



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK DALLANMIŞ POLİMERLERİN İNİFERTER YÖNTEMİYLE
KONTROLLÜ OLARAK SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet GÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Tezli Yüksek Lisans Programı

TEMMUZ 2023

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ÇOK DALLANMIŞ POLİMERLERİN İNİFERTER YÖNTEMİYLE
KONTROLLÜ OLARAK SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Samet GÜNER

**Kimya Anabilim Dalı
Tezli Yüksek Lisans Programı**

TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ

TEMMUZ 2023

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 20296978004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Samet GÜNER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÇOK DALLANMIŞ POLİMERLERİN İNİFERTER YÖNTEMİYLE KONTROLLÜ OLARAK SENTEZİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Onur ERTİK
Bursa Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi :

Savunma Tarihi : 28.07.2023



20.04.2016 tarihli Resmi Gazetede yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi'nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğün 220Y014 Numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Samet GÜNER

İmzası:

ÖNSÖZ

Bu çalışma Bursa Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden sayın Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ yönetiminde hazırlanarak Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Tezimin fikir ve sunumunda tecrübeleriyle bana tüm desteğini sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Mustafa ÇİFTÇİ'ye sonsuz kez teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım süresince bana yardım eden ve desteğini esirgemeyen bütün çalışma arkadaşlarıma, Lisans ve Yüksek Lisans sürecimde akademik gelişimimi destekleyerek iyi bir kimyager olarak mezun olmamı sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümündeki değerli hocalarıma teşekkür ederim.

Son olarak hayatımın her alanında olduğu gibi, akademik hayatımda da büyük fedakarlıklar üstlenerek beni bugünlere taşıyan kıymetli aileme gönül dolusu sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2023

Samet GÜNER
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu	1
1.1.1 Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)	2
1.1.2 Raft.....	4
1.1.3 İniferter	4
1.2 Dallanmış Polimerler.....	6
1.2.1 Dendrimerler	7
1.2.2 Çok dallanmış polimerler.....	8
1.2.3 Çok dallanmış polimerlerin sentezi	9
1.2.2.1 Tek monomer metodolojisi	10
1.2.2.2 Çift monomer metodolojisi (DMM)	13
1.2.4 Çok dallanmış polimerlerin özellikleri	14
2.LİTERATÜR ÖZETİ.....	15
3.MATERYAL VE METOT.....	17
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	20
5.SONUÇLAR.....	24
KAYNAKLAR	25
ÖZGEÇMİŞ.....	30

KISALTMALAR

ADBA	: N-Açıl Dibenazepin
ATRA	: Atom Transfer Radikal İlavesi
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
BEMA	: Bromoetil Metakrilat
CLRP	: Kontrollü Yaşayan Radikal Polimerizasyonu
CMM	: Eş Monomer Metodolojisi
Çd-PS	: Çok Dallanmış Polistiren
DB	: Dallanma Derecesi
DMM	: Çift Monomer Metodolojisi
DT	: Dejeneratif Transfer
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	: Jel Filtrasyon Kromatografisi
HBP	: Çok Dallanmış Polimer
LS/IR	: Işık Saçılım Dedektörü/İnfrared
M	: Monomer
MMA	: Metil Metakrilat
MWD	: Moleküler Ağırlık Dağılımları
NMP	: Nitroksit Ortamında Polimerizasyon
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PEGA	: Poli (etilen glikol) Metil Eter Akrilat
PMMA	: Polimetil Metakrilat
PS	: Polistiren
PTP	: Proton Transfer Polimerizasyonu
RAFT	: Tersinir Ekleme-Parçalanma Zincir Transferi
ROP	: Halka Açılma Polimerizasyonu
SCROP	: Kendiliğinden Yoğunlaşan Halka Açılma Polimerizasyonu
SCVP	: Kendiliğinden Yoğunlaşan Vinil Polimerizasyonu
SMM	: Tek Monomer Metodolojisi
St	: Stiren
tBA	: Tert-butil akrilat

THF	: Tetra Hidro Furan
TPES	: 2,2,2-(trifeniletil)stiren
TPM	: Trifenil Metan
VBC	: 4-Vinilbenzil Klorür
WCA	: Su Yaklaşma Açısı



SEMBOLLER

°C	: Derece santigrat
T_g	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
%	: Yüzde



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasallar	17
Çizelge 4.1 : Farklı deneysel koşullarda çd-PS sentezi	21



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : CLRP'de aktivasyon-deaktivasyonun üç ana mekanizması	1
Şekil 1.2: ATRP sentez mekanizması.....	3
Şekil 1.3: RAFT sentez mekanizması.....	4
Şekil 1.4: İniferter sentez basamakları	6
Şekil 1.5: Genel dendrimer yapısı	8
Şekil 1.6: Çok dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri.....	9
Şekil 1.7: Kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu sentez basamakları	12
Şekil 3.1: TPES sentez mekanizması	18
Şekil 3.2: Çok dallanmış polistiren (çd-PS) sentezi	19
Şekil 3.3: Amfifilik çd-PS-co-PEGA'nın sentezi	19
Şekil 4.1: TPES inimer kullanılarak iniferter yöntemi ile çd-PS sentezi	20
Şekil 4.2: çd-PS ve çd-PS-co-PEGA'nın FT-IR spektrumları.	22
Şekil 4.3: çd-PS ve çd-PS-co-PEGA'nın ¹ H NMR spektrumları.	23
Şekil 4.4: çd-PS (solda) ve çd-PS-co-PEGA'nın (sağda) ince filmleri üzerindeki su damlalarının şekilleri.....	24

ÇOK DALLANMIŞ POLİMERLERİN İNİFERTER YÖNTEMİYLE KONTROLLÜ OLARAK SENTEZİ

ÖZET

Son yıllarda tıp, biyomedikal, tekstil, boya gibi birçok alanda insan yaşamını doğrudan etkileyen birçok gelişme yaşanmıştır. Bu gelişmelere kaynak oluşturan ana faktörlerden biri polimerik malzemelerde ortaya çıkan gelişmelerdir. Yaşanan bu gelişmeler polimerlerin yaygın kullanım alanlarının daha da genişlemesine neden olmuştur. Öte yandan, çok üstün özelliklere sahip olmalarına rağmen, henüz endüstriyel kullanımı bulunmayan ve sadece laboratuvar ölçeğinde üretimi yapılabilen, birçok yüksek teknoloji polimerik malzeme de bulunmaktadır. Böylesi endüstriyel uyarlamaların yapılamamasının temel nedeni, bu malzemelerin üretim proseslerinin zor ve çok basamaklı oluşundan kaynaklı olarak, endüstriyel üretimlerinde karşılaşılan yüksek maliyetidir. Bu bağlamda, yüksek teknoloji polimerlerin basit ve düşük maliyetli yöntemlerle eldesine imkân veren yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi son yıllarda giderek önem kazanmıştır.

Önemli bir polimer mimarisi olan çok dallanmış polimerler de sağladıkları avantajlardan dolayı son dönemlerde giderek önem kazanmıştır. Çok dallanmış polimerlerin eldesi birçok yöntem olmakla birlikte, bu yöntemlerden kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyon (SCVP) yöntemi en yaygın kullanıma sahip olan yöntemdir. Farklı kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin SCVP yöntemine uyarlanması ile birçok polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmalar ile dallanma yoğunluğu kontrol edilebilir çok dallanmış polimerin eldesi için, SCVP ve iniferter proseslerini birleştiren yeni bir sentetik yaklaşım ortaya konulmuştur. Bu kapsama ayarlanabilir dallanma yoğunluklarına sahip polistiren bazlı çok dallanmış polimerlerin (çd-PS) sentezi için çok yönlü bir yaklaşım rapor edilmiştir. Teknik, hem polimerize edilebilir hem de iniferter birimleri içeren iki fonksiyonel bir monomer olan 2,2,2-(trifeniletil)stirenin (TPES) kullanımına dayanmaktadır. Dallanmayı sağlayan türün TPES olduğu göz önünde bulundurulduğunda, TPES oranının değiştirilmesi ile farklı dallanma derecelerine sahip polimerler elde edilmiştir. Ayrıca sürenin polimerizasyon üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Çalışma kapsamında ilk olarak inimer (TPES) sentezi iki basamakta bir prosedür ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TPES, stiren ile toluen içerisinde farklı oranlarda kopolimerleştirilip, çok dallanmış polimerler elde edilmiştir. Bu polimerleştirme basamağı kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen polimerler, amfifilik dallı çekirdekli yıldız polimerleri vermek üzere bir hidrofilik monomerin poli(etilen glikol)akrilat (PEGA) kopolimerizasyonu için makroiniferter olarak kullanılmıştır. Bu çerçevede hidrofobik PS çekirdekli ve hidrofilik PEGA kabuğa sahip amfifilik dallı kopolimerler sentezlenmiştir. Öncü, çok dallanmış ve elde edilen amfifilik kopolimerler yapıları ¹H NMR, FT-IR, GPC ve su temas açısı (WCA) ölçümleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar kelimeler: İniferter, Çok dallanmış polimerler, Kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu.

CONTROLLED SYNTHESIS OF HYPERBRANCHED POLYMERS BY INIFERTER METHOD

SUMMARY

In recent years, there have been many developments that directly affect human life in many fields such as medicine, biomedical, textile, paint. One of the main factors contributing to these developments is the developments in polymeric materials. These developments have led to the expansion of the common usage areas of polymers. On the other hand, there are many high-tech polymeric materials that, although they have very superior properties, have not yet been used industrially and can only be produced on a laboratory scale. The main reason why such industrial adaptations cannot be made is the high cost encountered in industrial production due to the difficult and multi-step production processes of these materials. In this context, the development of new synthesis methods that allow high-tech polymers to be obtained by simple and low-cost methods has become increasingly important in recent years.

Highly branched polymers, which are an important polymer architecture, have gained importance in recent years due to the advantages they provide. Although there are many methods to obtain hyper branched polymers, the self-condensing vinyl polymerization (SCVP) method is the most widely used method. Many polymers have been synthesized by adapting different controlled polymerization methods to the SCVP method. With the studies carried out within the scope of the thesis, a new synthetic approach combining SCVP and iniferter processes has been introduced to obtain highly branched polymer with controllable branching density. A versatile approach for the synthesis of polystyrene based hyperbranched polymers (hyp-PS) with tunable branching densities by combination of self-condensing vinyl polymerization and iniferter processes is reported. The technique is based on the utilization of a dual functional monomer, 2,2,2-(triphenylethyl)styrene (TPES), that contains both polymerizable and iniferter units. Considering that the type that provides branching is TPES, polymers with different degrees of branching were obtained by changing the TPES ratio. In addition, the effect of time on polymerization was also investigated. Within the scope of the study, firstly, the synthesis of inimers (TPES) was carried out with a two-step procedure. The obtained TPES was copolymerized with styrene in toluene at different rates and highly branched polymers were obtained. This polymerization step was carried out by the self-condensing vinyl polymerization method. Moreover, obtained polymers are used as macroiniferter for the copolymerization of a hydrophilic monomer (poly(ethylene glycol) acrylate) to give amphiphilic branched-core star polymers. In this framework, amphiphilic branched copolymers with hydrophobic PS core and hydrophilic PEGA shell were synthesized. The leading, highly branched and resulting amphiphilic copolymers structures were characterized by ^1H NMR, FT-IR, GPC and (WCA) measurements.

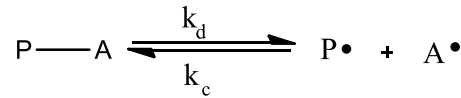
Keywords: Iniferter, hyperbranched polymers, self-condensing vinyl polymerization.

1. GİRİŞ

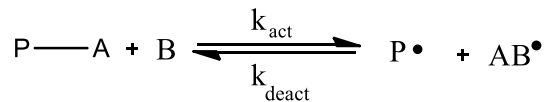
1.1 Kontrollü/Yaşayan Radikal Polimerizasyonu

Polimer kimyasında polimerlerin bileşimi, fonksiyonalitesi ve yapısı iyi tanımlanmış polimerlerin sentezi ilgi gören konudur. Kontrollü yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri genellikle zincir transfer ve zincir sonlanma reaksiyonları gibi yan reaksiyonların olmadığı polimerizasyon süreçleri için kullanılır. Akademik ve endüstriyel çalışmalarda katyonik, anyonik, koordinasyon ve halka açılması polimerizasyon tekniklerini yaşayan polimerizasyon türleri olarak tanımlanmaktadır. Kontrollü yaşayan radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmesi için polimer kimyasında uzun süredir çalışmalar sürdürülmektedir. Bunun sebebi radikal proseslerin endüstriyel yöntemlerle üretilen polimerler eldesi için uygun oluşudur. Bu kapsamda son yıllarda yeni kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Tüm bu yöntemlerin temelinde yavaş büyüyen serbest radikallerle cansız türler arasındaki dinamik denge gözlemlenmektedir. Bu yöntemler Atom transfer radikal polimerizasyonunda (ATRP) ve dejeneratif transferde (DT) cansız türler alkil halojenürler, nitroksit ortamında polimerizasyon (NMP) aminler, tersinir zincir polimerizasyonunda ise tiyoesterlerdir [1,5].

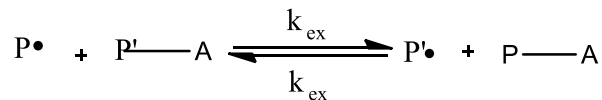
Ayrışma-Kombinasyon



Atom Transfer



Dejeneratif Zincir Transfer



Şekil 1.1 : CLRP'de aktivasyon-deaktivasyonun üç ana mekanizması.

1.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

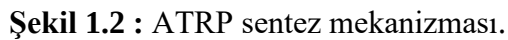
Atom transfer radikal polimerizasyonunun adı polimer zincirinin düzgün büyümesinden sorumlu olan atom transfer adımından gelmektedir. ATRP'nin kökleri geçiş metal kompleksleri tarafından katalize edilen alkenlerin ve alkil halojenürlerin türevlerinin oluşumunu hedefleyen atom transfer radikal ilavesine (ATRA) dayanmaktadır [6].

Atom transfer radikal polimerizasyonunda en önemli bileşen katalizördür. Atom transfer dengesinin konumunu aktif ve aktif olmayan türler arasındaki değişim dinamiklerini belirlediği için ATRP'nin anahtarıdır. ATRP için verimli bir geçiş metali katalizörü için birkaç ön koşul vardır. Birinci olarak metal merkez, bir elektronla ayrılmış en az iki kolay erişilebilir oksidasyon durumuna sahip olmalıdır. İkinci olarak ise metal merkezin bir halojene makul bir yakınlığı olmalıdır. Üçüncü olarak metalin etrafındaki koordinasyon küresi, bir halojeni seçici bir şekilde barındırmak için oksidasyon genişletilebilir olmalıdır. Dördüncü olarak ligandın metali nispeten güçlü bir şekilde kompleksleştirmesi gerekir. Son olarak, ATRP dengesinin konumu ve dinamikleri belirli bir sistem için uygun olmalıdır [6].

ATRP çözelti halinde, yığın halinde veya heterojen bir sistemde (örneğin, emülsiyon, süspansiyon) gerçekleştirilebilir. Farklı monomerler için benzen, toluen, anizol, aseton gibi çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Çözücü seçimini bazı faktörler etkilemektedir. İlk olarak çözücüye zincir transferi minimum düzeyde olmalıdır. Buna ek olarak, çözücü ve katalitik sistem arasındaki etkileşimler de dikkate alınmalıdır. Katalizörün yapısının farklı çözücülerde değişebileceği ihtimali de dikkate alınmalıdır [6].

ATRP'de polimerizasyon hızı hem radikal transfer denge sabitinin hem de atom yayılma hızı sabitinin artması nedeniyle artan sıcaklıkla artar. Bu çerçevede daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek kp/kt oranları ve daha iyi kontrol (canlılık) gözlemlenebilir. Bununla birlikte, zincir transferi ve diğer yan reaksiyonlar, yüksek sıcaklıklarda daha belirgin hale gelir. Genel olarak, katalizör ayrışmasının çözünürlüğü sıcaklık artışı ile de meydana gelebilir. Optimum sıcaklık çoğunlukla monomere, katalizöre ve hedeflenen molekül ağırlığına bağlıdır. Yüksek monomer dönüşümlerinde yayılma hızı önemli ölçüde yavaşlar; ancak çoğu monomer konsantrasyonundan bağımsız olduğu için herhangi bir yan reaksiyonun hızı önemli ölçüde değişmez. Neredeyse tam monomer dönüşümüne yol açan uzun reaksiyon süreleri, son polimerin polidispersitesini artırmayabilir, ancak uç grupların kaybına

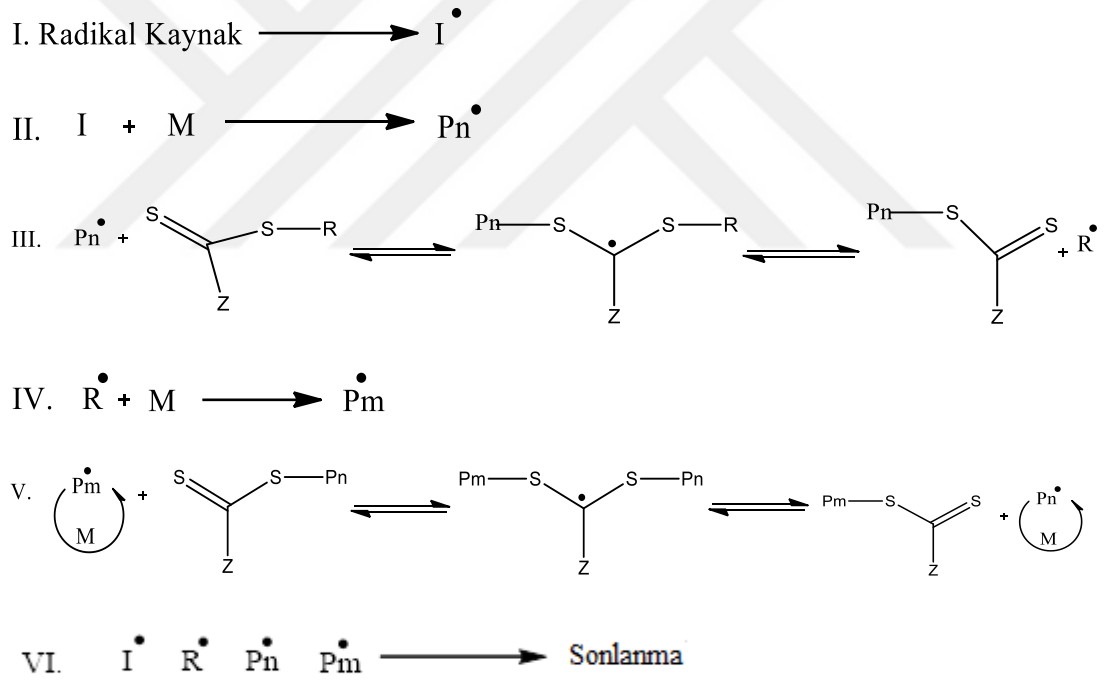
ATRP’de Mt^m /Ligant sistemleri katalizör RX gibi bir alkil halojenür ise başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu reaksiyonda kullanılan geçiş metali radikalik yolla yükseltgenme özelliğine sahiptir. Mt^m /L kompleksi RX başlatıcısından homolitik olarak ayrılan $X\cdot$ radikalini transfer eder ve geçiş metalinin bir elektronluk oksidasyon Mt^{m+1}/L şekline dönüşmektedir. Oluşan $R\cdot$ radikal başlatıcı ortama ilave edilen monomere katılıp R-M radikalini oluşturmaktadır. Oluşan radikale birkaç monomer birimi bağlandıktan sonra kompleksteki geçiş metali indirgenir. $X\cdot$ halojen atomunun R-M radikale geri transferi sağlanır. Bu basamak deaktivasyon basamağı olarak adlandırılmaktadır. Deaktive olmuş türler $X\cdot$ radikalini vererek aktive olmuş türler $Pn\cdot$ haline tekrar dönüşmektedir. Aktive olmuş türler yine birkaç monomer birimi kattıktan sonra deaktive olabilirler. Ortamdaki $X\cdot$ halojeni radikalın kompleks ile büyüyen polimer zinciri ile arasındaki transfer monomer tükeninceye kadar devam etmektedir. Başarılı bir ATRP’de sonlanma başlama ve deaktivasyon basamağı çok hızlı, sonlanma basamağı ise hızlı değildir. Bütün zincirler eş zamanlı olarak büyümektedir [6,15].



3

1.1.2. Raft

Radikal polimerizasyonları kontrol etmeye yönelik olan bu teknik, eski tekniklerden biri olan zincir transferine dayanmaktadır ve telomerizasyonda sıklıkla kullanılmıştır. Alkil iyodürlerle dejeneratif transfer kavramına benzer şekilde, ditiyoesterlerde tersinir ekleme parçalanma zincir transferi (RAFT) başarılıdır. Çünkü zincir transferinin hız sabiti, yayılmanın hız sabitinden daha hızlıdır. Hem ATRP hem de nitroksit aracılı reaksiyonlarda benzer şekilde, polimer zincirleri reaksiyon süresinin büyük çoğunluğunu hareketsiz geçirmektedir ve kısa süre için aktive edilmektedir. RAFT ajanları da iniferterler gibi bir polimer zincirini başlatabilen küçük bir molekül içeren stabilize ditiyo bileşikleridir. Başlatıcıyı serbest bırakmak için homolitik bölünmeden sonra, RAFT ajanı polimer zincirlerini geri dönüşümlü olarak etkisiz hale getirebilir, bu da diğer zincir transfer ajanları ile elde edilemeyen polimerizasyon üzerinde bir kontrol seviyesi ile sonuçlanır [57,58].



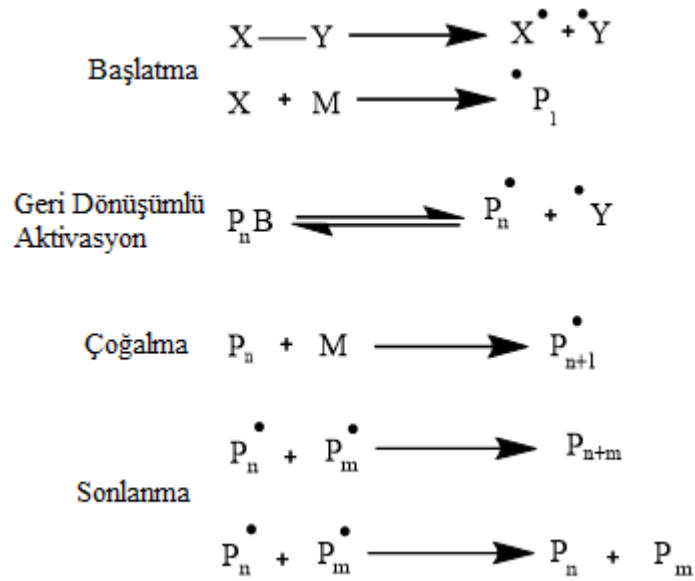
Şekil 1.3 : RAFT sentez mekanizması.

1.1.3. İniferter

İniferter, yumuşak reaksiyon koşulları altında vinil polimerlerin sentezi için yararlı ve uygun bir yarı-yaşayan radikal polimerizasyon yöntemidir. İniferter polimerizasyon yönteminde, polimerizasyonunu başlatmak için makro başlatıcı gruplar kullanılmalıdır. Makro başlatıcılar, başlatıcı transfer maddesi ve sonlandırıcı olarak işlev görürler. İniferter polimerizasyonunda dört ana adım bulunmaktadır. Bunlar

başlatma, geri dönüşümlü aktivasyon, yayılma ve sonlandırmadır. Başlatma basamağında iniferter ayrışması ve buna bağlı olarak birincil radikal ekleme meydana gelmektedir. Diğer basamakta ise tersinir aktivasyon polimerizasyonu kontrollü yayılım göstermektedir. Bu tersinirlik polimerizasyon tekniğinin kontrol mekanizmasını sağlamaktadır. Yayılma basamağında ise radikal bir kaynağa sahip olan polimer monomere bağlanır. Bu aşamada zincir boyu uzamaktadır. Sonlandırma basamağında ise iki farklı polimer zincirinin elde edildiği orantısızlıkla ya da sadece bir polimer zincirinin elde edildiği kombinasyonla gerçekleşmektedir. İniferter grupları aktivasyon davranışları ve işlevselliklerine göre sınıflandırılmaktadırlar [16].

İniferterler yapılarına göre kategorize edilebilir; simetrik ve simetrik olmayan. A-B simetrik olmayan iniferterler iken, B-B simetrik iniferterlerdir. Örneğin peroksitler, disülfidler ve tetrafeniletanlar gibi bazı bileşikler B-B tipi iniferterler olarak belirtilebilir; bileşik sülfidler, fenilazo bileşikleri, aminler, halojenürler ve tioller içeriyorsa bu tür iniferterler A-B tipi olarak adlandırılmaktadır. Simetrik olmayan A-B tipi iniferterin ayrışması, hem A• reaktif radikali başlatma adımına katkıda bulunur hem de B• daha az reaktif olmayan radikali birincil radikal sonlandırıcı olarak işlev görmektedir. Buna karşılık, B-B tipi iniferterin ayrışması, iki B• daha az reaktif radikal verir, yalnızca başlatmada değil, aynı zamanda birincil radikal sonlandırmada da etki etmektedir. Simetrik iniferter, ayrışma için önceki davranışları gösterse bile, kontrollü moleküler ağırlıklara ve iyi tanımlanmış çerçevelere sahip polimerler elde etmek için AB tipi iniferterler daha çok tercih edilmektedir [17,18].



Şekil 1.4 : İniferter sentez basamakları.

1.2 Dallanmış Polimerler

Dallanmış polimerler polimer alanında yapılan çalışmalar ve geliştirilen özellikleri sayesinde son yıllarda oldukça önemli bir yer edinmektedir. Polimerin dallanmış yapıya sahip olması malzemenin fiziksel özelliğini ve yapısını önemli derecede etkilemektedir. Dallanmış yapıya sahip olan polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı sıkı yapıya sahiptirler. Polimerin sıkı yapıya sahip olması mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen önemli yapısal etkidir. Dallanmış polimerler zincir uzunluklarına göre dendrimerler, çok dallanmış polimerler, dendrigraft polimerler, taraklı polimerler olarak sınıflandırılmaktadır [19].

Dallanmış polimerler genellikle düşük maliyetli bir şekilde sentezlenmektedir. Çok fonksiyonlu olmaları, molekül yapılarının iyi tanımlanmış olmalarından dolayı biyobozunur malzeme alanında gün geçtikçe daha çok öneme sahip olmaktadır. Düşük viskozite, yüksek çözünürlük ve sahip oldukları fonksiyonel gruplar sayesinde ambalajlamada, kaplama alanında, reçine yapımında ve biyomühendislikte ilaç salınımı, viskozite düzenleyici olarak kullanılmaktadırlar. Mekanik özellikleri açısından kullanımı ise termosetlerde katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar [20].

1.2.1 Dendrimerler

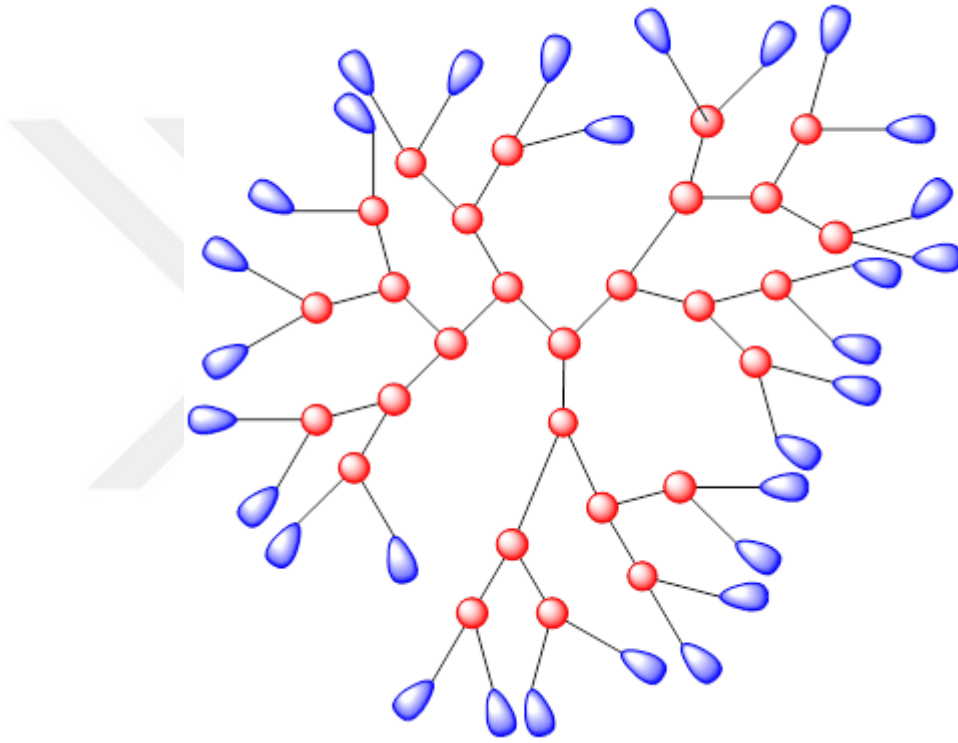
Dendrimerler, simetrik, nanometre boyutlu mimariye sahip, oldukça dallanmış, monodispers ve üç boyutlu makromoleküllerdir. Çok basamaklı sentetik proseslerle hazırlanmaktadır. Dendrimer terimi, Yunanca “ağaç benzeri” anlamına gelen dendri ve parçası anlamına gelen meros kelimelerinden türetilmiştir. Dendrimerler merkezi bir çekirdek, iç kısım ve kabuktan oluşur. Çekirdek, dendrimerin 3 boyutlu şeklini etkiler. Dendrimerin yüzeyi fonksiyonel çevresel gruplarla polimerize edilebilir veya modifiye edilebilirdir [21].

Hem çekirdek hem de iç dallanma birimlerinin sayısı/tipi genel dendrimer morfolojisini etkiler. Çünkü dendrimer çapları lineer olarak artarken yüzey gruplarının sayısı her kuşakta üstel olarak artmaktadır. Bu nedenle, düşük kuşaklardaki dendrimerler genellikle esnek ve açıktır, yüksek kuşaklardaki dendrimerler ise daha yoğun, üç boyutlu şekiller oluşturur. Bir dendrimerin üretim sayısı da genel yapının sertliği üzerinde bir etkiye sahiptir. Dendrimer yapıları, dendrimer yüzeyindeki yüklü grubun tipine bağlı olarak değişen iyonik güç ve pH'tan etkilenmektedir [21,24].

Dendrimerlerin çoğu iki ana yöntemle sentezlenir; yakınsak veya ıraksak yol. Her yöntemin kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Dendrimerlerin ilk sentezine Tomalia ve arkadaşları, Newkome ve arkadaşları ve Vogtle ve arkadaşları öncülük etmiştir ve farklı yollardan ilerlemişlerdir. Bu sentez türünde iki adım vardır; ilk adımda işlevsel yüzey gruplarının aktivasyonu ikinci adımda ise dallanan monomer birimlerinin eklenmesi. Reaksiyon başlatıcı çok işlevli çekirdek ile başlar ve birinci nesil monomer birimleri çekirdek ile reaksiyona girer. Çekirdek ile reaksiyonları takiben, reaktif olmayan veya korunan gruplar, ek monomer birimleri ile daha sonraki reaksiyonlar için aktive edilir. ıraksak yol, geniş bir dendrimer yapıları spektrumunun sentezi için kullanılabilir, ancak dallanmadaki kusurlara yol açan grupların tamamlanmamış reaksiyonu ile sınırlandırılabilir. Bu sınırlamanın üstesinden gelmek için monomer birimi genellikle fazla eklenir ve bu nedenle her adımdan sonra saflaştırma gerekir. Ancak, bu tür bir saflaştırma yan ürünleri ortadan kaldıramaz [21,24].

Dendrimer sentezi için yaygın olarak kullanılan ikinci yöntem, öncülüğünü Frechet ve arkadaşlarının yaptığı yakınsak yaklaşımdır. Bu yöntemde; reaksiyon yüzey grubu ile başlar ve daha sonra sentezi tamamlamak için uygun bir çekirdek ile bir dendron reaksiyona girmektedir. Yakınsak yaklaşım avantajlıdır, çünkü reaksiyon başına

yalnızca sınırlı sayıda aktif bölge mevcuttur ve bu da ürünlerdeki yapısal kusurları azaltır. Sonuç olarak, daha yüksek oranda hatasız ürün elde edilebilir ve yan ürünlerden izole edilebilir. Bununla birlikte, yakınsak yaklaşım genellikle yalnızca daha düşük yapıları oluşturmak için kullanılır çünkü büyük dendronlar, daha büyük yapıya sahip dendrimerler oluşturmak için küçük bir çekirdek ile reaksiyona girdiğinde sterik engelleme ile karşılaşılır. Yine de, biyomedikal uygulamalar için kullanılan dendrimerlerin çoğu dördüncü nesil analoglar olduğundan, bu bir sınırlama olmamıştır [21,24].



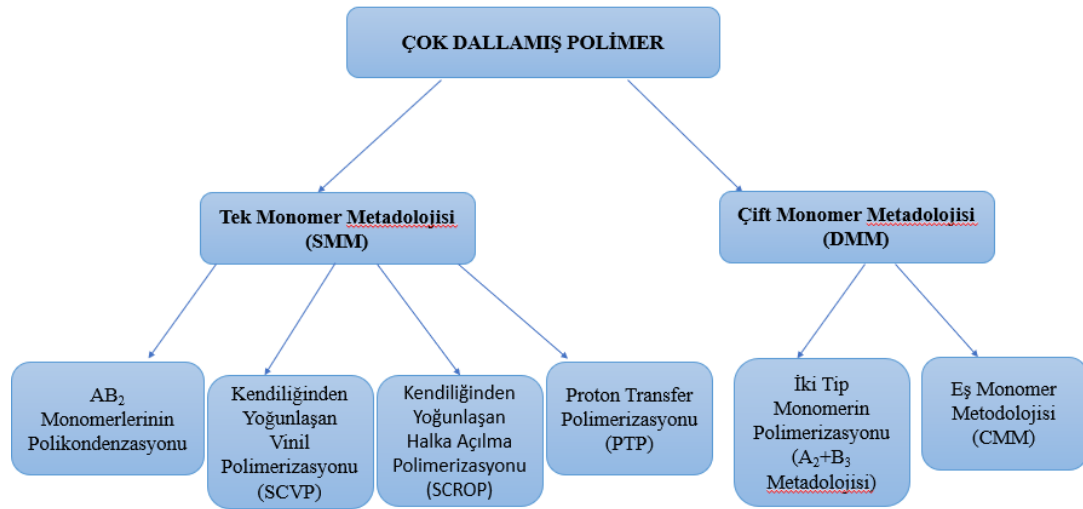
Şekil 1.5 : Genel dendrimer yapısı.

1.2.2 Çok dallanmış polimerler

Çok dallanmış polimerlerin dendrimerler ile aynı aileden geldiği bilinmektedir. Çok dallanmış polimerlerle ilgili yapılmış çalışmaların büyük çoğunluğu dendrimerlerin senteziyle ilgiliydi, fakat son yıllarda bu çalışmalar çok dallanmış polimerlerin özellikleri üzerine doğru yoğunlaştı. Çok dallanmış polimerler iyi çözünürlük, düşük erime viskozitesi gibi özelliklerinden dolayı endüstri ve akademide ilgi görmektedir. Bu özelliklerin farklı işlevli gruplara sahip olmasından geldiği bilinmektedir. Kimyasal ve fiziksel özelliklerinden kaynaklı çok dallanmış polimerler ilaç salımı,

nano teknoloji, çeşitli kaplamalar, katkı maddeleri ve süper molekül bilimi alanlarında potansiyel olarak uygulamalara sahiptir [25,29].

Çok dallanmış polimerler genellikle, AB_x ($X>2$) monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilir. Dendrimerler mükemmel şekilde dallanmış polimerler, tekrarlayan sentetik yollardan oluşmaktadır. Sentezi çok basamaklı olduğundan dolayı dendrimerlerin sentezi pratik değildir, işçilik ve üretimi basamaklı olmasından kaynaklı dezavantajlıdır. Bu sebeple daha karmaşık çok basamaklı sentetik proses gerektirmeyen düzensiz dallanmış polimerlerin elde edilmesinde daha etkili sentez yöntemleri araştırılmıştır. Dendrimerler kontrollü molekül ağırlığı ve mükemmel düzenli yapıya sahip olsalar da çok dallanmış polimerler molekül ağırlığı hem de dallanma faktörleri bakımından çoklu dağılım özelliklerine sahiptirler. Dendrimerler sentezlenirken basamaklar halinde sentezlenirken, çok dallanmış polimerler AB_2 monomerlerinin kendi kendilerine yoğunlaşmasından dolayı tek basamakta gerçekleşmektedir. Bu da dendrimerlere göre daha avantajlı bir duruma getirmektedir [30,33].



Şekil 1.6 : Çok dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri.

1.2.3 Çok dallanmış polimerlerin sentezi

Çok dallanmış polimerlerin sentezi dendrimerler ile kıyaslandığında genellikle daha basittir. Bunun nedeni çok dallanmış polimerlerin doğrusal AB_x monomerleri içermesidir. En sık kullanılan sentez yollarından biri AB_x monomerlerinin katalizör varlığında yoğunlaştırıldığı yöntemidir. Çok dallanmış polimerlerin sentezi düşük

maliyetli olmasından dolayı büyük ölçeklerde üretim sağlanabilir bu sebepten dolayı dendrimerlere kıyasla daha avantajlıdır [34]

Çok dallanmış polimerler sentezi iki ana sınıfa ayrılabilir. İlk kategori, tek monomer metodolojisi (SMM) olarak adlandırılır, bu tekniklerde hiper dallanmış yapılar, AB_x monomerlerinin polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır. Sentez sürecine uygun olarak, SMM kategorisi dört farklı spesifik yaklaşıma ayrılmıştır; AB_x monomerlerinin polikondensasyonu, kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu (SCVP), kendiliğinden yoğunlaşan halka açma polimerizasyonu (SCROP), proton transfer polimerizasyonu (PTP). İkinci kategori ise çift monomer metodolojisi (DMM) olarak bilinir, bu sistemde çok dallanmış polimerler, iki tip farklı monomerin veya bir monomer çiftinin doğrudan polimerizasyonu ile üretilmektedir [34].

1.2.2.1 Tek monomer metodolojisi

Tek monomer metodolojisi yalnızca bir tip monomerin (AB_n veya gizli AB_n tipi) polimerizasyonu ile çok dallanmış makromoleküllerin sentezine izin veren sentetik yöntemdir. Tek monomer metodolojisi yöntemi; AB_2 monomerlerinin polikondensasyonu, kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu, kendiliğinden yoğunlaşan halka açma polimerizasyonu ve proton transfer polimerizasyonu yöntemlerini kapsamaktadır [34].

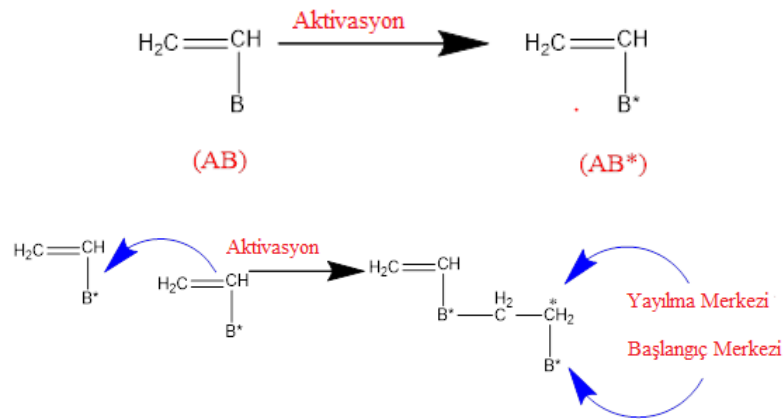
AB_2 Monomerlerinin Polikondensasyonu

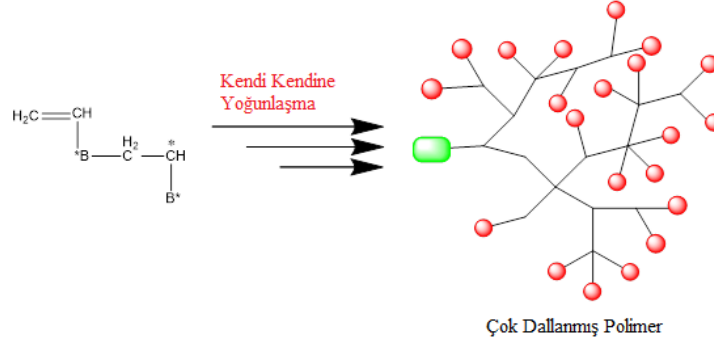
Bu yöntemle göre, çok dallanmış polimerler AB_x ($X>2$) monomerinin tek aşamalı bir polikondensasyonda polimerizasyonu ile sentezlenmektedir. Bu yöntemin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Bunun önemli avantajlarından biri de polimerizasyonun normal adımlı büyüme polimerizasyon özelliği ile sürdürülmesidir. Başlıca dezavantajları, çapraz bağlanma gibi yan reaksiyonların oluşması ve jelleşme oluşturacağından arındırma aşamasına ihtiyaç duymasındır. Kademeli büyüme polikondensasyon yolunun bazı dezavantajları olsa da, çok polifenilenler, polieterler, polyesterler, poliamidler ve polikarbonatlar gibi AB_n tipi monomerlerin tek adımda polikondensasyonu yoluyla birçok işlevselliğe sahip çok dallanmış polimerler geniş bir yelpazede hazırlanabilmektedir. Ayrıca AB_x monomerlerinin poliadiasyonları sayesinde aşırı dallanmış poliüretanlar, polikarbosilanlar, poliamidler ve poli(asetofenon) elde edilmektedir. Dallanma noktasını kontrol ederek, üçten fazla B

birimine sahip bazı monomerler, aşırı dallanmış polimerler üretmek için kullanılmaktadır [35,40].

Kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu

Kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu, 1995 yılında Frechet ve arkadaşları tarafından, fonksiyonel AB vinil monomerleri kullanılarak katyonik bir polimerizasyondan tam bir karbon omurgası ile çok dallanmış polimerlerin sentezi için keşfettikleri bir yöntemdir. Frechet'nin kullandığı yöntemde 3-[(1-kloroetil)etenil]benzen adlı vinil monomer SnCl_4 varlığında katyonik olarak polimerleştirildi. Reaksiyonda, vinil grubu, AB monomerlerinin iki işlevli B grupları gibi hareket eder ve başlatıcı B^* radikallerini oluşturmak üzere aktive edilir. B^* , vinil grubu A'nın monomerde yayılmasını başlatır, A, bir vinil grubu, bir büyüme yeri ve bir başlatma yeri ile bir dimer oluşturmak için ek bir alkil halojenür grubu görevi görür. Bu reaksiyonun çok işlevli ve çok dallanmış polimerizasyonu ele almak için ana ön koşulu, sistemde bulunan tüm B gruplarının aktif yayılma bölgelerinin molekül içi ve moleküller arası transferi ile aktive edildiği tersinir sonlandırma aşamasıdır. Etkin molekül içi ve moleküller arası transferler sayesinde artan polimerizasyon derecesi ile potansiyel yayılma taraflarının artması sağlanır. SCVP tarafından tutulan aşırı dallanmış polimerlerin dallanma derecesi (DB), AB_2 monomerlerinin polikondensasyonundan farklıdır [41,45].





Şekil 1.7 : Kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu sentez basamakları.

Kendiliğinden yoğunlaşan halka açılma polimerizasyonu

Frechet ve Hedrick'in siklik esterlerden aşırı dallanmış polyester hazırlamak için zarif bir yaklaşım olan yani kendiliğinden yoğunlaşan halka açılma polimerizasyonu (SCROP) sunmuşlardır. Son yıllarda, halka açılma polimerizasyonu ile bazı siklik fosfat monomerlerinden çeşitli lineer polifosfatlar veya kopolifosfatlar hazırlanmıştır.[46].

İkinci olarak, halka açılma, kontrollü ve canlı radikal ve diğer polimerizasyon yöntemleri kullanılarak tek adımda blok ve aşırı kopolimerleri üretmek için eşzamanlı "canlı" polimerizasyon kavramı Sogah ve diğerleri tarafından eş zamanlı olarak gösterildi.

Siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu (ROP), modern polimer sentezinde önemli bir rol oynar, çünkü bu polyesterlerden türetilen malzemeler biyo-uyumlulukları ve biyolojik olarak parçalanabilirlikleri nedeniyle kritik tıbbi uygulamalara sahiptir [47].

Proton transfer polimerizasyonu

Son yıllarda, proton transfer polimerizasyonu, Frechet ve Chang tarafından aşırı dallanmış polimer hazırlamak için uyarlanabilir bir süreç olarak bildirilmiştir. Bu kavrama göre polimerizasyonda kullanılan monomerler AB₂ tipi monomer olmalı ve asidik bir proton içermelidir. Asit baz kontrollü bir reaksiyon olması nedeniyle bu yolda monomerlerin asitliği ve bazlığı çok önemlidir. Bu sistemde A, başlatıcı olarak hareket eder ve reaktif bir tür oluşturmak için monomerden kararsız bir H çıkarır. Bu aktif nükleofilik tür, dimerden anyonik bir taraf vermek için monomerin B grubuna katılır. Aktif nükleofilik türler, B grubundan oluşan anyonik tarafa göre daha reaktiftir, bu nedenle anyonik taraf, nükleofilik bir ekleme yapmak yerine monomerden bir proton alır. Bu işlem sayesinde yeni bir nükleofil ve inaktif bir dimer elde edilir.

Polimerizasyon prosedürü bu yolu izler ve son olarak aşırı dallanmış polimerler üretilebilir [48].

1.2.2.2 Çift monomer metodolojisi (DMM)

Çok dallanmış polimerlerin oluşumunda iki tip monomerin veya bir monomer çiftinin doğrudan polimerizasyonunu dikkate alan DMM uygulanarak da gerçekleştirilebilmektedir. DMM seçilen monomer çiftleri ve farklı reaksiyon yolları ile ilgili olarak A_2+B_3 metodolojisi ve eş monomer metodolojisi (CMM) olmak üzere iki alt sınıfa ayrılmaktadır [49].

İki tip monomerin polimerizasyonu (A_2+B_3 metodolojisi)

Çift monomer metodolojisi, çok dallanmış polimerler oluşturan farklı monomer çiftlerinin polimerizasyonuna dayanmaktadır. DMM iki ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlardan iyi tanımlanmış biri A_2+B_3 metodolojisi olarak bilinir ve A_2 ve B_3 monomerlerinin polikondenzasyonunu içerir. Bu yöntem ilk olarak bilinçli olarak diamin ve trimesik asidin polikondenzasyonu yoluyla, Kakimoto ve çalışma arkadaşları tarafından polar çözücü içinde çözünebilir aşırı dallanmış poliamin sentezi amacıyla kullanıldı. Ayrıca Voit ve çalışma arkadaşları, p-fenilen diamin ve zimisik asit monomerlerinin doğrudan polikondenzasyonu yoluyla aromatik aşırı dallanmış poliamidlerin sentezini başka bir çalışmada bildirdiler. Bu iki çalışmanın aksine, alifatik çok dallanmış polikarbonatlar ve üreler Rannard tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalara göre, çok dallanmış polikarbonatlar hazırlamak için, B_3 monomeri olarak bir triol, B_3 monomeri olarak triaminden dallı poliüre elde etmek için kullanılmıştır [49].

Bu kolay sentez yöntemlerinin yanı sıra, A_2+B_3 metodolojisinin seçilen monomerlerin polikondenzasyonu sırasında bazı handikapları vardır. En önemli dezavantajlardan biri jelleşme, diğeri ise çözünmeyen dallı mimariler elde edilmesidir. Bu nedenle, çökelme sırasında polimerizasyonu durdurarak çözünür çok dallanmış polimerler elde etmek ve jelleşmeyi önlemenin bir başka yolu da özel katalizör ve kondenzasyon ajanları kullanmak gibi jelleşmenin üstesinden gelinmesi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır [50].

Eş monomer metodolojisi (CMM)

Eş monomer metodolojisi (CMM) yaklaşımı hem tek monomer metodolojisi (SMM) hem de çift monomer metodolojisinin (DMM) benzersiz avantajlarını sergilediği için güçlü

ve verimli bir tekniktir. Esas olarak monomer çiftlerindeki işlevsel grupların eşit olmayan reaktivitesinden yararlanır. Örneğin, (A') nin reaktivitesinin (A)'dan büyük olduğu veya (B') nin reaktivitesinin (B)'den daha büyük olduğu bir $AA' + B'B_2$ monomer çifti, A' ve B' grupları arasındaki reaksiyon, reaksiyonun başlangıç aşamasında AB_2 benzeri bir ara madde (A-a'b'-B₂) ile sonuçlanır [34].

1.2.4 Çok dallanmış polimerlerin özellikleri

Çok dallanmış polimerler, özellikle endüstriyel uygulamalarında avantaj sağlayan özel özelliklere sahiptir. En önemli fiziksel özelliklerinden biri, aynı molekül ağırlığına sahip analogları ile karşılaştırıldığında daha düşük çözelti viskozitesine sahip olmalarıdır. Çözeltideki bu tür makromoleküller, özellikle yüksek moleküler ağırlıklarda, şekilleri genişletilmiş bir küresel yapıdan daha kompakt bir küresel yapıya geçtikçe, moleküler ağırlığın bir fonksiyonu olarak maksimum içsel viskoziteye ulaşmaktadır. Böylece dallanma, dallanma derecesinin herhangi bir artışı daha düşük çözelti viskozitesine neden olur, bu nedenle çok dallanmış polimerlerin çözünürlüğü çeşitli ortamlarda bir değişiklik gösterebilir. Diğer önemli özellikleri ise dendrimerlerden farklı küresel yapıya sahip olmalarıdır [32].

Dendrimerler, X-ışınları ve küçük açılı nötron saçılma deneyleri ile belirlenen küresel konformasyonlara sahip olduklarından, çok dallanmış polimerler termal özellikler açısından incelendiğinde amorf özellikler gösterirler. Bu amorf özelliklerinin yanı sıra camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), özellikle kaplamalar ve reoloji modifiye ediciler gibi potansiyel uygulamalarda önemli bir yere sahiptir. Son zamanlarda çok dallanmış polimerlerin termal özellikleri ve T_g değerleri hakkında bir dizi çalışma yayınlandı. Bu çalışmalarda en çok vurgulanan şey, camsı geçiş sıcaklığını güçlü bir şekilde etkileyen çok sayıda terminal grubun kimyasal doğasıdır. Örneğin dendritik makromoleküllerde, uç grupların sayısındaki artış camsı geçiş sıcaklığında bir azalmaya neden olur, ancak aynı zamanda artan dallanma noktası sayısı ve uç grubun polaritesi ile T_g artar. Dendritik makromoleküllerden farklı olarak, çok dallanmış polimerlerin T_g değerleri mimariden bağımsızdır, ancak özellikle uç grupların işlevselliklerine ve özelliklerine bağlıdır. Aşırı dallanmış polimerlerin mekanik ve reolojik özellikleri küresel yapılarına bağlıdır. Çok dallanmış polimerler daha düşük zincir dolanmalarına sahipse, zayıf mekanik özellikler gösterirler, bu da termoplastik

olarak kullanılamayacakları veya kullanımlarının bazı limitleri olduğu anlamına gelir [29].



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Dendritik polimerlerin önemli bir türü olan çok dallanmış polimerler (HBP'ler), diğer dendritik polimerlere kıyasla yüksek düzeyde uç işlevsellik, azaltılmış çözelti viskozitesi ve yüksek çözünürlük değerleri dahil olmak üzere benzersiz özellikler göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde biyo uygulamalar, ilaç taşıyıcı sistemler, gen terapisi, biyo-görüntüleme, kataliz, optik görüntüleme platformları, emülgatörler ve viskozite düzenleyiciler olarak kullanılmaktadırlar. Dendrimerler ile kıyaslandığında çok dallanmış polimerler düzensiz dallanmış yapıları sayesinde nispeten daha kolay sentetik prosedürlerle hazırlanabilmektedirler. Tek monomer veya çift monomer metodolojileri, yakın tarihli incelemelerde bildirildiği üzere, çok dallanmış polimer hazırlığı için iki ana yaklaşımdır. Bunların arasında, tek monomer metodolojisinin bir alt sınıfı olan, kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonudur (SCVP) [31, 34, 51, 56].

Fréchet ve ark. Tarafından 1995'te keşfedilen yöntem olan uygulama kolaylığı ve azaltılmış jelleşme riski nedeniyle oldukça yaygın kullanıma sahiptir [41]. Yaklaşım, başlatıcı ve polimerize edilebilir birimler içeren ikili fonksiyonel bir monomer olan "inimerlerin" kullanımına dayanmaktadır. İnimer yapısının değiştirilmesiyle teknik, iyonik polimerizasyon, tersinir ekleme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), halka açma polimerizasyonu ve nitroksit aracılı polimerizasyon gibi yöntemlerine uyarlanmıştır [33]. Ayrıca inimer yapısının doğru seçimi/tasarımıyla SCVP yöntemi ışık kaynaklı sistemlerle de birleştirilmiştir. Önceki çalışmalarda, manganez dekarbonil ($Mn_2(CO)_{10}$) destekli halojenür koparılması, Tip II foto başlatıcılar yoluyla hidrojen koparılması ve bisbenzodioksinon fotokimyası kullanılarak çok dallanmış polimerlerin sentezi için bu tür ışık kaynaklı hibrit protokoller rapor edilmiştir [41].

Iniferter, adını tersinir aktivasyon sürecinde yer alan başlatma, transfer ve sonlanma terimlerinden alan yaşayan/kontrollü bir radikal polimerizasyon (CRP) yöntemidir. 1982'de Otsu tarafından ilk kez tanıtıldığından beri homo, aşı, blok, yıldız ve çapraz bağlı polimerler dahil olmak üzere çeşitli makromoleküler yapılar, iniferter proses yoluyla sentezlenmiştir [52].

Tez çalışmaları çerçevesinde, SCVP ve iniferter yöntemlerinin birleştirilmesi ile kontrol edilebilir dallanma yoğunluğuna sahip polimerin sentezi gerçekleştirilmiştir.



3. MATERYAL VE METOT

Çizelge 3.1 : Kullanılan kimyasallar.

KULLANILAN KİMYASALLAR	MOLEKÜL AĞIRLIĞI(g.mol ⁻¹)	YOĞUNLUK (gcm ⁻³)	SAFLIK (%)
N-BÜTİLLİTYUM	64.06	0.69	-
VBC	152.62	1.083	90
TPM	244.33	-	99
THF	72.11	0.885	>99.9
PEGA	-	1.09	-
STİREN	104.15	0.906	99.9
TOLUEN	92.14	0.865	≥99,7
METANOL	32.04	0.792	>99.9
ASETON	58.08	0.79	-

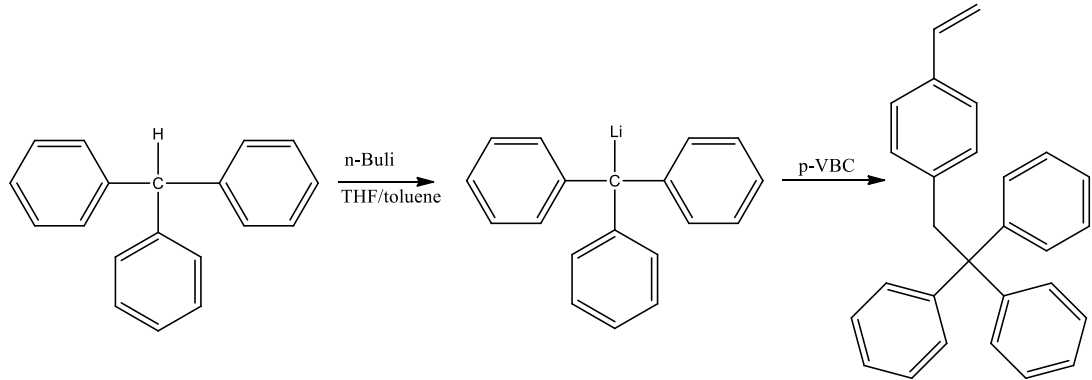
Materyal: N-bütillityum çözeltisi (n-BuLi hekzan içinde 2.5M solüsyon, Aldrich), Trifenilmetan (TPM, %99, Aldrich), Stiren (St; sentez için, Aldrich), kullanımdan önce inhibitörü çıkarmak için bir bazik alümina kolonundan geçirildi. Poli(etilen glikol) metil eter akrilat (ortalama Mn 480, PEGA, Aldrich) alındığı gibi inhibitör olarak kullanıldı. 4-Vinilbenzil klorür (VBC, %90 Aldrich). Tetrahidrofuran (THF >99.9 Carlo Erba). Toluen (≥99,7 aldrich). Metanol (MeOH >99.9 aldrich), polimeri kristallendirmek için kullanıldı. Aseton (aldrich) kullanıldı.

Wisestir marka ısıtıcı ve karıştırıcı kullanıldı. Isıtma işlemi yağ banyosu (silikon yağı) içerisinde gerçekleştirildi. Sıcaklığı kontrol altında tutabilmek için termokupl kullanılmıştır. İnimer sentezinde kuru buz kullanılmıştır.

Karakterizasyon: ¹H NMR spektrumları, dahili standart olarak tetrametilsilan ile CDCl₃ içinde oda sıcaklığında Agilent NMR System VNMRS 500 spektrometresine kaydedildi. FT-IR analizleri, PerkinElmer FT-IR Spectrum One B spektrometre ile yapıldı. Moleküler ağırlıklar ve dağılımlar, bir pompa modülü (GPC max, Viscotek, Houston, TX) ve bir kırılma indisi (RI) detektörü (VE 3580, Viscotek) içeren Viscotek GPC max sistemi kullanılarak GPC ile belirlendi. Analizlerde otosampler sistemi ile 1 mL/dk akış hızı ve 50 µL enjeksiyon hacmi kullanıldı. RI detektörünün kalibrasyonu dar moleküler ağırlıklı PS standartlarına göre yapılmıştır. Tetrahidrofuran elüenti için 35°C'de bir koruma kolonu (TGuard, Organik Koruyucu Kolon 10 × 4.6 mm) ile iki

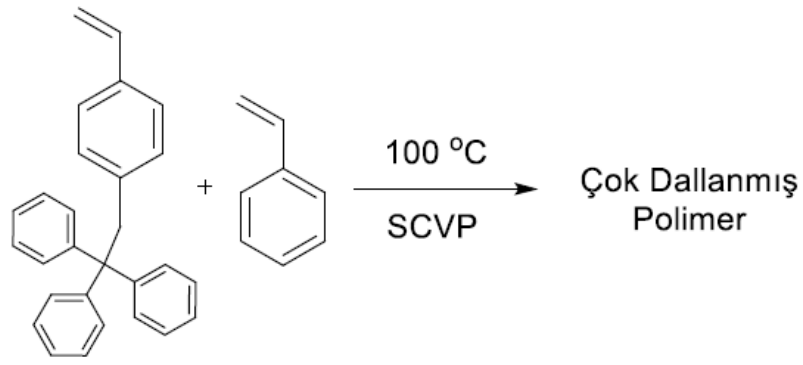
kolon (LT5000L, Karışık, Orta Organik 300 × 8 mm ve LT3000L, Karışık, Ultra Düşük Organik 300 × 8 mm) kullanıldı. Verilerin analizinde Viscotek OmniSEC Omni01 yazılımı kullanılmıştır. M_n,RI ve M_n,DLS arasındaki oran ($RM = M_n,RI / M_n,DLS$), belirli bir moleküler ağırlık için dallı yapılar lineer polimerlerden daha kompakt olduğundan, polimerlerin dallanma yoğunluğu hakkında niteliksel bilgi vermiştir.

2,2,2-(trifeniletil)stiren (TPES) sentezi (Şekil 3.1): İlk olarak hem başlatıcı hem monomer özelliği gösteren (2,2,2-trifeniletil)stiren (TPES) sentezi gerçekleştirilmiştir. TPES, hafif modifikasyonlarla bir literatür prosedürü referans olarak izlenerek bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu çerçevede tek kaptaki gerçekleştirilen iki basamaklı bir prosedürü takip edilmiştir. 1 g trifenilmetan (1 eq.) 10 ml THF/toluen içinde çözülüp kuru buz yardımıyla soğutulup üzerine 1,63 ml n-butil lityum (1 eq.) damla damla eklenmiştir, daha sonra oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Sürenin sonunda karışım tekrar kuru buz yardımıyla soğutulup üzerine 0,64 ml vinil benzil klorür eklenip, oluşan karışım oda sıcaklığına getirilerek 2 saat daha karıştırılmıştır. 2 saat sonunda soğuk metanol içerisine damlatılarak kristallendirme işlemi yapılmıştır. Elde edilen ürünün saflığını arttırmak için kristallendirme işlemi 2 kez tekrarlandı. Süzme işlemi yapıp vakum etüvünde kurutulmuştur ve hedeflenen ürünümüz olan TPES elde edilmiştir.



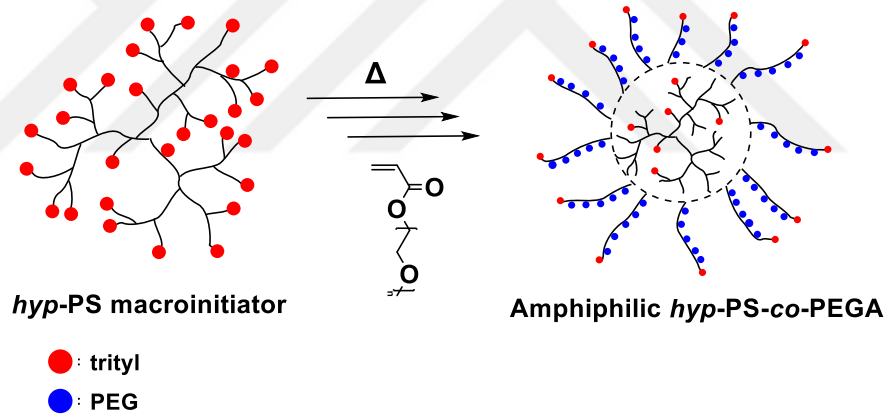
Şekil 3.1 : TPES sentez mekanizması.

Çok dallanmış polistiren (çd-PS) sentezi (Şekil 3.2): TPES (47 mg), stiren (0.5 ml) ve 0.5 ml toluen Pyrex tüpüne alınarak, azot gazı geçirilmiştir. Daha sonra karışım 90 °C de farklı sürelerde polimerleştirilmiştir. Belirlenen süre sonunda polimer metanolde çöktürülüp, vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 3.2 : Çok dallanmış polistiren (çd-PS) sentezi.

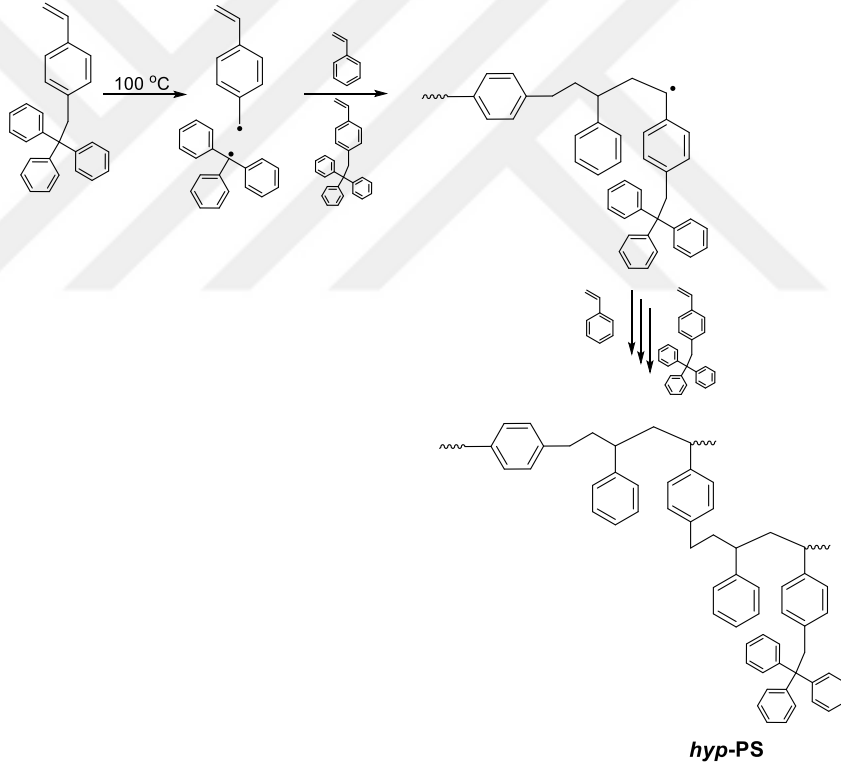
Çok dallanmış polistiren-ko-poli(etilen glikol) metil eter akrilat (çd-PS-co-PEGA)'nın sentezi (şekil 3.3): Sentezlenen çok dallanmış polistirenden (100mg), PEGA (0.09ml), toluen (0.1ml) Pyrex tüpüne alınarak, azot gazı geçirilmiştir, manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 90 ⁰C de farklı sürelerde polimerleştirilir. Belirlenen süre sonunda polimer metanolde çöktürölüp, vakum altında kurutulmuştur.



Şekil 3.3 : Amfifilik çd-PS-co-PEGA'nın sentezi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Mevcut yaklaşımda, polistiren bazlı çok dallanmış polimerlerin (çd-PS) sentezi için kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu (SCVP) yöntemi, iniferter prosesi ile birleştirilmiştir. Yöntem, vinil ve tritil gruplarını içeren özel olarak tasarlanmış bir monomer olan TPES kullanımına dayanmaktadır. TPES'in stiren (St) ile kopolimerizasyonu sırasında, tritil dallanma noktalarının oluşumundan sorumluyken, S dallanma noktaları arasında boşluk oluşumundan sorumludur. S'nin 90 °C'de TPES varlığında polimerizasyonu, Şekil 4.1 de gösterildiği gibi çd-PS oluşumuyla sonuçlanmıştır.



Şekil 4.1 : TPES inimer kullanılarak iniferter yöntemi ile çd-PS sentezi.

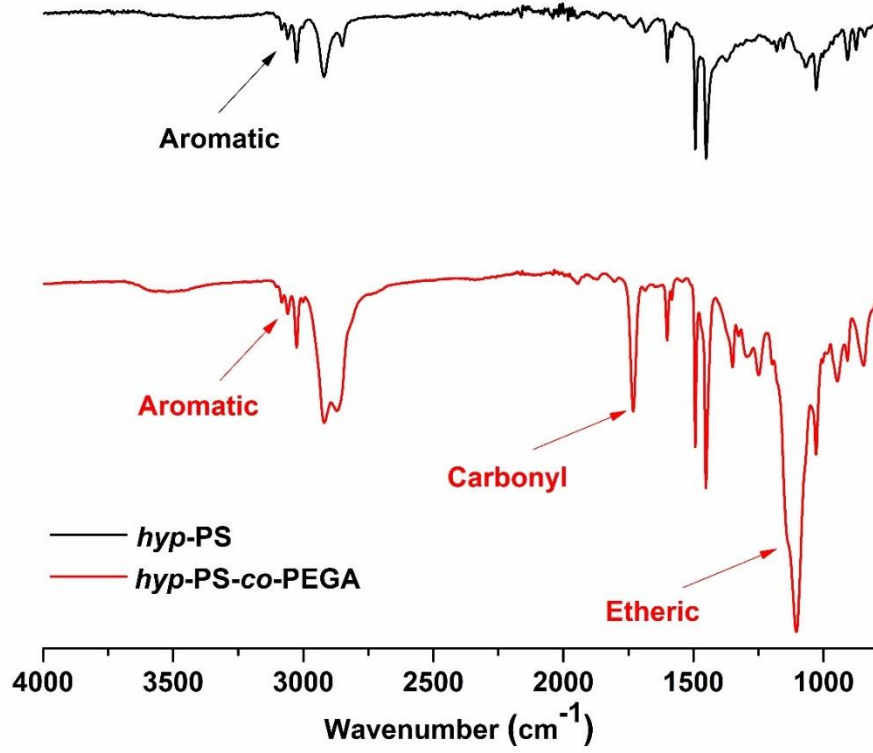
İnimer konsantrasyonu ve polimerizasyon süresi gibi çeşitli deneysel parametrelerin polimerizasyon üzerindeki etkisi de araştırılmıştır. Çizelge 4.1. de görüldüğü gibi, TPES'in artan besleme oranı ve uzayan polimerizasyon süreleri sonucunda, daha yüksek dönüşümler ve dallanma yoğunlukları ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.1 : Farklı deneysel koşullarda çd-PS sentezi.

[S]/[TPES] (mol)	Zaman (h)	Dönüşüm (%)	$M_n, \text{GPC-RI}^{(b)}$ [g mol ⁻¹]	$M_n, \text{GPC-LS}^{(c)}$ [g mol ⁻¹]	$R_M^{(d)}$
100/3	18	36	8340	41700	0.20
100/3	36	71	11100	65300	0.17
100/3	24	47	9664	51950	0.19
100/1	24	37	9070	43200	0.21
100/5	24	51	10065	61400	0.16

Kullanılan iniferter prosesinin bir sonucu olarak, polimer zincirleri tritil grubu ile sonlanıp, oluşan çok dallanmış polimerler tritil grupları içermektedir. Bu durumdan yararlanarak, elde edilen çok dallanmış polimerler ikinci bir monomerin polimerizasyonu için makro başlatıcı olarak kullanılmıştır. İkinci monomer olarak herhangi bir vinilik monomer kullanılabilir olmakla birlikte, amfifilik özellikte çok dallanmış polimerler elde etmek için poli(etilen glikol) metil eter akrilat kullanılmıştır.

Prosedürün başarısı, elde edilen amfifilik polimerlerinin çok dallanmış öncü polimer ile karşılaştırılması doğrulanmıştır. Amfifilik kopolimerin FT-IR spektrumundan görülebileceği (Şekil 4.2) gibi, PS segmentinin aromatik bantlarına ek olarak PEGA kollarının karakteristik eterik ve karbonil pikleri sırasıyla 1100 cm⁻¹ ve 1730 cm⁻¹ civarında gözlemlenmiştir.



Şekil 4.2 : χ d-PS ve χ d-PS-co-PEGA'nın FT-IR spektrumları.

^1H NMR analizinden daha da net kanıtlar da elde edilmiştir (Şekil 4.3). Amfifilik kopolimer hem PS çekirdeğinin aromatik sinyallerini hem de PEGA kabuk segmentinin ek karakteristik piklerini (3.6 ppm) göstermiştir.

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak çok dallanmış polimerlerde dallanma yoğunlukları üzerine kontrolün sağlanması için kendiliğinden yoğunlaşan vinil polimerizasyonu (SCVP) ve iniferter proseslerini birleştirerek yeni bir sentetik yaklaşım ortaya konulmuştur. Bu metod hem polimerize edilebilir hem de iniferter kısımları içeren, özel olarak tasarlanmış bir monomer olan TPES kullanımına dayanmaktadır. Böylece, rastgele dağılmış dallanma noktalarına sahip, fonksiyonel çok dallanmış polimerler kontrollü bir şekilde sentezlenmiştir. İniferter prosesi sayesinde polimer zincirleri tritil grubu ile sonlanıp aynı zamanda oluşan çok dallanmış polimerler tritil grupları içermektedir. Elde edilen yapıların, ikinci bir monomerin polimerizasyonu için tritil grubunun uygun aktivasyon-deaktivasyon özellikleri kullanarak makro başlatıcılar olarak kullanımı da gösterilmiştir. Sonuç olarak, hidrofobik PS çekirdekli ve hidrofilik PEGA kabuk zincirlerine sahip amfifilik dallı kopolimerler sentezlenmiştir. Öncü, çok dallanmış ve elde edilen amfifilik kopolimerler yapıları ^1H NMR, FT-IR, GPC ve WCA ölçümleri ile doğrulanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Craver. C. D. & Carraher. E. C., Ed.** (2000) *Applied polymer science: 21st century*, Elsevier.
- [2] **Matyjaszewski K. & Kajiwar A.**, (1998) EPR Study of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene, *Macromolecules*, 31(2), 548-550.
- [3] **Webster O. W.**, (1991) Living Polymerization Methods, *Science*, 251(4996), 887-893.
- [4] **Szwarc M.**, (1956) Living Polymers, *Nature*, 178(4543), 1168-1169.
- [5] **Szwarc M., Levy M., & Milkovich R.**, (1956) POLYMERIZATION INITIATED BY ELECTRON TRANSFER TO MONOMER. A NEW METHOD OF FORMATION OF BLOCK POLYMERS, *J. Am. Chem. Soc.*, 78(11) 2656-2657.
- [6] **Matyjaszewski K. & Xia J.**, (2001) Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, 101(9), 2921-2990.
- [7] **Wang J. S. & Matyjaszewski K.**, (1995) Controlled/living radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(20), 5614-5615.
- [8] **Wang J.-S. & Matyjaszewski K.**, (1995) Controlled/Living Radical Polymerization Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a Cu(I)/Cu(II) Redox Process, *Macromolecules*, 28(23), 7901-7910.
- [9] **Grimaud T. & Matyjaszewski K.**, (1997) Controlled/Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 30(7), 2216-2218.
- [10] **Xia J., S. Gaynor G., & Matyjaszewski K.**, (1998) Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates at Ambient Temperature, *Macromolecules*, 31(17), 5958-5959.
- [11] **Xia J. & Matyjaszewski K.**, (1997) Controlled/Living Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization Using Multidentate Amine Ligands, *Macromolecules*, 30(25), 7697-7700.
- [12] **Patten T. E. & Matyjaszewski K.**, (1999) Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, *Acc. Chem. Res.*, 32(10), 895-903.

- [13] **Zhang H., Klumperman B.**, (2001) W. Ming, H. Fischer, ve R. Van Der Linde, "Effect of Cu(II) on the Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, 34(18), 6169-6173.
- [14] **Wang J.-L., Grimaud T.**, (1997) ve K. Matyjaszewski, Kinetic Study of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, 30(21), 6507-6512.
- [15] **Matyjaszewski K., Shipp D. A., Wang J.-L., Grimaud T., & Patten T. E.**, (1998) Utilizing Halide Exchange To Improve Control of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, 31(20), 6836-6840.
- [16] **Zaremskii M. Yu., Olenin A. V., Garina Ye. S., Kuchanov S. I., V. B., & Golubev V. A.** (1991) Kabanov, Mechanism of photoinitiated radical polymerization of styrene in the presence of benzyldithiocarbamate iniferter, *Polym. Sci. USSR*, 33(10), 2036-2045.
- [17] **Tasdelen M. A. & Yagci Y.**, (2013) Controlled/Living Radical Polymerization in the Presence of Iniferters, *Ed., The Royal Society of Chemistry*.
- [18] **Šebenik A.**, (1998) Living free-radical block copolymerization using thioiniferters, *Prog. Polym. Sci.*, 23(5), 875-917.
- [19] **Voit B. I. & Lederer A.**, (2009) Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects, *Chem. Rev.*, 109(11), 5924-5973.
- [20] **Charleux B. & Faust R.**, (1999) Synthesis of branched polymers by cationic polymerization, *Branched Polym.*, 1-69.
- [21] **BULUT M. ve Ezgi A.**, (2012) Dendrimerlerin önemi ve kullanım alanları, *Tek. Bilim. Derg.*, 2(1), 5-11.
- [22] **Bosman A. W., Janssen H. M., & Meijer E. W.**, (1999) About Dendrimers: Structure, Physical Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 99(7), 1665-1688.
- [23] **Froehling P. E.**, (2001) Dendrimers and dyes — a review, *Dyes Pigments*, 48(3), 187-195.
- [24] **Webster O. W.**, (1995) Macromolecular architecture for the twenty first century—new products from old monomers, *Macromol. Symp.*, 98(1), 1361-1372.
- [25] **Sunder A., Mülhaupt R., Haag R., & Frey H.**, (2000) Hyperbranched Polyether Polyols: A Modular Approach to Complex Polymer Architectures, *Adv. Mater.*, 12(3), 235-239.

- [26] **Sunder A., Mülhaupt R., & Frey H.**, (2000) Hyperbranched Polyether–Polyols Based on Polyglycerol: Polarity Design by Block Copolymerization with Propylene Oxide, *Macromolecules*, 33(2), 309-314.
- [27] **Wooley K. L., J. Fréchet M. J., & Hawker C. J.**, (1994) Influence of shape on the reactivity and properties of dendritic, hyperbranched and linear aromatic polyesters, *Polymer*, 35(21), 4489-4495.
- [28] **Hawker C. J. & Fréchet M. J.**, (1992) Monodispersed dendritic polyesters with removable chain ends: a versatile approach to globular macromolecules with chemically reversible polarities, *J Chem Soc Perkin Trans 1*(19), 2459-2469.
- [29] **Voit B.**, (2000) New developments in hyperbranched polymers, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 38(14), 2505-2525.
- [30] **Inoue K.**, (2000) Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 25(4), 453-571.
- [31] **Jikei M. & Kakimoto M.**, (2001) Hyperbranched polymers: a promising new class of materials, *Prog. Polym. Sci.*, 26(8), 1233-1285.
- [32] **Yates C. R. & Hayes W.**, (2004) Synthesis and applications of hyperbranched polymers, *Eur. Polym. J.*, 40(7), 1257-1281.
- [33] **Gaynor S. G., Edelman S., ve K. Matyjaszewski**, (1996) Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes, *Macromolecules*, 29(3), 1079-1081.
- [34] **Gao C. & Yan D.**, (2004) Hyperbranched polymers: from synthesis to applications, *Prog. Polym. Sci.*, 29(3), 183-275.
- [35] **Turner S. R., Walter F., Voit B. I., & Mourey T. H.**, (1994) Hyperbranched Aromatic Polyesters with Carboxylic Acid Terminal Groups, *Macromolecules*, 27(6), 1611-1616.
- [36] **Kim Y. H. & Webster O. W.**, (1992) Hyperbranched polyphenylenes, *Macromolecules*, 25(21), 5561-5572.
- [37] **Flory P. J.**, (1952) Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A—R—B Type Unit, *J. Am. Chem. Soc.*, 74(11), 2718-2723.
- [38] **Yoon K. & Son D. Y.**, (1999) Syntheses of Hyperbranched Poly(carbosilarylenes), *Macromolecules*, 32(16), 5210-5216.
- [39] **Percec V. & Kawasumi M.**, (1992) Synthesis and characterization of a thermotropic nematic liquid crystalline dendrimeric polymer *Macromolecules*, 25(15), 3843-3850.

- [40] **Bolton D. H. & Wooley K. L.**, (1997) Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polycarbonates, *Macromolecules*, 30(7), 1890-1896.
- [41] **Fréchet M. J., Henmi M., Gitsov I., Aoshima S., Leduc M. R., & Grubbs R. B.**, (1995) Self-Condensing Vinyl Polymerization: An Approach to Dendritic Materials, *Science*, 269(5227), 1080-1083.
- [42] **Weimer M. W., Frechet M. J., & Gitsov I.**, (1995) Importance of active-site reactivity and reaction conditions in the preparation of hyperbranched polymers by self-condensing vinyl polymerization: Highly branched vs. linear poly[4-(chloromethyl)styrene] by metal-catalyzed living radical polymerization, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 36(6), 955-970.
- [43] **Simon P. F. W., Radke W., & Müller A. H. E.**, (1997) Hyperbranched methacrylates by self-condensing group transfer polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 18(9), 865-873.
- [44] **Lach C. & Frey H.**, (1998) Enhancing the Degree of Branching of Hyperbranched Polymers by Postsynthetic Modification, *Macromolecules*, 31(7), 2381-2383.
- [45] **Sunder A., Heinemann J., & Frey H.**, (2000) Controlling the Growth of Polymer Trees: Concepts and Perspectives For Hyperbranched Polymers, *Chem. - Eur. J.*, 6(14), 2499-2506.
- [46] **Liu M., Vladimirov N., & Fréchet. J. M.**, (1999) A New Approach to Hyperbranched Polymers by Ring-Opening Polymerization of an AB Monomer: 4-(2-Hydroxyethyl)- ϵ -caprolactone, *Macromolecules*, 32(20), 6881-6884.
- [47] **Suzuki M., Ii A., & Saegusa T.**, (1992) Multibranching polymerization: palladium-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic carbamate to produce hyperbranched dendritic polyamine, *Macromolecules*, 25(25), 7071-7072.
- [48] **Chang H.-T. & Fréchet J. M.**, (1999) Proton-transfer polymerization: A new approach to hyperbranched polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 121(10), 2313-2314.
- [49] **Jikei M., Chon S.-H., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., & Watanebe J.**, (1999) Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyamide from Aromatic Diamines and Trimesic Acid, *Macromolecules*, 32(6), 2061-2064.
- [50] **Monticelli O. vd.**, (2001) Hyperbranched Aramids by the A₂ + B₃ versus AB₂ Approach: Influence of the Reaction Conditions on Structural Development, *High Perform. Polym.*, 13(2), 45-59.

- [51] **Aydogan C., Ciftci M., & Yagci Y.**, (2018) Hyperbranched Polymers by Light-Induced Self-Condensing Vinyl Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 39(15), 1800276.
- [52] **Otsu T. , Yoshida M., Tazaki T.**, (1982) A model for living radical polymerization. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 3, 133-140.
- [53] **Voit B. I., Lederer A.**, (2009) Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—*Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects Chem.* 109(11), 5924–5973.
- [54] **Cuneo T., Gao H.**, (2020) Recent advances on synthesis and biomaterials applications of hyperbranched polymers, *Wires nanomedicine and nanotechnology* 12(6), 1640
- [55] **Balta S., Aydogan C., Demir B., Geyik C., Ciftci M., Guler E., Demirkol D. O., Timur S., Yagci Y.**, (2018) Functional Surfaces Constructed with Hyperbranched Copolymers as Optical Imaging and Electrochemical Cell Sensing Platforms *Macromol. Chem. Phys*, 219, 1700433.
- [56] **Geyik C., Ciftci M., Demir B., Guler B., Ozkaya A. B., Gumus Z. P., Barlas F. B., Demirkol D. O., Coskunol H., Timur S., Yagci Y.**, (2015) Controlled release of anticancer drug Paclitaxel using nano-structured amphiphilic star-hyperbranched block copolymers *Polym. Chem.*, 6, 5470.
- [57] **Moad, G., Chiefari, J., Krstina, J., Chong, Y.K., Postma, A., Mayadunne, R. T. A., Rizzardo, E. & Thang, S. H.**, (2000) Living free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (the life of RAFT) *Polymer International*, 49:993-1001
- [58] **Moad, G. & Solomon D. H.**, (2006) The Mechanism and Kinetics of the RAFT Process: Overview, Rates, Stabilities, Side Reactions, Product Spectrum and Outstanding Challenges, *The Chemistry of Radical Polymerization, Macromolecular chem. And phys.* 470-471.