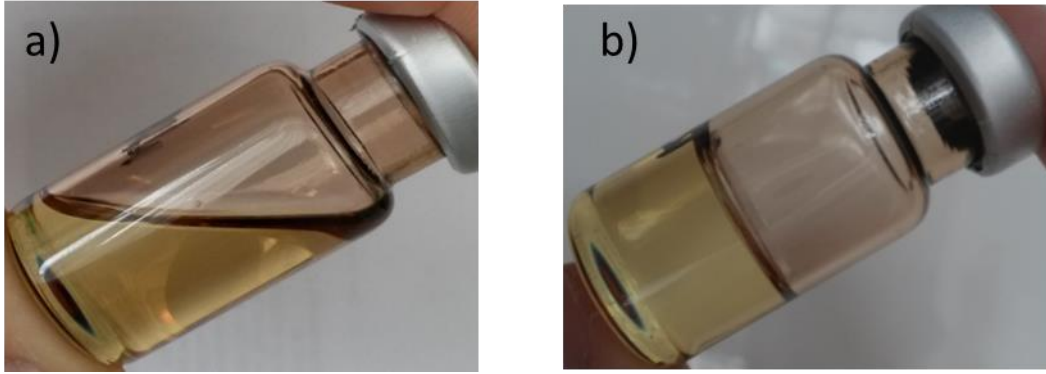
Polistiren örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı Perkin Elmer Diamond model Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile ölçülmüştür. Örnekler 10°C/dk ısıtma hızıyla 150°C ye kadar ısıtılmış, ikinci ısıtmaya ait termogram üzerinden hesaplama ve yorum yapılmıştır.

4.3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu ESEM, Quanta 200 FEG ile karakterizasyon gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesinde örnekler maksimum şişme dengesine getirilmiş halleriyle sıvı azot içerisinde dondurulduktan sonra liyofilizatör ile 18 saat 1mb basınçta (-20°C), 6 saat 0.021 mb (-55°C) basınçta kurutulmuştur.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan tez çalışmasında divinilbenzen çapraz bağlayıcı ajanı kullanılarak çapraz bağlanmış polistiren sentezi γ başlatıcılı RAFT polimerizasyonu tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu çözünmez bir jel elde etmeden önce ve sonra olmak üzere iki kısımda incelenmiştir.

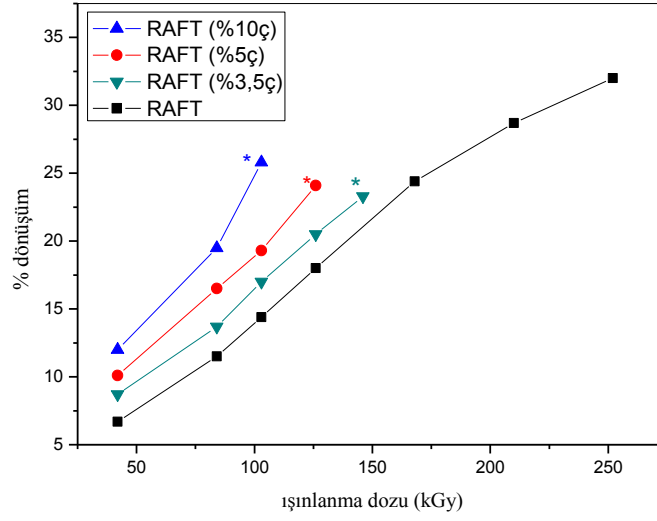


Şekil 5.1. a)jelleşme öncesine ait homojen çözelti örneği b)jelleşme sonrasına ait katılaşmış örnek

5.1. Jelleşme Öncesi Karakterizasyon

5.1.1. Dönüşümün Gravimetrik Tayini

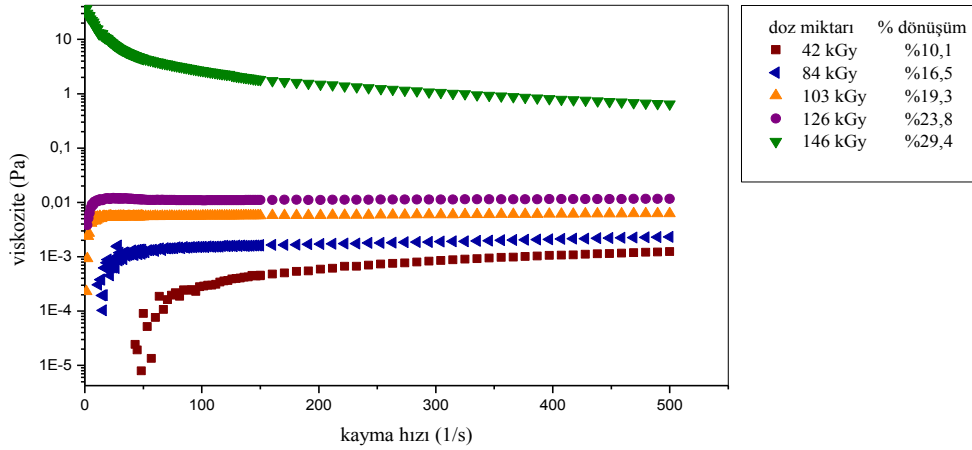
Çapraz bağlı polistiren %3,5 %5 ve %10 olmak üzere üç farklı çapraz bağlayıcı oranı kullanılarak sentezlenmiştir. Yapılan ön denemeler sonucu hedeflenen molekül ağırlığına göre [monomer]/[RAFT] oranı tüm sentezlerde 900 olarak ayarlanmıştır. Çapraz bağlayıcı ajanın etkisini incelemek amacıyla çapraz bağlayıcı içermeyen örnekler de sentezlenerek dönüşümleri incelenmiştir. Sırasıyla %3,5 %5 ve %10 çapraz bağlayıcı içeren, RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örnekler; RAFT (%3,5ç) RAFT (%5ç) RAFT (%10ç) olarak gösterilecektir. Herhangi bir yüzde değeri verilmemiş örnekler ise çapraz bağlayıcı içermemektedir. Farklı oranlarda çapraz bağlayıcı içeren ve çapraz bağlayıcı içermeyen örneklerin gravimetrik olarak hesaplanan % dönüşümleri şekil 5.2 de verilmiştir.



Şekil 5.2. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen örnekler için gravimetrik dönüşüm grafiği (% dönüşüm polimerleşen monomer oranına karşılık gelmektedir ve polimerizasyon sonrasında çözücü ve polimerleşmeyen monomerin uzaklaştırılması sonucu gravimetrik olarak bulunmuştur).

Şekil 5.2 de görüldüğü gibi her doz değerinde çapraz bağlayıcı içeren örneklerin dönüşümü, içermeyen örneklerden daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca çapraz bağlı örneklerin dönüşüm miktarı kendi içinde çapraz bağlayıcı miktarıyla artmaktadır. Çapraz bağlayıcı içeren örnekler için (*) ile işaretlenen değerler sonrasında jelleşme başlamaktadır. Jel örneklerinin karakterizasyonu ikinci bölümde yapılacaktır. Çapraz bağlayıcı içermeyen örnekler ise çalışılan doz aralığı içinde homojen ve çözünebilirdir. Yani iyonlaştırıcı radyasyonla ışınlanmadan kaynaklı tespit edilebilir oranda bir çapraz bağlanma gerçekleşmemektedir.

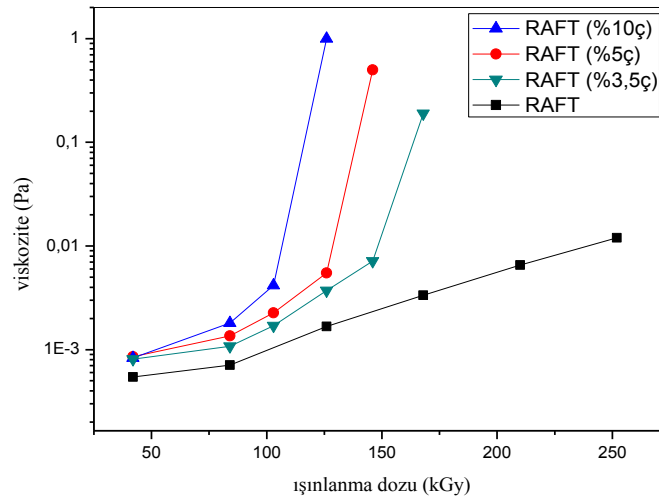
5.1.2. Viskozite Tayini



Şekil 5.3. RAFT (%5ç) örneğine ait viskozite- kayma hızı grafiği

Şekil 5.3 de verilen grafikte RAFT (%5ç) örneğine ait viskozite- kayma hızı grafiği görülmektedir. Işınlanan doz miktarının artmasıyla dönüşümün artmaktadır. Dolayısıyla artan molekül ağırlığı sonucunda viskozite artışı gözlenmektedir. 146 kGy % 5 çapraz bağlacı oranına sahip polistiren için jelleşme noktasının gözlemlendiği doz miktarıdır. Jelleşme noktasına kadar olan örneklerde Newtonsal akış rejimi gözlenmektedir. Jelleşme noktasına gelindiğinde ise artan molekül ağırlığı ile kayma incilmesi (shear thinning) akış rejimi görülmektedir.

RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerin tümü için viskozite ölçümleri gerçekleştirildiğinde ışınlanma dozuyla değişen viskozite değerlerine ait grafik Şekil 5.4'te verilmiştir.

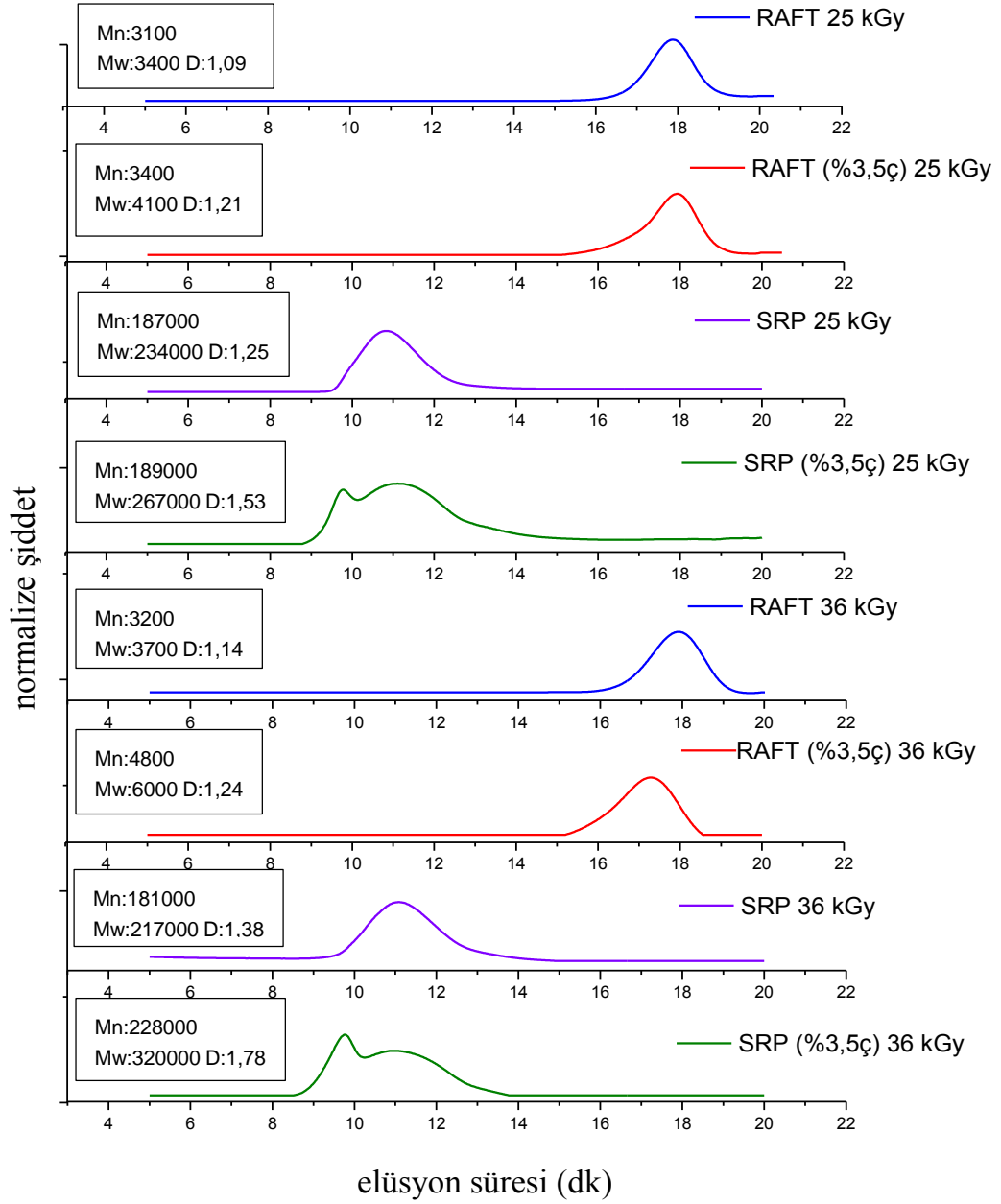


Şekil 5.4. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örneklerin ışınlanma dozu- viskozite grafiği

Şekil 5.4 ile 5.2 arasındaki benzerlik dikkat çekicidir. Çapraz bağlanmış ancak hala çözünen örneklerin viskozitesi çapraz bağlayıcı içermeyen örneklerinkinden daha yüksektir. Bunun sebebi çapraz bağlanmış örneklerin molekül ağırlıklarının daha yüksek olmasıdır. Çapraz bağlı örnekler kendi aralarında karşılaştırıldığında ise çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla viskozitede artış gözlenmektedir. Jelleşme noktasına gelindiğinde ise akışkan jel formundaki örneklerin viskozitesinde büyük bir artış meydana gelmektedir.

5.1.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (BAK) ile Çapraz Bağlanmanın İncelenmesi

Polimerizasyon tekniğinin jelleşmeye olan etkisini incelemek amacıyla %3,5 oranında çapraz bağlayıcı içeren örneklerin sentezi geleneksel serbest radikal polimerizasyonu (SRP) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. RAFT polimerizasyonu ve SRP ile sentezlenen örneklerde tüm koşullar RAFT polimerizasyonu ile sentezlenenlerle aynıdır, tek fark SRP'de ortama RAFT ajanı eklenmemesidir. RAFT polimerizasyonu ve Serbest Radikal Polimerizasyonu (SRP) ile sentezlenen örneklerin çözünebilir olanlarının BAK ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen örnekler SRP kısaltması ile gösterilecektir, çapraz bağlayıcı içermesi durumunda parantez içerisinde belirtilmektedir.



Şekil 5.5. RAFT ve SRP ile sentezlenen 25 ve 36 kGy dozlarında iŐinlanmıŐ polimerlere ait kromatogramlar

Her iki polimerizasyon yönteminin BAK ile incelendiği doz aralığı 25kGy ve 36kGy arasındadır. Öncelikle SRP ve RAFT ile sentezlenen örnekleri incelediğimizde aynı dozda ışınlanmış örneklerde RAFT ile sentezlenen örneğin düşük molekül ağırlığına, SRP ile sentezlenen örneğin ise oldukça yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görülmektedir. Molekül ağırlıklarına ait sayısal veriler Tablo 5.1 de verilmiştir. RAFT polimerizasyonunda transfer ajanının varlığından dolayı zincir transfer reaksiyonları gerçekleşmekte bu da hem büyümeyi yavaşlatarak hem de polimer zincirlerinin boylarını kısaltarak polimerin molekül ağırlığını düşürmektedir. SRP'de ise büyümenin oldukça hızlı gerçekleşmesinden dolayı yüksek molekül ağırlığına sahip polimer oluşmaktadır.

Kromatogramlarda çapraz bağlayıcı içermeyen örnekleri incelediğimizde piklerin artan doz miktarlarıyla büyük molekül ağırlığına doğru kaydığını görmekteyiz. Çapraz bağlayıcı içeren örneklerde ise öncelikle SRP ile sentezlenmiş örneği incelersek, piklerde artan doz miktarıyla büyük molekül ağırlıklarına kaymanın yanısıra yüksek molekül ağırlığı yönünde ikinci bir omuz oluşumu gözlenmektedir. Çapraz bağlayıcı içeren örnek için düşük molekül ağırlığı tarafındaki ana pik, aynı dozda ışınlanmış çapraz bağlayıcı içermeyen örneğe ait pik ile hemen hemen aynı bölgede çıkmaktadır. Bu sebeple çapraz bağlayıcı içeren SRP örneklerine ait kromatogramlarda düşük molekül ağırlığı tarafında çıkan pikin homopolimere, büyük molekül ağırlığındaki pikin ise çapraz bağlanmış kısma ait olduğu söylenilebilir. İncelenen doz aralığında RAFT ile sentezlenmiş çapraz bağlayıcı içeren örneklerde ise ikinci bir omuz oluşumu gözlenmemekte ancak pikin büyük molekül ağırlığına doğru yayvanlaştığı görülmektedir. RAFT polimerizasyonunda zincir transfer reaksiyonlarına bağlı olarak büyümenin yavaşlaması ve kontrol altına alınması sonucunda çapraz bağlanma reaksiyonlarının da daha geç ve yavaş meydana geldiği düşünülmektedir.

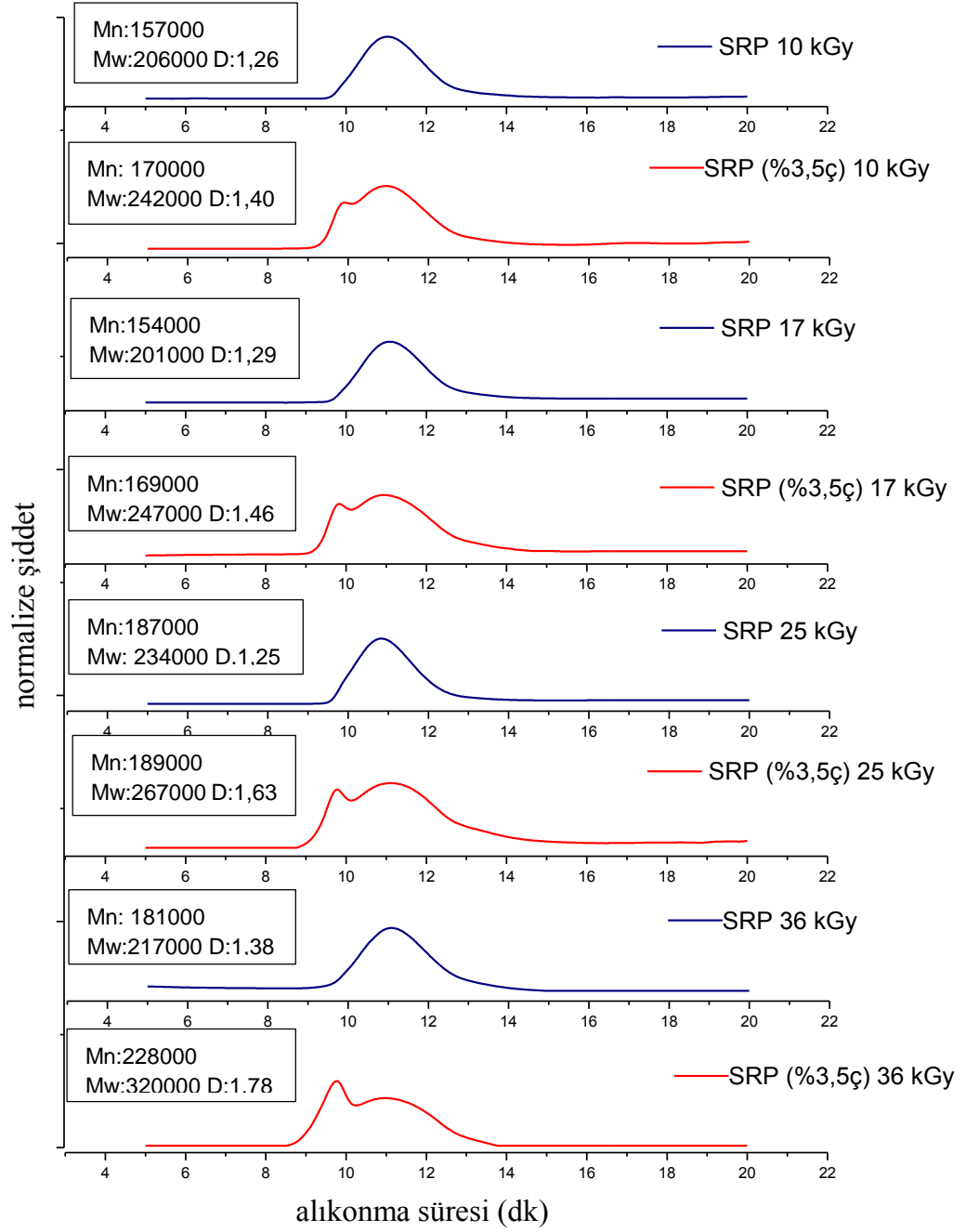
Stiren ve divinilbenzenin NMP yöntemiyle süspansiyon polimerizasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada da çapraz bağlanmış örneğin BAK ile karakterizasyonunda iki tepe noktalı pikler gözlenmiş ve yüksek molekül ağırlığına sahip olan pikin çapraz bağlanan kısma, diğer pikin ise çapraz bağlanmamış zincirlere ait olabileceği belirtilmiştir[49].

Tablo 5.1. RAFT ve SRP ile sentezlenen 25 kGy ve 36kGy ışınlanmış örneklerin dönüşüm ve molekül ağırlıkları

	% dönüşüm	Mn (teorik)	Mn (deneysel)	Mw	D
RAFT 25 kGy	1,45	1700	3100	3400	1,09
RAFT (%3,5ç) 25 kGy	1,5	-	3400	4100	1,21
SRP 25 kGy	3,75	-	187000	234000	1,25
SRP (%3,5ç) 25 kGy	4,17	-	189000*	267000*	1,53
RAFT 36 kGy	3,5	3600	3200	3700	1,14
RAFT (%3,5ç) 36 kGy	4,2	-	4800	6000	1,24
SRP 36 kGy	5,9	-	181000	217000	1,38
SRP (%3,5ç) 36 kGy	6,5	-	228000*	320000*	1,78

* jelleşme gözlenmiştir

Tablo 5.1 de verilen molekül ağırlıkları incelendiğinde RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örnekler için düşük ışınlanma dozunda çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen örneklerin molekül ağırlıkları oldukça yakındır. Daha yüksek ışınlanma dozuna çıkıldığında dönüşüme bağlı olarak molekül ağırlığı artmaktadır. Bu artış, çapraz bağlayıcı kullanılan örneklerde çapraz bağlanma reaksiyonlarına bağlı olarak daha belirgin olmuştur. SRP ve RAFT ile sentezlenen örnekler karşılaştırıldığında ise SRP ile sentezlenen polimerin düşük ışınlanma dozlarında yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görülmektedir. Bu durum SRP nin büyüme basamağının oldukça hızlı gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



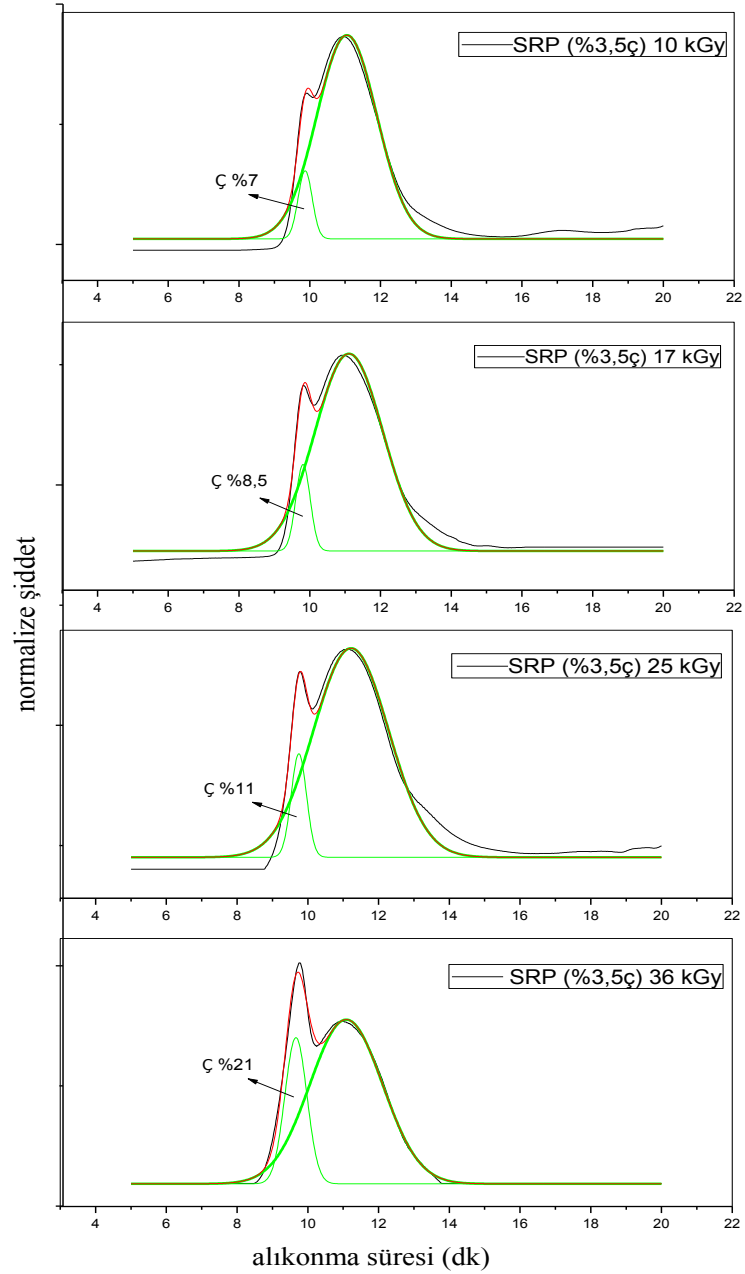
Şekil 5.6. SRP ile sentezlenen 10kGy-36kGy aralığında ışınlanmış örnekler için kromatogramlar

Tablo 5.2. SRP ile sentezlenen örneklerin 10kGy, 17kGy, 25kGy ve 36kGy ışınlama dozlarında dönüşüm ve molekül ağırlıkları

	%dönüşüm	Mn	Mw	D
SRP 10 kGy	1,5	157000	206000	1,26
SRP (%3,5ç) 10 kGy	1,8	170000	242000	1,40
SRP 17 kGy	2,2	154000	201000	1,29
SRP (%3,5ç) 17 kGy	2,5	169000*	247000*	1,46
SRP 25 kGy	3,75	187000	234000	1,25
SRP(%3,5ç) 25 kGy	4,17	189000*	267000*	1,63
SRP 36 kGy	5,9	181000	217000	1,38
SRP (%3,5ç) 36 kGy	6,5	228000*	320000*	1,78

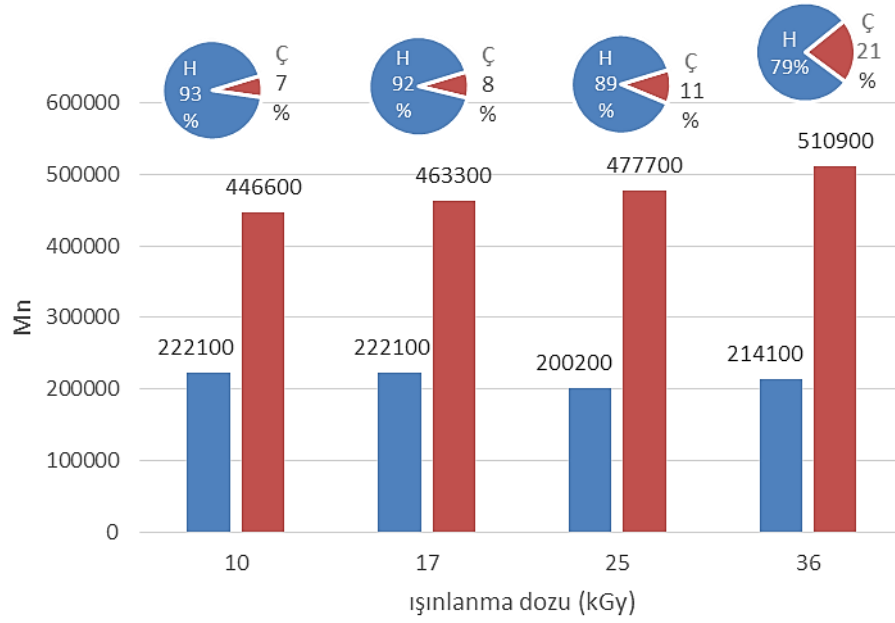
* jelleşme gözlenmiştir

SRP ile sentezlenen polimerlere ait piklerde çapraz bağlayıcı içeren örnekler için ışınlama dozu arttıkça, çapraz bağlanma miktarının artmasıyla iki boyunlu pikin büyük molekül ağırlığına sahip olanında artış gözlenmektedir. Bu piklere dekonvolüsyon uygulanmış ve bimodal davranışlar Şekil 5.7 de incelenmiştir. Dekonvolüsyon Guassian eğrileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.7. SRP (%3,5ç) örneklerine ait kromatogramların dekonvolüsyon uygulanmış pikleri

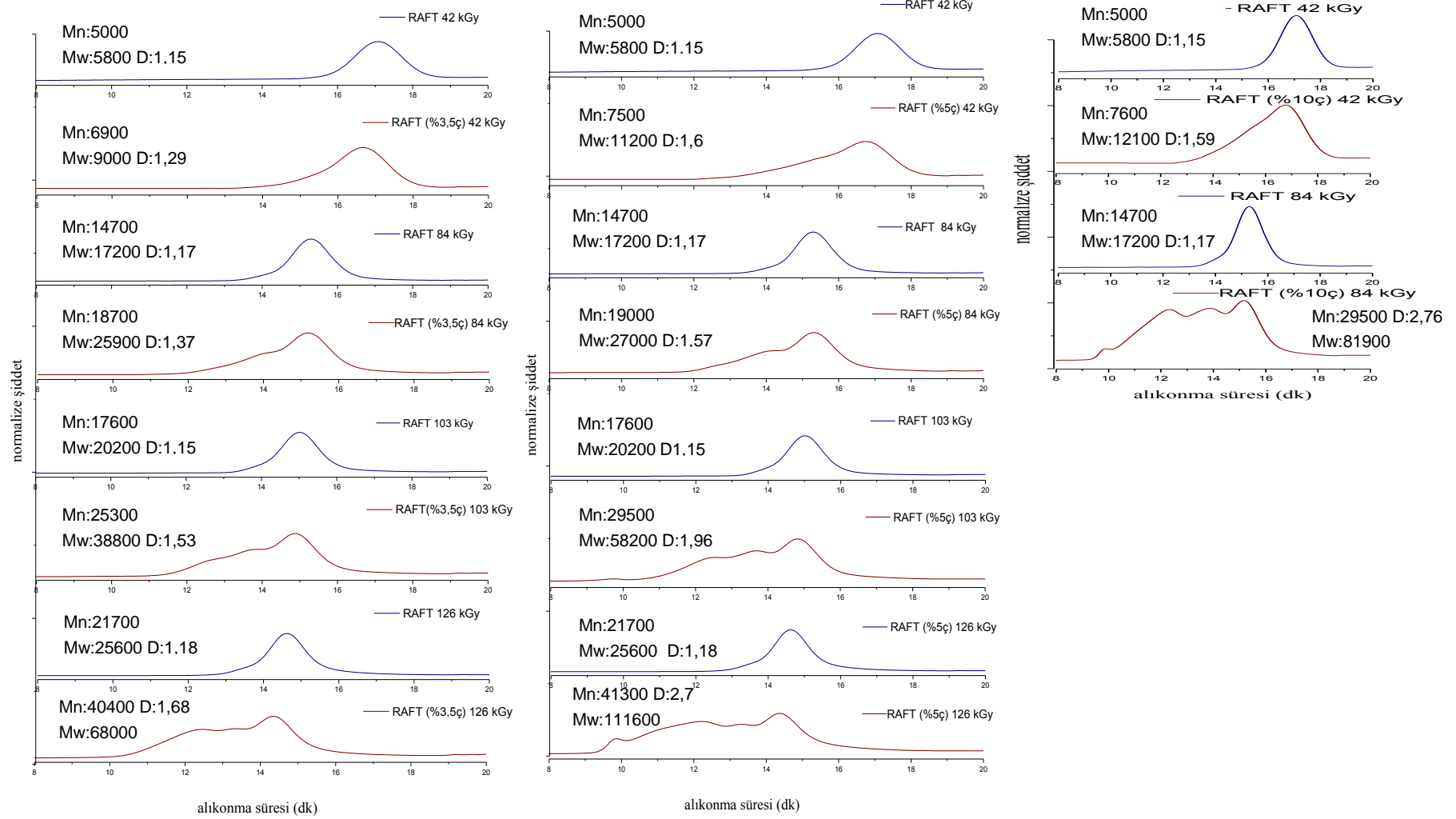
Çapraz bağlı kısma ait piklerin toplam pik alanı içindeki oranları hesaplanmıştır. Işınlanan doz miktarı arttıkça, artan dönüşümlerle çapraz bağlanan kısmın yüzde oranında artış görülmektedir. Dekonvolüsyon yapılan piklerin molekül ağırlıklıkları hesaplanarak Şekil 5.8 de incelenmiştir.



Şekil 5.8. SRP(%3,5ç) örneklerine ait dekonvolüsyon uygulanmış piklerin molekül ağırlığı dağılım grafiği (H:homopolimeri Ç: çapraz bağlanan kısım ifade etmektedir.)

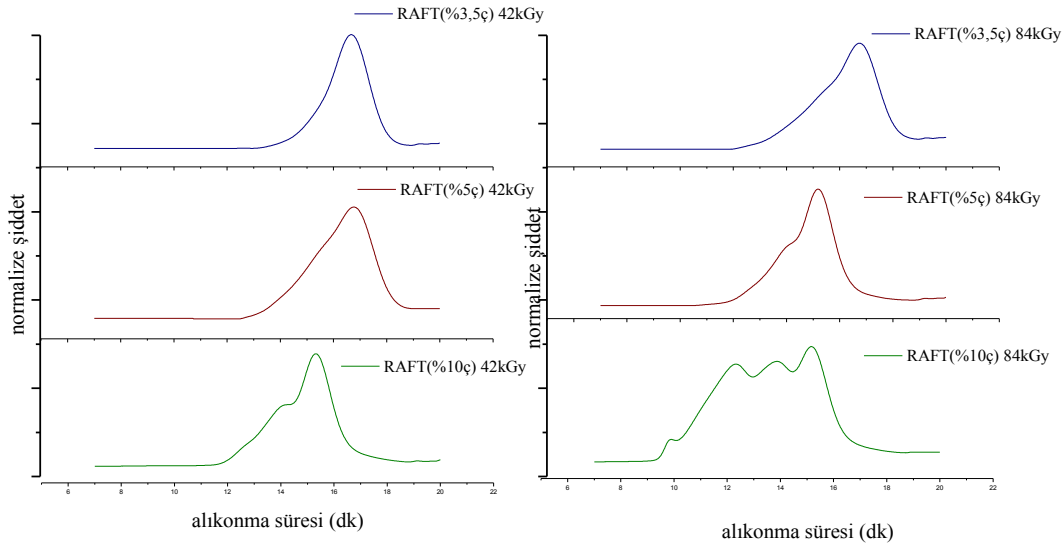
Şekil 5.8 de SRP(%3,5ç) örneğinin dekonvolüsyonu sonucunda bulunan çapraz bağlanan kısımlara ve homopolimerlere ait piklerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Artan doz miktarlarında çapraz bağlanan kısımların toplam pik içindeki yüzde oranları artarken, molekül ağırlıklarındaki değişimin çok büyük olmadığı görülmektedir.

RAFT polimerizasyonunda dönüşüm ve çapraz bağlanma oldukça yavaş gerçekleştiği için yüksek ışınlanma dozlarında inceleme yapmak daha uygundur. Daha yüksek ışınlanma dozlarında yapılan incelemeler Şekil 5.9 da incelenmiştir.



Şekil 5.9. RAFT (%3,5ç) RAFT (%5ç) ve RAFT (%10ç) örneklerine ait kromatogramlar

RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içermeyen örnekler için ışınlanma dozunun artmasıyla, dönüşümde meydana gelen artışa bağlı olarak yüksek molekül ağırlığına doğru gerçekleşen kayma kromatogramdan görülmektedir. Çapraz bağlayıcı içeren örneklerde ise ışınlama dozunun artışıyla piklerde yüksek molekül ağırlıklarına doğru kaymanın yanısıra yüksek molekül ağırlığı yönünde omuz oluşumu gözlenmektedir. Bu durum polimer içindeki çapraz bağlanan kısımların giderek arttığını göstermektedir. Çapraz bağlayıcı ajan oranı arttıkça Şekil 5.10 da görüldüğü gibi omuzların oluşumu daha düşük ışınlama dozlarında daha belirgin görülmeye başlamaktadır. Bu piklere dekonvolüsyon uygulanarak Şekil.5.12 de incelenmiştir. Ayrıca BAK analiz sonuçları toplu bir şekilde Tablo.5.3 de sunulmuştur.



Şekil 5.10. 42kGy ve 84kGy dozlarında ışınlanmış RAFT(%3,5ç) RAFT(%5ç) ve RAFT(%10ç) örneklerine ait kromatogramların karşılaştırılması

Tablo 5.3. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerin molekül ağırlıkları ve dispersite değerleri

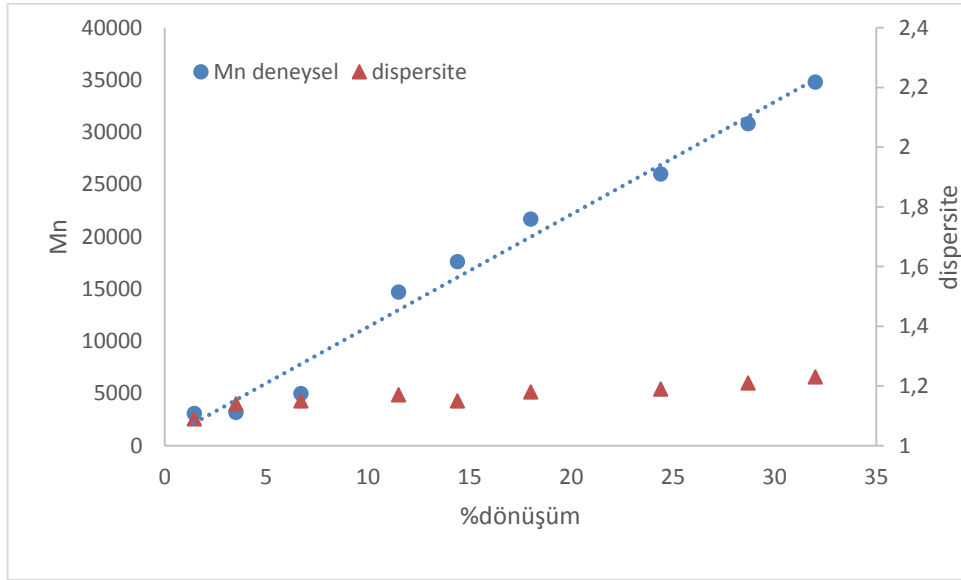
doz kGy	RAFT					RAFT (%3.5ç)				RAFT (%5ç)				RAFT (%10ç)			
	% dönü- şüm	Mn _(t) ^a	Mn _(d) ^b	Mw	D	% dönü- şüm	Mn	Mw	D	% dönü- şüm	Mn	Mw	D	% dönü- şüm	Mn	Mw	D
42	6,7	6700	5000	5800	1,15	8,7	6900	9000	1,29	10,1	7500	11200	1,6	12	7600	12100	1,59
84	11,5	11400	14700	17200	1,17	14,7	18700	25900	1,37	16,5	19000	27000	1,57	19,5	29500*	81900*	2,76
103	14,4	14100	17600	20200	1,15	17	25300	38800	1,53	19,3	29500*	58200*	1,96				
126	18	17600	21700	25600	1,18	20,5	40400*	68000*	1,68	23,8	41300*	111600*	2,7				
168	24,4	23700	26000	31000	1,19												
210	28,7	27800	30800	37600	1,21												
252	32	31000	31800	39200	1,23												

* jelleşme gözlenmiştir ^a Eş. 4.2 ile hesaplanan teorik Mn değeri ^b deneysel olarak bulunan Mn değeri

Tablo 5.3. de verilen molekül ağırlığı değerleri incelendiğinde öncelikle tüm örnek türleri için ışınlama dozu arttıkça molekül ağırlığındaki artış görülmektedir. Çapraz bağlayıcı içermeyen örnekler için bunun nedeni deneysel çalışmalar bölümünde verilen eşitlik 4.2 den de görüldüğü gibi, dönüşümde artış olmasıdır.

$$Mn_{(teo)} = M_{DDMAT} + \frac{n_{monomer}}{n_{DDMAT}} M_{st} \times \text{dönüşüm} \quad (4.2)$$

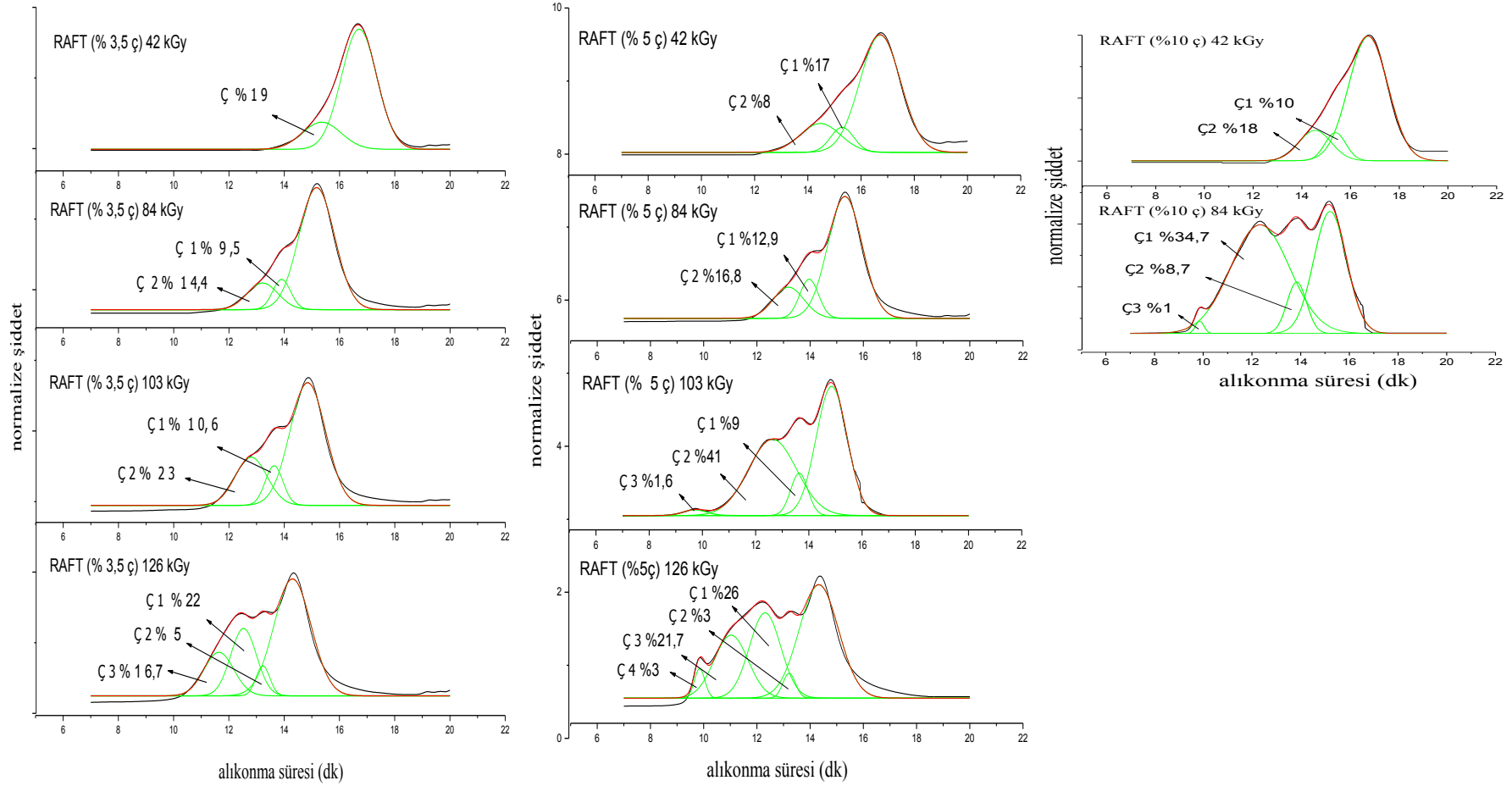
Çapraz bağlayıcı içeren örneklerde ise dönüşüme ek olarak çapraz bağlanma reaksiyonları molekül ağırlığındaki bu artışta rol oynamaktadır. Çapraz bağlayıcı içeren örneklerin molekül ağırlıklarının aynı dozda ışınlanmış çapraz bağlayıcı içermeyen örneklere göre daha yüksek olması ve bu farkın çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla daha belirginleşmesi molekül ağırlığı artışında çapraz bağlanma reaksiyonlarının etkisini göstermektedir. Çapraz bağlayıcı içermeyen RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örneklerin dispersite değerleri oldukça düşüktür (1,2 civarındadır). Tablodan görüldüğü gibi BAK ile bulunan Mn değerleri, (4.2) eşitliği ile hesaplanan teorik Mn değerleri ile uyumludur. Bu durum RAFT polimerizasyonu ile teorik olarak hedeflenen değerlere yakın ve zincir uzunlukları birbirine benzer polimerler elde edilmesinin bir sonucudur.



Şekil 5.11. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içermeyen örnek için dönüşüme karşı Mn ve dispersite grafiği

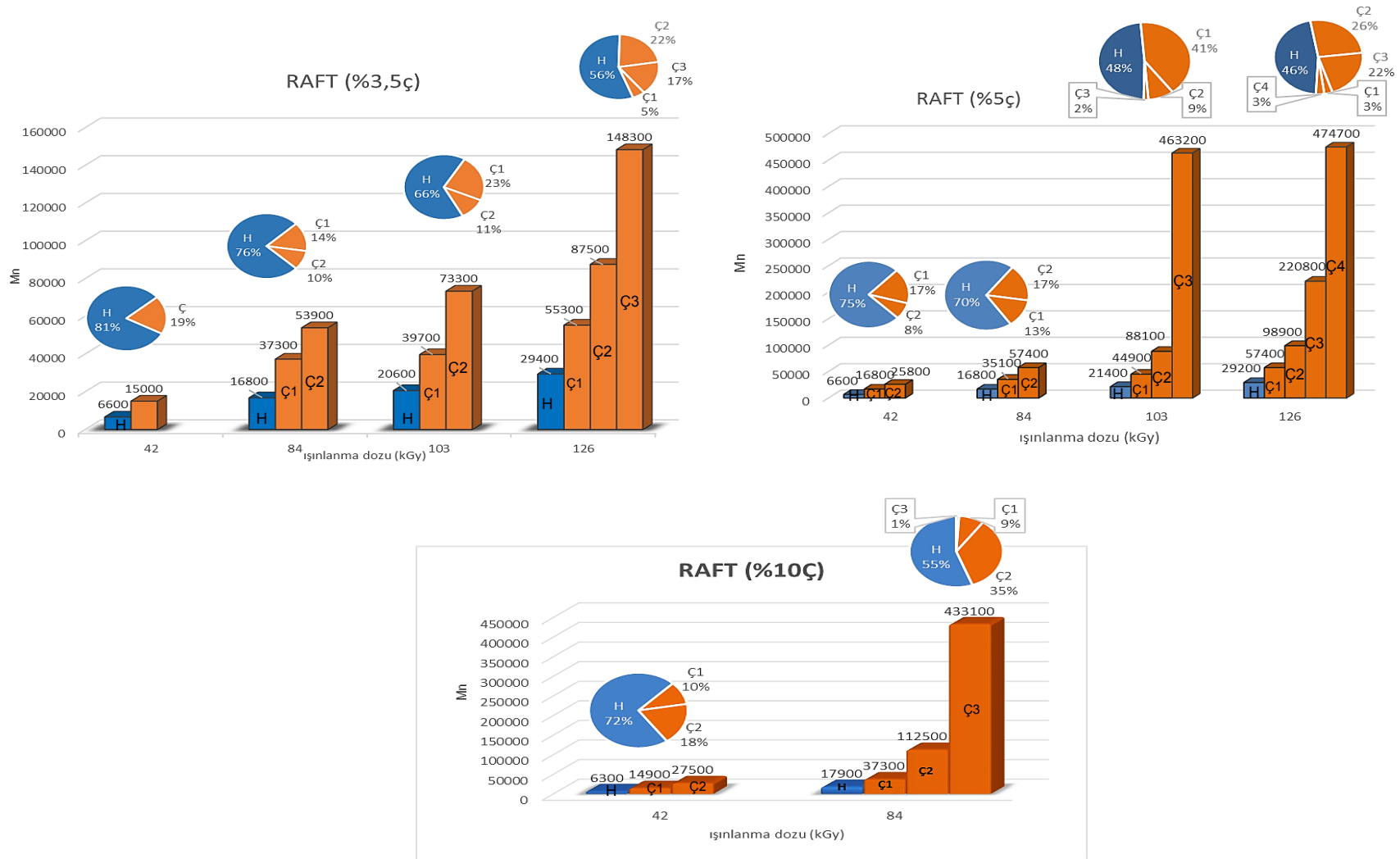
Ayrıca şekil 5.11 de görüldüğü gibi RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen ve çapraz bağlayıcı içermeyen örnek için dönüşümle molekül ağırlığı arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu sonuçlar RAFT mekanizmasının başarılı bir şekilde yürüdüğünü

göstermektedir. Ancak örneğin çapraz bağlayıcı içermesi durumunda zincirlerin bir kısmı çapraz bağlanmaya başlamakta ve ışınlama miktarının artmasıyla çapraz bağlanan kısımlar da artmaktadır. Kromatogramda görüldüğü gibi çapraz bağlanmalar kümelenmeler şeklinde meydana gelmektedir, bunun sonucu olarak ışınlama miktarıyla birlikte dispersite değerleri de artmaktadır.

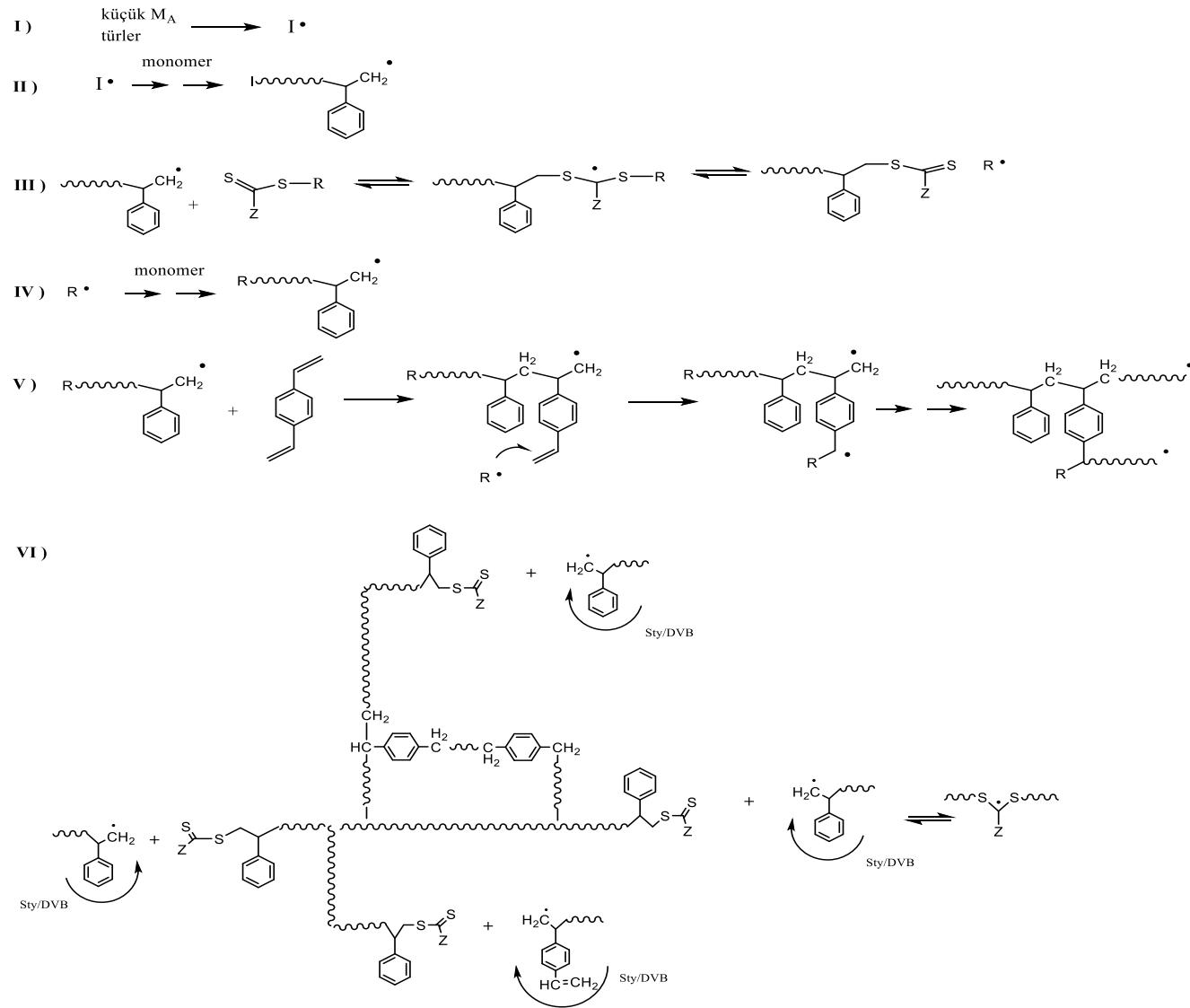


Şekil 5.12. RAFT (%3,5ç) RAFT (%5ç) ve RAFT (%10ç) örneklerine ait kromatogramların dekonvolüsyon yapılmış pikleri

Farklı çapraz bağlayıcı oranlarında RAFT polimerizasyonu ile sentezlenmiş örneklerin piklerine dekonvolüsyon uygulanarak çapraz bağlanan kısımlara ait kümelenmelerin toplam pik alanı içindeki oranları bulunmuştur. Dekonvolüsyon sonucu elde edilen piklerin molekül ağırlıkları hesaplanarak toplam pik alanı içerisindeki yüzdeleriyle Şekil.5.13 de incelenmiştir. Işınlanma dozu arttıkça çapraz bağlanan kısımların artışı pik alanlarından görülmektedir. Çapraz bağlanan bölümlerin molekül ağırlıkları da artan doz miktarıyla artmaktadır. Bu durum RAFT polimerizasyonu varlığında çapraz bağlanan zincirlerin, zincir uçlarının hala aktif olduğunu ve bu uçlardan büyümeye ve çapraz bağlanmaya devam edebildiğini göstermektedir. SRP ile sentezlenen örneklere ait piklerin dekonvolüsyonu sonucunda çapraz bağlanan kısımların molekül ağırlıkları incelendiğinde ise (Şekil 5.8) artan doz miktarlarında molekül ağırlığının büyük oranda değişmediği görülmüştü. Bu sonuçlardan yola çıkarak çapraz bağlayıcı ajan varlığında gerçekleştirilen RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma Şekil.5.14'te verilmiştir.



Şekil 5.13. RAFT ile sentezlenen çapraz bağlı örneklerin dekonvolüsyon yapılmış piklerinin molekül ağırlıkları dağılım grafiği

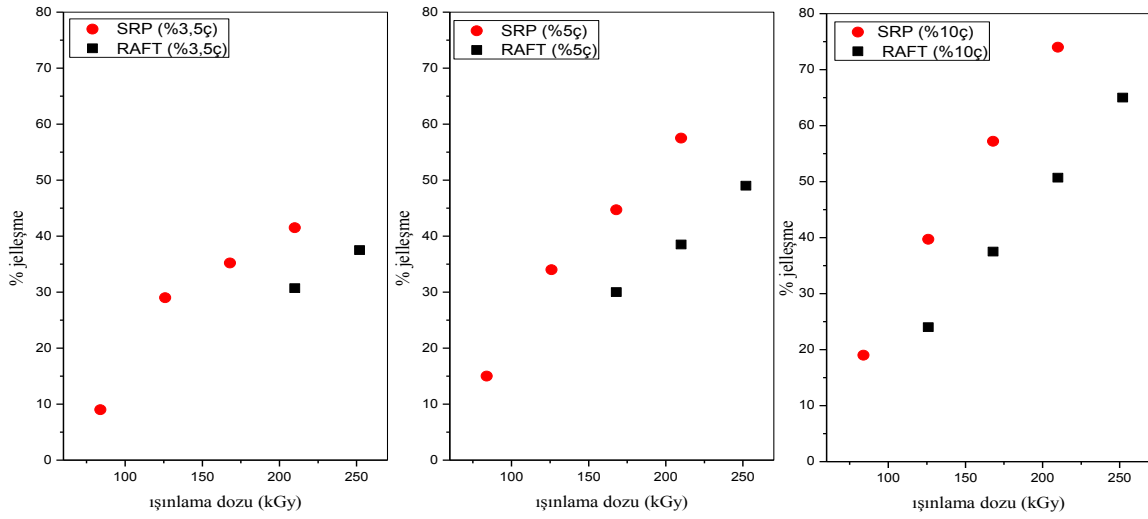


Şekil 5.14. Çapraz bağlayıcı varlığında gerçekleştirilen RAFT polimerizasyonu için önerilen mekanizma

Şekil.5.14'de önerilen mekanizma da I ve II basamakları başlama, III. basamak zincir transfer, IV. basamak yeniden başlama, V. basamak zincir büyümesi ve VI. basamak çapraz bağlanarak büyümüş zincir için zincir dengesi basamağını göstermektedir. VI. basamakta gösterildiği gibi çapraz bağlanan kısımların zincir uçlarının aktifliğini kaybetmeyerek büyüme ve çapraz bağlanmaya devam edebilmesi çapraz bağlayıcı varlığında da RAFT mekanizmasının yürüdüğünü göstermektedir.

5.2. Jelleşme Sonrası Karakterizasyon

5.2.1. Jelleşme Oranının ve Jelleşme Dozunun Belirlenmesi

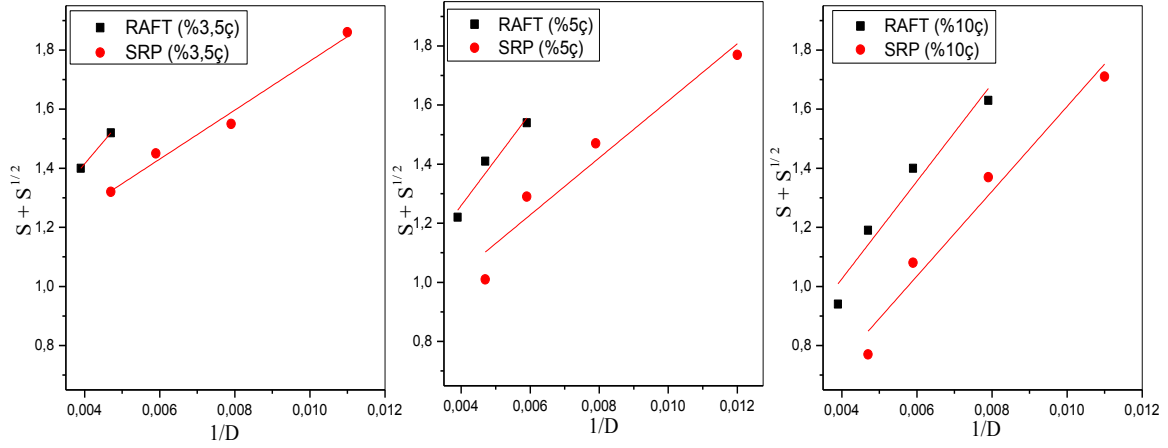


Şekil 5.15. % jelleşme - ışınlama dozu grafiği

Şekil 5.15 de RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin jelleşme yüzdeleri verilmiştir. Artan doz miktarıyla jelleşme yüzdesinin arttığı görülmektedir. Grafikte verilen jelleşme yüzdeleri duvardan duvara jelleşmenin gözlemlendiği doz miktarlarında hesaplanmıştır. Jelleşmenin başladığı doz Charlesby-Pinner eşitliği [72] kullanılarak belirlenebilir.

$$S + S^{1/2} = p_0/q_0 + 1/(q_0\mu_1 D) \quad (5.1)$$

S çözümlenir (1 – jelleşme oranı), D radyasyon dozu, p_0 ve q_0 radyasyonla bozunma ve çapraz bağlanma sabitleri, μ_1 başlangıç ağırlıkça ortalama polimerizasyon derecesini göstermektedir. Jelleşmenin başladığı dozu bulmak için $S+S^{1/2}$ ye karşı $1/D$ grafiği çizilir. $1/D=0$ için p_0/q_0 , $S+S^{1/2}$ nin 2 ye ekstrapolasyonu ile de jelleşmenin başladığı doz (D_g) hesaplanır. Doğru eğimi ise $1/q_0\mu_1$ değerini vermektedir.



Şekil 5.16. %3,5 %5 ve %10 çapraz bağlayıcı içeren örnekleri için $S+S^{1/2}$ ile $1/D$ ilişkisini gösteren grafikler

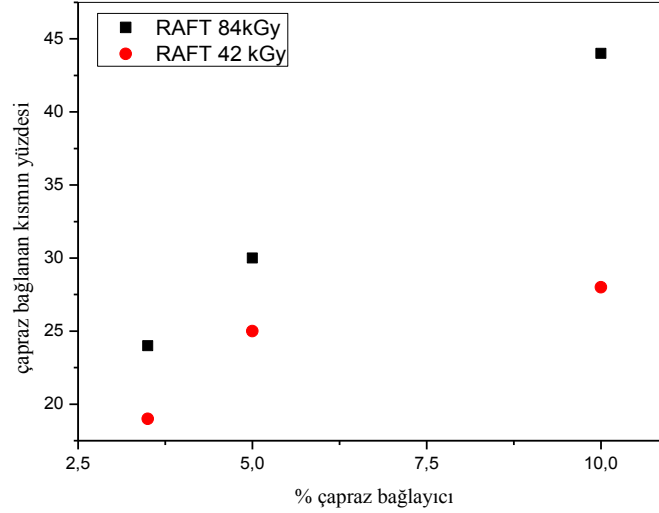
Tablo 5.4. Radyasyonla çapraz bağlanma-bozunma sabitleri ve jelleşmenin başladığı doz değerleri

Çapraz bağlayıcı yüzdesi	RAFT		SRP	
	P_0/q_0	Jelleşmenin başladığı doz (Dg) (kGy)	P_0/q_0	Jelleşmenin başladığı doz (Dg) (kGy)
3,5	0,93	126	0,81	83
5	0,63	115	0,60	78
10	0,36	101	0,17	76

Charlesby-Pinner eşitliği radyasyonla çapraz bağlanan polimerlerde jelleşmenin başladığı doz miktarını belirlemek için kullanılır. Yapılan bu çalışmada çapraz bağlanmanın tek kaynağı radyasyon değildir, ayrıca ortamda çapraz bağlayıcı ajan bulunmaktadır ve ışınlanma sırasında polimerizasyon devam etmektedir. Bu sebeplerden dolayı Charlesby-Pinner eşitliği kullanılarak bulunan dozlar her ne kadar çapraz bağlayıcı oranına ve polimerizasyon türüne göre beklenen şekilde olsa da, bu dozlardan daha düşük değerlerde jelleşme gözlenmiştir. SRP ile sentezlenen örneklerde düşük dönüşümlerde ve düşük dozlarda jelleşme başlamaktadır. SRP de hızlı büyüme basamağı ile polimerizasyon başlarında dönüşüm hızla artar ve uzun polimer zincirleri sentezlenir, bu uzun zincirlerin çapraz bağlanması daha kolay ve hızlı gerçekleşir. RAFT polimerizasyonunda ise transfer

ajanının varlığı büyüme basamağını yavaşlatır, dönüşüm yavaşlar, RAFT mekanizması gereği düşük dönüşümlerde daha kısa polimer zincirleri oluşur, bu durum da jelleşmeyi geciktirir. Ancak çapraz bağlayıcı oranının artması jelleşme noktasına ulaşmayı hızlandırır. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerde çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla daha düşük dozlarda jelleşme başladığı görülmektedir.

RAFT varlığında sentezlenen örnekler için 42 kGy ve 84 kGy dozlarında ışınlanan örneklerin çapraz bağlayıcı yüzdesine karşı çapraz bağlanan kısımların yüzde değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil.5.17). Çapraz bağlacının olmadığı değer için 0 a ekstrapolasyon yapılması sonucu radyasyondan kaynaklanan çapraz bağlanma yüzdesi elde edilmiştir. Her iki doz için de sonuç yaklaşık %15 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17. 42 kGy ve 84 kGy için % çapraz bağlayıcı-çapraz bağlanan kısım yüzdesi grafiği

5.2.2. Çapraz Bağlar Arası Ortalama Molekül Ağırlığının Bulunması

5.2.2.1. Reolojik Ölçümler

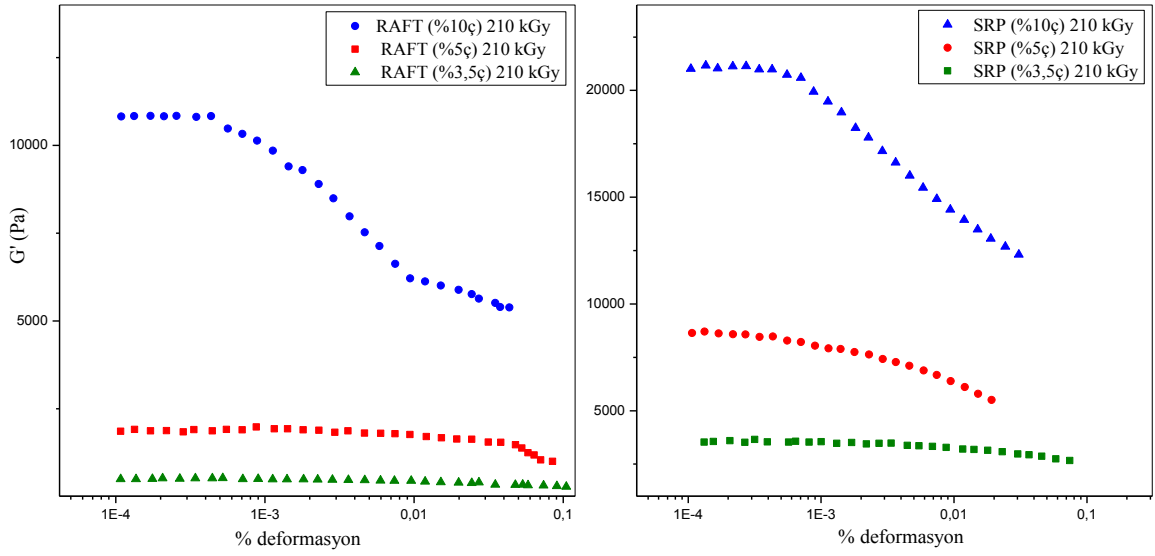
Jellerin ağ yapısı karakterizasyonu için reometre cihazı ile jellerin kayma modülü (shear modulus) değerleri bulunmuştur.

Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi reolojik analizde örnek üzerine belirli dönme frekansında (ω) sinüzoidal bir deformasyon (γ) uygulanarak gerilim (λ) cevabı ölçülür:

$$\lambda = \gamma_0 G'(\omega) \sin(\omega t) + \gamma_0 G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (3.28)$$

G' kayma depolama modülünü, G'' kayma kayıp modülünü ifade etmektedir.

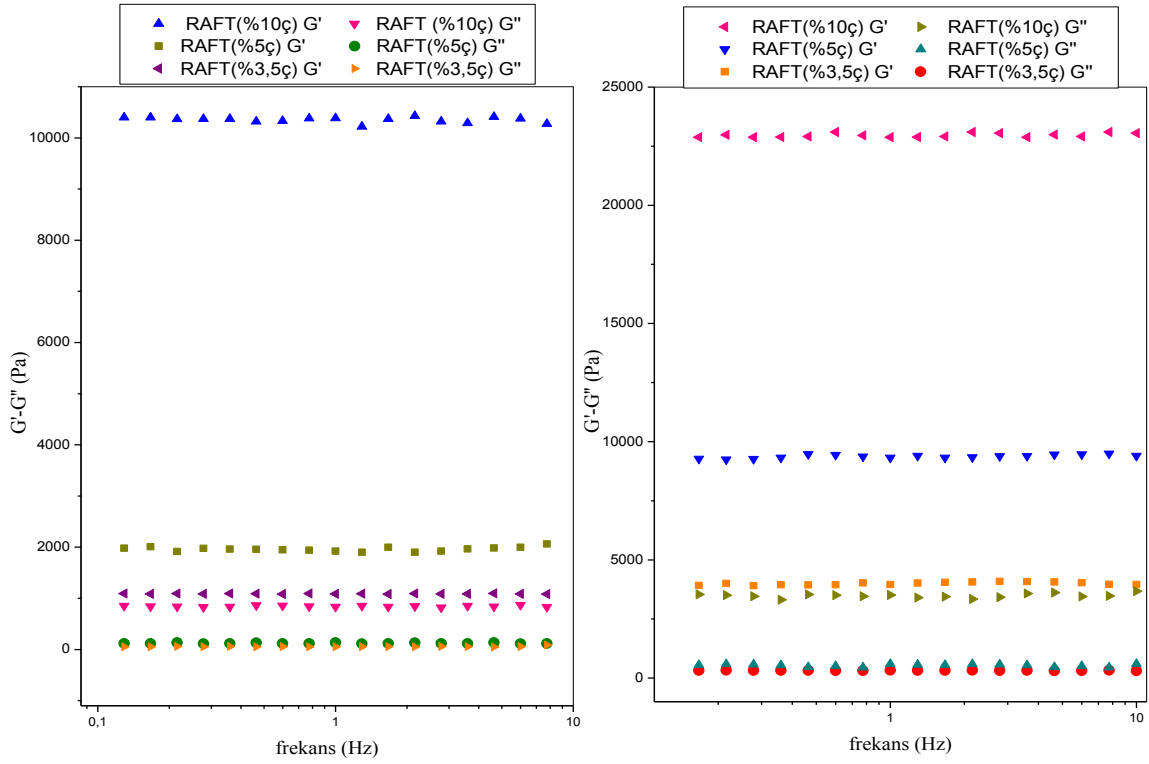
Reometre ile kayma modülü değerini bulmak için öncelikle jellere %0,0001-%0,1 deformasyon aralığında deformasyon taraması yapılarak doğrusal viskoelastik bölgenin tayini gerçekleştirilmiştir. Bu bölge içinde bir deformasyon değeri belirlenerek frekans taraması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.18. SRP ve RAFT ile sentezlenmiş 210 kGy ışınlanan jellere ait deformasyon taraması

Şekil 5.18 de 210 kGy dozunda ışınlanmış örnekler için deformasyon taraması sonuçları verilmiştir. Tüm örnekler için yapılan deformasyon taraması sonucunda RAFT ve SRP ile sentezlenen %10 çapraz bağlayıcıya sahip örneğin doğrusal viskoelastik bölgesinin oldukça dar olduğu görülmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması jelin daha sert olmasında neden olmaktadır. Bu durum düşük deformasyon değerlerinde bile doğrusal bölgenin dışına çıkılmasına neden olmaktadır. %10 çapraz bağlayıcı oranına sahip örnekler için optimum deformasyon değeri $\gamma = \%0,0002$ olarak belirlenmiştir. %5 ve %3,5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örnekler için ise doğrusal viskoelastik bölge %10 çapraz bağlayıcı içeren örneğe

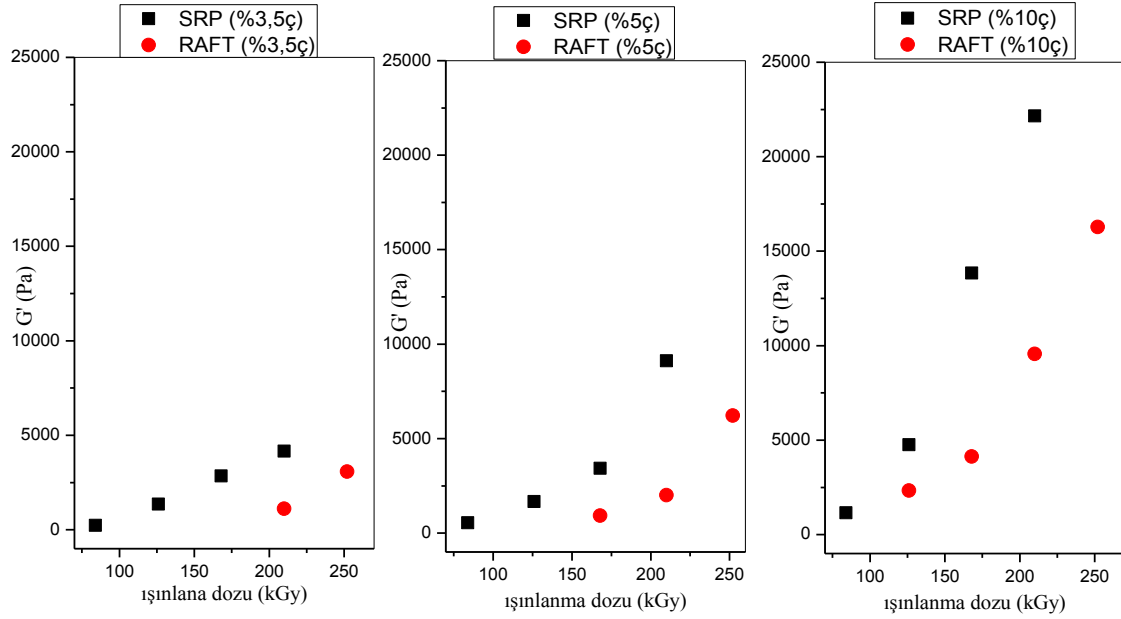
göre daha geniştir. Bu örnekler için optimum deformasyon değeri $\gamma=0,0005$ olarak belirlenmiştir. Frekans taramaları bu deformasyon değerlerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.19. SRP ve RAFT ile sentezlenmiş 210 kGy ışınlanan jellere ait frekans taraması

Tüm jeller belirlenen deformasyon değerinde, 10-0.1 Hz aralığında frekans taraması ile incelenmiştir. Frekans taraması sonucunda G' (kayma depolama modülü) ve G'' (kayma kayıp modülü) değerleri bulunmaktadır.

Çapraz bağlanarak jelleşen örneklerin katı benzeri davranış göstermesi nedeniyle tüm örnekler için maddenin elastik özelliklerinin bir ölçüsü olan G' değeri, viskoz özelliklerin ölçüsü olan G'' değerinden daha büyüktür. Bu nedenle jellerin elastik davranışını gösteren G' değerleri incelenecektir.

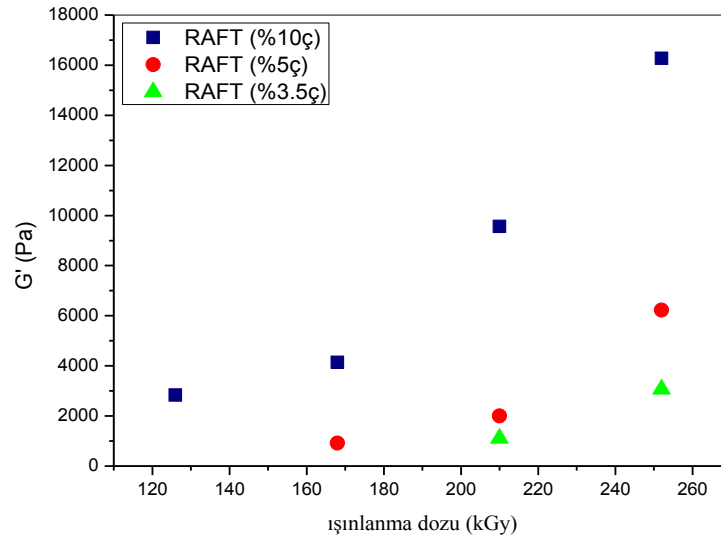


Şekil 5.20. SRP ve RAFT ile sentezlenen jellerin G' değerlerinin ışınlanma dozu ile değişimi

Şekil 5.20 incelendiğinde ışınlanma dozunun artmasıyla G' değerinin de arttığı görülmektedir. Bu durum ışınlanma dozunun artmasıyla jelleşmenin, dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğunun artışı ile maddenin elastik özelliklerini belirleyen G' değeri artmaktadır [73-76]. SRP ve RAFT ile sentezlenen örnekleri karşılaştırdığımızda SRP ile sentezlenen jellerin G' değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum SRP ile sentezlenen jellerin çapraz bağ yoğunluklarının daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır ve SRP ve RAFT polimerizasyonunun farklı çapraz bağlanma mekanizmalarına sahip olduğunu göstermektedir. SRP de reaksiyon başlarında hızlı büyüme basamağı ile oluşan uzun zincirlerin zincir gevşemesine (chain relaxation) fırsat bulamamasından dolayı çapraz bağlanmalar çoğunlukla zincir içinde (intramoleküler) meydana gelerek mikrojel yapıları oluşturmaktadır[3, 4]. Bu mekanizmada uzun zincirlerin difüzyonunun kısa zincirlere göre daha zor olmasının[77] da etkili olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle SRP ile sentezlenen örneklerde hem daha erken jelleşme görülmekte hem de jeller yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmaktadır. RAFT polimerizasyonunda ise transfer ajanının varlığı büyüme hızını yavaşlatmaktadır, büyüme sırasında zincir gevşemesi sağlanabilmekte ve bu sayede çapraz bağlanmalar çoğunlukla zincirler arasında (intermoleküler) meydana gelmektedir [2, 5, 78]. Sonuç olarak RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerin jelleşmesi gecikmektedir ve SRP'ye

oranla daha düşük G' değerlerine sahip olmalarından anlaşılacağı gibi düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip jel elde edilmektedir.

Oligo(etilen glikol)dimetakrilatın RAFT polimerizasyonu ve SRP ile sentezlendiği bir çalışmada örneklere ait depolama modülü değerleri karşılaştırıldığında; SRP ile sentezlenen örneğin daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olmasının bir sonucu olarak depolama modülü değerleri RAFT ile sentezlenen örneklerden daha büyük bulunmuştur[5].



Şekil 5.21. RAFT ile sentezlenen örneklerin G' değerinin ışınlanma dozu ile değişimi

Şekil 5.21 de üç farklı çapraz bağlayıcı oranında RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen jellerin doz miktarıyla değişen G' değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Yapılan incelemelere duvardan duvara jelleşmenin gözlemlendiği dozlarda başlanmıştır. %10 çapraz bağlayıcı içeren örnekte düşük dozlarda duvardan duvara jelleşme gözlenirken (126kGy) %5 ve %3,5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örneklerin bu aşamaya ulaşabilmesi için daha yüksek dozlarda ışınlanması gerekmektedir (sırasıyla 168kGy ve 210kGy). Çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla daha yoğun çapraz bağlanma gerçekleşmesi sonucunda G' değerinin arttığı görülmektedir.

Bu verilerle 3. bölümde elastik modülü kullanılarak çıkarılan (3.25) eşitliğinde elastik modülü yerine kayma depolama (G') modülü kullanılarak hesaplanan \overline{M}_c değerleri Tablo.5.6 da verilmiştir.

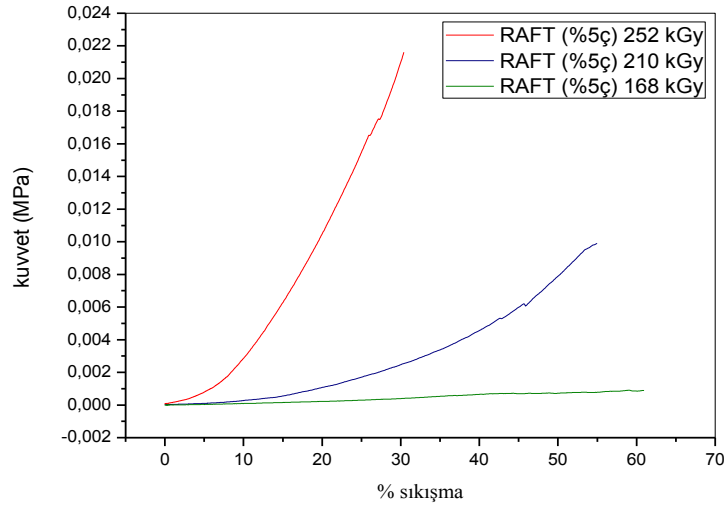
$$G' = \frac{A\rho}{M_c} RT v_{2m}^{1/3} v_{2r}^{2/3} \quad (3.25)$$

Hesaplama da kullanılan hacim oranları (v_{2r} , v_{2m}) Tablo.5.5 de verilmiştir. Örneklerin yoğunluğu amorf polistirenin yoğunluk değeri olan $1,05 \text{ Mg/m}^3$ [79] olarak alınmıştır.

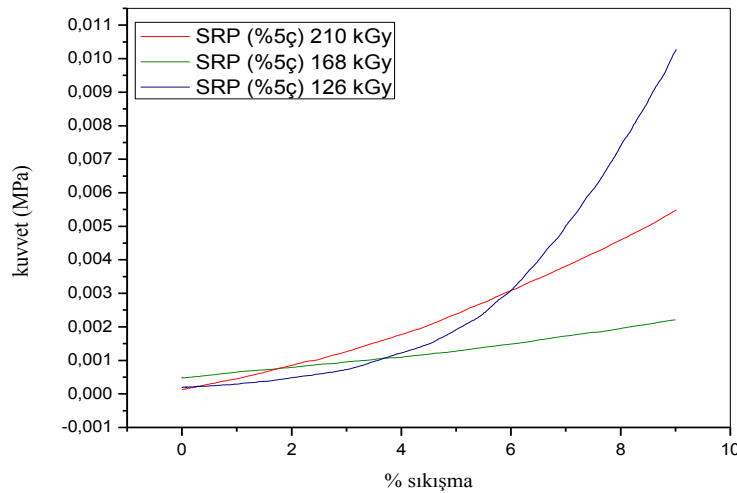
%5 çapraz bağlayıcıya sahip örnek için ayrıca farklı iki yöntem kullanılarak $\overline{M_c}$ değerleri hesaplanmıştır (Tablo 5.6). Bu yöntemler şişme testi ve mekanik testtir.

5.2.2.2. Mekanik Ölçümler

Mekanik test ile $\overline{M_c}$ değerinin hesaplanması için RAFT (%5ç) jellerine sıkıştırma testi uygulanarak elastik (young modulus) modülü (E) değerleri bulunmuştur.



Şekil 5.22. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet-%sıkışma eğrileri



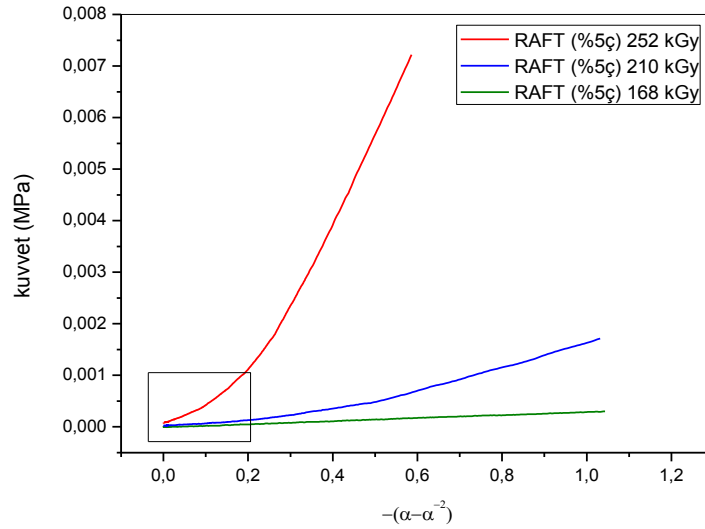
Şekil 5.23. SRP ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet-%sıkışma eğrileri

Şekil.5.22 de üç farklı ışınlama dozunda sentezlenen RAFT (%5ç) jellerinin kuvvet-%sıkışma eğrileri verilmiştir. Işınlama dozunun artmasıyla dönüşüm ve çapraz bağlanmanın artması sonucu jellerin elastik modülü değerleri de artmaktadır. Şekil.5.23 de SRP (%5ç) jellerinde de benzer şekilde ışınlama dozunun artışı ile elastik modülü değeri artmaktadır. Eğrinin daha yüksek % sıkışma ve kuvvet değerlerinde elastik modülü değerinin hesaplandığı başlangıç noktasındaki farklılık net bir şekilde görülemediği için eğrinin başlangıç bölümü verilmiştir. Jellerin elastik deformasyon teorisine göre elastik modülü değerlerinin bulunabilmesi için deformasyon oranları hesaplanmış (Eş.3.15) ve kuvvet- $(\alpha-\alpha^2)$ eğrileri oluşturulmuştur (Şekil.5.24 ve Şekil.5.25).

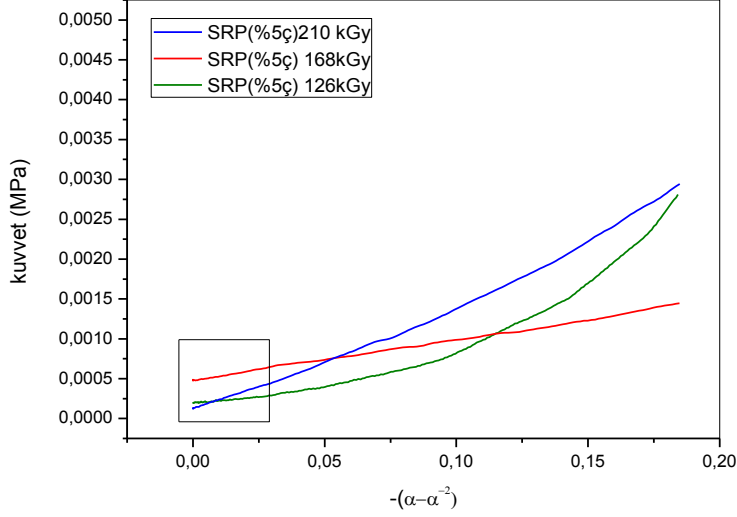
$$\alpha_t = \frac{L_t}{L_{it}} \quad (3.15)$$

Eğrilerin başlangıç kısmındaki doğrusal bölgenin eğiminden (Eş.3.22) elastik modülü değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan elastik modülü değerleri Tablo5.6 da verilmiştir.

$$f = E\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \quad (3.22)$$



Şekil 5.24. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet- $(\alpha-\alpha^2)$ eğrileri



Şekil 5.25. SRP ile sentezlenen (%5ç) jeller için kuvvet- $(\alpha-\alpha^2)$ eğrileri

RAFT (%5ç) ve SRP (%5ç) jellerinin elastik modülü değerlerinin (Tablo 5.6) verilen sayısal değerlerini karşılaştırdığımızda SRP ile sentezlenen jellerin oldukça yüksek elastik modülü değerlerine sahip olduğu görülmektedir. SRP ile sentezlenen jeller yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir ve çapraz bağ yoğunluğunun artması jellerin daha sert olmasına neden olmaktadır. Sertliğin artmasıyla malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olan elastik modülü değeri de artmaktadır.

Benzer şekilde 1,4-bütandiol diakrilat ile çapraz bağlanmış polibütil akrilatın SRP ve RAFT polimerizasyonunun gerçekleştirildiği çalışmada; her iki örnek türüne uygulanan mekanik test sonucunda RAFT ile sentezlenen jellerin daha yumuşak olduğu ve elastik modülü değerlerinin daha düşük olduğu bulunmuştur[8].

Tablo 5.5. \overline{M}_c değerinin hesaplanmasında kullanılan hacim değerleri

	doz	v_{2m}^a	v_{2r}^a	χ^c		doz	v_{2m}	v_{2r}	χ
RAFT (%3,5ç)	210	0,041	0,122		SRP (%5ç)	168	0,098	0,138	0,461
RAFT (%3,5ç)	252	0,068	0,174		SRP (%5ç)	210	0,131	0,230	0,472
SRP (%3,5ç)	126	0,040	0,126		RAFT (%10ç)	126	0,044	0,107	
SRP (%3,5ç)	168	0,060	0,138		RAFT (%10ç)	168	0,060	0,108	
SRP (%3,5ç)	210	0,079	0,142		RAFT (%10ç)	210	0,095	0,183	
RAFT (%5ç)	168	0,030	0,097	0,440	RAFT (%10ç)	252	0,133	0,247	
RAFT (%5ç)	210	0,062	0,180	0,450	SRP (%10ç)	126	0,071	0,130	
RAFT (%5ç)	252	0,096	0,225	0,465	SRP (%10ç)	168	0,153	0,218	
SRP (%5ç)	126	0,059	0,124	0,449	SRP (%10ç)	210	0,176	0,263	

^a hacim kesri (Eş. 3.8) ^b hacim kesri (Eş. 3.9) ^c Flory-Huggins etkileşim parametresi

Tablo 5.6. Ağ yapısı karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması

Örnek Adı	Doz kGy	G'(reometre) ^a N/m ²	$\overline{M_c}$ (reometre) ^b g/mol	E ^c (mekanik) N/m ²	$\overline{M_c}$ ^d (mekanik) g/mol	$\overline{M_c}$ ^e (şişme) g/mol	v_e ^{*f} mol/cm ³
RAFT-%3,5ç	210	1106	99300	-	-	-	1,06x10 ⁻⁵
RAFT-%3,5ç	252	3070	53900	-	-	-	1,95x10 ⁻⁵
SRP-%3,5ç	126	1355	82400	-	-	-	1,27x10 ⁻⁵
SRP-%3,5ç	168	2851	48600	-	-	-	2,16x10 ⁻⁵
SRP-%3,5ç	210	4052	37500	-	-	-	2,80x10 ⁻⁵
RAFT-%5ç	168	918	92900	293	290400	63500	1,13x10 ⁻⁵
RAFT-%5ç	210	2005	81600	1490	109600	26000	1,23x10 ⁻⁵
RAFT-%5ç	252	6224	35400	4090	53600	14800	2,96x10 ⁻⁵
SRP-%5ç	126	1667	75300	3940	31800	22400	1,39x10 ⁻⁵
SRP-%5ç	168	3532	45300	5620	28500	13200	2,30x10 ⁻⁵
SRP-%5ç	210	9121	27100	17440	14200	8200	3,87x10 ⁻⁵
RAFT-%10ç	126	2837	36400	-	-	-	2,88x10 ⁻⁵
RAFT-%10ç	168	4137	27900	-	-	-	3,76x10 ⁻⁵
RAFT-%10ç	210	9568	19900	-	-	-	5,27x10 ⁻⁵
RAFT-%10ç	252	16274	17200	-	-	-	6,10x10 ⁻⁵
SRP-%10ç	126	4471	30800	-	-	-	3,41x10 ⁻⁵
SRP-%10ç	168	13835	18200	-	-	-	5,76x10 ⁻⁵
SRP-%10ç	210	22152	13400	-	-	-	7,83x10 ⁻⁵

^a reometre ile bulunan depolama modülü ^b depolama modülü değeri ile hesaplanılan $\overline{M_c}$ (eş.3.25) ^c mekanik test ile bulunan elastik modülü ^d elastik modülü değeri ile hesaplanılan $\overline{M_c}$ (eş.3.25) ^e şişme deneyi ile hesaplanılan $\overline{M_c}$ (eş.3.11) ^f çapraz bağ yoğunluğu * v_e değerleri $\overline{M_c}$ (reometre) sonuçları ile hesaplanılmıştır.

Tablo 5.6 de örnekler için hesaplanan ağ karakteristik parametrelerinin sonuçları verilmiştir. Tür örnek türleri için kayma depolama modülü değerleriyle \overline{Mc} hesaplanırken, yalnızca %5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örnek için bunlara ek olarak şişme ve mekanik test deneyleri ile de \overline{Mc} değerleri hesaplanmıştır. Tabloda görülebileceği gibi %5 çapraz bağlayıcı içeren örnek için üç yöntemle bulunan \overline{Mc} değerleri RAFT ile sentezlenen örnek için SRP ye kıyasla daha yüksektir. Bu RAFT ile sentezlenen örneklerin çapraz bağ yoğunluğunun düşük olduğunu göstermektedir. Hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri (v_e) de bu durumu desteklemektedir. Ayrıca her iki örnek türü için de (RAFT ve SRP) doz miktarının artmasıyla dönüşümün artması sonucu \overline{Mc} değeri azalmaktadır.

Tüm örnekler için reometre ile bulunan kayma depolama modülü değerleri (Şekil.5.20) ve (Şekil.5.21) de incelenmişti. Bu modül değeri ile hesaplanan \overline{Mc} sonuçları tüm çapraz bağlayıcı oranlarında sentezlenen örneklerde (%3,5 %5 %10) RAFT ile sentezlenen örnekler için çapraz bağlayıcı miktarının artması ile azalmakta, aynı çapraz bağlayıcı oranında ise ışınlama dozunun artması ile azalmaktadır. SRP ile sentezlenen jeller için de \overline{Mc} değerleri RAFT ile sentezlenen jellerden daha düşüktür. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile \overline{Mc} değeri azalmaktadır. Reometre sonuçları ile bulunan \overline{Mc} değerini kullanarak (3.26) eşitliği ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluklarına (v_e) ait sayısal değerler verilmiştir. Bu sonuçlar da ışınlama dozunun artışı ile çapraz bağ yoğunluğunun arttığını ve SRP ile sentezlenen jellerin daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğunu göstermektedir.

Mekanik testlerden elde edilen elastik modülü (E) sonuçları da (3.25) eşitliğini kullanarak \overline{Mc} değerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elastik modülü ve depolama modülü değerlerinin her ikisinin de ışınlama dozunun artması ile arttığı ve SRP ile sentezlenen örneklere ait değerlerin RAFT ile sentezlenen örneklere ait değerlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Sayısal olarak karşılaştırdığımızda ise SRP ile sentezlenen örneklerin elastik modülü değerleri ve depolama modülü değerleri arasında oldukça belirgin bir fark gözlenmiştir.

Mekanik testte takılma gibi fiziksel çapraz bağlanmalar da kimyasal çapraz bağ gibi davranabileceğinden dolayı elastomerler için elastik modülü (E) ve kayma modülü (G) arasındaki ilişki ile ilgili olarak şu şekilde bir kabul yapılabilir[78]:

$$G \cong \frac{1}{3} E \quad (5.2)$$

SRP için önerilen mekanizmada reaksiyon başında sentezlenen uzun zincirlerin önce zincir içi çapraz bağlanmalar gerçekleştirip sonrasında zincirler arası çapraz bağlanmalarla ağ yapısını oluşturduğu düşünüldüğünde bu durum SRP ile sentezlenen jeller için mekanik test ile bulunan elastik modülü (E) değerinin, kayma depolama modülü (G') değerinden daha yüksek bulunmasına sebep olabilir. RAFT için önerilen mekanizmada ise daha yavaş büyüyen, daha kısa polimer zincirleri zincirler arası çapraz bağlanmalarla daha homojen yapılar oluşturması SRP ye oranla takılmalardan meydana gelebilecek etkiyi oldukça azaltmaktadır. Bunun sonucunda RAFT ile sentezlenen örnekler baktığımızda ise E ve G' arasındaki fark SRP örneklerindeki gibi fazla değildir. Ayrıca bu durum RAFT ile sentezlenen zincirlerin SRP ile sentezlenenlere oranla belirgin şekilde kısa olduğu göstermektedir ve BAK ile de elde edilen bu sonucu doğrulamaktadır.

Elastik modülü ile hesaplanan \overline{M}_c değerlerinde RAFT ve SRP ile sentezlenen jelleri kendi aralarında değerlendirdiğimizde daha önceki sonuçlarda olduğu gibi ışınlanma miktarının artmasıyla \overline{M}_c değerinin azaldığı görülmektedir. SRP ile sentezlenen jellerin mekanik testle elde edilen yüksek elastik modülü değerleri ile hesaplanan \overline{M}_c değerleri RAFT ile sentezlenen örnekler için değerlerden oldukça düşüktür.

5.2.2.3. Şişme Deneyleri

Şişme testi ile \overline{M}_c değerinin hesaplanması için önceki bölümlerde verilen (3.11) eşitliği kullanılmıştır.

$$M_c = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1 v_{2r}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (3.11)$$

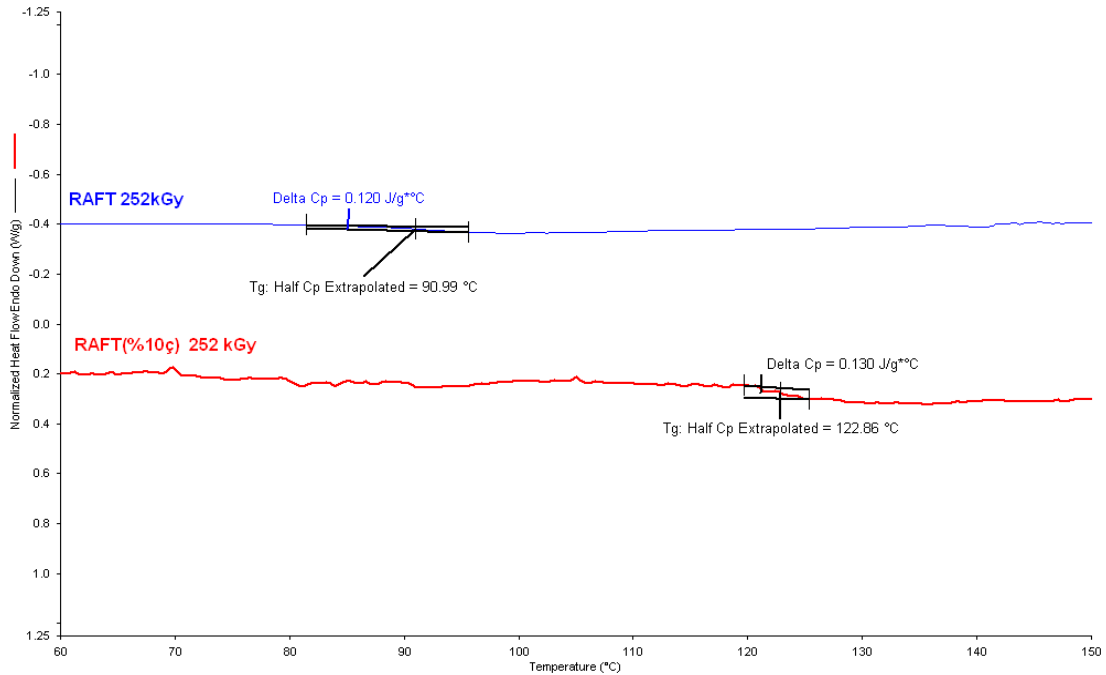
Hesaplama için kullanılan parametreler (v_{2r} , v_{2m} , χ) (Tablo 5.5) de verilmiştir. Polistiren-toluen sistemi için χ parametresi (5.3) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır[9].

$$\chi = 0,431 - 0,311v_{2m} - 0,036v_{2m}^2 \quad (5.3)$$

% 5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örnekler için şişme testi ile hesaplanan \overline{M}_c değeri incelendiğinde (Tablo 5.6) ise diğer iki yöntemle bulunan sonuçlara benzer şekilde RAFT ile sentezlenen jellerin \overline{M}_c değerlerinin SRP ile sentezlenenlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durumu daha önce bahsedilen RAFT ve SRP nin çapraz bağlanma mekanizmasının farklılığı ile açıklamak mümkündür. Ayrıca her iki örnek türü için de beklenildiği gibi çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla \overline{M}_c değeri azalmaktadır.

Literatürde akrilamit bazlı hidrojeller için şişme ve mekanik testlerle bulunan \overline{M}_c değerlerinin karşılaştırıldığı bir çalışma [80] mevcuttur ancak şişme, mekanik ve reolojik analizler kullanılarak üç yöntemle yapılan bir karşılaştırmaya rastlanmamıştır.

5.2.3. Termal Karakterizasyon

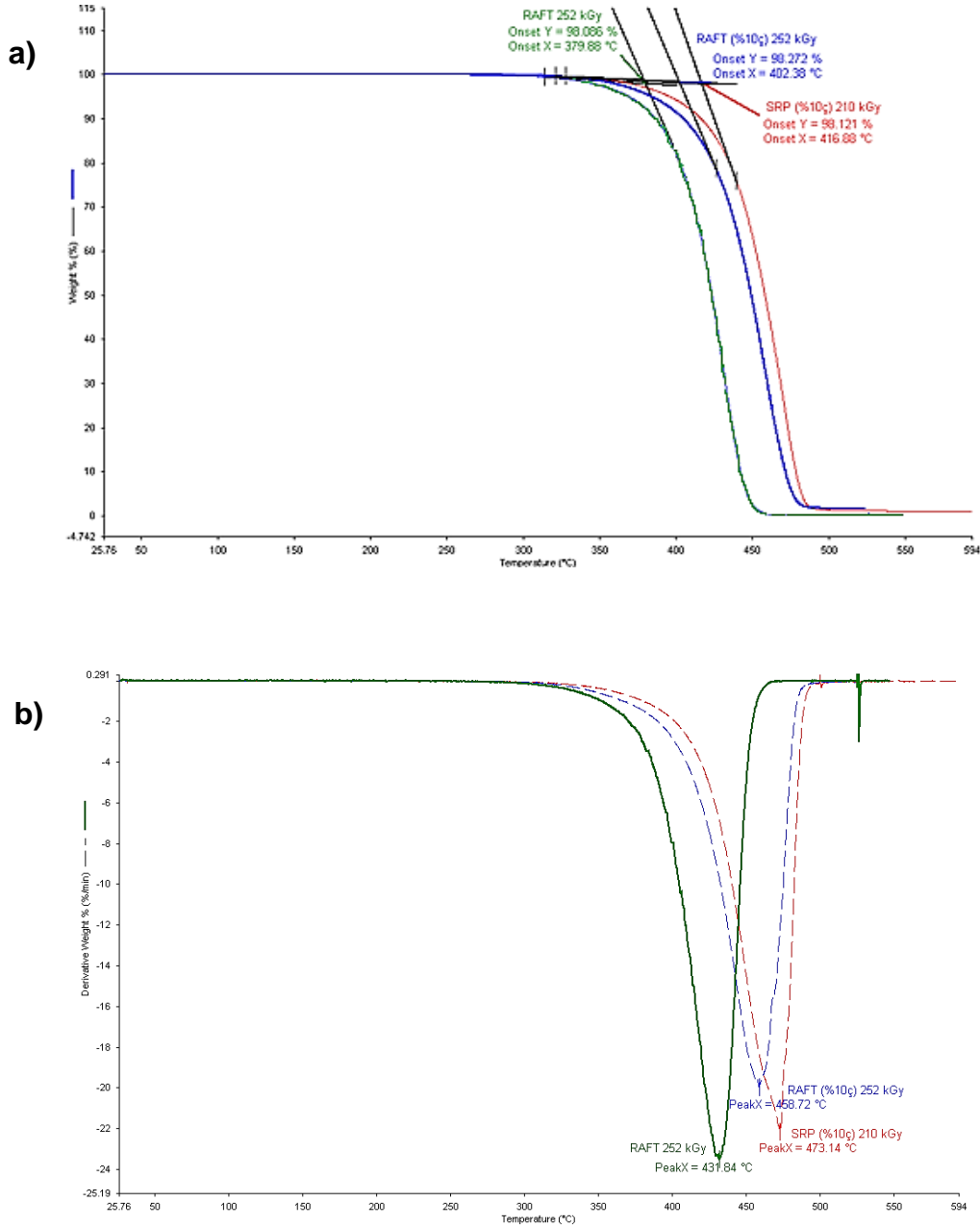


Şekil 5.26. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen 252kGy ışınlanmış %10 çapraz bağlayıcı içeren ve çapraz bağlayıcı içermeyen örnekler için DSC termogramları

Şekil 5.26 da verilen termograma göre RAFT ile sentezlenen polistirene ait Tg 91 °C olarak bulunmuştur. Polistirenin Tg değeri 100 °C dir. RAFT ile sentezlenen polistiren düşük molekül ağırlığında (Mn:34800) olduğu için Tg değeri daha düşüktür. Polistiren için Tg değerini Mn değerine göre eşitlik 5.4 ile hesaplamak mümkündür. Hesaplanan Tg değeri 95 °C dir, deneysel olarak bulunan sonuca yakındır.

$$Tg = 100 \text{ }^{\circ}\text{C} - \frac{1,8 \times 10^5}{Mn} \quad (5.4)$$

RAFT polimerizasyonu ile aynı dozda ışınlanmış %10 oranında çapraz bağlayıcı ile sentezlenen polistirenin ise çapraz bağlanmalardan dolayı zincir hareketliliği kısıtlanmakta ve Tg değeri artmaktadır (Tg: 123 °C).



Şekil 5.27. Çapraz bağlayıcı varlığında RAFT ve SRP ile sentezlenmiş ve çapraz bağlayıcı olmadan RAFT ile sentezlenmiş örneklerin (a) TGA termogramları (b) TGA eğrilerinin birinci türevi

Şekil.5.27(a) da RAFT polimerizasyonu ile 252kGy dozda ışınlanmış çapraz bağlayıcı içeren ve içermeyen örnekler ile SRP ile çapraz bağlayıcı varlığında

sentezlenmiş 210 kGy ışınlanmış örneğe ait termogramlar verilmiştir. Şekil.5.27(b) de ise bu eğrilerin türevleri görülmektedir. Termogramları incelediğimizde en erken bozunmaya başlayan örneğin RAFT ile sentezlenmiş çapraz bağlayıcı içermeyen polistirene ait olduğu görülmektedir. Aynı dozda ışınlanmış RAFT (%10ç) örneği ise çapraz bağlandığı için termal kararlılığı artmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır. SRP (%10ç) 210 kGy örneğinin Tablo.5.6 da verilen değerlerde RAFT (%10ç) 252 kGy örneğinden daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle SRP (%10) 252 kGy örneği en yüksek termal kararlılığa sahip örnektir ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamaktadır.

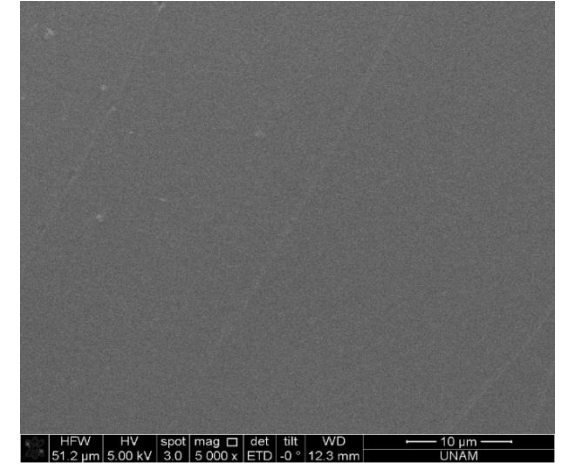
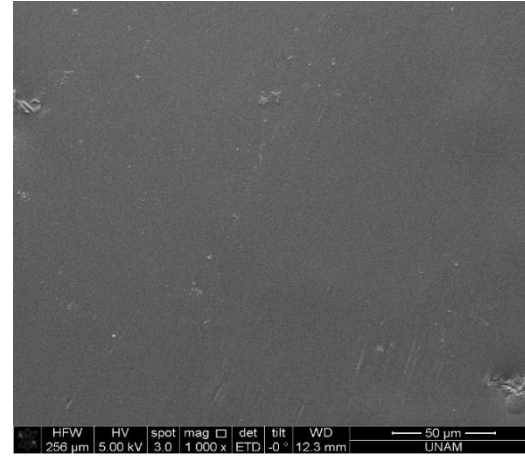
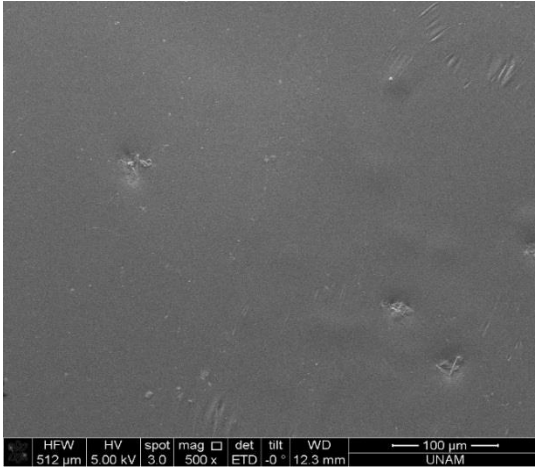
5.2.4.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Karakterizasyon

RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. RAFT ile sentezlenen örneklerden farklı çapraz bağlayıcı oranlarındaki jeller için 210 kGy dozunda ışınlanan örnekler seçilmiştir. SRP örneklerinde ise dönüşümler yüksek olduğundan RAFT ile sentezlenen örneklerle daha yakın dönüşümler olması amacıyla 168 kGy dozunda ışınlanan örnekler seçilerek karşılaştırılmıştır.

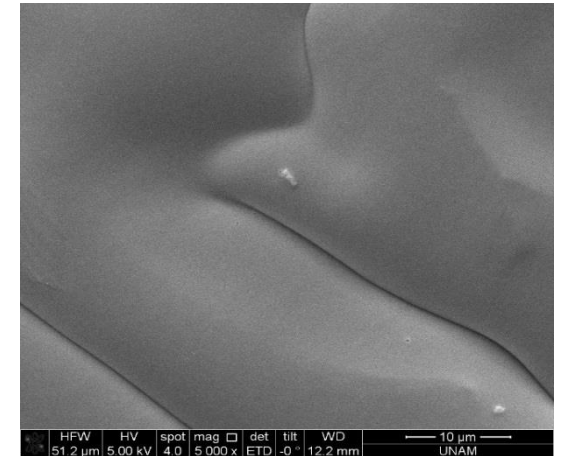
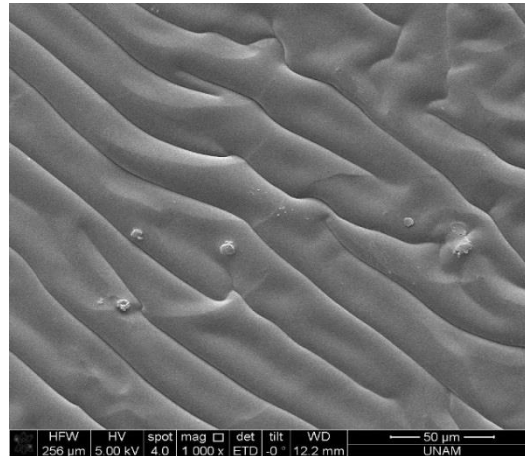
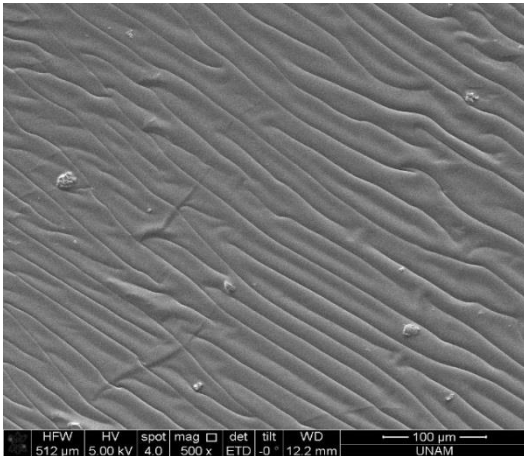
Tablo 5.7 SEM analizi yapılan örneklerin % dönüşümleri

% çapraz bağlayıcı oranı	RAFT % dönüşüm	SRP % dönüşüm
%3,5	30,7	35,2
%5	38,5	44,7
%10	50,5	57,2

RAFT
(%3,5ç)



SRP
(%3,5ç)



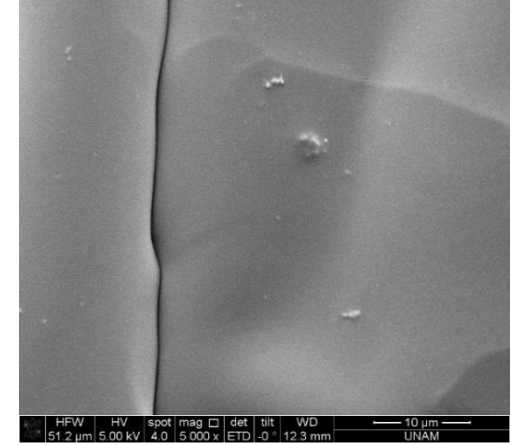
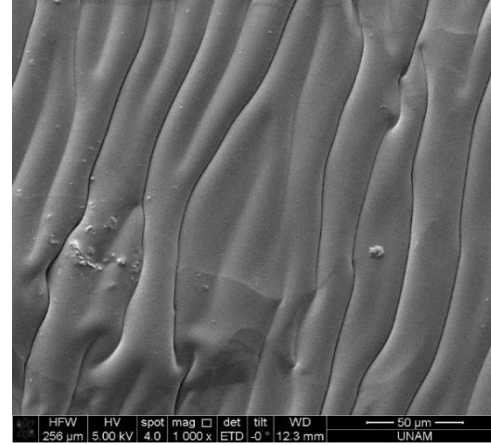
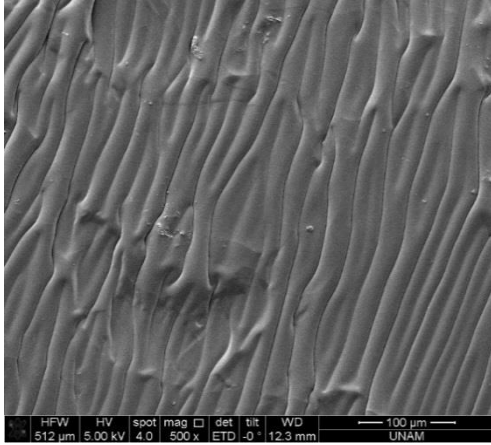
X500 mag

X1000 mag

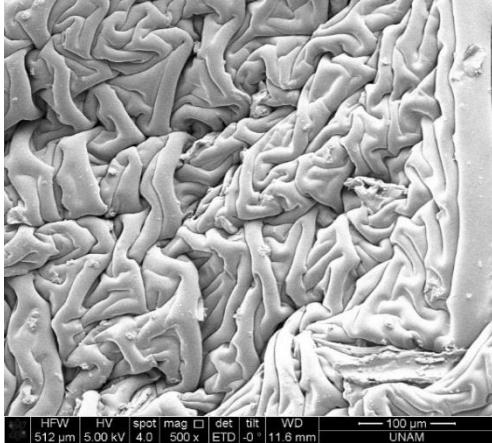
X5000 mag

Şekil 5.28. %3,5 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

RAFT
(%5ç)



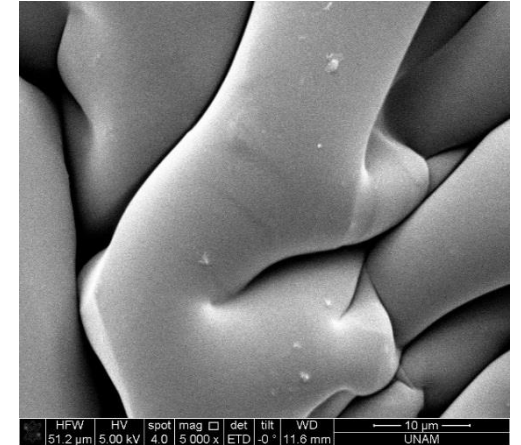
SRP
(%5ç)



X500 mag



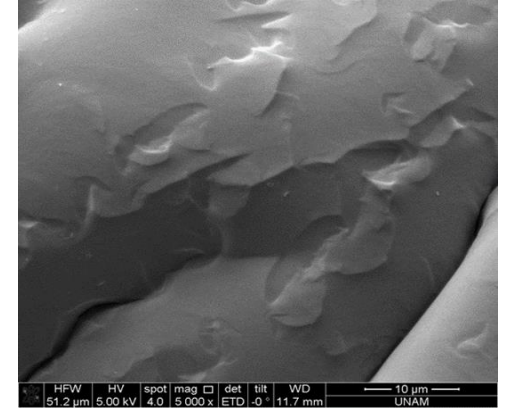
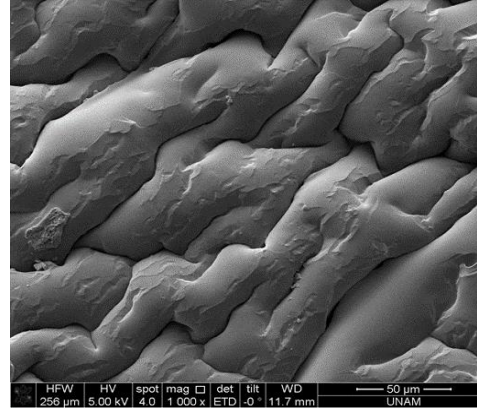
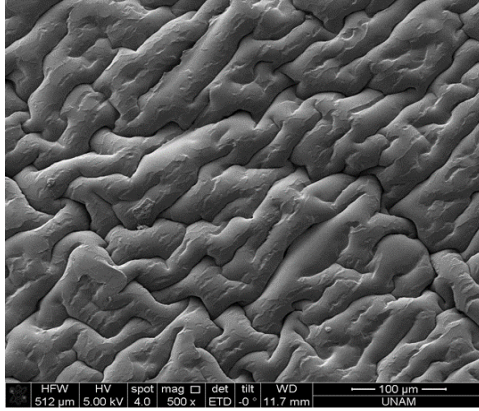
X1000 mag



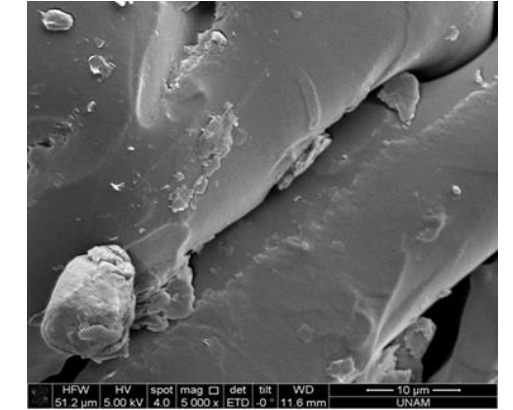
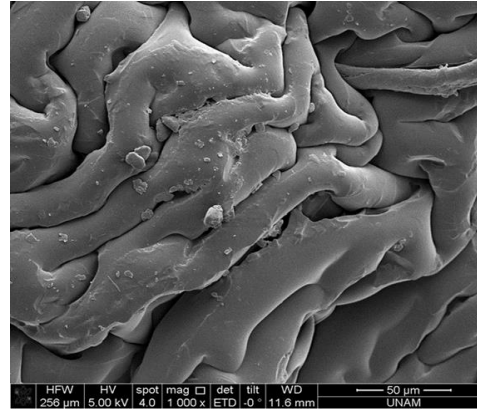
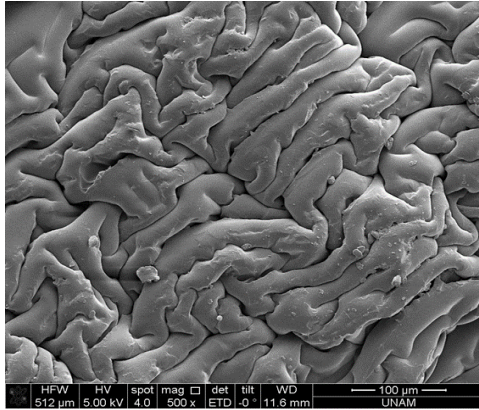
X5000 mag

Şekil 5.29. %5 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

RAFT
(%10ç)



SRP
(%10ç)



X500 mag

X1000 mag

X5000 mag

Şekil 5.30. %10 çapraz bağlayıcı oranında RAFT ve SRP ile sentezlenen örneklerin SEM görüntüleri

Şekil.5.28 de %3,5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örneğin SEM görüntüsü incelendiğinde RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen polimer daha pürüzsüz bir yüzeye sahipken, SRP ile sentezlenen polimerin daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Şekil.5.29 da %5 çapraz bağlayıcı içeren örnekte ise çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla RAFT ile sentezlenen örnek yüzeyinde de dalgalanmalar meydana gelmeye başlamaktadır. Ancak aynı çapraz bağlayıcı oranında SRP ile sentezlenen örneği incelediğimizde yüzeyin çok daha heterojen bir görüntüye sahip olduğu görülmektedir. Şekil.5.30 da RAFT(%10ç) örneğinin çapraz bağ yoğunluğunun oldukça artmış olması sonucunda RAFT(%3.5ç) ve RAFT(%5ç) örnekleri ile karşılaştırıldığında oldukça farklı bir yüzey görüntüsüne sahip olduğu görülmektedir. Çapraz bağ yoğunluğunun artması ile SRP ile sentezlenen örneğe benzer yüzey görüntüsü oluşmaya başlamıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda RAFT ile sentezlenen örneklerin daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu bulunmuştur ve RAFT ile SRP nin çapraz bağlanma mekanizmaları karşılaştırıldığında RAFT ile sentezlenen örneğin daha homojen bir çapraz bağ dağılımına sahip olduğu düşünülmektedir. Bu durum RAFT ve SRP ile sentezlenen jellerin farklı yüzey görünümüne sahip olmalarını açıklamaktadır.

6. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında stirenin çapraz bağlayıcı ajan (divinilbenzen) ve RAFT ajanı (DDMAT) varlığında iyonlaştırıcı radyasyonla polimerizasyonu/çapraz bağlanması gerçekleştirilmiştir.

- Işınlanma dozu ile değişen gravimetrik dönüşümler incelendiğinde, çapraz bağlayıcı içeren örneklerin % dönüşümünün her doz değerinde çapraz bağlayıcı içermeyen örneklerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Çapraz bağlayıcı içeren örneklerde ise % dönüşüm çapraz bağlayıcı miktarıyla artmaktadır.
- RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen, çapraz bağlayıcı içermeyen örneklerin BAK ile bulunan deneysel molekül ağırlıkları teorik olarak bulunan molekül ağırlıklarına yakındır ve disperite değerleri oldukça düşüktür. Ayrıca deneysel olarak bulunan molekül ağırlıklarının dönüşümle doğrusal bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar RAFT mekanizmasının başarılı bir şekilde yürüdüğünü göstermektedir.
- RAFT polimerizasyonunun etkisini incelemek amacıyla RAFT ajanı kullanılmadan SRP ile örnek sentezi gerçekleştirilmiştir. SRP ve RAFT ile sentezlenen örnekler aynı dozlarda incelendiğinde SRP ile sentezlenen örneklerin çok daha büyük molekül ağırlığına sahip olduğu görülmüştür. SRP ile sentezlenen çapraz bağlayıcı içeren örneklere ait kromatogramlarda çapraz bağlanan kısımlardan kaynaklanan bi modal davranışlar gözlenmiştir. RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen örneklerde ise SRP'den farklı olarak kromatogramdaki çapraz bağlanan kısımlara ait omuzlar (multimodal dağılım) dönüşümle daha fazla zincirin çapraz bağlanması sonucu artmakta ve büyük molekül ağırlığına kaymaktadır. Bu durum RAFT polimerizasyonunda çapraz bağlanan zincir uçlarının hala aktif olup büyümeye devam ettiklerini göstermektedir.
- Örneklerin jelleşme sonrası karakterizasyonları gerçekleştirildiğinde SRP ile sentezlenen örneklerin daha düşük dozlarda jelleşme noktasına ulaştığı ve her iki örnek türü için (RAFT ve SRP) çapraz bağlayıcı miktarının artmasıyla jelleşme noktasına daha düşük dozlarda ulaşıldığı görülmüştür.
- Jel örneklerin reometre ile kayma modülü değerleri incelenmiştir. Tüm örnek türleri için doz miktarıyla çapraz bağ yoğunluğunun artması sonucu maddenin

elastik özelliklerinin bir ölçüsü olan kayma kayıp modülü (G') değerlerinin arttığı görülmüştür. SRP ile sentezlenen jeller aynı dozda ışınlanmış RAFT ile sentezlenen jellerle karşılaştırıldığında daha yüksek G' değerlerine sahip olduğu bulunmuştur.

- G' değerleri ile jeller için çapraz bağlar arası ortalama molekül ağırlıkları (\overline{M}_c) hesaplanmıştır. SRP ile sentezlenen jellerin daha yüksek G' değerlerine sahip olmaları nedeniyle \overline{M}_c değerlerinin RAFT ile sentezlenenlerden daha düşük olduğu görülmüştür. Her iki örnek türü için de absorplanan dozla \overline{M}_c değerleri küçülmektedir.
- % 5 çapraz bağlayıcı oranına sahip örnek için \overline{M}_c değeri ayrıca şişme ve mekanik testler kullanılarak hesaplanmıştır. Bu testler sonucunda reometre kullanılarak hesaplanan \overline{M}_c değerlerini destekler şekilde SRP ile sentezlenen jellerin daha düşük \overline{M}_c değerlerine sahip olduğu ve artan doz miktarıyla \overline{M}_c değerlerinin azaldığı bulunmuştur.
- Termal karakterizasyonlar DSC ve TGA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla termal kararlılık artmaktadır.
- SEM ile yapılan karakterizasyon sonucunda RAFT ile sentezlenen jellerin düşük çapraz bağlayıcı oranlarında SRP ile sentezlenen jellerden daha homojen yüzeylere sahip olduğu görülmüştür.
- SRP ve RAFT polimerizasyonlarının farklı çapraz bağlanma mekanizmaları sonucunda sentezlenen jellerin de farklı özelliklere sahip olduğu görülmüştür. SRP ile sentezlenen jellerde çapraz bağlanma hızlı ve çoğunlukla zincir içinde (intramoleküler) meydana gelmektedir. Bu nedenle sentezlenen örnekler yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. RAFT polimerizasyonunda ise daha kontrollü bir çapraz bağlanma gerçekleşmektedir. Zincir transfer reaksiyonları nedeniyle büyüme daha yavaştır ve çapraz bağlanmalar çoğunlukla zincirler arasında (intermoleküler) meydana gelmektedir. Dolayısıyla RAFT ile sentezlenen jellerin çapraz bağ yoğunlukları daha düşüktür ve daha homojen çapraz dağılımına sahip oldukları düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Osada, Y.,Kajiwara, K., *Gels Handbook, Four-Volume Set*, Academic Press, USA, **2000**.
- [2] Norisuye, T., Morinaga, T., Tran-Cong-Miyata, Q., Goto, A., Fukuda, T.,Shibayama, M., Comparison of the gelation dynamics for polystyrenes prepared by conventional and living radical polymerizations: a time-resolved dynamic light scattering study, *Polymer*, 46, 1982-1994, **2005**.
- [3] Zhu, S.,Hamielec, A. E., Influence of cross-link density distribution on network formation in free-radical copolymerization of vinyl/divinyl monomers, *Macromolecules*, 25, 5457-5464, **1992**.
- [4] Tobita, H.,Hamielec, A. E., Modeling of network formation in free radical polymerization, *Macromolecules*, 22, 3098-3105, **1989**.
- [5] Yu, Q., Zhu, Y., Ding, Y.,Zhu, S., Reaction Behavior and Network Development in RAFT Radical Polymerization of Dimethacrylates, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 551-556, **2008**.
- [6] Gonçalves, M. A. D., Pinto, V. D., Dias, R. C. S., Hernández-Ortiz, J. C.,Costa, M. R. P. F. N., Dynamics of Network Formation in Aqueous Suspension RAFT Styrene/Divinylbenzene Copolymerization, *Macromolecular Symposia*, 333, 273-285, **2013**.
- [7] Gao, H.,Matyjaszewski, K., Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: From stars to gels, *Progress in Polymer Science*, 34, 317-350, **2009**.
- [8] Henkel, R.,Vana, P., The Influence of RAFT on the Microstructure and the Mechanical Properties of Photopolymerized Poly(butyl acrylate) Networks, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 182-189, **2014**.
- [9] Ide, N.,Fukuda, T., Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. 2. Gelation, *Macromolecules*, 32, 95-99, **1998**.
- [10] Szwarc, M., Living Polymers, *Nature*, 178, 1168-1169, **1956**.
- [11] Moad, G., Rizzardo, E.,Solomon, D. H., Selectivity of the reaction of free radicals with styrene, *Macromolecules*, 15, 909-914, **1982**.
- [12] Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M.,Hamer, G. K., Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, 26, 2987-2988, **1993**.
- [13] Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gigmès, D.,Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization, *Progress in Polymer Science*, 38, 63-235, **2013**.
- [14] Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M.,Higashimura, T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, 28, 1721-1723, **1995**.

- [15] Wang, J.-S., Matyjaszewski, K., Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 117, 5614-5615, **1995**.
- [16] Percec, V., Popov, A. V., Ramirez-Castillo, E., Monteiro, M., Barboiu, B., Weichold, O., Asandei, A. D., Mitchell, C. M., Aqueous Room Temperature Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 4940-4941, **2002**.
- [17] Monteiro, M. J., Guliashvili, T., Percec, V., Kinetic simulation of single electron transfer–living radical polymerization of methyl acrylate at 25 °C, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45, 1835-1847, **2007**.
- [18] Chiefari, J., Chong, Y., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P., Mayadunne, R. T., Meijs, G. F., Moad, C. L., Moad, G., Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process, *Macromolecules*, 31, 5559-5562, **1998**.
- [19] Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., Toward Living Radical Polymerization, *Accounts of Chemical Research*, 41, 1133-1142, **2008**.
- [20] Barner-Kowollik, C., Blinco, J. P., Destarac, M., Thurecht, K. J., Perrier, S., Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: mechanism, process and applications, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**.
- [21] Zheng, H., Bai, W., Hu, K., Bai, R., Pan, C., Facile room temperature RAFT polymerization via redox initiation, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46, 2575-2580, **2008**.
- [22] You, Y.-Z., Hong, C.-Y., Bai, R.-K., Pan, C.-Y., Wang, J., Photo-Initiated Living Free Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 477-483, **2002**.
- [23] Zhang, Z., Zhu, X., Zhu, J., Cheng, Z., Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate via a Plasma-initiated Process, *Polymer Bulletin*, 56, 539-548, **2006**.
- [24] Hua, D., Bai, R., Lu, W., Pan, C., Dithiocarbamate mediated controlled/living free radical polymerization of methyl acrylate under ⁶⁰Co γ -ray irradiation: Conjugation effect of N-group, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 5670-5677, **2004**.
- [25] Buback, M., Hesse, P., Junkers, T., Vana, P., Determination of Addition and Fragmentation Rate Coefficients in RAFT Polymerization via Time-Resolved ESR Spectroscopy after Laser Pulse Initiation, *Macromolecular Rapid Communications*, 27, 182-187, **2006**.
- [26] Arita, T., Buback, M., Vana, P., Cumyl Dithiobenzoate Mediated RAFT Polymerization of Styrene at High Temperatures, *Macromolecules*, 38, 7935-7943, **2005**.
- [27] Moad, G., Rizzardo, E., Thang, S. H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process, *Australian Journal of Chemistry*, 58, 379-410, **2005**.

- [28] McCormick, C. L.,Lowe, A. B., Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-Soluble (Co)polymers with Controlled Structures†, *Accounts of Chemical Research*, 37, 312-325, **2004**.
- [29] Perrier, S., Davis, T. P., Carmichael, A. J.,Haddleton, D. M., First report of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in room temperature ionic liquids, *Chemical Communications*, 2226-2227, **2002**.
- [30] Jaramillo-Soto, G.,Vivaldo-Lima, E., RAFT Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide, *Australian Journal of Chemistry*, 65, 1177-1185, **2012**.
- [31] Lowe, A. B.,McCormick, C. L., Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co)polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media, *Progress in Polymer Science*, 32, 283-351, **2007**.
- [32] Prescott, S. W., Ballard, M. J., Rizzardo, E.,Gilbert, R. G., RAFT in Emulsion Polymerization: What Makes it Different?, *Australian Journal of Chemistry*, 55, 415-424, **2002**.
- [33] Biasutti, J. D., Davis, T. P., Lucien, F. P.,Heuts, J. P. A., Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43, 2001-2012, **2005**.
- [34] Lee, J., Kim, O., Shim, S., Lee, B.,Choe, S., Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) bulk polymerization of styrene : Effect of R-group structures of carboxyl acid group functionalized RAFT agents, *Macromolecular Research*, 13, 236-242, **2005**.
- [35] Chong, Y. K., Moad, G., Rizzardo, E.,Thang, S. H., Thiocarbonylthio End Group Removal from RAFT-Synthesized Polymers by Radical-Induced Reduction, *Macromolecules*, 40, 4446-4455, **2007**.
- [36] Barner, L., Quinn, J. F., Barner-Kowollik, C., Vana, P.,Davis, T. P., Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization initiated with γ -radiation at ambient temperature: an overview, *European Polymer Journal*, 39, 449-459, **2003**.
- [37] Bai, R.-K., You, Y.-Z.,Pan, C.-Y., ^{60}Co γ -Irradiation-Initiated “Living” Free-Radical Polymerization in the Presence of Dibenzyl Trithiocarbonate, *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 315-319, **2001**.
- [38] Quinn, J. F., Barner, L., Rizzardo, E.,Davis, T. P., Living free-radical polymerization of styrene under a constant source of γ radiation, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 19-25, **2002**.
- [39] Lovestead, T. M., Hart-Smith, G., Davis, T. P., Stenzel, M. H.,Barner-Kowollik, C., Electrospray Ionization Mass Spectrometry Investigation of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Mediated Acrylate Polymerizations Initiated via ^{60}Co γ -Irradiation: Mapping Reaction Pathways, *Macromolecules*, 40, 4142-4153, **2007**.

- [40] Kırış, F.,Güven, O., Gamma radiation induced synthesis of poly(n-isopropylamide) mediated by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) process, *Radiation Physics and Chemistry*, 112,76-82, **2015**.
- [41] Quinn, J. F., Davis, T. P., Barner, L.,Barner-Kowollik, C., The application of ionizing radiation in reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: Renaissance of a key synthetic and kinetic tool, *Polymer*, 48, 6467-6480, **2007**.
- [42] Güven, O.(Ed.), *Crosslinking and Scission in Polymers*, Kluwer Academic Publishers in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, Dordrecht, **1990**.
- [43] Rubinstein, M.,Colby, R. H., *Polymer Physics*, 1. Baskı, Oxford University Press, New York, **2003**.
- [44] Yu, Q., Zhou, M., Ding, Y., Jiang, B.,Zhu, S., Development of networks in atom transfer radical polymerization of dimethacrylates, *Polymer*, 48, 7058-7064, **2007**.
- [45] Jiang, C., Shen, Y., Zhu, S.,Hunkeler, D., Gel formation in atom transfer radical polymerization of 2-(N, N-dimethylamino) ethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39, 3780-3788, **2001**.
- [46] Gao, H., Polanowski, P.,Matyjaszewski, K., Gelation in Living Copolymerization of Monomer and Divinyl Cross-Linker: Comparison of ATRP Experiments with Monte Carlo Simulations, *Macromolecules*, 42, 5925-5932, **2009**.
- [47] Haidan, G., Wenyan, H., Dongliang, Z., Fanghong, G., Chunlin, L., Yang, Y., Jianhai, C.,Bibiao, J., Studies on the development of branching in ATRP of styrene and acrylonitrile in the presence of divinylbenzene, *Polymer*, 49, 4101-4108, **2008**.
- [48] Asgarzadeh, F., Ourdouillie, P., Beyou, E.,Chaumont, P., Synthesis of Polymer Networks by “Living” Free Radical Polymerization and End-Linking Processes, *Macromolecules*, 32, 6996-7002, **1999**.
- [49] Gonçalves, M. A. D., Pinto, V. D., Dias, R. C. S., Costa, M. R. P. F. N., Aguiar, L. G.,Giudici, R., Gel Formation in Aqueous Suspension Nitroxide-Mediated Radical Co-Polymerization of Styrene/Divinylbenzene, *Macromolecular Reaction Engineering*, 7, 155-175, **2013**.
- [50] Tanaka, T., Suzuki, T., Saka, Y., Zetterlund, P. B.,Okubo, M., Mechanical properties of cross-linked polymer particles prepared by nitroxide-mediated radical polymerization in aqueous micro-suspension, *Polymer*, 48, 3836-3843, **2007**.
- [51] Hernández-Ortiz, J. C., Vivaldo-Lima, E., Lona, L. M. F., McManus, N. T.,Penlidis, A., Modeling of the Nitroxide-Mediated Radical Copolymerization of Styrene and Divinylbenzene, *Macromolecular Reaction Engineering*, 3, 288-311, **2009**.
- [52] Ide, N.,Fukuda, T., Nitroxide-Controlled Free-Radical Copolymerization of Vinyl and Divinyl Monomers. Evaluation of Pendant-Vinyl Reactivity, *Macromolecules*, 30, 4268-4271, **1997**.

- [53] Luo, Y., Wang, A.-N., Gao, X., Pushing the mechanical strength of PolyHIPEs up to the theoretical limit through living radical polymerization, *Soft Matter*, 8, 1824-1830, **2012**.
- [54] Roa-Luna, M., Jaramillo-Soto, G., Castañeda-Flores, P. V., Vivaldo-Lima, E., Copolymerization Kinetics of Styrene and Divinylbenzene in the Presence of S-Thiobenzoyl Thioglycolic Acid as RAFT Agent, *Chemical Engineering & Technology*, 33, 1893-1899, **2010**.
- [55] Huang, J., Wang, W.-J., Li, B.-G., Zhu, S., Design and Synthesis of Poly(butyl acrylate) Networks through RAFT Polymerization with Crosslinking for Controlled-Release Applications, *Macromolecular Materials and Engineering*, 298, 391-399, **2013**.
- [56] Liu, Q., Zhang, P., Qing, A., Lan, Y., Lu, M., Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with improved shrinking kinetics by RAFT polymerization, *Polymer*, 47, 2330-2336, **2006**.
- [57] Crescenzi, V., Dentini, M., Bontempo, D., Masci, G., Hydrogels based on pullulan derivatives crosslinked via a "living" free-radical process, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 1285-1291, **2002**.
- [58] Krasia, T. C., Patrickios, C. S., Amphiphilic polymethacrylate model co-networks: Synthesis by RAFT radical polymerization and characterization of the swelling behavior, *Macromolecules*, 39, 2467-2473, **2006**.
- [59] Buenger, D., Topuz, F., Groll, J., Hydrogels in sensing applications, *Progress in Polymer Science*, 37, 1678-1719, **2012**.
- [60] Rubinstein, M., Panyukov, S., Elasticity of Polymer Networks, *Macromolecules*, 35, 6670-6686, **2002**.
- [61] Flory, P. J., Rehner, J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics*, 11, 521-526, **1943**.
- [62] Peppas, N. A., Merrill, E. W., Poly(vinyl alcohol) hydrogels: Reinforcement of radiation-crosslinked networks by crystallization, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 14, 441-457, **1976**.
- [63] Şen, M., Güven, O., Prediction of swelling behaviour of hydrogels containing diprotic acid moieties, *Polymer*, 39, 1165-1172, **1998**.
- [64] Şen, M., Güven, O., Prediction of the swelling behaviour of amphiphilic hydrogels and the determination of average molecular weight between cross-links, *Computational and Theoretical Polymer Science*, 11, 475-482, **2001**.
- [65] Mark, J., E., Erman, B., *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, Cambridge University Press, New York, **2007**.
- [66] Inci, M. N., Erman, B., Okay, O., Durmaz, S., Elastic behaviour of solution cross-linked poly(isobutylene) gels under large compression, *Polymer*, 42, 3771-3777, **2001**.
- [67] Lowman, A. M., Peppas, N. A., Analysis of the Complexation/Decomplexation Phenomena in Graft Copolymer Networks, *Macromolecules*, 30, 4959-4965, **1997**.
- [68] Tabilo-Munizaga, G., Barbosa-Cánovas, G. V., Rheology for the food industry, *Journal of Food Engineering*, 67, 147-156, **2005**.

- [69] Rao, M. A., *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications: Principles and Applications*, Springer, **2010**.
- [70] *Rheology Basics: Introducing the Malvern Kinexus a Practical Measurement Perspective*; Malvern Instruments Limited, **2013**
- [71] Hu, W., *Polymer Physics: A Molecular Approach*, Springer, **2013**.
- [72] Zhu, G., Liang, G., Xu, Q., Yu, Q., Shape-memory effects of radiation crosslinked poly (ϵ -caprolactone), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1589-1595, **2003**.
- [73] Winter, H. H., Chambon, F., Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *Journal of Rheology (1978-present)*, 30, 367-382, **1986**.
- [74] Grattoni, C. A., Al-Sharji, H. H., Yang, C., Muggerridge, A. H., Zimmerman, R. W., Rheology and Permeability of Crosslinked Polyacrylamide Gel, *Journal of Colloid and Interface Science*, 240, 601-607, **2001**.
- [75] Rimdusit, S., Jingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptipakorn, S., Takeichi, T., Biodegradability and property characterizations of Methyl Cellulose: Effect of nanocompositing and chemical crosslinking, *Carbohydrate Polymers*, 72, 444-455, **2008**.
- [76] Ehrbar, M., Schoenmakers, R., Christen, E. H., Fussenegger, M., Weber, W., Drug-sensing hydrogels for the inducible release of biopharmaceuticals, *Nature materials*, 7, 800-804, **2008**.
- [77] Zhu, S., Molecular weight distribution in free-radical polymer modification with cross-linking: effect of chain-length-dependent termination, *Macromolecules*, 29, 456-461, **1996**.
- [78] Henkel, R., Vana, P., The Influence of RAFT on the Microstructure and the Mechanical Properties of Photopolymerized Poly (butyl acrylate) Networks, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215, 182-189, **2014**.
- [79] *Polymer Handbook Third Edition*, Wiley Interscience Publication, Canada, **1989**.
- [80] Mahmudi, N., Şen, M., Rendeovski, S., Güven, O., Radiation synthesis of low swelling acrylamide based hydrogels and determination of average molecular weight between cross-links, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 265, 375-378, **2007**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Tuğçe Ovalıoğlu

Doğum Yeri : Ankara

Medeni Hali : Bekar

E-posta : t.ovalioglu@hacettepe.edu.tr

Adresi : İvedik Cad. 240/2 Yenimahalle/ANKARA

Eğitim

Lise : Kalaba Anadolu Lisesi

Lisans : Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi/ Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce - iyi

İş Deneyimi

Staj/ Tübitak Marmara Araştırma Merkezi (30 iş günü)

Deneyim Alanları

-

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi 2014/ sözlü sunum