

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR UÇ FONKSİYONLU POLİ(L-LAKTİD)
MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Abdulkadir LALE

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2019**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR UÇ FONKSİYONLU POLİ(L-LAKTİD)
MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Abdulkadir LALE

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2019**

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Abdulkadir LALE'nin hazırladığı **“İyi Tanımlanmış Zincir Uç Fonksiyonlu Poli(L-Laktid) Makrofotobaşlatıcısının Sentezi Ve Karakterizasyonu”** konulu bu çalışma 24/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ



Üye : Doç. Dr. Gamze BARIM



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR



Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 18047

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	ii
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
2.1.Polimerler ve Yapıları	4
2.1.1. Katılma(zincir) polimerizasyonu	5
2.1.2.Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu	7
2.1.3.Katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu arasındaki farklar	8
2.2.Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon	9
2.2.1. Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)	10
2.2.2.Atom transfer radikalik polimerizasyon (ATRP).....	12
2.2.3. Tersinir katılma- ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT).....	16
2.2.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP)	17
2.3.Serbest Radikalik Fotopolimerizasyon	22
2.3.1. Tip I foto-başlatıcılar (α -yarılma)	23
2.3.2.Tip II foto-başlatıcılar (bimoleküler foto-başlatıcı sistemi)	25
2.3.3.Hidrojen abstraksiyonu	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM	29
3.1. Materyal	29
3.1.1.Kullanılan araç ve gereçler	29
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	29
3.3.2. Metil metakrilat (MMA) monomerinin HMPP-PLLA fotobaşlatıcısı ile	31
fotopolimerizasyonu	31
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	32
5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	44

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR UÇ FONKSİYONLU POLİ(L-LAKTİD) MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Abdulkadir LALE

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl:2019, Sayfa:46

Bu tezde, halka açılması polimerizasyonu (ROP) ile iyi tanımlanmış zincir ucunda fotoaktif bir grup içeren poli(L-laktid) (PLLA) makrofotobaşlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Bu amaçla hidroksil uç fonksiyonel grubuna sahip bir fotobaşlatıcı olan 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (HMPP, Darocure 1173) bileşiği L-Laktid (LLA) monomerinin halka açılması polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Halka açılması polimerizasyonu HMPP başlatıcısı, LLA monomeri ve stannous-2-ethylhexanoate [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$] katalizörü varlığında 130°C 'da çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. $[\text{Monomer}]/[\text{Başlatıcı}]$ ($[\text{LLA}]/[\text{HMPP}]$) oranı 20/1, 40/1 ve 80/1 alınarak üç ayrı polimerleşme tepkimesi gerçekleştirildi. ROP sonucunda elde edilen iyi tanımlanmış zincir ucunda fotoaktif HMPP bulunduran PLLA'lar (HMPP-PLLA) soğuk metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen HMPP-PLLA'nın fotopolimerizasyonda kullanımı çalışmaları da yapıldı. HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısı bir önpolimer olarak kullanılarak metil metakrilat (MMA) monomeri varlığında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile PLLA-PMMA blok kopolimerleri sentezlendi. Çalışmada sentezlenen makrofotobaşlatıcıların karakterizasyonunda FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis, Floresans ve GPC teknikleri, blok kopolimerlerin karakterizasyonunda ise FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve GPC teknikleri kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Poli(L-Laktid), halka açılma polimerizasyonu (ROP), makrofotobaşlatıcı, fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon, blok kopolimer,

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WELL-DEFINED END-CHAIN FUNCTIONAL MACROPHOTOINITIATOR OF POLY(L-LACTID)

Abdulkadir LALE

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department Of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENÇİ
Year:2019, Page:46

In this thesis, the synthesis and characterization of well-defined macrophotoinitiators of poly(L-lactide) (PLLA) with a photoactive group at the chain-end via ring opening polymerization (ROP) were studied. For this purpose, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (HMPP, Darocure 1173), a photoinitiator with hydroxyl end functional group, was used as an initiator in ROP of the L-Lactide (LLA) monomer. Ring opening polymerization of LLA monomer was carried out in bulk medium at 130 ° C in the presence of HMPP as the initiator and stannous-2-ethylhexanoate [Sn(Oct)₂] as the catalyst. Three separate polymerization reaction was performed using the ratio of [Monomer]/[Initiator] ([LLA]/[HMPP]) 20/1, 40/1 and 80/1. The well-defined PLLAs with photoactive end-chain group were purified by precipitation in cold methanol. Studies of the use of HMPP-PLLA in photopolymerization were also performed. PLLA-PMMA block copolymers were synthesized by photoinduced free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer using HMPP-PLLA macrophotoinitiators as a prepolymer. FT-IR, ¹H-NMR, UV-Vis, Fluorescence and GPC techniques were used for the characterization of macrophotoinitiators and FT-IR, ¹H-NMR, and GPC techniques were used for the characterization of block polymers.

KEY WORDS: Ring opening polymerization (ROP), Photopolymerization, Macrophotoinitiators on, Block copolymerization, Poly (L-lactide),

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye, laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi. Zafer UYAR ve Ülkü ARSLAN'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca çalışmalar sırasında bütün zorluklarda yanımda olan ve desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşım Hafize ATMACA'ya öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Etilen monomerinin polimerizasyonu	4
Şekil 2.2. Polimerizasyonun başlama, çoğalma ve sonlanma adımı	5
Şekil 2.3. Polietilenin polimerizasyonu	6
Şekil 2.4. Anyonik katılma polimerizasyonu	7
Şekil 2.5. Glikol ve Adipik Asit monomerlerinin kondenzasyonu ile polyester oluşumu	8
Şekil 2.6. TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksil) bileşiği	10
Şekil 2.7. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonun genel mekanizması	12
Şekil 2.8. Atom transfer radikal polimerizasyonu genel tepkime mekanizması	13
Şekil 2.9. ATRP de aktivasyon ve deaktivasyon basamakları	14
Şekil 2.10. RAFT polimerizasyonunun genel tepkime mekanizması	16
Şekil 2.11. RAFT polimerizasyonunun tepkime basamakları	17
Şekil 2.12. Halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması	18
Şekil 2.13. Anyonik halka açılma polimerizasyon mekanizması	20
Şekil 2.14. Katyonik halka açılma mekanizması	21
Şekil 2.15. Serbest radikal fotopolimerizasyon basamakları	23
Şekil 2.16. Tip-1 fotobaşlatıcıların radikal oluşturma tepkimeleri	24
Şekil 2.17. Tipik Tip I radikal foto başlatıcıların yapıları	25
Şekil 2.18. Tipik Tip II fotobaşlatıcıların yapıları	26
Şekil 2.19. Uygun hidrojen donörü varlığında Tip II foto-başlatıcılar ile bu başlatıcıların direncinin fotolizinden başlayan radikallerin oluşumu	27
Şekil 2.20. Az bulunan Tip II hidrojen donörlerinin yapıları	28
Şekil 3.1. Elde edilen poli(L-Laktid) makrofotobaşlatıcısının dönüşüm mekanizması	30
Şekil 4.1. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının sentez tepimesi	32
Şekil 4.2. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının (Çizelge 4.1) GPC grafiği	34
Şekil 4.3. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının (Çizelge 4.1) FTIR spektrumu	35
Şekil 4.4. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının (Çizelge 4.1, No 2) ¹ H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl ₃)	36
Şekil 4.5. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının (2,2 g L ⁻¹) UV spektrumu	37
Şekil 4.6. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının floresans emisyon spektrumu ([PHMPP-PLLA] = 2.2 g/L, λ _{exc} =325 nm)	38
Şekil 4.7. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon reaksiyon mekanizması ve PLLA PMMA blok kopolimerinin sentezi	39
Şekil 4.8. MMA ve PLLA- <i>b</i> -PMMA'nın GPC grafiği	40
Şekil 4.9. PMMA ve PLLA- <i>b</i> -PMMA'nın IR spektrumu	41
Şekil 4.10. PMMA ve PLLA- <i>b</i> -PMMA'nın ¹ H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl ₃)	42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Nitroksit amaçlı kullanılan bazı bileşikler.....	11
Çizelge 4.1. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının ^{a)} sentezindeki deneysel koşullar ve elde edilen sonuçlar	33



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ATRP	Atom Transfer Radikal Polimerizasyon
CRP	Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon Yöntemleri
NMP	Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon
RAFT	Tersinir Katılmalı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu
ROP	Kontrollü Halka Açılma Polimerizasyonu
HMPP	2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (HMPP, Darocure 1173)
LLA	L-laktid
PLLA	Poly(L-laktid)
MMA	Metil metakrilat
HMPP-PLLA	Zincir ucunda fotoaktif grup (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, HMPP) içeren PLLA makrofotobaşlatıcısı
PLLA- <i>b</i> -PMMA	Poly(L-laktid)- poly(metil metakrilat) blok kopolimeri
Cu	Bakır
Sn(Oct) ₂	Kalay oktoat
°C	Santigrat Derece
%	Yüzde
L	Litre
mL	Mililitre
dk	Dakika
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi

1.GİRİŞ

Polimerler çok sayıda küçük monomerin kimyasal bağlar ile bağlanması sonucunda oluşan maddelerdir. Poli (çok)-mer (monomer) kelimelerinden türeyen polimer kelimesi çok sayıda küçük monomer anlamına gelmektedir (Saçak, 2002).

Doğada polimerler sentetik ve doğal polimerler olarak 2'ye ayrılır. Doğal polimerler giydiğimiz elbiselerde yediğimiz yiyeceklerde malzeme yapımında ve taşıt malzemelerinde temel öge olarak kullanılır. Doğal polimerlere örnek olarak selüloz, lignin, nişasta, reçine, proteinler, ipek, deri, pamuk, yün vb. maddeler verilir. Bu maddelerin yapılarının karışık olması doğal polimerlere değişik ve üstün özellikler kazandırmıştır. Son 50 yılda yapılan çalışmalarda fiziksel ve kimyasal analiz yöntemlerinin geliştirilmesiyle polimer yapıları aydınlatılmış ve moleküllerin özellikleri belirlenmiştir

Sentetik (yapay) polimerler ise 20.yy da ilk defa keşfedildi. Keşfedilen sentetik polimerlerin çeşitli amaçlarda kullanılması, sanayi ve endüstri ölçütünde geliştirilmesi ve yapılarının aydınlatılması 1925-1935 yılları arasında yapıldı. 19.Yüzyılın ikinci yarısından itibaren ise polimer ile ilgili yapılan araştırmalar artmış ve bu çalışmaların öncüsü Alman Kimyager Herman Stauding olmuştur. 1920 yılında Staudinger yaptığı çalışmalarda sentetik polimerlerin makromoleküllerden oluştuğunu kanıtladı. Ayrıca Staudinger, polistiren ve polioksi metilenin ilk uzun zincir yapılarını çizip polimer malzemeler için çok kullanılan zincir kavramını ve maddelerinin kimyasında hızlı bir gelişme göstermesinde büyük bir adım atılmıştır. Herman, polimerizasyon şartlarının polimer oluşumundaki etkisini araştırarak yaptığı çalışmalarda başarılı olmuştur. 1957 de kensine Nobel ödülü layık görülmüştür. Bu alanda çalışan araştırmacılar doğada bulunan polimerlerden bazıları kullanılarak 1930 yılında Wallace Corrathers tarafından Nylon başarılı bir şekilde elde edildi. İkinci Dünya Savaşından sonra birçok polimer laboratuvar koşullarında üretilerek uygulama ve kullanılma yerlerine göre birçok alanda kullanılmaya başlandı.

Kontrollü polimerizasyon polimer zincirlerinin kontrollü büyümesi ve istenilen molekül ağırlığında polimer oluşturulmasını sağlar. Kontrollü polimerizasyonun en büyük avantajı istenilen molekül ağırlığında elde edilen polimerlerin molekül yapılarının kontrol edilmesidir.

Kontrollü polimerizasyon ile farklı monomerlerin birbirine eklenmesiyle blok kopolimer sentezi yapılır. Bu şekilde di,tri blok kopolimerler elde edilir. Kontrollü polimerizasyon yönteminin farklı teknikleri vardır. Bu teknikler:

- Nitroksit aracılığı ile polimerizasyon(NMP)
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu(ATRP)
- Tersinir Katılmalı Ayrışmalı Zincir Transfer Polimerizasyonu(RAFT)
- Kontrollü Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) olmak üzere dört ayrı teknik ile yapılır.

ATRP yöntemi ile karmaşık yapılı polimer sentezi yapılır. ATRP de kullanılan özel metal katalizörleri ile çeşitli monomerler büyüyen zince eklenir ve yeni kopolimerler oluşturulur. Ayrıca sıcaklık kontrolü ile polimerleşme durdurulup yeniden başlatılır. Bundan dolayı ATRP yöntemi ile farklı birçok monomer, polimerleşme mekanizmasında kullanılır. RAFT yöntemi ile sitiren ve türevleri akrilat, akrilamit metakiralamit, bütadien, vinil, asfet ve benzeri birçok vinil monomerlerleri polimerleştirilir. NMP eşleşme ve tersinir deaktivasyon mekanizmasının takip edildiği kontrollü polimerizasyon yöntemi olup polimerizasyon nitroksit aracılığı ile oluşur. ROP halkalı yapıya sahip birleşiklerin polimerizasyonunda kullanılır. Doymamış halkalı eterler halkalı esterler halkalı aminler ROP ile polimerleşir. Poli (Bütlen oksit), poli (etilen imin), poli (koprolaktan) ROP ile üretilen bazı polimer örnekleridir (Saçak, 2002). Serbest radikalik fotopolimerizasyon ile yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler ve blok kopolimerler elde edilir. Serbest radikal fotopolimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma adımlarından meydana gelir.

Makrofotobaşlatıcılar UV-sertleştirme uygulamalarında graft ve blok kapolimer sentezinde başlatıcı olarak kullanılır. Polimerik fotobaşlatıcılarından beklenen uyumluluğun iyi olması, göçme olaylarının az olması ve az uçucu olmalarından dolayı son yıllarda büyük bir öneme sahip olmuştur.

Bu çalışmada, kontrollü polimerizasyon yöntemleri kullanılarak iyi tanımlanmış zincir uç fonksiyonlu poli (L-laktid) makrofotobaşlatıcısı sentezi karakterizasyonun yapılması amaçlanmaktadır.

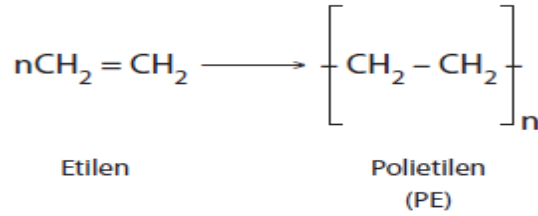


2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Polimerler ve Yapıları

Monomer, kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak büyük moleküller oluşturan küçük moleküllerdir. Polimer ise monomerlerin kovalent bağlar ile birbirine bağlanarak oluşturduğu büyük kütleli moleküllerdir (Saçak, 2004).

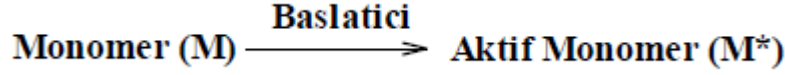
Polimerler doğada farklı özelliklerde bulunur. Bazı polimerler laboratuvar koşullarında üretilirken bazıları doğada doğal olarak bulunur. Polimerler sınıflandırılırken polimerlerin özelliklerine göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma polimerlerin fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal, termal, elektrik/magnetik, akustik, optik, mekanik özelliklerine göre değişir. Polimerlerin elde edilmesi için yapılan tepkimelere polimerizasyon tepkimeleri denir. Monomerler polimerizasyon tepkimeleri ile polimerleşir. Aşağıda etilen monomerinin polimerizasyon ile polietilene dönüşümü basit olarak gösterilmiştir (Gültek, 1998).



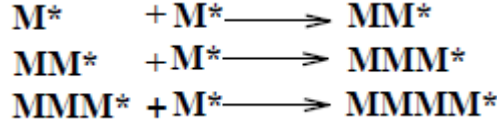
Şekil 2.1. Etilen monomerinin polimerizasyonu

Etilen monomerinin polimerizasyonunda görüldüğü gibi polimerleşme çok sayıda monomerin ard arda kimyasal bağlar ile bağlanması sonucunda büyük moleküller oluşturmaktadır. Polimerizasyon oluşumu için başlama, çoğalma ve sonlanma basamaklarının olması gerekir. Aşağıda bu basamaklar basit bir şekilde verilmiştir.

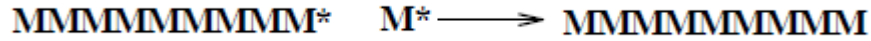
Başlama basamağı:



Çoğalma basamağı:



Sonlanma basamağı:



Şekil 2.2. Polimerizasyonun başlama, çoğalma ve sonlanma adımı

- Polimerlerin sentezinde polimerizasyon mekanizmalarına göre; Katılma(zincir) polimerizasyonu
- Kondenzasyon(basamaklı) polimerizasyonu olarak iki yöntem kullanılır.

2.1.1. Katılma(zincir) polimerizasyonu

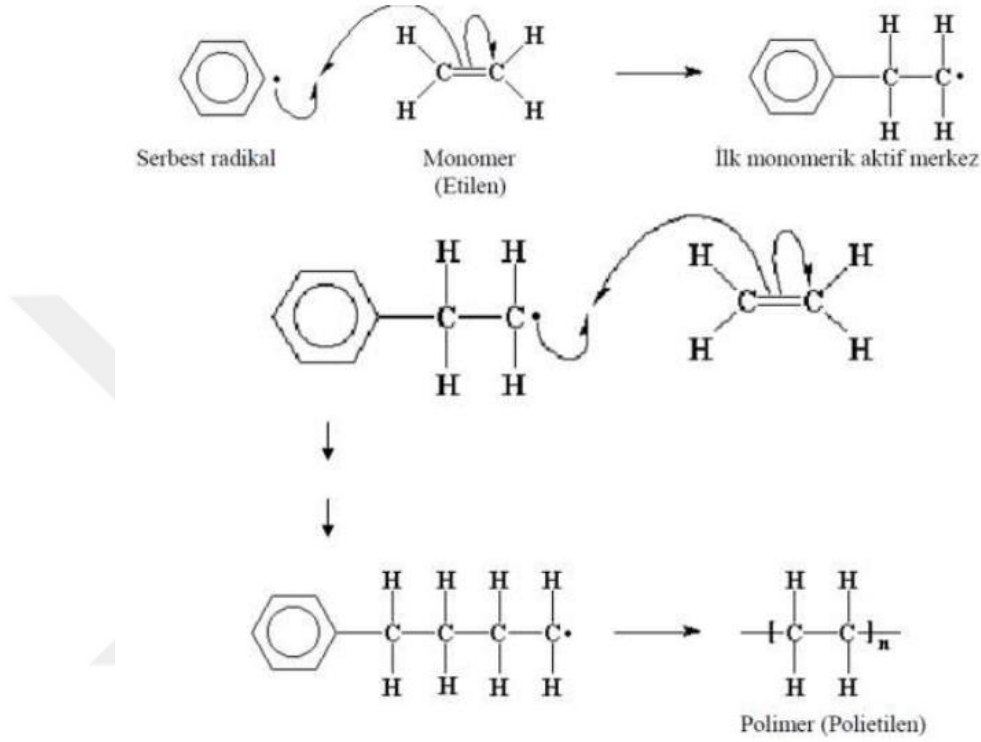
Monomerlerin aktif merkezlere ard arda ve hızlı bir şekilde eklenmesi ile yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin oluşturulduğu polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntem ile daha çok doymamış bağ içeren stiren, etilen, vinil klorür yada vinil monomerleri polimerleştirilir. Katılma polimerizasyonu da diğer polimerizasyon yöntemlerinde olduğu gibi başlama, çoğalma ve sonlanma basamağından oluşur. Katılma polimerizasyonunda başlatıcının etkisi ile π -bağı homolitik ya da heterolitik açılabilir. Bu sebeple katılma polimerizasyonunda başlatıcı seçimi önemlidir. Katılma polimerizasyonu ikiye ayrılır. Bunlar: (Tsuruta, 2001).

- Radikalik polimerizasyon
- İyonik polimerizasyondur.

2.1.1.1.Radikalik polimerizasyon

Radikalik polimerizasyon ortaklanmamış elektron çiftinin bulunduğu bileşiklerin polimerizasyonu için kullanılır.Radikalik polimerizasyonda serbest radikaller katalizör,baslatıcı ya da ısı,ışın gibi fiziksel yollarla oluşur.Oluşan serbest radikaller vinil monomerinin çift bağı ile tepkimeye girer ve ortaklanmamış

elektronu bulunan radikal oluşur. Kısa zamanda çok sayıda monomer büyüyen zincirlere katılarak en sonda iki radikalın birbirine bağlanması ile polimer molekülü oluşur. Aşağıda radikalik polimerizasyon ile polimerleşen etilen monomerinin polimerizasyonu verilmiştir (Matyjaszewski, 1998).



Şekil 2.3. Polietilenin polimerizasyonu

2.1.1.2. İyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon iyonik karakterli aktif merkezler üzerinden gerçekleşir. İyonik aktif merkez polimerizasyon zincirinin büyümesini sağlar. İyonik merkez anyon ya da katyon olabilir. Eğer aktif merkez katyon ise polimerizasyon katyon merkezler üzerinden ilerler. Aktif merkez anyon ise polimerizasyon anyonlar üzerinden ilerler. Anyonik polimerizasyonda genellikle n- bütillityum başlatıcı olarak kullanılır. Aşağıda anyonik polimerizasyonun mekanizması verilmiştir (Kumar ve Gupta, 1998).

Şekil.2.5' de verilen polimerizasyon tepkimesinde köşeli parantez içinde bulunan birime yinelenen birim denir. Yinelenen birimdeki bileşen tepkimeye giren diğer iki monomerden farklıdır. Bu tepkime denge reaksiyonudur ve ortamdaki tüm fonksiyonel gruplar tükenene kadar devam eder. Kondenzasyon polimerizasyonu basamaklı polimerizasyon olarak bilinir. Basamaklı polimerizasyonda molekül ağırlığı yavaş yavaş artar. Basamaklı polimerizasyonunda tepkime derecesinin ve tepkime süresinin belirli bir fonksiyonu vardır bu nedenle istenilen molekül ağırlığında istenilen zamanda polimer elde edilir. Basamaklı polimerizasyon monomerlerin tamamı tükendiğinde veya oluşan zincirlerin tamamının aynı fonksiyonel gruba bağlanması ile sonlanır.

2.1.3.Katılma ve kondenzasyon polimerizasyonu arasındaki farklar

- Katılma polimerizasyonunda aktif polimer zincirine monomer eklenmesi ile zincir uzarken kondenzasyon polimerizasyonunda ortamda bulunan herhangi iki molekül reaksiyona girererek polimer zincirinin uzaması sağlanır.
- Kondenzasyon polimerizasyonunda sırayla dimer, trimer, tetramer oluşarak zincirler uzarken katılma polimerizasyonunda monomerler hızlı bir şekilde aktif merkeze bağlanarak zincir uzaması sağlanır.
- Kondenzasyon polimerizasyonunda polimerleşme belli bir süre devam ettikten sonra ortamdaki tüm monomerler tükenirken katılma polimerizasyonunda monomer her zaman ortamda bulunur ve derişim tepkime devam ederken zamanla azalır.
- Kondenzasyon polimerizasyonunda polimerizasyon devam ettiği sürece polimerin mol kütlesi sürekli artarken katılma polimerizasyonunda tepkimenin ilk saniyelerinde yüksek mol kütleli polimerler oluşur ve tepkime boyunca polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
- Kondenzasyon polimerizasyonda yüksek kütleli polimer elde edebilmek için uzun zaman gerekir ancak katılma polimerizasyonunda tepkime süresi mol kütlesi değişimi için bir önemli değildir.

- Kondenzasyon polimerizasyonunda ortamda bulunan her molekül türü birbiri ile tepkimeye girerken katılma polimerizasyonunda sadece radikalik türler ya da diğer moleküllerle tepkimeye girebilir.
- Kondenzasyon polimerizasyonunda polimerizasyon devam ettiği süreçte polimerizasyon ortamında her boyda polimer zinciri bulunurken katılma polimerizasyonunda ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.

2.2.Kontrollü/Yaşayan Polimerizasyon

Kontrollü polimerizasyon yaşayan polimerizasyon olarak bilinir. Kontrollü polimerizasyon dış etkiler ile polimerizasyonun istenilen zamanda başlatılıp istenilen zamanda durdurularak istenilen molekül ağırlığında istenilen zincir sayısında polimer oluşumunu sağlayan polimerizasyon yöntemidir. Kontrollü polimerizasyon dış müdahalelerle değiştirilebilir olması polimerleşmede yan reaksiyonların olmasını engeller. Kontrollü polimerizasyonda polimerizasyon hızı sabittir ve eş zamanlı polimer elde edilmek istendiğinde birbirine molekül ağırlığı birbirine çok yakın polimerler elde edilir. Kontrollü polimerizasyon tepkimeleri tüm monomerler tükeninceye kadar devam eder. Kontrollü polimerizasyon yönteminde polimerizasyon zincirine dışarıdan madde eklenip çıkartılabilir. Bu özelliği sayesinde de kontrollü polimerizasyon yöntemi ile istenilen fiziksel özelliğe sahip polimerler elde edilir (Braunecker ve Matyjaszewski, 2007).

Kontrollü polimerizasyonun geleneksel polimerizasyona göre bazı avantajları vardır. Bu avantajları şu şekilde sıralayabiliriz:

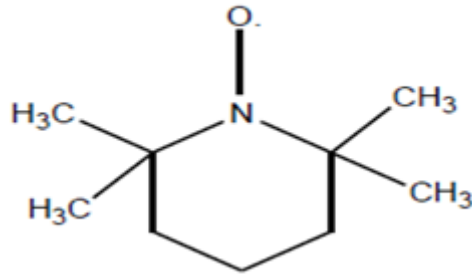
- Molekül ağırlığı polimer dönüşümüyle doğrusal bir bağıntı içindedir. dolayısıyla istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilir.
- Polimer zincirine istenilen fonksiyonel gruplar eklenebilir.
- Polimerlerin moleküler mimari yapısı kontrol edilebilir.
- Polimerizasyonun derecesi, başlatıcı oranı ve ilk monomer miktarı ile doğru orantılıdır.

Kontrollü polimerizasyon ile genelde blok kopolimer sentezlenir. Polimerizasyonun istenilen basamağında farklı monomerlerin eklenmesiyle di- ya da tri- blok kopolimerler elde edilir. Kontrollü polimerizasyon; (Braunecker ve Matyjaszewski, 2007).

- Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)
 - Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
 - Tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)
 - Halka açılma polimerizasyonu (ROP)
- olmak üzere dört başlık altında toplanabilir.

2.2.1. Nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP)

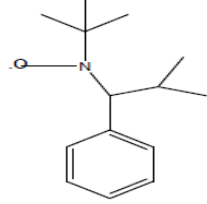
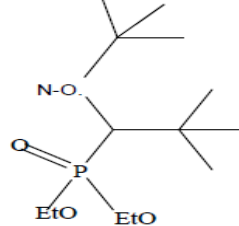
Darling ve ark. (2000), kararlı serbest radikal polimerizasyonu (KSRP) olarak da bilinen Nitroksit Aracılıklı Polimerizasyon (NMP), eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yöntemidir. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonu farklı kılan, başlatıcının yanında kararlı nitroksit radikallerinin kullanılmasıdır. Bu kararlı nitroksit radikali, genel olarak kısaca TEMPO olarak adlandırılan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil bileşiğidir.



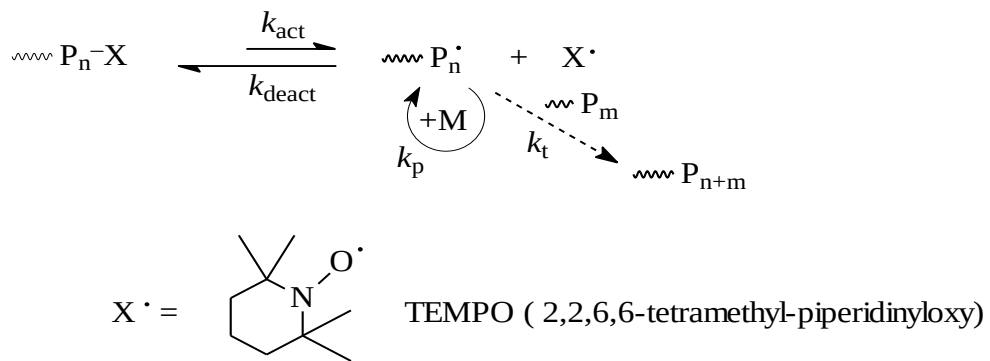
Şekil 2.6. TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil) bileşiği

TEMPO, polimerizasyonun büyümesini kontrol altına alan bileşiktir. Bu amaçla kullanılan nitroksitlerden bazıları Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Nitroksit amaçlı kullanılan bazı bileşikler

TIPNO	(2,2,5-trimetil-4-fenil-3-azoheksan)	
DEPN	(N-Ter-Bütil-1-dietilfosfon-2,2-dimetilpropil nitroksit)	

TEMPO, nitroksit aracılıklı polimerizasyon reaksiyonlarında aracı bir bileşik olarak kullanılmaktadır. TEMPO tek başına kullanılırsa monomeri tetikleyemez, polimerizasyonu başlatamaz. Reaksiyonun başlayabilmesi için bir başlatıcıya ihtiyaç duyulur. NMP reaksiyonlarında genel olarak iki çeşit başlama basamağı olur. Bunlardan birincisi benzoil peroksit (BPO) , azoizobütironitril (AIBN) ve nitroksit gibi bilinen radikal başlatıcıların kullanıldığı biyomoleküler sistemlerdir. Bu tür başlatıcılar, serbest radikalik polimerizasyonu başlatmak için uygun bir sıcaklıkta bozunurlar. NMP reaksiyonları boyunca polimer zincirlerinin büyümesi, tüm zincirlerin eşit şekilde büyümesini sağlayan bir tersinir sonlanma reaksiyonu tarafından kontrol altına alınır. Aşağıda NMP'nin genel mekanizması verilmiştir.

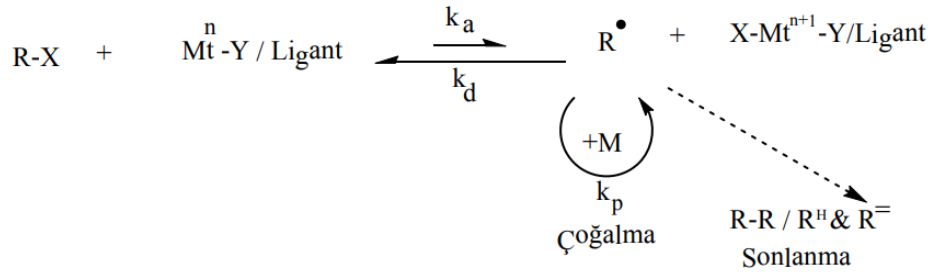


Şekil 2.7. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonun genel mekanizması

Hawker ve ark. (2001), nitroksit aracılıklı polimerizasyonda TEMPO tipi nitroksitler başlıca sitirenik monomerler için kullandılar. Yeni tip nitroksitlerin sentezlendiği durumda bu polimerizasyon türü akrilatlar, akrilamidler, 1,3 dienler ve akrilonitril monomerlerin polimerizasyonunda da kullanılır. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonda TEMPO bileşiği tepkimeye girdiği için reaksiyon yavaş gerçekleşir. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonunda TEMPO bileşiği polimerizasyonun büyüme adımını kontrol eder bu sebeple tepkimeler hızlı değildir. Polimerizasyon 30-70 saat arasında bir zamanda gerçekleşerek istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilir. Nitroksit aracılıklı polimerizasyonda molekül ağırlığının istenilen miktarda tutulması ortamın sıcaklığına bağlıdır. Polimerizasyon tepkimeleri 100°C ve üzerinde sıcaklıklarda gerçekleşir. İstenilen molekül ağırlığına bağlı olarak 30 ile 70 saat boyunca reaksiyon sürebilir. NMP reaksiyonlarında polimerizasyonu sonlandırmak için sıcaklık düşürülür. Yani TEMPO bileşiği ve radikal zincirleri donarak polimerizasyon sonlandırılır. Bu şekilde polimerizasyon kontrol edilerek polimerizasyon istenilen zamanda durdurulup tekrardan başlatılır. Bu özellik nitroksit aracılıklı polimerizasyonun kontrollü olduğunu kanıtlar.

2.2.2. Atom transfer radikalik polimerizasyon (ATRP)

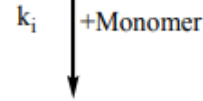
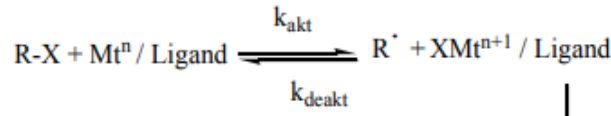
ATRP yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden biridir. ATRP de kullanılan özel bileşikler vardır. Bu bileşikler polimerizasyonun büyüme basamağında polimer zincirine katılır ve kopolimer elde edilir. ATRP reaksiyonlarında hoş kokulu ligantlar ile birleştirilmiş katalizörler kullanılır. Bu mekanizma ile polimerlerde iyi kontrol edilmiş bir yapı ve sınırlı molekül ağırlığı dağılımı elde edilir. ATRP mekanizmasında, aktif metal katalizör aktif olmayan polimer zincirinden bir halojeni transfer ederek reaksiyon gerçekleşir. Aşağıda ATRP polimerizasyonunun genel tepkimesi gösterilmiştir.



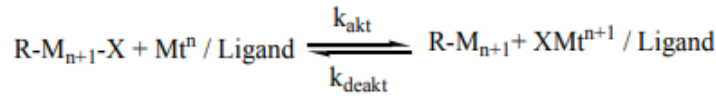
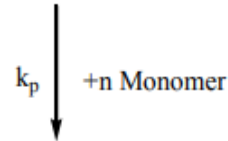
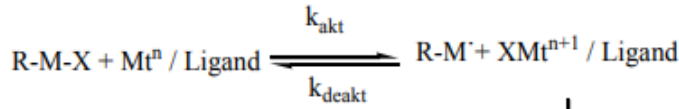
Şekil 2.8. Atom transfer radikal polimerizasyonu genel tepkime mekanizması

ATRP reaksiyonlarında başlama, büyüme ve sonlanma olmak üzere üç mekanizma ile polimerleşme gerçekleşir. ATRP de polimerizasyon başlama ve ilerleme basamağının birbirini izlemesi ile devam eder sonlanma basamağıyla da polimerizasyon tepkimeleri durur ve polimer elde edilir. Polimerizasyon tepkimelerinin başarısı ilerleme basamağına bağlıdır. ATRP de ilerleme basamağında ne kadar aktif zincir varsa tepkime o kadar başarılı olur. Aşağıda ATRP'nin başlama, büyüme ve sonlanma adımları basitçe tepkime mekanizmaları ile verilmiştir (Braunecker ve Matyjaszewski, 2007).

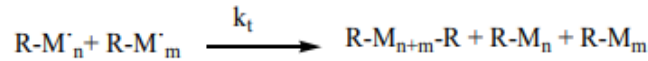
Baslama



Büyüme



Sonlanma



Mt: Cu, Ru, Ni, Fe, Rh, Pd

Şekil 2.9. ATRP de aktivasyon ve deaktivasyon basamakları

ATRP de deaktivasyon ve aktivasyon oranları her monomer için tektir. Polimerizasyonun oranını büyüme basamağının oranı belirler (K_p). ATRP başlama basamağına halojen grup eklendiğinde bakır metal bileşiği tepkimeye girer ve başlatıcı aktifleşir. Aktifleşen başlatıcı ortamdaki monomerler ile tepkimeye girer ve polimerizasyon başlar. Polimerleşme devam ederken halojenli bakır kompleks yapısı oluşur ve tepkime durgunlaşarak tepkime kontrol edilmiş olur. ATRP de tepkime süresi monomer miktarına bağlıdır. Tepkimenin durması için dışarıdan müdahale edilmesi gerekir. Örnek olarak reaksiyon devam ederken ortama metanol eklenirse zincirlerin aktifliği sona erer. ATRP için kullanılacak başlatıcılar Br, Cl gibi bir halojen veya karbonil, siyano, fenil gibi fonksiyonel gruplar içeren bir radikallerdir. Başlatıcı, polimerleşmenin eşit başlama ve ilerleme oranını elde etmek için monomerin yapısına göre seçilir (Matyjaszewsk ve Xia, 2001).

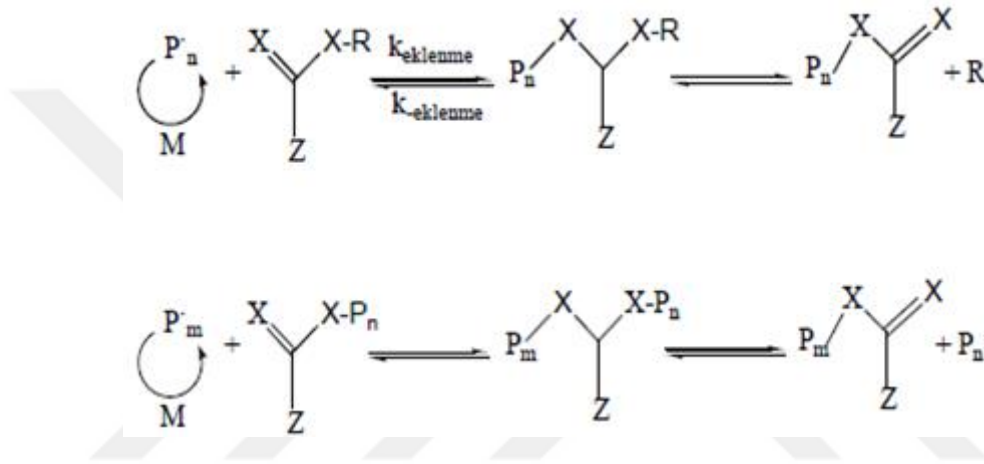
ATRP ile polimerleşen monomerler sitren, metakrilatlar, metakrilamidler ve akrilonitrillerdir. Bunların dışında monomerler; epoksidler, laktonlar, dienler gibi fonksiyonel gruplar içeriyorsa ATRP mekanizmasıyla polimerleştirilebilir. ATRP reaksiyonlarında farklı fonksiyonel gruplar başlatıcı olarak kullanılabilir. Fakat bunların başlatıcı olarak kullanılabilmesi için epoksid, hidroksil, siyano, lakton gibi grupları içermesi gerekir. Multifonksiyonel başlatıcılar star polimerler gibi daha yüksek yapı polimerlerin sentezi için kullanılır (Kamigaito ve ark., 2001).

Davis ve ark. (1997), polimerizasyon oranı başlatıcının konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır. Ayrıca ATRP reaksiyonlarında molekül ağırlığı ilk başlatıcı konsantrasyonu ile değişir. Molekül ağırlığının kontrolü, başlatıcının yapısındaki klor ve brom atomları ile sağlanır. ATRP reaksiyonlarında kullanılan katalizörler bakır, nikel, ruthenyum, paladyum, rodyum, demir gibi geçiş metali yada bir halojendir. Katalizörün yapısında bulunan metal, halojen için bir eğilime sahip olmalı ve ligand ile güçlü bir kompleks oluşturmalıdır. Halojen ise katalizör ile büyüyen polimer zinciri arasında hızlı bir şekilde göç edebiliyor olmalıdır.

ATRP mekanizmasında görev alan bir diğer faktör ise liganttır. Ligant ATRP’de kullanılan katalizör sisteminin en önemli bileşenidir. Ligantın ilk fonksiyonu, solvent içinde metal katalizörün çözünmesini sağlamaktır. ATRP’de metal merkezin değiştirilmesiyle redoks potansiyeli değişir ve aktif tür ile kararlı tür arasındaki denge sağlanmış olur. Ligantın siterik ve elektronik özellikleri metal katalizörün reaktivitesini fazlasıyla etkiler. Ligant üzerindeki hacimli gruplar halojen ile bağ oluşumunu engeller. ATRP reaksiyonlarında kullanılabilen ligantlardan nitrojen ligantlar daha çok bakır temelli ATRP için, fosfor temelli ligantların ise çoğu ise geçiş metali için kullanılır. ATRP reaksiyonları bulk içinde yürüyebilmektedir. Fakat katalizör/ligant kompleksinin bozulmasını engellemek için solventler kullanılır. Ayrıca solventin kullanılmasıyla yüksek dönüşümlerde viskozite azalttığından çoğunlukla kullanılan solventler; toluen, ksilen, aseton, difenil eter, dimetilformamid ve çeşitli alkollerdir (Xia ve ark 2000).

2.2.3. Tersinir katılma- ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

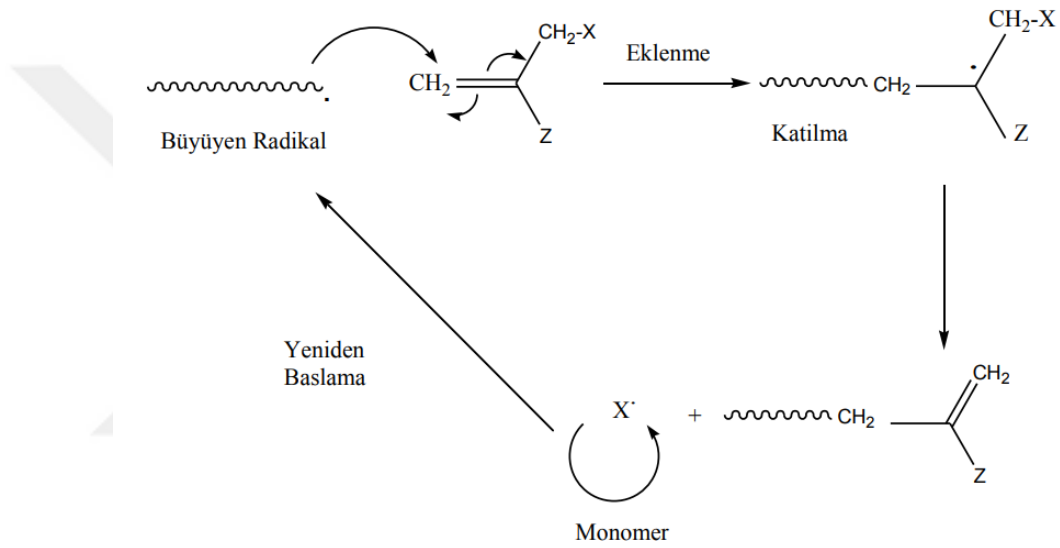
RAFT yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden biridir. RAFT prosesi ilk kez 1998 tarihinde Rizzardo tarafından ortaya çıkarıldı. Polimerizasyon, RAFT ajanı olarak tanımlanan bir ditiyo bileşiği vasıtasıyla kontrol edilir. Bu ajan, aktif ve aktif olmayan polimer zincirleri arasında transfer edilerek polimerizasyonu kontrol altında tutar. Aşağıda RAFT polimerizasyonun genel tepkime mekanizması gösterilmiştir (Chieffari ve ark., 1998).



Şekil 2.10. RAFT polimerizasyonunun genel tepkime mekanizması

NMP ve ATRP tepkimelerinde polimerizasyon tersinir zincir sonlanması ile kontrol edilir. RAFT da ise tersinir zincir tepkimeleri zincirin büyüme adımını kontrol eder. Bu durum RAFT polimerizasyonunda daha farklı monomerlerin kullanılmasını sağlar. RAFT polimerizasyonu için başlatıcı seçimi dikkatli bir şekilde yapılmalıdır. Monomer transferi ilerleme basamağından daha hızlı gerçekleşmelidir. Bu durumda istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilir. Polimerizasyon sonlandığında içinde RAFT ajanı bulunur. RAFT ile elde edilen polimerler dar molekül ağırlığına sahiptir. Molekül ağırlığının düşük olması ve monomer çeşidinin fazla olması sentezlenen polimerlerin yapısını değiştirmek için avantajdır. Böylece blok kopolimerler, uzun dallanmış zincirler, dindirmeler, ağırsı kopolimerler elde edilir. Elde edilen her polimerin yapısı fiziksel özelliklerini de değiştirir. Örneğin ilaç sanayisinde kullanılan ilaç taşıyıcı malzemeler RAFT ile elde edilen polimerlerden üretilmiştir (Chieffari ve ark., 1998).

RAFT ile sentezlenen polimerler, Ph, sıcaklık gibi dış etmenlere bağlı olarak özellikleri değiştirilebilir. Böylece biyolojik ortamda bulabilen, enzimlerin aktifliğini kontrol altında tutulmasını sağlayan polimer sentezlenir. Bunların yanında ATRP yöntemi ile elde edilen polimerler genelde yeşil renkli olurken RAFT ile elde edilen polimerler pembe renklidir. Eğer polimerizasyonda ditiyoester grupları varsa elde edilen polimerin renginin sarı olduğu ve kokulu olduğu görülür. RAFT tepkimelerinde zincir transferini ditiyoesterler, ditiyokarbonlar, ksantat vb tiyokarboniltiyo kullanılarak başlatılır. Aşağıda RAFT polimerizasyonunun basamakları bir arada gösterilmiştir.



Şekil 2.11. RAFT polimerizasyonunun tepkime basamakları

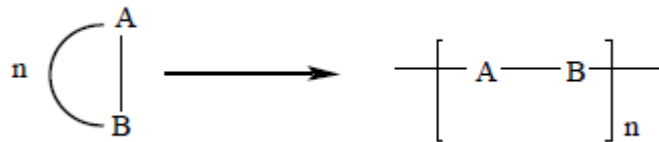
RAFT polimerizasyonu fonksiyonel grup bulunduran monomerler ve çözücülerde daha yavaş gerçekleştiğinden geniş bir sıcaklık aralığında tepkimeler gerçekleşir.

2.2.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP)

Yaşayan polimerizasyon metotlarından birisi de halka açılma polimerizasyonudur. ROP halkalı monomerlerin polimerleşmesini sağlayan polimerizasyon yöntemidir. Halkalı eterler, halkalı esterler, halkalı asetatlar, halkalı amidler, halkalı aminler, siloksanlar ROP ile polimerleştirilen monomerlerdir. ROP ile sentezlenen polimerler ticari amaçlı kullanılır. Bunlardan bazıları poli (bütilen

oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam. Halkalı monomerlerin polimerleşmesi termodinamiğe ve kinetik etkilere bağlıdır. Ancak polimerizasyon için en önemli faktör termodinamiktir. Bu faktör halkalı polimerlerin normal polimerlere oranının kararlılığını verir (Frisch ve ark., 1969).

Polimer kararlı olduğu durumda polimerleşme gerçekleşir fakat monomer kararlı olduğunda polimerizasyon gözlenmez. Bu duruma bakıldığında 6 üyeli halkalı monomerler haric diğer halkalı monomerler ROP ile polimerleşir. Ayrıca siklopropan ve siklobütan, siklooktanlar ise siklopentan, sikloheptan monomerlerine göre polimerleşmeye daha yatkındır. siklo monomerlerin polimerleşmeye yatkınlığı atamaların bağ açısına ve atamların yaptığı açının halkadaki gerginliğine bağlıdır. Ancak polimerleşme kinetik tepkimelere bağlıysa bu etkiler halkanın açılmasını etkilemez kinetik tepkimeler halkanın açılmasını sağlar (Jacobson ve ark., 1950). Halka açılma polimerizasyonu, sentezlenen iyi tanımlı makro moleküller ve materyallerin sentezi için başarılı olup çokça fazla uygulanan bir tekniktir. Bu teknik RAFT, ATRP gibi kontrollü radikal polimerizasyon prosesleriyle kombine edildiğinde eşsiz mimariler elde etmek mümkündür. Theis ve ark. (2005), aşağıda halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması gösterilmiştir (Deng ve ark., 2005).



Şekil 2.12. Halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması

Halka açılma polimerizasyonunun genel gösteriminde olduğu gibi monomerler polimerleşme tepkimelerine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde tek tek zincirlere katılır. Polimerizasyon esnasında ortamda yalnız aktif zincir ve monomerler arasında reaksiyon gerçekleşir. Halka açılma polimerizasyonu bu özellikleri ile katılma polimerizasyonuna benzer fakat halka-açılma polimerizasyonunu katılma polimerizasyonundan ayıran bazı farklar vardır (Baysal, 1994).

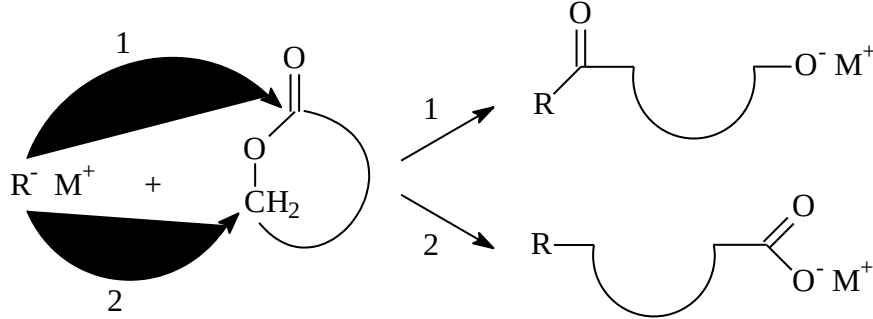
- ROP ile polimerleşen monomerlerin yapısında çift bağ bulunma zorunluluğu yoktur fakat katılma polimerizasyonu ile polimerleşen monomerlerin yapısında mutlaka çift bağ bulunmalıdır.
- Katılma polimerizasyonunda tepkimenin ilk anlarında yüksek mol kütleli polimerler oluşurken halka açılma polimerizasyonunda tepkimenin sonlarına doğru yüksek mol kütleli polimerler elde edilir.
- Katılma polimerizasyonunda denge tepkimeleri gözlenirken halka açılma polimerizasyonunda tepkimeler denge tepkimeleri üzerinden ilerler (Saçak, 2004).

Halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşen siklik monomerlerin ailesi oldukça geniş olup siklik monomerlerin çoğunluğu heterosiklidir. Halka fonksiyonel gruplarının heterosiklik olmasına izin veren yüksek polarize yapısına sahiptir. Böylece, nükleofilik ve elektrofilik durumları iyonik polimerizasyonları başlatmak için etkilidir. İyonik ROP proseslerinin önemli çeşitlerinin yanında, serbest radikal olarak başlatılmış ROP da önemlidir (Glaied ve ark., 2012). Çünkü potansiyel olarak, siklik monomerler ve vinil monomerlerin kopolimerizasyonlarının dizaynı polimerlere özgünlük sağlar. ROP reaksiyonlarının diğer önemli sınıfı doymamış alisiklik bileşikleridir. Halka açılma polimerizasyonu anyonik ve katyonik halka açılma polimerizasyonu olmaz üzere iki şekildedir (Baez ve ark., 2006).

2.2.4.1. Anyonik halka açılma polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonlardan biri de halka açılma polimerizasyonudur. Nükleofilik reaktifler bulunduran monomerler halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşir. Anyonik halka açılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma adımlarından oluşur. Başlama basamağında monomerler başlatıcı ile etkileşerek anyonik uç oluşturur ve birçok başlatıcı sistemi kullanılarak başlama basamağı tepkimesi gerçekleşir. Büyüme basamağında anyonik uçlu monomer diğer bir siklik yapıya sahip monomerle etkileşerek halkanın açılmasını sağlar ve bu reaksiyon dizisi ortamda bulunan monomerler tükeninceye kadar devam eder. Sonlanma basamağı

halka açılma polimerizasyonları yayıldığı basamaktır. Anyonik halka açılma polimerizasyonu basitçe şekil 2.13’de gösterilmiştir (Fröhlich ve ark., 2010).

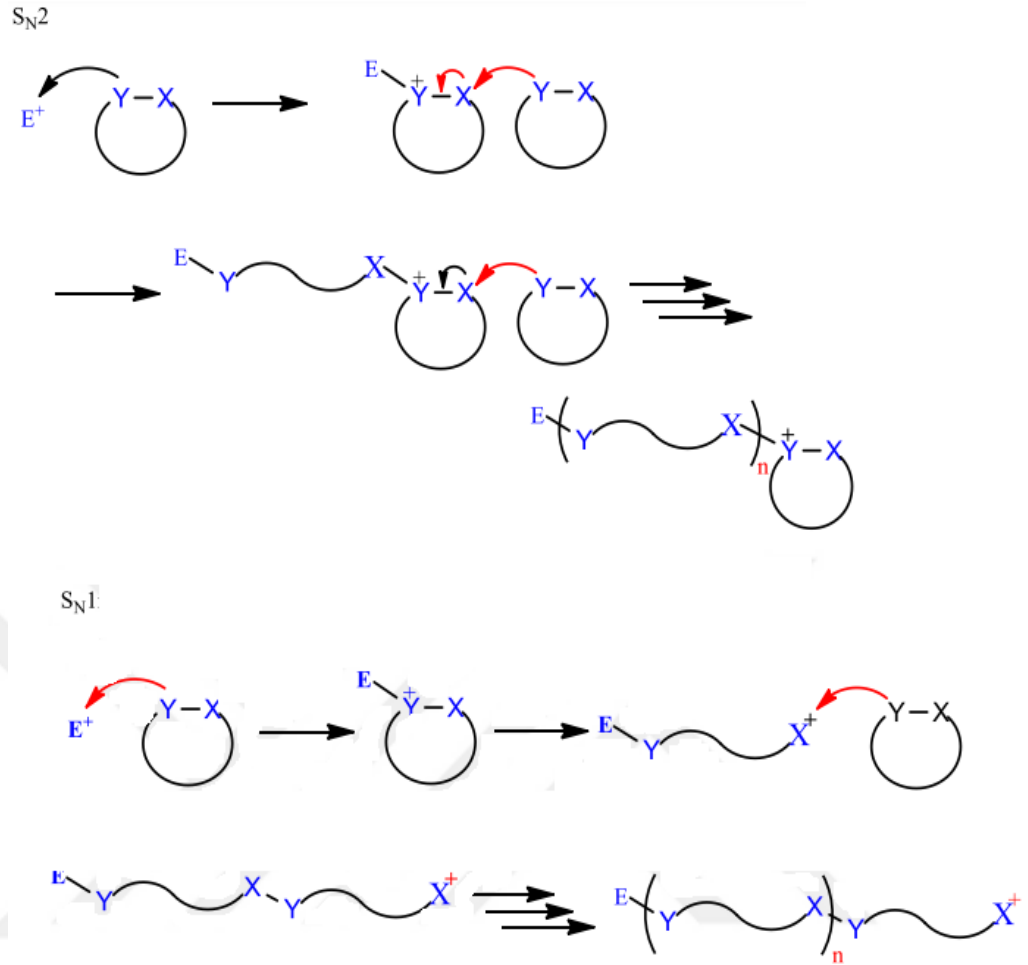


Şekil 2.13. Anyonik halka açılma polimerizasyon mekanizması

Anyonik halka açılma polimerizasyonunda siklik yapılı monomerlerin polimerleşmesi için önce aktif monomer oluşmalıdır. Anyonik halka açılma polimerizasyonunda kullanılan başlatıcıların yapısında organometaller (alkil lityum, alkil magnezyum brom, alkil alüminyum vb) metal amidler, fosfinler, aminler, alkoller ve su bulunur (Fröhlich ve ark., 2010).

2.2.4.2. Katyonik halka açılma polimerizasyonu

Halka açılma polimerizasyonundan biri de katyonik halka açılma polimerizasyonudur. Katyonik halka açılma polimerizasyon tepkimelerinde halka açılmadan monomer ve katalizör birbirine bağlanmasıyla başlatıcı oluşur. Oluşan başlatıcı ara üründür. Oluşan bu ara ürün genellikle oksanyum iyonudur. Katyonik halka açılma polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılar Bronsted asit, Lewis asidi ve sülfonik asit gibi güçlü organik asitlerin alkil esterleri elektrofilik doğası daha çok bunları içerir. Katyonik ROP için genel mekanizma aşağıda Şekil 2.14 ‘de tanımlanmıştır (Moad ve ark., 2005),



Şekil 2.14. Katyonik halka açılma mekanizması

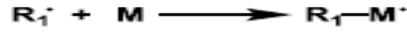
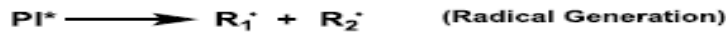
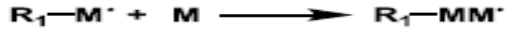
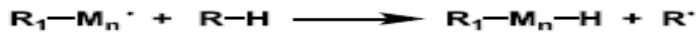
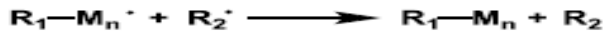
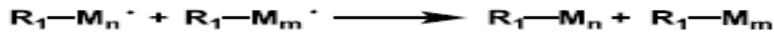
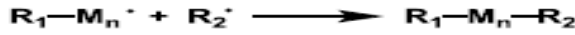
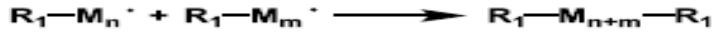
Yukarıda şekil 2.14. de verildiği gibi katyonik halka açılma polimerizasyonu S_N1 ve S_N2 olmak üzere iki mekanizma ile yürütülebilir. Katyonik halka açılma polimerizasyonunda Y-X ile temsil edilen polarize bağlara sahiptir. Burada Y (atom veya fonksiyonel grup) elektron çiftlerine sahip Lewis bazı gibi hareket edebilir ve elektrofiller ile reaksiyona girer. X, halka açılması reaksiyonun sonucu olarak bir katyonik merkez olur ve X elektron yoğunluğu arttığı durumda bir atom olabilir. Bu şekilde monomerin halka açılması reaksiyonu Y'nin nükleofilik saldırısı sonucunda elektrofilik başlatıcıya doğru olur (E^+ temsil eder) (Jaramillo ve ark., 2009).

bu iki mekanizmadan birbirine karşı üstünlük derecesi X^+ katyonun kararlılığına bağlıdır (Jaramillo ve ark., 2009). X^+ katyonu konusu atomlar ve fonksiyonel grupların etkisiyle elektron verici gibi bazı faktörler tarafından yeterince kararlı olduğu zaman S_N1 mekanizmasının üstünlüğü olan X^+ katyonunun yaşam

süresi artar. Örneğin; Altı-üyelik siklik karbonat substitüentsiz SN2 mekanizması yolu ile ROP uğrar, ekso-metilen gruba sahip benzer siklik karbonat elektronik delokalizasyon ile kararlı olan alil katyonların oluşumundan dolayı SN1 mekanizmasıyla ROP gerçekleşir (Grande ve ark., 2011).

2.3.Serbest Radikalik Fotopolimerizasyon

Polimerlerin elde edilmesi için kullanılan yaygın tekniklerden biride serbest radikalik fotopolimerizasyondur. Serbest radikalik fotopolimerizasyonda başlatıcı olarak ışık kullanılır. Serbest radikalik fotopolimerizasyon yöntemi kolay bir şekilde uygulandığından endüstride akrilat, doymamış polyesterler ve poliüretan üretiminin de kullanılan bir yöntemdir. Bu maddeleri serbest radikalik fotopolimerizasyon ile üretilmesi için ışığın dalga boyu görünür dalga boyunda olmalıdır. Bunların dışında serbest radikalik fotopolimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerler kaplamalarda, yapıştırıcılarda, mürekkep üretimi gibi pek çok alanda kullanılır. Serbest radikalik fotopolimerizasyon dört basamaktan oluşur. Bu basamaklar Şekil.2.10 da gösterilmiştir. Serbest radikalik polimerizasyonun oluşturulduğu basamaklarda önce bileşiğe ışık gönderilerek bileşiğin ışığı emmesi sağlanır böylece serbest radikaller oluşur. Oluşan radikaller monomerlere bağlanır ve sonuçta büyüyen aktif zincirlere hidrojen bağlanmasıyla polimerizasyon zincir uzaması durdurulur ve polimer elde edilir (Kobayashi ve ark., 2001).

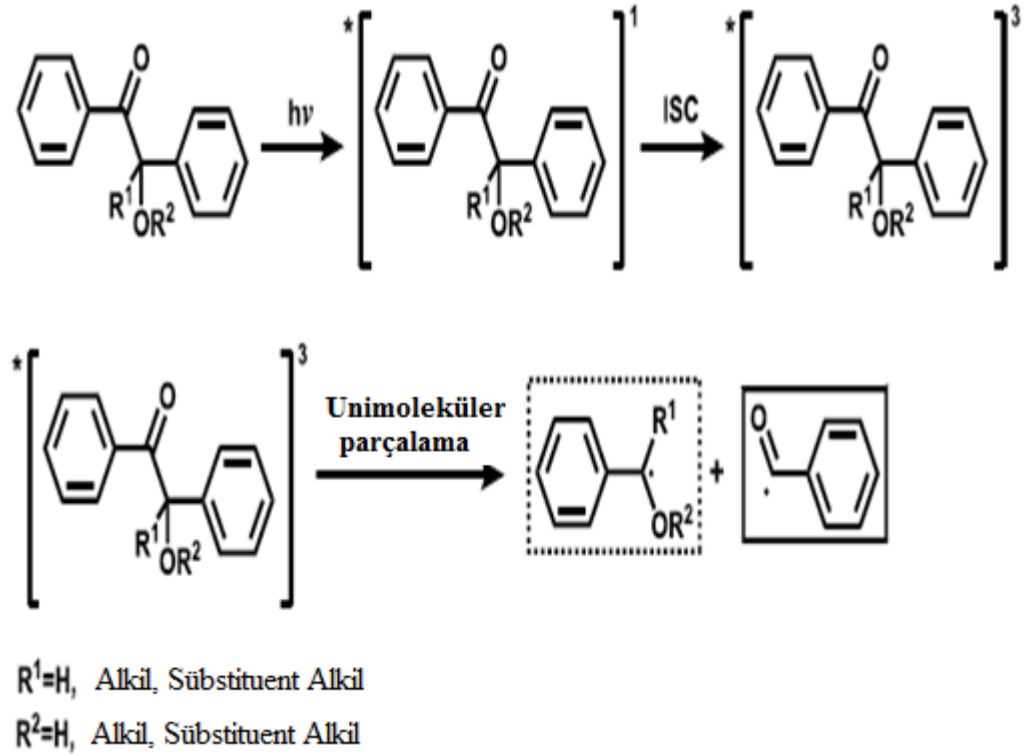
Photoinitiation:**Propagation:****Transfer:****Termination:**

Şekil 2.15. Serbest radikal fotopolimerizasyon basamakları

Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyonlar için önemlidir. Fotobaşlatıcılar tip-1 (α -yarılma) ve tip-2 (hidrojen soyutlama) fotobaşlatıcıları olarak ikiye ayrılır. Tip-1 fotobaşlatıcıları ışığın emilmesini kolaylaştırırken tip-2 fotobaşlatıcıları radikalleri oluşturur.

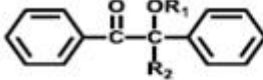
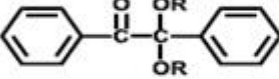
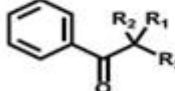
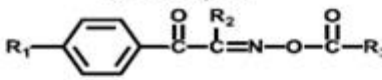
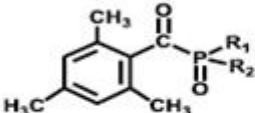
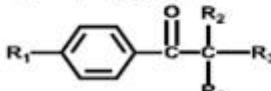
2.3.1. Tip I foto-başlatıcılar (α -yarılma)

Işığın emilmesiyle radikalleri oluşturan fotobaşlatıcılara tip-1 fotobaşlatıcıları denir. Foto-başlatıcılar oluşan radikaller ile önce triplet daha sonra da aktif sigletler oluşturur. Üçlü durumda ise α -yarılma parçalanması ile benzoil ve benzil radikalleri üretilir. Benzoil radikali başlatıcı olarak daha çok tercih edilir fakat bazı durumlarda benzil radikali de beraberaber de kullanılmaktadır. Bu sistem aşağıda şekil 2.16 de şekil üzerinde gösterilmiştir (Green, 2010).



Şekil 2.16. Tip-1 fotobaşlatıcıların radikal oluşturma tepkimeleri

Tip-1 fotobaşlatıcıları genelde aromatik karbonil bileşikler olup hemen hemen her tepkimede kullanılabilirler. Ayrıca benzoin eter türevleri, benzil ketaller, hidroksialkilfenoller, α-aminoketonlar ve asilfosfin tip- 1 başlatıcılarının etkili olanlarıdır (Davidson, 1993).

Fotopolimerisasyon	Structure	λ_{max} (nm)
Benzoin eter	 $R_1 = H, \text{ alkyl}$ $R_2 = H, \text{ substituted alkyl}$	323
Benzil ketaller	 $R = CH_3, C_3H_7, CH_2$	365
Asetofenonlar	 $R_1 = OCH_3, OC_2H_5$ $R_2 = OCH_3, H$ $R_3 = C_6H_5, OH$	340
Benzil oksimler	 $R_1 = H, SC_6H_5$ $R_2 = CH_3, C_6H_{13}$ $R_3 = C_6H_5, OC_2H_5$	335
Açılfosfin oksitleri	 $R_1 = SCH_3, \text{ morpholine}$ $R_2 = CH_3, CH_2Ph, C_2H_5$ $R_3 = N(CH_3)_3, \text{ morpholine}$	380
Aminoalkil fenonları	 $R_1 = SCH_3, \text{ morpholine}$ $R_2 = CH_3, CH_2Ph \text{ or } C_2H_5$ $R_3 = N(CH_3)_3, \text{ morpholine}$	320

Şekil 2.17. Tipik Tip I radikal foto başlatıcıların yapıları.

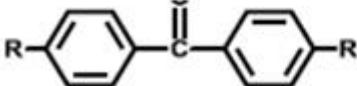
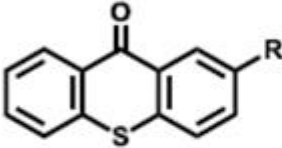
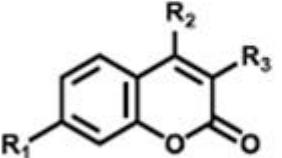
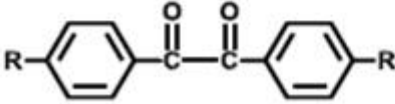
2.3.2. Tip II foto-başlatıcılar (bimoleküler foto-başlatıcı sistemi)

Bazı bileşiklerin ışık ile uyarılma enerjileri düşüktür bu sebeple tip-1 tepkimelerine giremediği için başka bir bileşik ile tepkimeye girebilme ihtimali yüksektir. Bu sebeple tepkimeler ikinci dereceden basmaklar ile devam eder.



$$\frac{d[R_1 \cdot]}{dt} = \frac{d[R_2 \cdot]}{dt} = k[PI^*][COI] \quad (2)$$

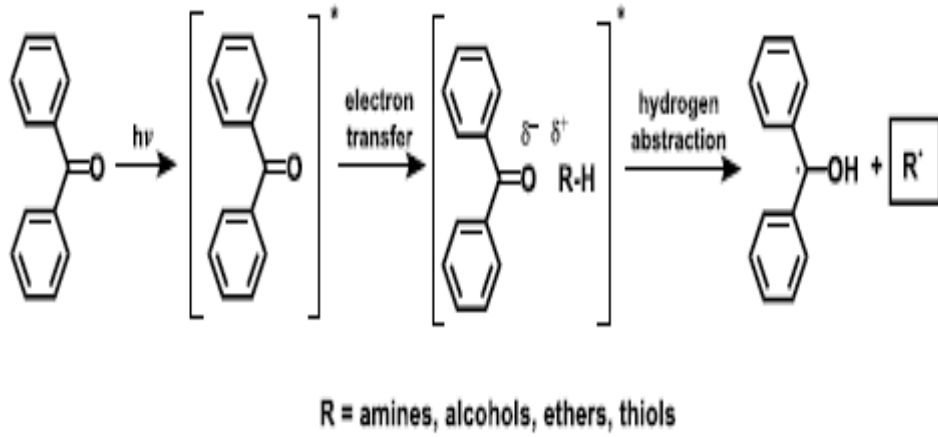
Tip-2 fotobaşlatıcılarda fotonlar görünür dalga boylarındaki ışık ile emilir. Bu tip fotobaşlatıcılara benzofenonlar, tiyoksanlar, benziler ve ketolarınlar örnek verilebilir. Bu maddeler Şekil 2.17 de gösterilmiştir.

Fotobaşlatıcılar	Yapıları	λ_{max} (nm)
Benzofenonlar	 $R = H, OH, N(C_2H_5)_2, C_6H_5$	335
Tioksantonlar	 $R = H, Cl, isopropyl$	390
Kumarinler	 $R_1 = N(C_2H_5)_2, N(CH_3)_2$ $R_2 = CH_3, cyclopentane$ $R_3 = benzothiazole, H$	370
Benziller	 $R = H, CH_3$	340

Şekil 2.18. Tipik Tip II fotobaşlatıcıların yapıları.

2.3.3. Hidrojen abstraksiyonu

Aşağıda şekil.2.18’de örnek olarak benzofenon ve hidrojen dönörünün hidrojen abstraksiyon mekanizması gösterilmiştir. Mekanizmada R-H bağı olduğu durumda transfer edilebilecek hidrojen atomu bulundurulur. Amin, benzofen gibi transfer edilebilen hidrojene sahip maddeler bir elektron transferinden geçerek seminipinacol başlatıcı oluşturulur. Oluşan bu başlatıcı tepkimeyi tam olarak başlatmaz ve bunun için bir hidrojen koparılması gerekir. Aksi takdirde reaksiyon başlamaz ve tipik radikaller oluşarak polimer miktarı azalır.

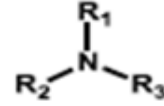


Şekil 2.19. Uygun hidrojen donörü varlığında Tip II foto-başlatıcılar ile bu başlatıcıların direncinin fotolizinden başlayan radikallerin oluşumu

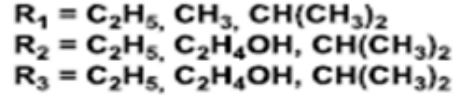
Soyutlanabilen α - ile amin, eter, tiyol veya alkol gibi yardımcı başlatıcılar ve hidrojen Şekil 2.19'da gösterilmiştir. Son yıllarda bu maddelere ek olarak tiyoksanların tiyol ve karboksilik asit türevlerinin hidrojen abstraksiyon mekanizmaları aydınlatıldı (Sun ve ark., 2004).

Yapılar

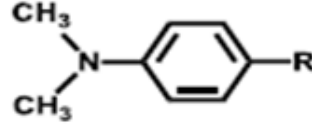
Hidrojen Vericisi



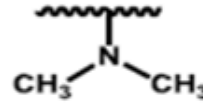
Alifatik Aminler



Aromatik Aminler

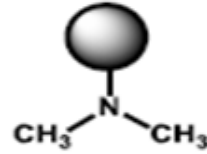


Polimerik Aminler



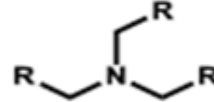
polymer = poly(methyl methacrylate)s,
polyacrylates or polyurethanes

Dendrimerik Aminler



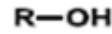
core = polyglycerols or
poly(propylene imine)s

Akrilatlı Aminler



R = acrylates or methacrylates

Alkoller



R = isopropyl,
hydroxyethyl methacrylate

Eterler



R = tetrahydrofuran, benzodioxole
poly(ethylene oxide), poly(propylene oxide),
poly(tetrahydrofuran)

Tiyoller



R = benzimidazole, benoxazole,
benzthiazole, thioxanthone

Şekil 2.20. Az bulunan Tip II hidrojen donörlerinin yapıları.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

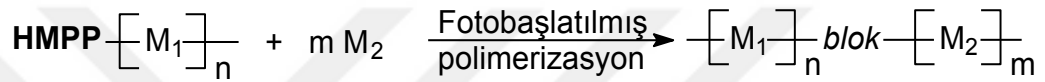
- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balon, pyrex tüpü, schlenk tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, beherler, pipetler geri soğutucular.
- 1 ile 2 ml arasında cam pipet.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar, puar.
- Tartım için Sertorius CP 224S model hassas terazi .• Isıtma için: manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **2-Hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on (HMPP, Darocure 1173):** Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Makrofotobaşlatıcı sentezinde bir başlatıcı olarak kullanıldı.
- **L-Laktid (LLA):** Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Makrofotobaşlatıcı sentezinde bir monomer olarak kullanıldı.
- **Kloroform:** LAB SCAN firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Diklormetan (CH₂Cl₂):** LAB SCAN firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Tetrahidrofuran (THF):** Çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Metanol:** Blok kopolimeri ve homopolimeri çöktürmek amacıyla kullanıldı. AK KİMYA firmasından temin edildi.

3.2. Yöntem

Yapılan bu çalışmada yöntem olarak halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemleri kullanıldı. ROP yöntemi bir PLLA makrofotobaşlatıcısı ve fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon ile de kullanılarak blok kopolimerler sentezlendi. Çalışmada kullandığımız yöntemler genel olarak şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



HMPP: Fotobaşlatıcı, 2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on

ROP: Halka açılması polimerizasyonu

Şekil 3.1. Elde edilen poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının dönüşüm mekanizması

3.3.Sentez

3.3.1. Fotoaktif HMPP grup sonlu PLLA makrofotobaşlatıcısının sentezi (HMPP-PLLA)

Bu sentez için ROP yöntemi kullanıldı. Bu amaçla, L-laktid monomeri farklı miktarlarda 2-Hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on (HMPP, Darocure 1173) başlatıcısı ve Sn(Oct)₂ katalizörü varlığında 130 °C’de ROP metodu ile polimerleştirilerek farklı mol kütlelerinde HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcıları elde edildi. ROP için vakum ile havası iyice alındı ve birkaç kez azot gazından geçirilmiş manyetik karıştırıcılı Schlenk tüpler kullanıldı. Tüplere azot gazı altında katalizör (Sn(Oct)₂), başlatıcı (HMPP) ve monomer (LLA) ilave edildi ve ağızları iyice kapatıldı, sıcaklığı 130 °C’ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirildi ve belirtilen sıcaklıkta karıştırılmaya bırakıldı. Polimerizasyonlar tamamlandıktan vizkozlaşan karışım yağ banyosundan alınarak su-buz banyosuna koyuldu ve polimerizasyon sonlandırıldı. Tüpler yaklaşık 10 mL diklorometan (CH₂Cl₂) ile seyreltildi. Daha sonra içerisinde 150-200 mL

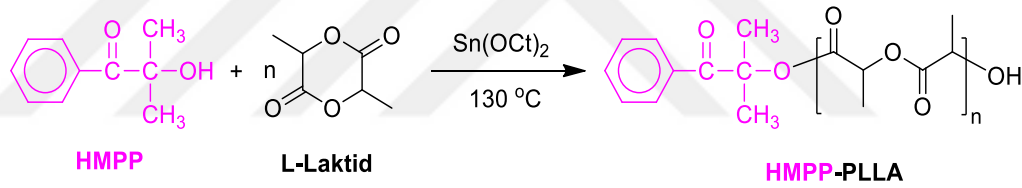
soğuk metanol bulunan beherlere damla damla damlatılarak makrofotobaşlatıcılar çöktürüldü ve bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen katı polimer oda sıcaklığında 2 gün boyunca vakum altında kurutuldu. Dönüşümler gravimetrik olarak bulundu.

3.3.2. Metil metakrilat (MMA) monomerinin HMPP-PLLA fotobaşlatıcısı ile fotopolimerizasyonu

Fotopolimerizasyon reaksiyonu için bir pyrex tüp kullanıldı. Pyrex tüpe 100 mg halka açılma polimerizasyonu ile elde edilen HMPP-PLLA marofotobaşlatıcısı bir ön polimer olarak eklendi. Ardından 1 mL metil metakrilat (MMA) monomeri azot gazı altında pyrex tüpe konuldu ve içerisine 1 mL diklorometan CH_2Cl_2 ilave edilerek çözülmesi ve bir homojen karışım olması sağlandı. Karışım yaklaşık 3-5 dk azot gazı altında bubbling yapıldı. Daha sonra tüp fotoreaktöre yerleştirilerek ışık altında polimerleşmeye (fotopolimerizasyon) bırakıldı. Fotopolimerizasyona bırakılan karışımın yaklaşık iki saat sonra vizkozlaştığı gözlemlendi ve fotopolimerizasyon sonlandırıldı. Pyrex tüpte oluşan polimerin üzerine diklorometan (CH_2Cl_2) eklenerek polimer çözüldü. Ardından içerisinde yaklaşık 150-200 mL metanol bulunan bir behere damla damla damlatılarak çöktürüldü. Bir gooch kroze yardımıyla süzüldü, süzüntü atıldı ve katı kısım yani polimer vakumda 2 gün kadar kurutuldu. Dönüşümler gravimetrik olarak bulundu.

4.ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

Bu çalışmada halka açılması polimerizasyonu (ROP) ile yeni ve iyi tanımlanmış zincir ucunda 2-Hidroksi-2-metil-1-fenilpropan-1-on (HMPP) fotoaktif grubu bulunduran poli(L-laktid) (PLLA) makrofotobaşlatıcısının (HMPP-PLLA) sentezi ve karakterizasyonu ve ayrıca elde edilen makrofotobaşlatıcının fotopolimerizasyonda kullanılması çalışmaları yapılmıştır. Makrofotobaşlatıcıların sentezi için hidroksil fonksiyonel grubuna sahip bir fotobaşlatıcı (HMPP) ROP yönteminde başlatıcı olarak kullanıldı. L-laktid (LLA) monomerinin halka açılma polimerizasyonu HMPP başlatıcısı ve $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ katalizörü varlığında 130 °C’de ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Halka açılma polimerizasyon reaksiyonu sonucunda HMPP fotoreaktif uç grubuna PLLA makrofotobaşlatıcısı (HMPP-PLLA) elde edildi. İlgili tepkime denklemi aşağıda Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcısının sentez tepkimesi

[Monomer]/[Başlatıcı] ([LLA]/[HMPP]) oranı 20/1, 40/1 ve 80/1 alınarak üç ayrı polimerleşme tepkimesi gerçekleştirildi. ROP sonucunda elde edilen iyi tanımlanmış zincir ucunda fotoaktif HMPP bulunduran PLLA’lar (HMPP-PLLA) soğuk metanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Tüm sentezler için katalizör ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) miktarı monomere göre ağırlıkça % 0.05 olacak şekilde alındı. Makrofotobaşlatıcısı sentezindeki deneysel koşullar ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının^{a)} sentezindeki deneysel oşullar ve elde edilen sonuçlar

No	[M]/[Io]	Süre (saat)	Dönüşüm (%)	$M_{n\ theo}^{b)}$ (g/mol)	$M_{n\ H\ NMR}^{c)}$ (g/mol)	$M_{n\ EXP}^{d)}$ (g/mol)	M_w/M_n
1	20	23	90	2760	3000	3400	1.32
2	40	16	91	5410	5895	4700	1.29
3	80	12	90	10540	11510	10000	1.24

^{a)}L-laktid(DLLA) monomerinin halka açılma polimerizasyonun 130 °C' de ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi.

^{b)}Teorik molekül ağırlığı formülü ile hesaplandı.

$$M_{n\ theo} = [M]_0/[I]_0 \times M_m \times \% \text{ Dönüşüm} + M_i$$

^{c)}¹H NMR ölçümlerinden hesaplandı.

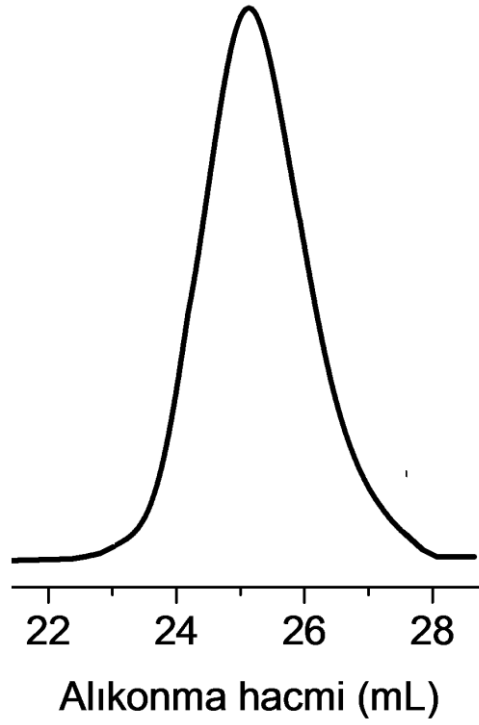
$$M_{n\ H\ NMR} = DP_{PLLA} \times 144.13 + M_{HMPP}$$

$$DP_{PLLA} = 5I_{CH}/2I_{Ar}$$

^{d)} M_{nEXP} 'ler GPC'den PSt standartlarına göre bulunan M_n değerleri 0.58 düzeltme faktörü ile çarpılarak elde edilmiştir.

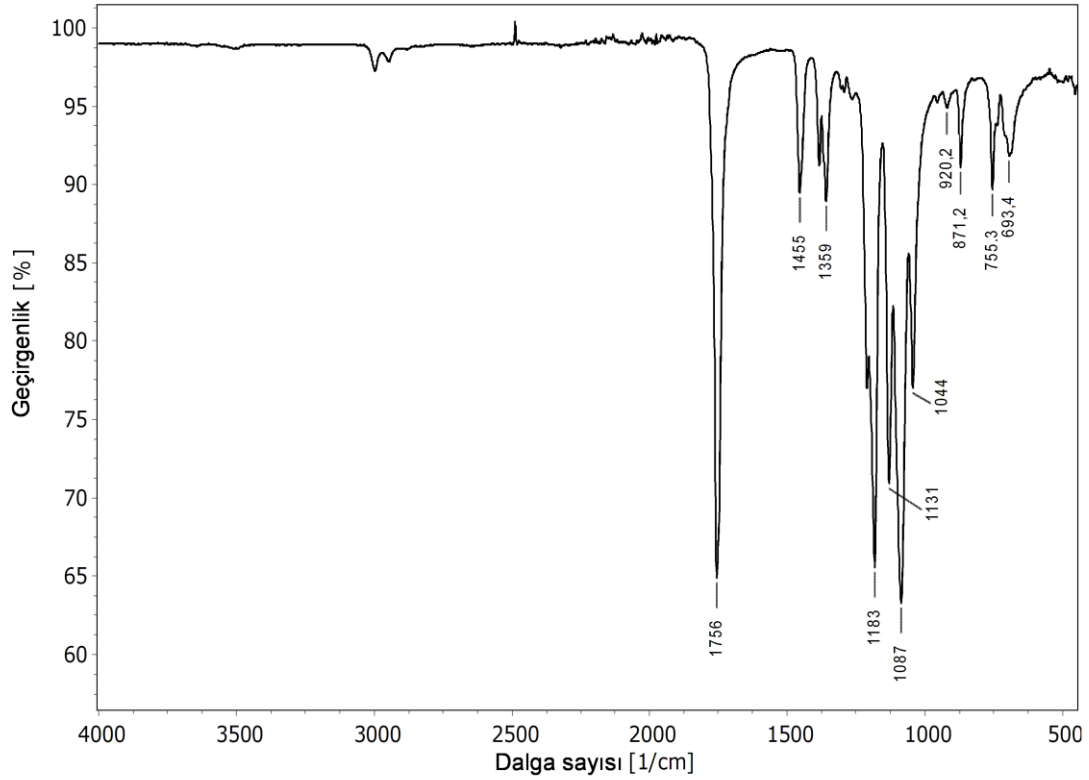
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi [M]/[Io] oranı arttıkça elde edilen HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcıların ortalama molekül ağırlıkları ve % de dönüşümler de buna paralel olarak artmaktadır. GPC'den ölçülen ve teorik olarak hesaplanan sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) değerleri, ¹H NMR'den elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlığı değerleri ile uyumludur. Ayrıca makrofotobaşlatıcıların ortalama molekül ağırlığı dağılımları yani polidispersiteleri (M_w/M_n) dardır. Bu durum bize söz konusu HMPP molekülü ile başlatılan LLA monomerinin halka açılması polimerizasyonu'nun kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Yeni iyi tanımlanmış HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcılarının ortalama molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları (M_w/M_n) GPC tekniği ile bulundu. Sentezlenen HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcılardan Çizelge 4.1, No 2'deki makrofotobaşlacıya ait tipik bir GPC kromatogramı Şekil 4.2'de örnek olarak verilmiştir. GPC grafiğinin tek modüllü (monomodal) ve dar olması halka açılma polimerleşmesi (ROP) sırasında herhangi bir yan reaksiyonun olmadığını ve makrofotobaşlatıcının kontrollü bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



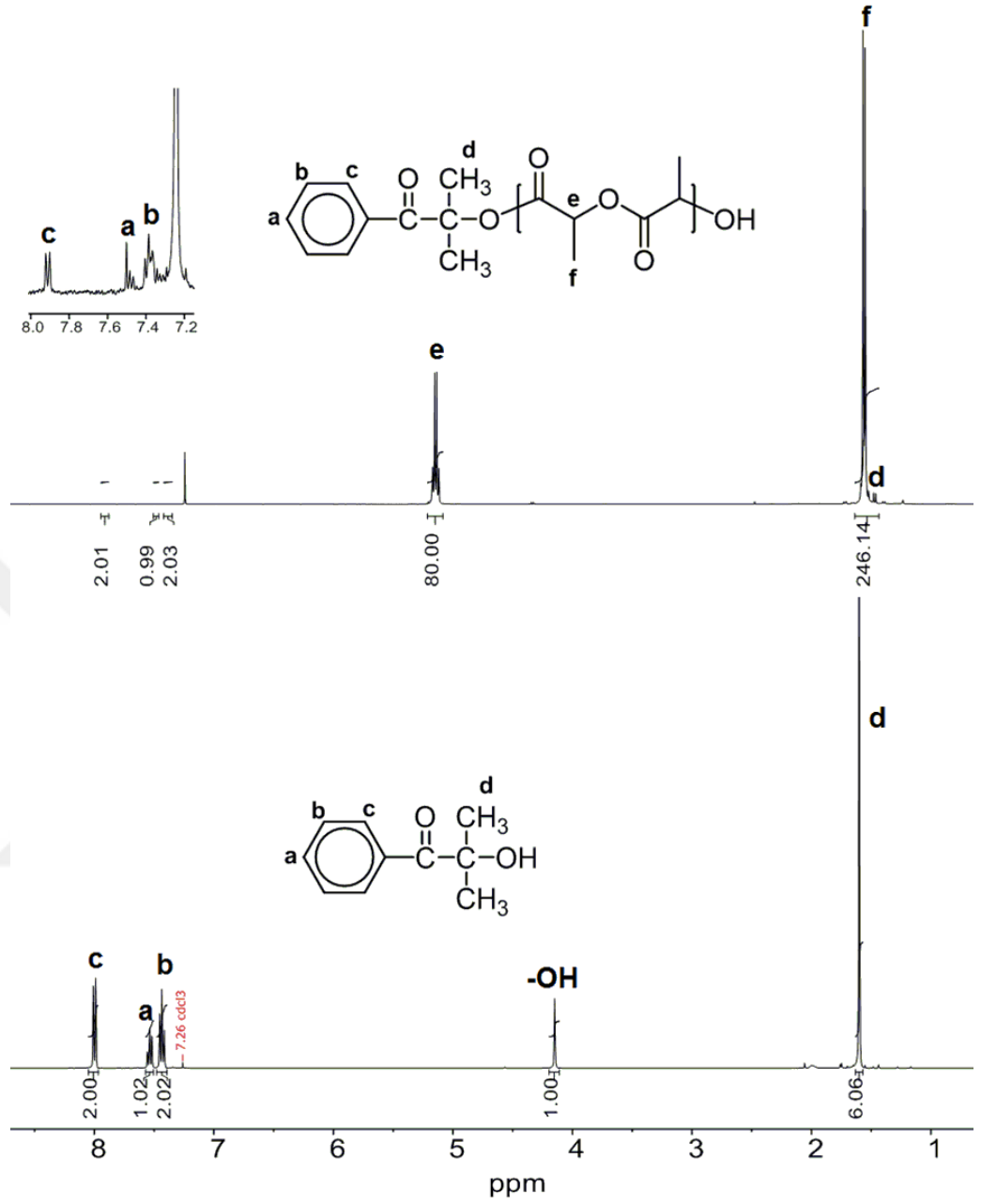
Şekil 4.2. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının (Çizelge 4.1) GPC grafiği

Sentezlenen makrofotobaşlatıcıların kimyasal yapıları FT-IR, ^1H -NMR, UV-Vis ve Floresans spektroskopik analizleri ile karakterize edildi. Şekil 4.3’de sentezlenen tipik bir HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcının (Çizelge 4.2) FT-IR spektrumu verilmiştir. PLLA’dan gelen spesifik ester ($\text{C}=\text{O}$) piki 1756 cm^{-1} ’de gözlemlenmesi ve fotoaktif polimer uç grubuna ait HMPP’ den gelen spesifik keto piki ($\text{C}=\text{O}$) ise ester pikinin altında kaldığından gözlenmedi.



Şekil 4.3. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının (Çizelge 4.1) FTIR spektrumu

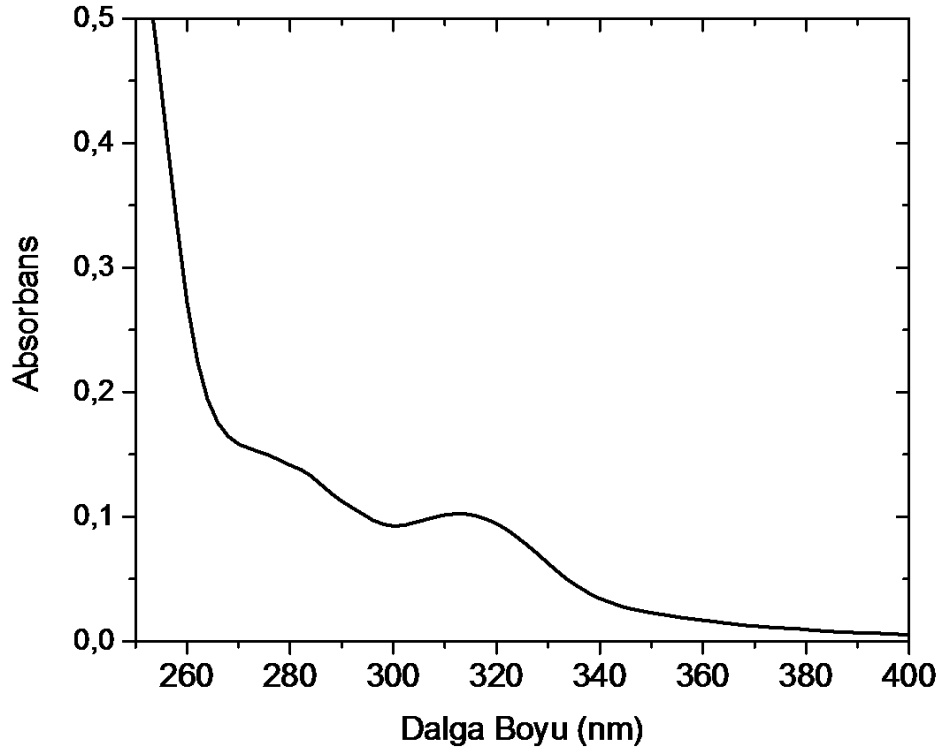
HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcının (Çizelge 4.1) ^1H NMR spektrumuna bakıldığında sadece PLLA'dan gelen birimlerin protonları değil fotoaktif HMPP'den gelen protonların sinyalleri de görülmektedir (Şekil 4.4). PLLA'nın tekrar eden birimlerindeki $-\text{CH}$ metin protonları 5.15 ppm, $-\text{CH}_3$ metil protonları 1.51 ppm arasında ortaya çıkmıştır. HMPP'den kaynaklanan aromatik protonlar ise 7.20-8.00 ppm arasında gözlemlenmiştir. Bu durum fotoaktif HMPP grubunun polimer uç grubuna bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının (Çizelge 4.1, No 2) ^1H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

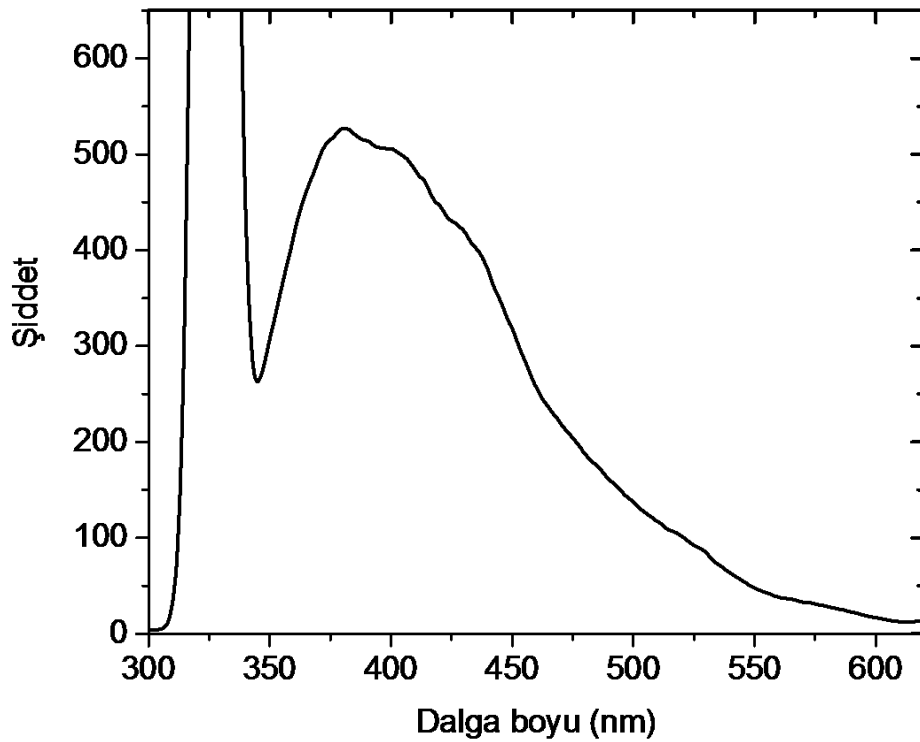
Makrofotobaşlatıcıların yapıları ve HMPP fotoreaktif grubunun polimere bağlanmış olduğu UV absorpsiyon ve floresans emmisyon ölçümleri ile de kanıtlandı. CH_2Cl_2 çözücüsünde alınan tipik bir HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısının UV-vis spektrumu Şekil 4.5’de verilmiştir. HMPP

fotoreaktif fonksiyonel grubunun polimere bağlanmış olduğu, HMPP ve türevlerine ait 300-380 nm arasındaki karakteristik absorpsiyon bandından anlaşılmaktadır.



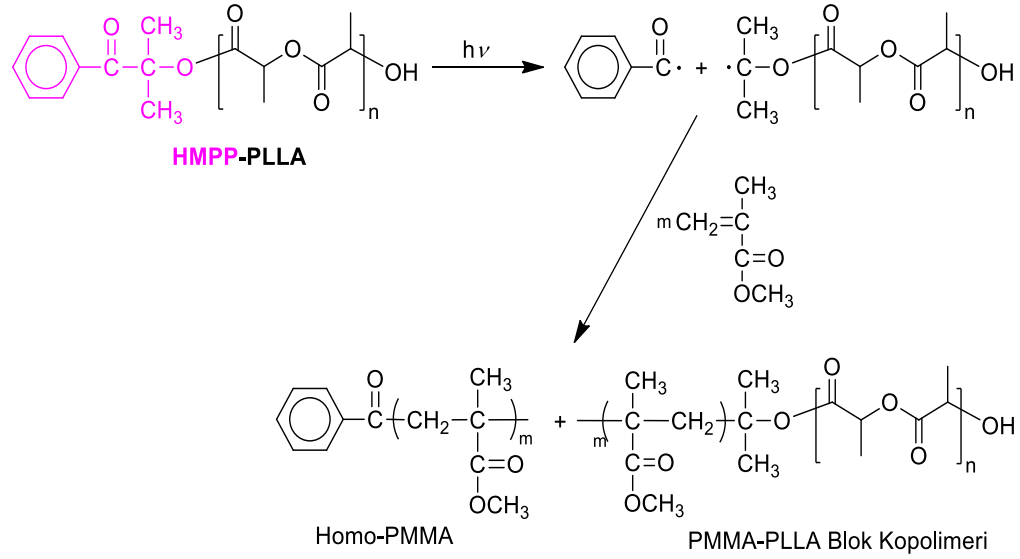
Şekil 4.5. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının ($2,2 \text{ g L}^{-1}$) UV spektrumu

HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısına ait floresans emisyon spektrumu ise şekil 4.6 da gösterilmiştir. Bu spektrumdan fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişleri görülmektedir. Tüm bu bulgular HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısının ROP yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve fotoaktif HMPP grubunun polimer ucuna bağlanmış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. HMPP fotoreaktif uç grubuna sahip PLLA makrofotobaşlatıcının floresans emisyon spektrumu ([PHMPP-PLLA] = 2.2 g/L), λ_{exc} =325 nm)

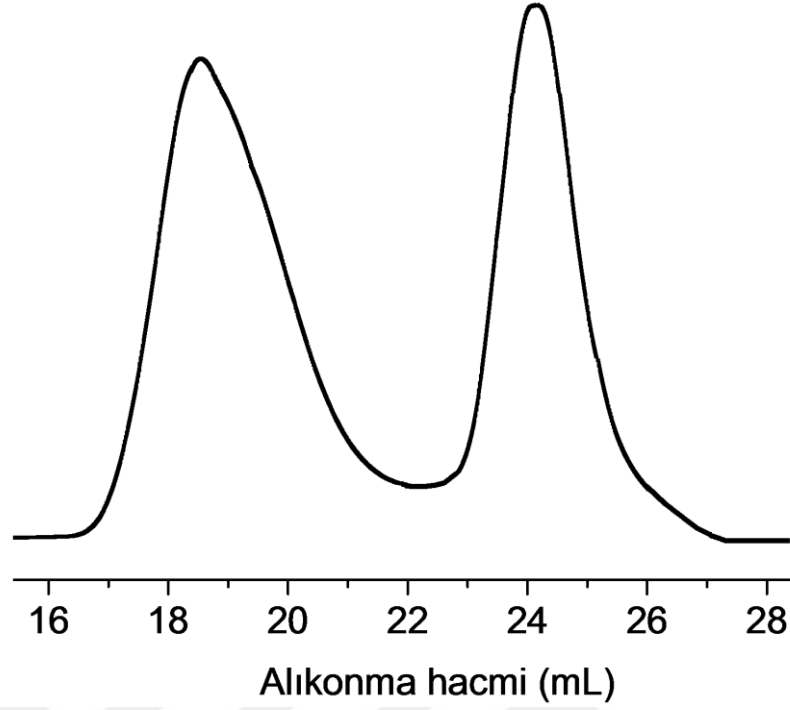
Sentezlenen HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısının fotopolimerizasyonda kullanılm çalışmaları da yapıldı. HMPP-PLLA ön polimeri fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yönteminde bir makrobaşlatıcı olarak kullanıldı. Metil metakrilat (MMA) monomerinin HMPP-PLLA varlığında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonu poli(L-laktid)-poli(metil metakrilat) (PLLA-PMMA) blok kopolimerini verdi. Bu polimerizasyon ve sentezlenen PLLA-PMMA blok kopolimeri ile ilgili reaksiyon mekanizması Şekil.4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.7. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon reaksiyon mekanizması ve PLLA PMMA blok kopolimerinin sentezi

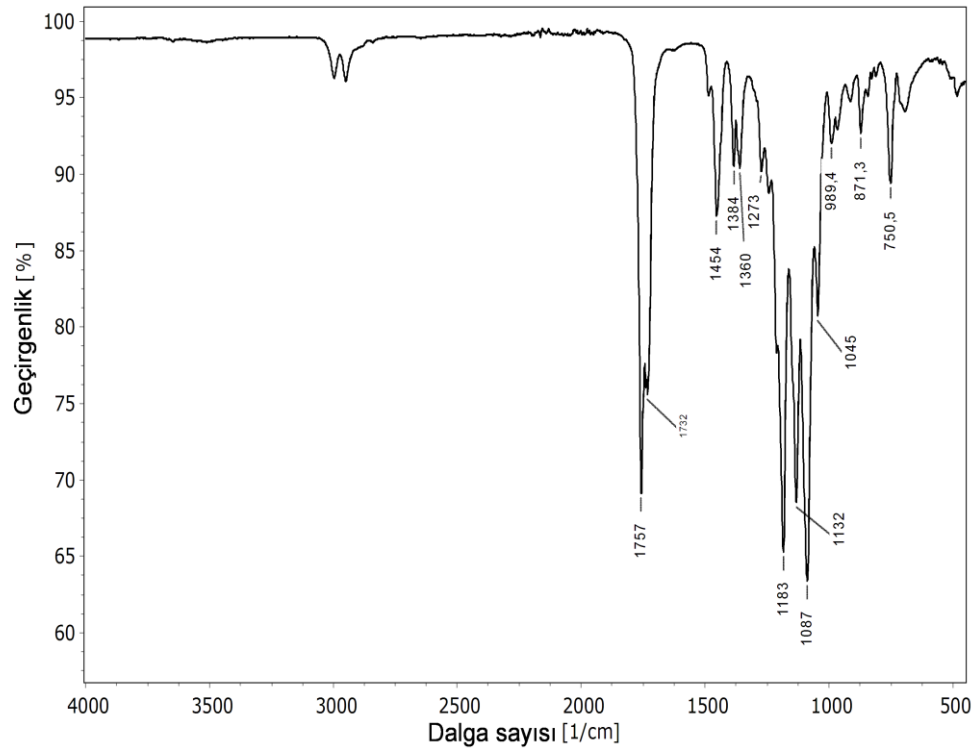
Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon reaksiyon mekanizmasına bakıldığında, mekanizmadan görüldüğü gibi HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısı $\lambda=350$ nm’de aydınlatıldığında, α -bölünmesine uğrayarak benzoil ve polimer bağlı alkoksi radikali olmak üzere iki farklı radikal üretir. MMA gibi radikalik yolla polimerleşebilen bir monomer varlığında benzoil radikali MMA’nın homopolimerizasyonunu başlatırken, polimer bağlı alkoksi radikali ise MMA’nın blok kopolimerizasyonunu başlatır. Sonuçta bir homopolimer (PMMA) ve bir blok kopolimer (PLLA-PMMA) karışımı elde edilir.

Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon sonucu elde edilen polimerin GPC grafiğine bakıldığında (Şekil 4.8), grafikte gözlemlenen pikin iki modüllü yani iki ayrı tepeli (bimodal) olması fotopolimerleşme sonucu bir homopolimer ve bir blok kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen homopolimer PMMA, blok kopolimer ise PLLA-PMMA polimerleridir.



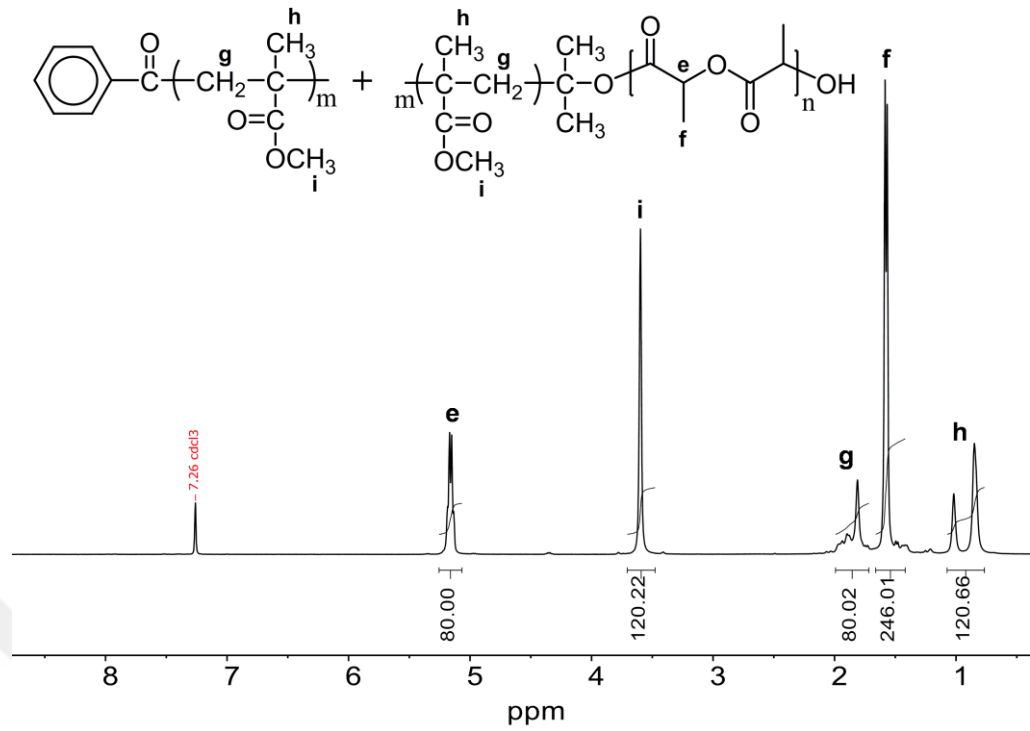
Şekil 4.8. PMMA ve PLLA-*b*-PMMA'nın GPC grafiği

Elde edilen polimerin yapısı FT-IR, ^1H NMR ve GPC teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu Şekil 4.9'de verilmiştir. Spektrumda PMMA'nın tekrar eden birimlerindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ grubuna ait pik 1732 cm^{-1} 'de PLLA'nın tekrar eden birimlerindeki ester $-\text{C}=\text{O}$ grubuna ait pik 1757 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



Şekil 4.9. PMMA ve PLLA-*b*-PMMA'nın IR spektrumu

Elde edilen polimerin ^1H NMR spektrumu Şekil 4.10'da verilmiştir. Spektrumdan hem PLLA'dan ve hem de PMMA'dan gelen birimlere ait protonların sinyalleri açıkça görülmektedir.



Şekil 4.10. PMMA ve PLLA-*b*-PMMA'nın ¹H NMR spektrumu (Çözücü: CDCl₃)

Fotopolimerizasyon çalışmaları ile ilgili kromatografik ve spektroskopik bulgular, bize sentezlenen HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcılarının fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda etkin birer başlatıcı olduklarını göstermektedir.

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fotopolimerizasyon prosesi yaygın kullanımından dolayı giderek artan bir öneme sahiptir. Değişik fotobaşlatıcı moleküllerinin fotokimyasal çalışmaları ve sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Fotobaşlatıcılardan makrofotobaşlatıcılar, yüksek performans ve düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar ile karşılaştırıldığında iyi uyumluluk, düşük göçme ve düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir. Bu çalışmada HMPP grup uç fonksiyonlu polimerik bir PLLA fotobaşlatıcısı (HMPP-PLLA) halka açılması polimerizasyon (ROP) yöntemi ile sentezlendi.

Sentezlenen makrofotobaşlatıcıların yapıları ve fotoreaktif HMPP grubunun polimer zincirinin ucunda olduğu spektral analizlerle kanıtlandı. Makrofotobaşlatıcıların M_n theo M_n H NMR ve M_n .EXP değerlerinin birbirine yakın ve uyumlu olması ve molekül ağırlığı dağılımlarının düşük olması iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcıların sentezlemiş olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu makrofotobaşlatıcıların fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda kullanım çalışmaları da yapıldı. HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcısının MMA monomeri ile fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda kullanılması sonucu bir PMMA homopolimeri ve PLLA-PMMA blok kopolimeri oluştu. Bu durum bize fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda sentezlenen HMPP-PLLA makrofotobaşlatıcılarının etkin birer başlatıcı olduklarını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- BAEZ, J.E., FERNANDEZ, A.M., AGUILAR, R.L. and RICHA, A.M.A, 2006. novelroutetoea,utelechelicpoly (3-caprolactone) diols, precursors of biodegradablepolyurethanes, usingcataly sisbydecamolyl bdateanion. *Polymer*, 47:8420-8429.
- BAYSAL, B., 1994. Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara
- BRAUNECKER, W.A. and MATYJASZEWSKI, K., 2007. *Prog. Polym. Sci.* 32:93-146.
- CHIEFARI, J., CHONG, Y.K., ERCOLE. F., KRSTINA, J., JEFFERY. J. and LE, TPT.,1998. Living freeradical polymerization by reversible addition fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, 31(16):55-59.
- DARLING, T.R., DAVIS, T.P., FRYD, M., GRIDNEV, A.A., HADDLETON, D.M. and ITTEL,SD., 2000. Living polymerization: rationale for uniform terminology. *J Polym Sci, Part A: Polym, Chem*, 38(10):1706.
- DAVIDSON, R.S., 1993. The chemistry of photoinitiators - some recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 73:81-96.
- DAVIS, K., OMALLEY, J., PAIK, H.J. and MATYJASZEWSKI, K., 1997. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, POLY, 213-320s.
- DENG C.,RONG G., TIAN H., TANG Z., CHEN X. and JING X., 2005. Synthesis and characterization of poly(ethyleneglycol)-b-poly (L-lactide)-b-poly(L glutamicacid) triblockcopolymer, *Polymer* 46:653–659.
- FRISCH, K.C. and REEGAN, S.L., 1969. Ring Opening Polymerization, Marcel Dekker, New York, 152–164s.
- FRÖHLICH, M.G., NARDAI, M.M., FÖRSTER, N., VANA, P. and ZIFFERER, G., 2010. “Shielding effects in polymerepolymer reactions, 3. Z-RAFT star polymerization under various solvent conditions”, *Polymer* 51,5122-5134.
- GLAIED, O., DELAITE, C. and RIESS, G., 2012. Synthesis of PCL-b-PVAc blocks copolymers by combination of click chemistry, ROP, and RAFT polymerizations, *Polymer Bulletin*, 68:607-621.
- GRANDE, C. D., TRIA, M.C., JIANG, G., PONNAPATI, R., PARK, Y., ZULUAGA, F. and ADVINCULA, R., 2011. “Grafting of polymers from electrodeposited macro-RAFT initiators on conducting surfaces”, *Reactive & Functional Polymers* 71:938–942.
- GREEN, W.A., 2010. Industrial Photoinitiators: A technical guide. CRC Press, Taylor and Francis Group.
- GÜLTEK .A., 1998. Kil-Polimer Sol-Jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
- HARTH, E., VAN, HORN. B. and HAWKER, C.J., 2001. Acceleration in nitroxide mediated ‘living’ free radical polymerizations. *Chem Commun*, 1(9):823.
- HAWKER C.J., BOSMAN, A.W. and HARTH, E., 2000. New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chem Rev*, 101(12):3661.

- HAWKER, C. J., BOSMAN, A. W. and HARTH, E., 2001. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.*, 101(12):366-368.
- JACOBSON, H. and STOCKMAYER, W.H., 1950. Intramolecular Reaction in Polycondensation. I. The Theory of Linear Systems, *J. Chem. Phys.*, 18: 1600-1606.
- JARAMILLO-SOTO, G., GARCI, A-MORA, NP.R., ENRI'QUEZ-MEDRANO, F. J., MALDONADOTEXTLE H., ALBORES-VELASCO M. E., GUERRERO SANTOS R., VIVALDO, LIMA E., 2009. "Effect of stabilizer concentration and controller structure and composition on polymerization rate and molecular weight development in RAFT polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide", *Polymer* 50:5024-5030.
- KAMIGAITO, M., ANDO, T. and SAWAMOTO, M., 2001. *Chemical Reviews*, 101:3689-3745.
- KOBAYASHI, S., UYAMA, H., IN., BIOPOLYESTERS, BABEL, W. and STEINBUCHER, A., 2001. "Outcome determinants of pterional surgery for tuberculoma sellae meningiomas", *Springer-Verlag: Heidelberg*, 42:241-262.
- KUMAR, A. ve GUPTA, R.K., 1998. *Fundamentals of Polymers*, The McGraw Hill Companies Inc, New York.
- MATYJASZEWSKI, K. and XIA, J.H., 2001. Atom transfer radical polymerization. *Chem, Rev.*, 101(9):2921.
- MATYJASZEWSKI, K., 1998. *Controlled Radical Polymerization (ACS Symposium Series)*, 685, American Chemical Society, Washington D.C.
- MOAD, G., CHONG, Y.K., POSTMA, A., RIZZARDO, E. and THANG, S.H., 2005. "Advances in RAFT polymerization: the synthesis of polymers with defined end-groups", *Polymer* 46:8458-8468.
- PIŞKIN, E., 1987. *Polimer Teknolojisinin Giriş, İnkılap Kitapevi*, Ankara, 9-83s.
- SAÇAK, M. 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi kitapevi, Ankara .
- SAÇAK, M., 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- SUN, H.B. and KAWATA, S., 2004. Two-photon photopolymerization and 3d lithographic microfabrication, in *Nmr, 3d analysis, photopolymerization*, Springer Berlin Heidelberg. 169-273p.
- THEIS, A., FELDERMANN, A., CHARTON, N., DAVIS, T.P., STENZEL, M.H. and BARNERKOWOLLIK C., 2005. "Living free radical polymerization (RAFT) of dodecyl acrylate: Chain length dependent termination, mid chain radicals and monomer reaction order", *Polymer* 46:6797-6809.
- TSURUTA, T., 2001. *Polimer Kimyası*, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul. 368s.
- URL-1. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/iyonik_ncir_polimerizasyon.html. (Erim Tarihi :10.02.2019).
- URL-2. http://taner.balikesir.edu.tr/dersler/polimer_kimyasi/polimerizasyon/radikal_incir_polimerizasyon.html. (Erim Tarihi :11.02.2019).
- XIA, J. H., ZHANG, X. and MATYJASZEWSKI, K., 2000. in *Transition Metal Catalysis, in Macromolecular Design*; L. S. Boffa, B. Novak, M., Eds., ACS Symposium Series 760; American Chemical Society: Washington, DC, 768, Chapter ,13:207-223.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Abdulkadir LALE
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi :ŞANLIURFA/16.05.1988
Telefon : (0)543 277 70 79
E-mail : A.kadirlale@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı,	İlçe,	İl,	BitirmeYılı
Lise	Murat Lisesi	Haliliye	Şanlıurfa	2005
Üniversite	Adıyaman Üniversitesi		Adıyaman	2012
Yüksek Lisans	Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi			2019
	Haliye/Şanlıurfa			

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	KURUM	GÖREVİ
2013-devam	MİLLİ EĞİTİM BAKANLIĞI	ÖĞRETMEN

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE