

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RAFT VE FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON
YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE BLOK KOPOLİMER
SENTEZİ**

Ferhat TURGUT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2019**

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**RAFT VE FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON
YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE BLOK KOPOLİMER
SENTEZİ**

Ferhat TURGUT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2019**

Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR danışmanlığında, Ferhat TURGUT'un hazırladığı **“RAFT ve Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemlerinin Birleştirilmesi ile BlokKopolimer Sentezi.”** konulu bu çalışma 18/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR

Üye : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Üye : Doç. Dr. Nasreddin GENLİ

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: 17254

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

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
1.1. POLİMERLER	1
1.2. Polimerlerin sınıflandırılması	2
1.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması	2
1.2.1.1. Doğal polimerler	2
1.2.1.2. Yarı sentetik polimerler	2
1.2.1.3. Sentetik polimerler	2
1.2.2. Zincir omurgasına göre sınıflandırılması	3
1.2.2.1. Organik polimerler	3
1.2.2.2. Anorganik polimerler	3
1.2.3. Yapısına göre polimerler	4
1.2.3.1. Doğrusal polimerler	4
1.2.3.2. Dallanmış polimerler	4
1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler	4
1.2.4. Polimerleşme şekline göre polimerler	5
1.2.4.1. Katılma polimerleri	5
1.2.4.2. Kondenzasyon polimerleri (Basamaklı polimerler)	5
1.2.5. Polimerlerin ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre sınıflandırılması	6
1.2.5.1. Termoplastikler	6
1.2.5.2. Termosetler	6
1.2.5.3. Polimerlerin termal davranışları	7
1.2.5.4. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı	8
1.2.6. Bileşenlerine göre polimerler	8
1.2.6.1. Homopolimerler	8
1.2.6.2. Kopolimerler	8
1.2.6.3. Ard ardına (alternatif) kopolimerler	9
1.2.6.4. Rastgele kopolimerler	9
1.2.6.5. Graft kopolimerler	9
1.2.6.6. Blok kopolimerler	9
1.2.7. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması	10
1.3. Polimerizasyon yöntemleri ve polimer sentezi	10
1.3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemi (CRP)	10
1.3.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)	11
1.3.1.1.1. Monomerler	13
1.3.1.1.2. Başlatıcılar	14
1.3.1.1.3. Katalizörler	15
1.3.1.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)	16
1.3.1.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)	17
1.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP)	19
1.5. Fotopolimerizasyon	21
1.5.1. Serbest radikal polimerizasyonu	21
1.5.2. Katyonik polimerizasyon	22
1.5.3. Anyonik polimerizasyon	23
1.6. Fotobaşlatıcılar	23
1.6.1. Birinci tip fotobaşlatıcılar	23
1.6.1.1. Alfa yarılmaları	23

1.6.1.2. β yarılmısı.....	24
1.7. Makrofotobaşlatıcılar ve Madix.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
3.1. Materyal.....	30
3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler	30
3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler.....	30
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	31
3.2. Yöntem	32
3.2.1. Kullanılan malzemeler.....	32
3.3. Sentez.....	32
3.3.1. Foto reaktif RAFT / MADIX ajanı, S-benzil O- (2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat (CTA-PI) sentezi	32
3.3.2. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile benzoin uç-fonksiyonlu polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi (PSt-PI)	33
3.3.3. Fotoindüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile PSt-PCHO di-blok kopolimerin sentezi(PSt- <i>b</i> -PCHO)	34
3.4. Karakterizasyon	34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	36
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	54

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFT FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİ İLE BLOK KOPOLİMER SENTEZİ

Ferhat TURGUT

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR
Yıl:2019, Sayfa:54

Zincir ucunda fotofonksiyonel grup içeren iyi tanımlanmış bir polistiren makrofotobaşlatıcısının Tersinir Katılma Ayrılma Transfer /Ksantat Değişimiyle Makromolekül Tasarımı (RAFT/MADIX) polimerizasyonu ile sentezi için alternatif bir yaklaşım açıklanmıştır. Bu amaç için, ilk önce S-benzil O-(2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat isimli yeni bir fotoreaktif zincir transfer ajanı (CTA-PI) iki aşamalı bir prosedürle tek kap içerisinde sentezlendi. Bu işlemde ilk olarak benzoin (PI) NaH ve CS₂ ile bir sodyum O-alkil ksantata dönüştürüldü ve sonra oluşan tuz THF içinde ve oda sıcaklığında benzil bromür ile reaksiyona sokularak elde edildi. CTA-PI'nin yapısı FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR spektroskopisi ile belirlendi ve elementel analiz ile doğrulandı. Daha yüksek aktiviteli monomerlerden (MAM) biri olan stiren ve daha düşük aktiviteli monomerlerden (LAM) biri olan vinil asetat'ın RAFT/MADIX polimerizasyonunu araştırmak için, bu ksantat bazlı CTA, bir başlatıcı olan ACVA [4,4-azobis (4-siyanovalerik asit)] ile birlikte kullanıldı. Stiren'in RAFT/MADIX polimerizasyonu başarılı bir şekilde zincir ucunda benzoin fonksiyonel grubu içeren iyi tanımlanmış bir polistiren makrofotobaşlatıcısı üretirken (PSt-PI), aynı reaksiyon koşulları altında vinil asetatın polimerizasyonu başarısız olmuştur. FT-IR, ¹H NMR, GPC, UV ve floresans spektroskopik ölçümleri, bir fotoreaktif benzoin uç grubu içeren polistiren makrofotobaşlatıcı sentezinin düşük polidispersiteli olarak elde edildiğini göstermiştir. Bu eşsiz makro foto başlatıcı, polistiren-poli(sikloheksen oksit) (PSt-PCHO) di-blok kopolimeri elde etmek için sikloheksen oksit (CHO) monomerinin foto-başlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Makrofotobaşlatıcı, polistiren, ksantat, tersinir katılma ayrılma transfer polimerizasyonu (RAFT), blok kopolimer.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMER BY COMBINATION OF RAFT AND PHOTOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION

Ferhat TURGUT

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

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zafer UYAR
Year: 2019, Page:54**

An alternative approach for the synthesis of a well-defined macrophotoinitiator of polystyrene with an end-chain photofunctional group via reversible addition-fragmentation chain transfer/macromolecular design via the interchange of xanthate (RAFT/MADIX) polymerization has been described. For this purpose, a novel photoreactive chain transfer agent (CTA-PI), namely S-benzyl O-(2-oxo-1,2-diphenylethyl) carbonodithioate, was prepared with an efficient one-pot, two-step synthesis by first reacting benzoin photoinitiator (PI) with CS₂ in the presence of NaH and then reacting this intermediate with benzyl bromide in THF. The structure of CTA-PI was determined by FT-IR, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectroscopy and confirmed by elemental analysis. Here, we used this xanthate based CTA in conjunction with 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA), as the initiating species, to investigate RAFT/MADIX polymerization of styrene, one of the so called more activated monomers (MAMs), and vinyl acetate, one of the less activated monomers (LAMs). While RAFT/MADIX polymerization of styrene produced a well-defined polystyrene macrophotoinitiator with benzoin end-chain functional group (PSt-PI), polymerization of vinyl acetate under the same reaction conditions failed. The FT-IR, ¹H NMR, GPC, UV, and fluorescence spectroscopic measurements indicated that synthesis of a polystyrene macrophotoinitiator bearing a photoreactive benzoin end group with low-polydispersity was achieved. This unique macrophotoinitiator was then used as a prepolymer in photoinitiated free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer to obtain polystyrene-poly(cyclohexene oxide) (PSt-PCHO) di-block copolymer.

KEY WORDS: Macrophotoinitiator, polystyrene, xanthate, reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT), block copolymer

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının belirlenmesinde, araştırma evresinde ve çalışmaların tamamlanmasında maddi manevi desteğini, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen sayın danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR ve değerli eşi Dr. Öğr. Üyesi Ebru UYAR'a çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Mustafa DEĞERMENCİ ve Doç. Dr. Mustafa DURGUN'a teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Ülkü ARSLAN'a ve çalışmalarım boyunca hep yanımda olan destek olan yüksek lisans arkadaşlarım Adile ÖNCEL, Emel KAYA ve Tuba BOZKUŞ'a teşekkür ederim. Hem maddi hem manevi olarak her zaman yanımda olan desteklerini hiç esirgemeyen varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim babam Fikret TURGUT, annem Ayten TURGUT ve halam Türkan TURGUT başta olmak üzere tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Monomerden polimerizasyon ile polimer oluşumu.....	1
Şekil 1.2. Polimer zincirlerinin şematik görüntüsü	5
Şekil 1.3. Alternatif kopolimerin gösterimi.....	9
Şekil 1.4. Rastgele kopolimerin gösterimi	9
Şekil 1.5. Grafit kopolimer.....	9
Şekil 1.6. İki bloklu kopolimer gösterimi.....	10
Şekil 1.7. Üst bloklu kopolimer gösterimi.....	10
Şekil 1.8. ATRP reaksiyonunun genel şeması.....	13
Şekil 1.9. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler	14
Şekil 1.10. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar	15
Şekil 1.11. ATRP’de kullanılan bazı önemli azotlu ligandlar	16
Şekil 1.12. NMP’nin genel mekanizması.....	17
Şekil 1.13. Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyon mekanizması	17
Şekil 1.14. RAFT ajanı genel formülü	18
Şekil 1.15. RAFT ajanlarının sınıflandırılması	18
Şekil 1.16. RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması	19
Şekil 1.17. Katalizörün doğrudan halkaya etki etmesi	20
Şekil 1.18. Monomer ile katalizörün etkileşmesi sonucu halkaya etki etmesi	20
Şekil 1.19. Başlama reaksiyonu	22
Şekil 1.20. Çoğalma reaksiyonu.....	22
Şekil 1.21. Tip 1 α -yarılması.....	24
Şekil 1.22. Tip 2 β yarılması	24
Şekil 2.1. RAFT polimerizasyonunun genel reaksiyon mekanizması	28
Şekil 4.1. Foto reaktif RAFT / MADIX ajanının (CTA-PI) sentezi	36
Şekil 4.2. CTA-PI (a), PSt-PI (b) ve PSt-b-PCHO (c) 'nin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.3. CTA-PI (a) ve PSt-PI (b) 'nin dötero astondaki ^1H NMR spektrumu	39
Şekil 4.4. CTA-PI'nin dötero asetondaki ^{13}C NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.5. Zincir ucunda benzoin fonksiyonel grubu içeren iyi tanımlanmış polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX yöntemi ile sentezi için sentetik prosedür	41
Şekil 4.6. PSt-PI'nin GPC izleri: Kırılma indisi sinyali (—) ve UV sinyali $\lambda = 330 \text{ nm}$ (---) ve PSt-b-PCHO (—)	42
Şekil 4.7. CH_2Cl_2 'de CTA-PI ($8.52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) ve PSt-PI (0.34 g L^{-1}) 'nin UV absorpsiyon spektrumları	43
Şekil 4.8. CH_2Cl_2 içinde CTA-PI ($1.60 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ve PSt-PI (1.02 g L^{-1}) floresans spektrumları, $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$	44
Şekil 4.9 . Foto-indüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon yöntemiyle PSt-PCHO di-blok kopolimerin sentezi.....	44
Şekil 4.10. PSt-Dötero b-PCHO' nun kloroformda ^1H NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.11. PSt-PI ve PSt-b-PCHO'nun DTA izleri.....	47
Şekil 4.12. PSt-PI ve PSt-b PCHO'nun TG ve DTG profilleri	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması.....	3
--	---



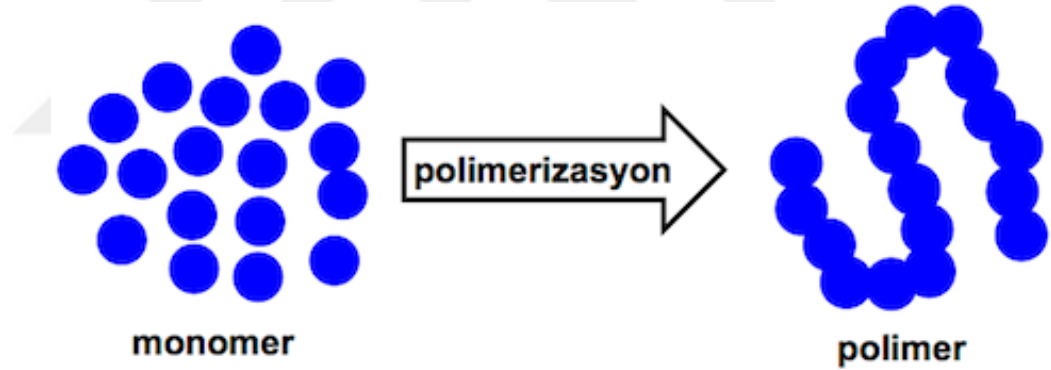
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

LC-MS	Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi
TLC	İnce tabaka kromatografisi
C ₂ H ₅ OH	Etanol
Sn(Oct) ₂	Kalay -2- etilhekzanoat
DCC	Disikloheksilkarbodiimid
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
St	Stiren
CHO	Siklohekzen oksit
CaH ₂	Kalsiyum Hidrid
CS ₂	Karbon disülfür
C ₇ H ₇ Br	Benzil bromür
4,4-azobis	4-siyanovalerik asit
NaH	Sodyum hidrür
NH ₄ Cl	Amonyum klorür
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
(EMP ⁺ PF ₆ ⁻)	1-Etoksi-2-metilpiridinyum heksaflorofosfat
(PH ₂ I ⁺ PF ₆ ⁻)	Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler

Çok sayıda monomerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları büyük moleküllere (makromoleküller) polimer denir. Başka bir ifadeyle söylemek gerekirse genellikle çok sayıda tekrarlanan mer ya da monomer denilen basit birimlerden oluşur. Latince bir kelime olan poli, çok anlamına gelmektedir. Monomer adı verilen bu küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucubirbirleriyle kimyasal bağ yapar ve böylelikle polimer moleküllerine dönüşürler.



Şekil 1.1. Monomerden polimerizasyon ile polimer oluşumu

Polimerler genellikle kolay şekillendirilebilen, ucuz, hafif ve kimyasal olarak korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden ötürü sadece kimyagerlerin değil, aynı zamanda makina, kimya, fizik ve endüstri mühendisliği gibi birçok alanda materyal olarak kullanılmaktadır (Saçak, 2002).

1.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler farklı birçok şekilde sınıflandırılabilirler. Bunlar kaynaklarına göre, sentez yöntemlerine göre, yapısına göre, zincir omurgasına göre, ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre, polimerleşme şekline göre ve fiziksel durumlarına göre şeklinde sınıflandırılabilir.

1.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Kaynağına göre polimerler; doğal polimerler, yarı-sentetik polimerler ve sentetik polimerler olarak sınıflandırılabilirler.

1.2.1.1.Doğal polimerler

Doğal polimerler genellikle bitki ve hayvanlarda bulunurlar. Doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Bu doğal polimerlere nişasta, selüloz, reçine, DNA ve protein doğal polimerlere örnek verilebilir.

1.2.1.2.Yarı sentetik polimerler

Yarı sentetik polimerler doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilir. Yarı sentetik polimerlere doğal selülozdan elde edilen rejenerasyona uğramış selüloz ve selüloz asetat, selüloz nitrat gibi selüloz türevleri örnek verilebilir.

1.2.1.3.Sentetik polimerler

Sentetik polimerler uygun monomer ve çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanan polimerlerdir. Polistiren, polietilen poli(vinil klorür) gibi polimerler örnek verilebilir.

Çizelge 1.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

POLİMERLER		
Doğal polimerler	Sentetik Polimerler	Yarı-Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler	Polietilen	Rejenerasyona uğramış selüloz ve türevleri
Selüloz ve türevleri	Polipropilen	Modifiye nişasta
Nişasta	Poli(etilen terafitalat)	
Agaroz	Polistiren	
Doğal kauçuk	Poli(vinil klorür)	

1.2.2. Zincir omurgasına göre sınıflandırılması

1.2.2.1. Organik polimerler

Yapılarında karbon atomu yanında genellikle hidrojen atomu bulunduran polimerlerdir. Günlük hayatta kullanılan polimerlerin birçoğunun ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Doğal polimerler ve sentetik polimerlerin büyük bir kısmı organik polimerlerden oluşmaktadır. Poliamitler, doğal kauçuk, proteinler, selüloz, poliestерler gibi polimerler organik polimerlere örnektir.

1.2.2.2. Anorganik polimerler

Polimerlerin hemen hemen hepsinin ana zincirinin temel bileşeni karbon atomudur. Ama bazı polimerlerin ana zincirinde karbon atomu yerine Si, P, S gibi başka atomlar bulunur. Ana zincirinde C atomu bulunmayan bu tür polimerler inorganik polimerler olarak adlandırılır.

1.2.3.Yapısına göre polimerler

1.2.3.1. Doğrusal polimerler

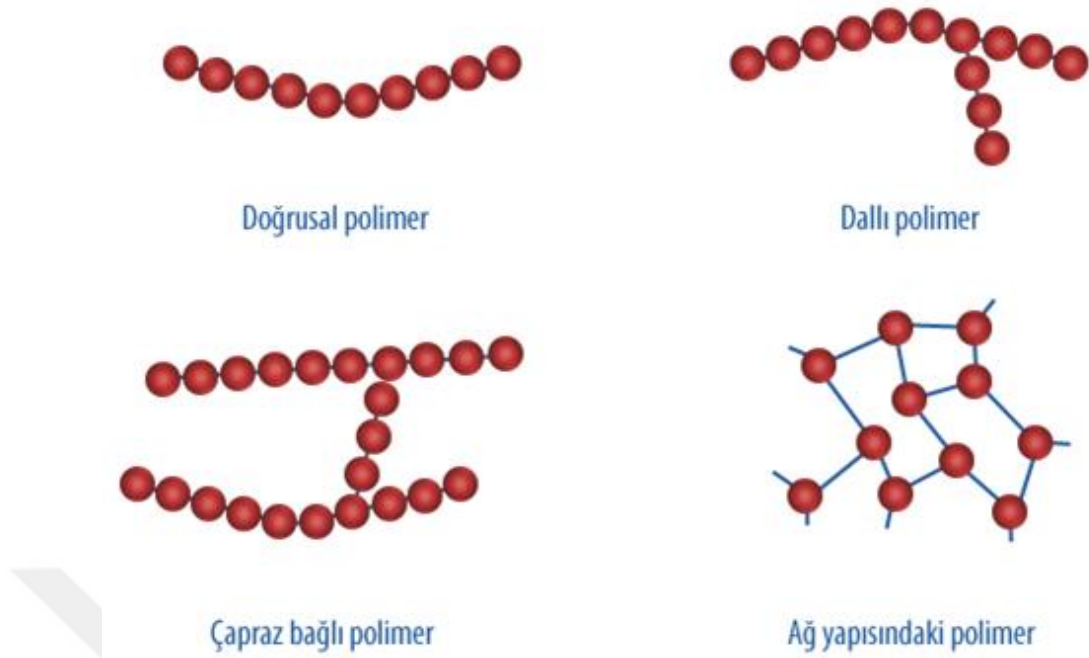
Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnızca yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Ayrıca doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilip tekrardan kullanılabilirler.

1.2.3.2. Dallanmış polimerler

Bazı polimer zincirleri dallanmış yapıdadır. Polimerin ana zincirine eş başka zincirler kovalent bağ ile bağlanmış ise bu tür polimerlere dallanmış polimerler denir. Dallanmış polimerler aslında doğrusal polimerler ile benzer yapıdadır. Fakat çözeltilerinin viskozite, ışık saçma ve yoğunluk gibi özellikleri doğrusal polimerlerinkinden farklıdır. Dallanmış polimerlerin yan dallarından ötürü kristallenme durumu azdır.

1.2.3.3.Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler ve uygun çözücülerde şişerler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Bağ aralığı geniş ise çok şişer dar ise az şişer. Çapraz bağ oranı yüksek olan polimerler çözücülerden etkilenmezler. Çapraz bağlı polimerlerin bağlarında birden fazla ana zincir bulunmaktadır ve bu zincirler birbirlerine bağlı olduklarından ağ yapılı bir özellik gösterir. Farklı uzunluktaki zincir parçaları birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğundan dolayı bu yapı tek bir molekül olarak düşünülebilir. Çapraz bağlanma dolayısıyla polimerler hareket edemeyecek ve bu nedenle eriyemeyecekler ve şekillendirilemeyeceklerdir.



Şekil 1.2. Polimer zincirlerinin şematik görüntüsü

1.2.4. Polimerleşme şekline göre polimerler

1.2.4.1. Katılma polimerleri

Katılma polimerlerinde monomer molekülleri aktif merkezlere peş peşe ve hızlı bir şekilde katılırlar ve böylelikle zincir büyütürler. Büyüme tepkimeleri daima monomer molekülleri ile aktif zincirler arasındadır. Katılma polimerlerinde polimerizasyonun ilk anından itibaren yüksek mol kütleli polimer oluşur ve tepkime boyunca ortamda sadece yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur. Katılma polimerizasyonu DielsAlder ve Friedel-Crafts tepkimeleri gibi organik tepkimelerde gerçekleşebilir.

1.2.4.2. Kondenzasyon polimerleri (Basamaklı polimerler)

Kondenzasyon polimerleri fonksiyonel grup taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. İlk olarak iki monomer tepkimeye girerek dimer oluşturur daha sonra dimer başka bir monomer ile tepkimeye girerek trimeri oluşturur ya da dimer kendisi gibi bir dimer ile etkileşerek tetrameri oluşturur ve benzer şekilde tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında olan her molekül birbiri ile

tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

Kondenzasyon tepkimeleri $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$ türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında görülür. Tepkimeye giren moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler ve ayrılan küçük molekül genellikle su molekülüdür. Basamaklı polimerizasyon ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktadan sonra peş peşe ilerlemesi ile (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur.

1.2.5. Polimerlerin ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre sınıflandırılması

Polimerler ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre; termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki grup altında incelenirler.

1.2.5.1. Termoplastikler

Termoplastikler doğrusal yapıda bulunmaktadırlar. Basınç ve ısı da termoplastikler yumuşarlar ve böylece kolaylıkla çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Isıtıldığında eriyen termoplastikler kolayca şekillendirilebildikleri için tekrar tekrar kullanılabilir. Uygun çözücülerde çözünürler ve birçok farklı yöntemlerle farklı şekillere dönüştürülebilir.

1.2.5.2. Termosetler

Termosetler çapraz bağlı olduklarından dolayı çözünmezler ve eritilemezler. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözülmezler ve yeniden şekillendirilemezler.

1.2.5.3. Polimerlerin termal davranışları

Polimerlerin üretimi ve kullanımı sırasında ısı ile etkileştiğinde gösterecekleri termal davranışın önceden bilinmesi polimerin üretim maliyetini azaltmak ve kullanım ömrünü arttırmak için önlem alınmasını sağlar. Bundan dolayı polimer kimyası ve polimer teknolojisinde termal analiz tekniklerinin uygulaması artmıştır. Polimer ısıtıldığında; camsı geçiş ve erime gibi fiziksel özellik gösterir ayrıca termal bozunma gibi de kimyasal özellik gösterir.

Genellikle termal analiz, bir maddenin ısıtıldığında fiziksel ve kimyasal özelliğindeki değişmeyi ısı ve zaman ile ölçen bir tekniktir. Isının etkisiyle madde de oluşan değişikliklerin ölçümü için birçok termal analiz yöntemi geliştirilmiştir. Isının etkisiyle maddedeki kütle kaybını ölçen yöntem Termogravimetri denir. Ayarlanmış bir şekilde ısıtılan maddenin kütle kaybını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetri Dinamik Termogravimetri olarak bahsedilir ve TG şeklinde ifade edilir ve kütleli bir değişim olmamaktadır. Tg eğrilerinin birinci türevi olan kütle kaybı hızının sıcaklık ile değişimini kaydeden termogravimetreye de Türevsel Termogravimetri denir ve bu da kısaca DTG olarak ifade edilir. Son olarak da sabit sıcaklıkta ısıtılan maddenin zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetriye ise İzotermal Termogravimetri denir ve kısaca ITG olarak ifade edilir.

Numune ve termal olarak inert (α -Al₂O₃) olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır ise bu yöntem Diferansiyel Termal Analiz denir. (DTA). Bu yöntemin TG den farkı sıcaklığın bir fonksiyonu ile ölçülür. Bu yöntemde (DTA) bu iki madde birlikte ısıtılır ve sıcaklık lineer bir şekilde artırılır. DTA ile aynı koşullarda ısı değişimini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak yapan yöntem Diferansiyel Taramalı Kalorimetri denir (Boztuğ, 1995).

Ayarlanmış bir sıcaklık ile ısıtılan maddenin mekanik özelliklerindeki değişimleri kaydeden yöntem Termomekanik Analiz (TMA) denir. TMA yönteminde izotermal ve dinamik ısıtma şartlarında çalışılabilmektedir.

1.2.5.4. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı

Bir polimer ısıtıldığı zaman camsı sıcaklığa gelmeden bir sıcaklıkta 1°C 'ye kadar düşer işte bu anda ölçülen sıcaklığa yumuşama sıcaklığı denir. Yumuşama sıcaklığı tam olarak T_g 'ye denk gelmez ama T_g 'ye çok yakındır. Camsı geçiş sıcaklığı zincir hareketlerinin başladığı sıcaklıktır. T_g değeri çeşitli faktörlerden etkilenir.

Polimerlerin T_g değerleri

- ❧ Zincir uzunluğuna
- ❧ Zincir türüne, zincirdeki yan gruplar ve süstitüe grup var ise
- ❧ Dolgu maddesi, safsızlık, seyreltici, plastikleştirici
- ❧ Çapraz bağ, kristal yapı ve kopolimer bulunup bulunmadığına
- ❧ Deney hızına ve örneğin hazırlanması ile ilgili izlenen ısısal yola bağlıdır.

1.2.6. Bileşenlerine göre polimerler

1.2.6.1. Homopolimerler

Tek tip polimerlerden oluşan en basit polimerlere homopolimer denilir. Homopolimerler lineer olabildiği gibi dallanmış ya da ağ yapısında da olabilen polimerlerdir. Ağ yapılı bir polimerin oluşabilmesi için monomerin ikiden daha fazla fonksiyonel grup taşıması lazım. Homopolimerler $X-(F)_m-Y$ ile gösterilmektedir. X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları göstermektedir. m tekrarlanan birim sayısını ifade eder ve son olara F ise yinelenen birimi gösterir.

1.2.6.2. Kopolimerler

Farklı monomer moleküllerinin polimerleşmesi ile meydana gelen polimerlere kopolimer denilmektedir (Rudin, 1982; Campbell, 1999). Kopolimerler kendi aralarında alternatif kopolimer, aşı (graft) kopolimerler, blok kopolimerler, rastgele kopolimerler şeklinde dörde ayrılır.

1.2.6.3. Ard ardına (alternatif) kopolimerler

Ard arda kopolimere maleik anhidrit (MA) ve Stireni örnek olarak verebiliriz.



Şekil 1.3. Alternatif kopolimerin gösterimi

1.2.6.4.Rastgele kopolimerler

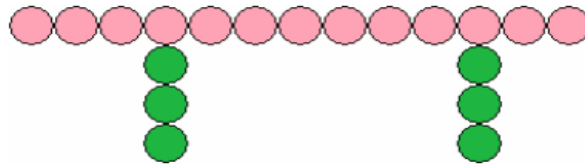
Rastgele polimerlerde zincirde bulunan monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmasında belirli bir düzen yoktur.



Şekil 1.4. Rastgele kopolimerin gösterimi

1.2.6.5. Graft kopolimerler

Kimyasal yapıları birbirinden farklı iki polimer zincirinin zincir sonları hariç başka bir yerden birbirlerine bağlanması ile meydana gelir. Bağlandıkları noktaya aşılama noktası denir. Stiren zincirine metil metakrilat zincirleri eklenmesi bir graft kopolimere örnektir.



Şekil 1.5. Graft kopolimer

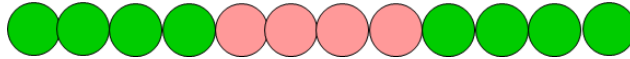
1.2.6.6. Blok kopolimerler

Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı olan iki monomer zincirlerinin birbirlerinin uçlarına bağlanması ile meydana gelir. İki farklı grup şeklinde olan bu tür polimerlere iki boklu kopolimerler denir. Bu tip kopolimerlerde zincirin bir kısmını pembe renkli kopolimer diğer kısmını ise yeşil renkli kopolimer oluşturmaktadır. Bu tip polimerler iki bloklu polimerlerdir.



Şekil 1.6. İki bloklu kopolimer gösterim

Kopolimer zinciri önce yeşil monomer kısmını daha sonra pembe kısmı ve tekrardan yeşil monomer kısmı oluşturuyorsa bu tip polimerlere üst bloklu kopolimerler denir.



Şekil 1.7. Üst bloklu kopolimer gösterimi

1.2.7. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması

Polimerlerin fiziksel özellikleri küçük mol kütleli maddelerinkinden farklıdır. Polimerler elastomer, katı ve yumuşak hal olmak üzere üç farklı yapıda bulunabilirler. Bu polimerlerin uzun zincirler şeklinde farklı büyüklüklerde çok büyük mol kütleli moleküllere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Katı haldeki küçük mol kütleli madde genellikle ya kristal yapıda ya da katı halde bulunur. Polimerlerde ise bu durum her iki yapıyı birlikte bulundurmasıdır. Ancak bunlar farklı oranlara sahip olabilir. Kristal oranı çok büyük olan polimerlere genellikle kristalin, amorf oranı çok yüksek olan polimerlere de amorf polimerler denilmektedir.

1. 3. Polimerizasyon yöntemleri ve polimer sentezi

1. 3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemi (CRP)

Kontrollü polimerizasyon yöntemi, son yıllarda hem yüksek fonksiyonlu ve mikro yapıli kopolimerlerin sentezine göre hem de olası polimerizasyon fonksiyonu ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip (heterojenlik indeksi, M_w/M_n) kopolimerlerin sentezine göre meydana gelmiştir (Matyjaszewski, 1998; Kamigaitove ark., 2001).

Radikal polimerizasyon yöntemi yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında birçok vinil monomeri için uygun reaksiyon koşulları altında kullanıldığından dolayı önemli bir metottur. Radikal polimerizasyon reaksiyonu oksijensiz ve suyun kullanabileceği bir aralığa sahiptir (-20°C - 200°C). Bunun dışında birçok monomer rahatlıkla radikale dönüşür ve yardımcı monomerler ile kopolimerleşebilir. Radikal polimerizasyon yönteminin genelde dezavantajları vardır. Çünkü radikal polimerizasyon da sonlanmış grup, zincir yapısı polimerizasyon derecesi, polidispersite ve oluşan yapı kontrollü değildir. Kontrollü polimerizasyon yöntemi blok kopolimer ve aşı kopolimer, yıldız tipli polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrofotobaşlatıcı ve makromonomer hazırlamaya olanak sağlar. Geçmiş yıllarda kontrolü oldukça zor olan birçok yaşayan polimerizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi Higashimura tarafından yapılan yaşayan polimerizasyon ile HI/I_2 ya da ZnI_2 kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu gerçekleştirmiştir (Matyjaszewski, 1998).

Son yıllarda kontrollü/yaşayan polimerlerin yeni sentez yöntemleri geliştirilmiştir ve bu geliştirilen kontrollü/yaşayan polimerler polimer kimyasında büyük öneme sahiptir. Geliştirilen bu metotlar üçe ayrılır (Jakubowski ve Matyjaszewski, 2006).

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

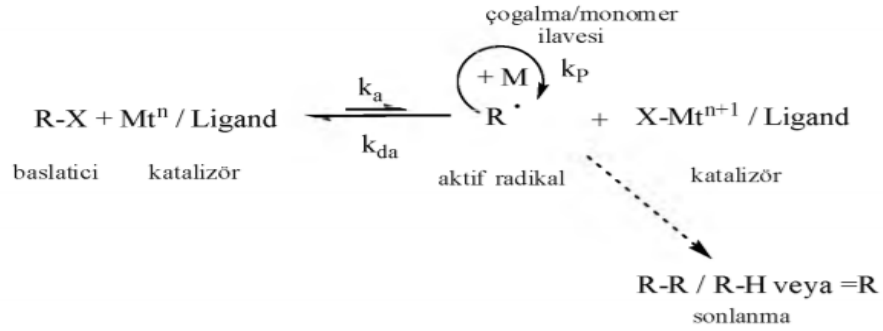
1.3.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)

Son yıllarda, kontrollü serbest radikal polimerizasyon metotları arasında en etkili yöntem, M_t^{n} /Aminligand ile katalizlenen sistemli atom transfer radikal polimerizasyonudur (ATRP). Çok etkin bir yöntem olan bu yöntem ile molekül ağırlığı dağılımı 1'e çok yakın polimerler elde edilebilmektedir.

Atom transfer radikal polimerizasyonunda düşük oksidasyon basamağındaki aktivatörlerin (metal tuzları) kullanılması hem yüksek maliyete hem de erken oksidasyona sebep olmaktadır. Bu ATRP yönteminin en önemli dezavantajlarından biridir. Bu dezavantaj da elektron transfer bileşiklerinden yüksek oksidasyon basamağındaki metal tuzuna (deaktivatör) elektron transferiyle metal tuzunun (Cu(I)) in situ oluşturulması yöntemi ile ortadan kaldırılır. Normal Atom transfer radikal polimerizasyonunun bütün faydalarının dışında yüksek oksidasyon basamağındaki deaktivatörlerin kullanılması da bu yeni yöntemin en büyük avantajlarından biridir. Bu yöntemde katalizör aktivasyonunun sağlanması için bu metodun en elzem gereksinimi yüksek oksidasyona basamağındaki metal tuzunu istenilen dereceye hızlı bir şekilde indirgeyen bileşiklerin bulunmasıdır ve ayrıca radikal oluşturmeyen bileşiklerin bulunmasıdır.

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), Matyjaszewski ve arkadaşları (Wang ve Matyjaszewski 1995; Kikelbick ve ark., 1999; Matyjaszewski ve ark., 2000) ve Sawamoto ve grubu tarafından geliştirilmiş yeni bir kontrollü/yaşayan serbest radikal yöntemidir. Atom transfer radikal polimerizasyonu, transfer edilebilir bir halojene sahiptir ve alkil halojenürün başlatıcı olarak kullanıldığı ve bir geçiş metali (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) ile uygun bir ligandın oluşturduğu komplekslerle katalizlenen inaktif türler ile büyüyen zincir radikalleri arasında etkin bir dengenin kurulduğu kontrollü/yaşayan bir polimerizasyon yöntemidir. ATRP’de ucuz olmasından dolayı Cu ve Fe en yaygın olarak kullanılan metallerdir. CuBr, FeCl₂ ve CuCl gibi bileşikler kullanılmaktadır. Genelde tersiyer amin türü bileşikler Cu bileşiklerinde ligand olarak kullanılmaktadır. Fe bileşiklerinde ise iminodiasetik, izofitalik asit, süksinik asit gibi bileşikler kullanılmaktadır.

ATRP yöntemiyle; stiren, metakrilat, akrilamit, akrilonitril gibi çoğalan radikalleri istikrarlı olan geniş bir monomer kitlesinin polimerleştirilmesi yapılmaktadır. Ayrıca bu yöntem blok, rastgele, star, graft (aşı) kopolimer gibi fonksiyonel kopolimerlerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. ATRP için genel bir şema aşağıda gösterilmektedir.



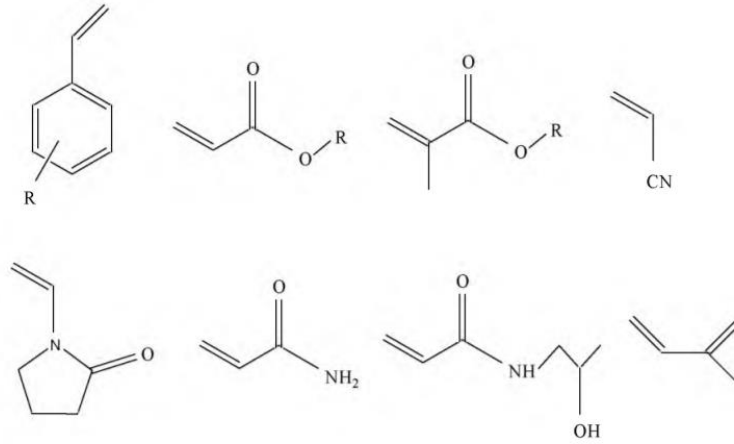
Şekil 1.8. ATRP reaksiyonunun genel şeması

ATRP'nin genel şemasına bakıldığında reaksiyon aktivasyon hız sabiti, k_a ve deaktivasyon hız sabiti k_{da} ile oluşmaktadır. Polimer zincirleri serbest radikallerinin normal bir radikal polimerizasyonuna benzer şekilde çoğalma hız sabiti ile (k_p) monomere eklenmesiyle büyür. Burada sonlanma reaksiyonlarına bakıldığında ise sonlanma reaksiyonları k_t hız sabiti ile ATRP' de meydana gelmektedir. Bu sonlanmalar genelde radikallerin birleşmesi ve ayrışma reaksiyonlarıdır.

Bir ATRP sistemi; başlatıcı, monomer ve katalizörlerden oluşmaktadır.

1.3.1.1.1. Monomerler

Atom transfer radikal polimerizasyon yöntemi ile çeşitli monomerlerin polimerleştirilmesi yapılabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan monomerler, stirenler, metakrilatlar, akrilatlar, metakrilamitler ve akrilonitril gibi büyüyen radikalleri dengede tutabilecek sübstituent içeren monomerlerdir. Monomerlerin her biri kendine has polimerizasyon şartları altında polimerleştirilir

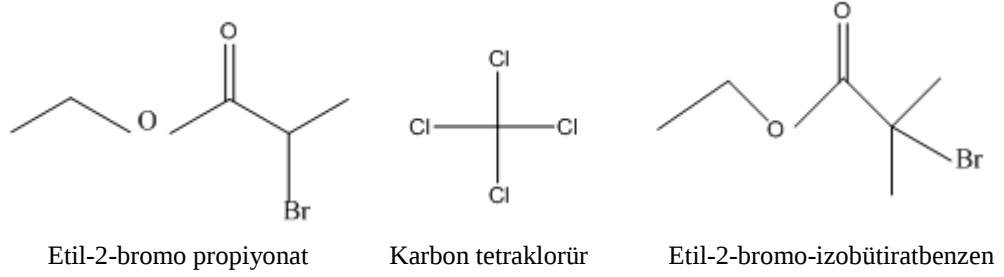


Şekil 1.9. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler

1.3.1.1.2. Başlatıcılar

ATRP yönteminde başlatıcıların görevi çoğalan polimer zincirlerinin sayısını belirlemektir. ATRP reaksiyonlarının karakteristik başlatıcısı olarak alkil halojenürler kullanılmaktadır. Ayrıca atom transfer radikal polimerizasyonunda polimerizasyon hızı ile alkil halojenürün (R-X) konsantrasyonu birinci dereceden orantılıdır. Dar molekül ağırlıklı olan iyi düzenlenmiş polimerler elde etmek için halojenür grupları çoğalan zincir ile geçiş kompleksi arasında hızlı bir şekilde ve seçimli olarak göç edebilmelidir. Molekül ağırlığı kontrolünün en iyi sonucu halojen gruplarından brom ve klor seçildiğinde verdiği gözlemlenmiştir. Akrilatların bakır ortamında gerçekleştirilen ATRP reaksiyonlarında yine bir halojen grubu olan iyot ta iyi sonuç vermektedir(Kotani ve ark., 1999). Ama bir halojen grubu olan flor, C-F bağının homolitik bölünmesinin çok güç olmasından ötürü kullanılması tercih edilmemektedir (Matyjaszewski ve Xia 2001).

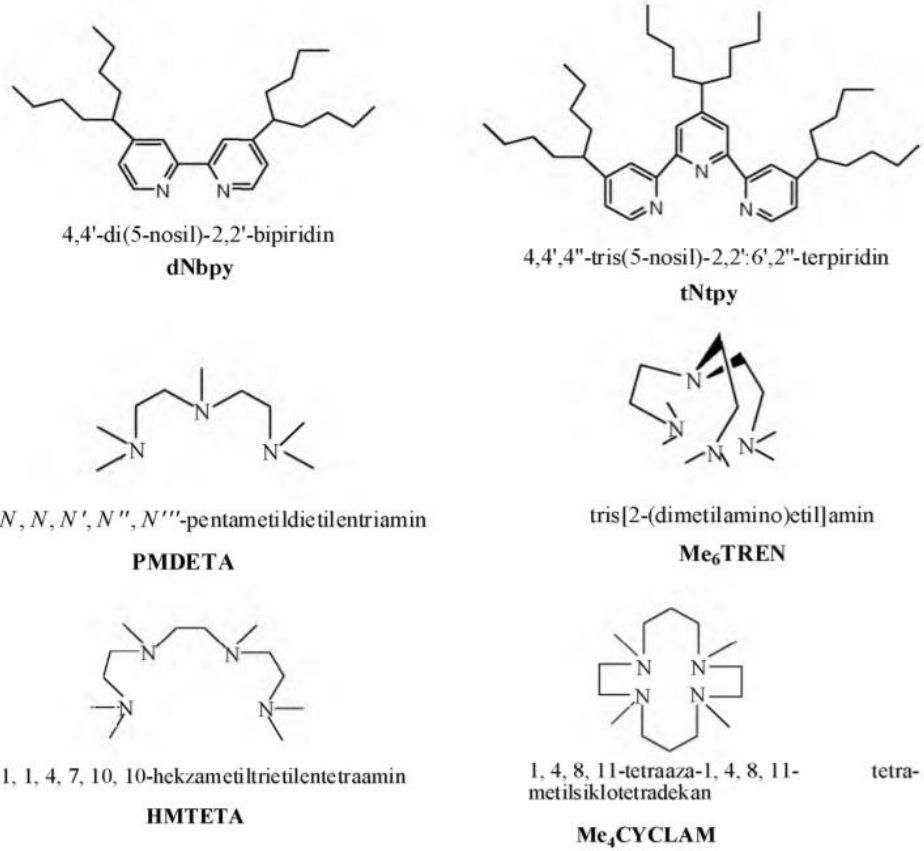
İyi bir başlatıcı çok az oranda yan ürün ya da hiç yan ürün vermemelidir. Genelde tersiyer alkil halojenürlerin ikincil alkil halojenürlerden, ikincil (sekonder) alkil halojenürlerin de birincil (primer) alkil halojenürlerden daha iyi başlatıcılar olduğu söylenilmektedir (Tang ve Matyjaszewski, 2007). Başlatıcı kısım makromoleküllere eklendiğinde makrofotobaslatıcılar elde edilir. Bu da blok kopolimer ve graft kopolimerlerin sentezinde kullanılır.



Şekil 1.10. ATRP’de kullanılan bazı başlatıcılar

1.3.1.1.3. Katalizörler

Atom transfer radikal polimerizasyon bileşenlerinden katalizör belki de en önemlisidir. Çünkü katalizör aktif ve pasif cinsler arasındaki atom transfer dengesinin pozisyonunu ve geçiş dinamiklerini belirler. Geçiş metal katalizörlerinin verimli çalışabilmesi için birçok koşul vardır. Bunlardan birincisi, metal merkezidir. Metal merkezi bir elektron tarafından kolaylıkla erişebilen iki tane oksidasyon basamağı bulundurmalıdır. İkincisi, metalin etrafındaki koordinasyon çemberi oksidasyon sonrasında bir halojeni bulundurabilecek kadar genişleyebilir olmalıdır. Üçüncüsü ise ligand ve metal arasında kuvvetli bir kompleks oluşmalıdır.

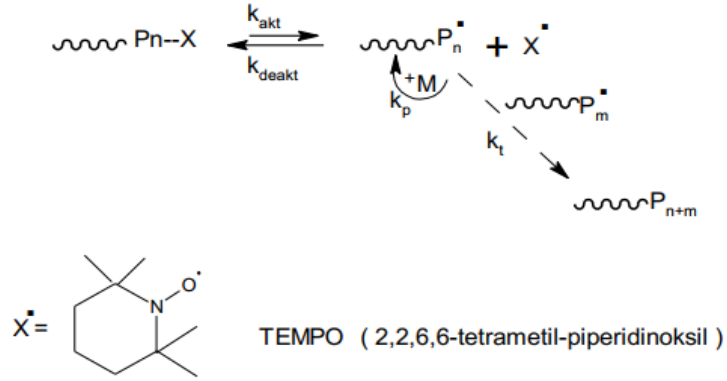


Şekil 1.11.ATRP'de kullanılan bazı önemli azotlu ligandlar

1.3.1.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)

Kararlı serbest radikal polimerizasyonu reaksiyonu ayrıca nitroksitaracılıklı polimerizasyon adıyla da bilinen, eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizmasını takip eden bir sentez yoludur. Serbest radikaller, genel de katalizör ya da başlatıcı ve bazı şartlarda karasız maddelerin parçalanmasıyla oluşmaktadır. Kararlı serbest radikal polimerizasyon mekanizmasında başlatıcının yanında TEMPO isimli kararlı nitroksit radikal kullanılır. Bu TEMPO, polimer zincirinin büyüme adımını kontrol eden bileşiktir. Kararlı serbest radikal polimerizasyonuna nitroksit aracılıklı polimerizasyon adı verilmesinin nedeni nitroksit radikalıdır. Burada kullanılan nitroksit katalizör görevindedir ve bu nitroksit tek başına kullanılmaz. Bu metotta kararlı radikallerle (X) büyüyen türlerin (P_n) reaksiyonu aşağıdaki şemada gösterilmiştir. Reaksiyon sonucunda oluşan ölü tür (P_n-X) yeniden bölünerek serbest radikaller verebilir. P_n radikali monomerlerle reaksiyona girer ve genelde çok sık

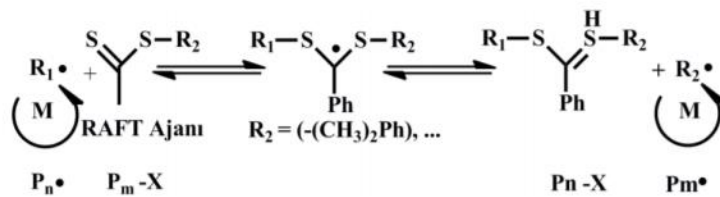
kullanılabilir kararlı nitroksit radikallerine bilhassa da 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi kısaca TEMPO adı verilen kararlı nitroksit radikali kullanılır (Bachofner ve ark., 1958).



Şekil 1.12. NMP'nin genel mekanizması

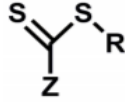
1.3.1.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

EzioRizzardo tarafından 1998 yılında keşfedilen yöntemde polimerleşme sırasında gerçekleşen zincir transfer reaksiyonlarıyla kontrol sağlanabilmektedir. Bu metotta oluşan radikal, RAFT ajanı ile birleşerek monomer ile tepkime vermeyen bir ara ürün oluşturmaktadır. RAFT yöntemi radikalik bir polimerleşme tekniğidir. RAFT tekniği ile oluşan ara ürün sayesinde normal radikal polimerleşmede çokça gözlemlenen radikal-radikal birleşmesinin reaksiyonlarını biraz olsun azaltmaktadır.



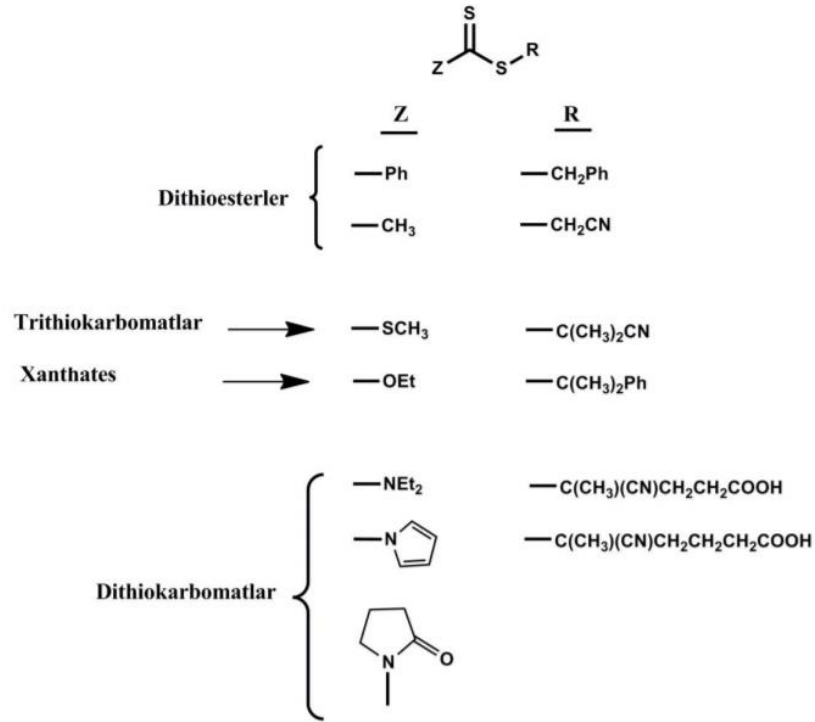
Şekil 1.13. Tersinir katılma/ayrılma zincir transfer polimerizasyon mekanizması

RAFT polimerizasyon yönteminde molekül ağırlığı kontrolü zincir transfer ajanı tarafından sağlanmaktadır. RAFT yönteminde en sık kullanılan zincir transfer ajanı diyoester türevleridir.



Şekil 1.14. RAFT ajanı genel formülü

Zincir transfer ajanına kısaca CTA denilmektedir. CTA'lar polimerizasyon sırasında başlatıcı tarafından meydana getirilen radikal ile ya da büyümekte olan polimer zinciri üzerindeki radikal ile reaksiyona girmektedir. Bu yöntemde kontrollü polimerizasyon CTA'nın aktivasyon ve deaktivasyon durumunun değişmesi ile sağlanmaktadır. Sentezlenmiş olan makromolekülün grupları CTA üzerindeki R ve Z gruplarına bağlıdır. Buradaki grupların RAFT üzerindeki şekli incelenmiştir.



Şekil 1.15. RAFT ajanlarının sınıflandırılması

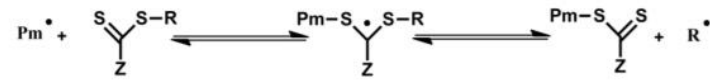
RAFT ajanının polimerizasyon mekanizmasına tiyokarboniltiyo verebiliriz. Bu bileşik bir sürü ayrışma ve katılma basamakları içermektedir. Normal bir başlatıcı ile meydana gelmiş başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır (1.basamak) Ortamda çoğalan radikal (P_n) ile zincir

transfer ajanı arasındaki reaksiyon tersinir katılma-ayrışma yöntemi ile makro CTA denilen yapıyı oluşturmaktadır (2.basamak). Oluşan serbest radikal R, tekrardan monomer ile tepkimeye girer ve çoğalan radikali meydana getirir (3.basamak). Daha sonra meydana gelen yeni radikal makro-CTA üzerinde çoğalan eski polimerik radikal tersinir olarak ayrışır ve katılma yöntemi ile yer değiştirmektedir (4.basamak). Zincir transfer ajanı üzerindeki tersinir yöntem bütün polimer zincirlerinin neredeyse aynı hızda büyümesini ve bu nedenle aynı hızda olmasını sağlamaktadır (Vasilieva ve ark., 2005).

Başlatma ve Büyütme



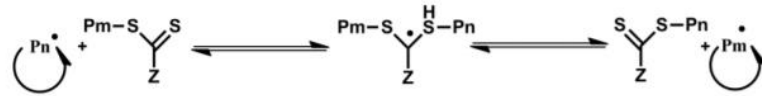
RAFT Ajanına Katılma



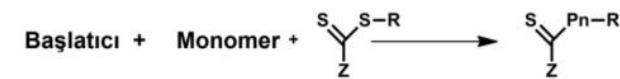
Tekrar Başlatma



Tersinir Ayrılma Katılma ile Zincirlerin Dengesi



Toplam Reaksiyon



Şekil 1.16. RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması

1.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP)

Halka açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerleşmesi olarak kullanılmaktadır. Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler, halkalı amitler ve halkalı aminler halka açılma polimerizasyonu ile polimerleşebilmektedirler. Halka açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer bir şekilde birer birer zincirlere katılırlar. Katılma polimerizasyonunda olduğu gibi polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında

tepkime gözlenmektedir. Halka açılma polimerizasyonu bu özelliklerinden dolayı katılma polimerizasyonuna benzemektedirler. Halka açılma polimerizasyonunu katılma polimerizasyonundan ayıran bazı durumlar vardır.

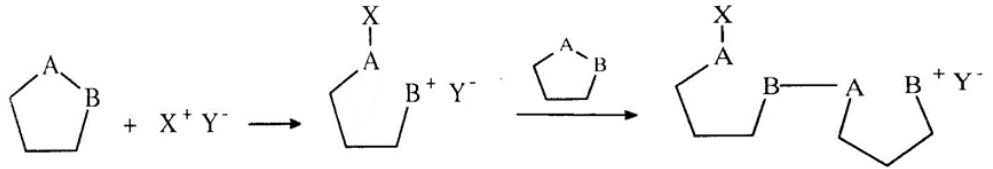
Bunlar;

Katılma polimerizasyonuna ile polimerleşebilen monomelerin yapılarında çift bağ var iken, halka açılma polimerizasyonu içeren monomerlerin çift bağ içerme gibi bir zorunluluğu bulunmamaktadır.

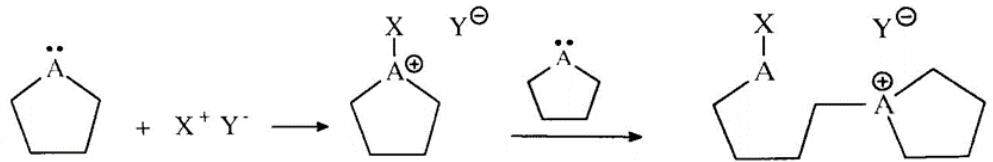
Katılma polimerizasyonun da bir denge reaksiyonu söz konusu değildir. Oysa bazı halka açılma polimerizasyon sistemleri basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarında gözlenen denge reaksiyonları üzerinden ilerler.

Katılma polimerizasyonun da polimerizasyonun ilk başlarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır, bazı halka açılma polimerizasyonu sistemlerinde ise tıpkı basamaklı polimerizasyonun da gerçekleştiği gibi polimerizasyonun son kısımlarında yüksek mol kütleli polimer elde edilir.

Halka açılma polimerizasyonunun başlamasına ilişkin iki çeşit mekanizma önerilmiştir.



Şekil 1.17. Katalizörün doğrudan halkaya etki etmesi



Şekil 1.18. Monomer ile katalizörün etkileşmesi sonucu halkaya etki etmesi

1.5. Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon en kısa tanım olarak monomer ya da makromerlerin ışık ile polimerleşerek katı polimerleri oluşturması olarak tanımlanabilir. Fotopolimerizasyon sistemleri genellikle monomer, başlatıcı ve katalizör olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır.

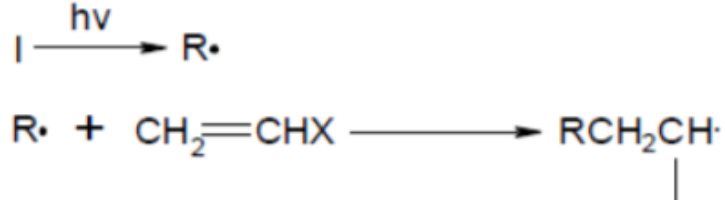
Son yıllarda polimerik fotobaşlatıcıların sentezi ile çeşitli özellikler içeren birçok yeni çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar arasında düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre daha iyi uyumluluk gösteren ve düşük uçuculuk gibi bazı avantajlı özellikler yer almaktadır (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005). Polimerik fotobaşlatıcılar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı çok yüksek olan fotobaşlatıcıların uçucu özellikleri bulunmamaktadır ve bu yüzden polimerik fotobaşlatıcı içeren yapılar uçucu olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz kalabilirler. Düşük molekül ağırlıklı olan fotobaşlatıcılar kaplama gibi işlerde kullanılabilir. Polimerik fotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün olarak kullanılabilir. Çünkü sürekli görülen çözünme olayı ve karışmama gibi durumlar fotobaşlatıcıların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında bulunmamaktadır.

1.5.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen cinsine radikalik polimerleşme denilmektedir. İlk olarak monomerler çeşitli yöntemler kullanılarak radikallere dönüştürülür. Radikalin oluşması ısı, radyasyon, fotokimyasal ya da birçok başlatıcılar tarafından sağlanır. Radikal oluşturmak için en sık kullanılan metot ortama dışarıdan başlatıcı eklemektir. Radikallerin aktiviteleri monomer moleküllerinin aktivitelerinden çok daha yüksek olduğu için reaksiyona girerler ve böylelikle aktif merkez üretir zincir tepkimelerini başlatırlar (Akar, 1989).

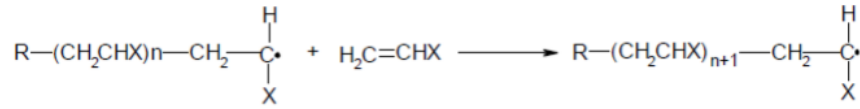
Serbest radikal polimerizasyonu başlama, çoğalma ve sonlanma olmak üzere üç gruptan oluşmaktadır (Mishra ve Yağcı, 1998).

Başlama Reaksiyonu: Başlatıcıların UV ışınlarını absorplayıp homolitik parçalanmasıdır. Bu parçalanmanın sonunda oluşan birincil radikallere monomermoleküllerinin katılması sonucu monomer radikali oluşmaktadır.



Şekil 1.19. Başlama reaksiyonu

Çoğalma Reaksiyonu: Çoğalma reaksiyonunda başlama reaksiyonunda meydana gelen monomerler ortamda bulunan diğer monomerler ile reaksiyona girer. Büyüme ortamdaki bütün monomerler tükenene kadar devam eder.



Şekil 1.20. Çoğalma reaksiyonu

Sonlanma Reaksiyonu: Ortamda bir engelleyici grup olmadığında radikallerin birbirleriyle etkileşimleri sonucu gerçekleşir.

1.5.2. Katyonik polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon iyonik başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Işığın etkisiyle başlatılan polimerizasyon da genelde başlatıcı olarak onyum tuzları kullanılmaktadır. Katyonik polimerizasyonun oksijenden etkilenmemesi, katyonik yöntem ile polimerleşebilen monomerlerintoksik ve tahriş edici özelliklerinin az olması gibi bazı avantajları vardır.

1.5.3. Anyonik polimerizasyon

Çok yeni bir yöntem olan anyonik polimerizasyon foto başlatıcıların bulunmasında yaşanan zorluklardan ötürü ilerleyememiş. Fakat son zamanlarda yapılan çalışmalarda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Piridinyum tuzlarının siyanoakrilatlar gibi elektrofilik vinil monomerlerin anyonik polimerizasyonda foto başlatıcı olarak çok etkili olduğu bulunmuştur.

1.6. Fotobaşlatıcılar

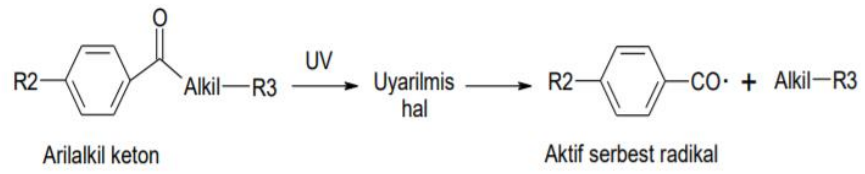
UV ışığına maruz kaldıklarında radikal üreten bileşiklere fotobaşlatıcılar denilmektedir. Fotobaşlatıcılar, başlama tepkimesinin hızını ve absorpsiyon sonucu numune üzerine yeterli ışık etkisini kontrol etmekte büyük öneme sahiptir. 1. ve 2. tür foto başlatıcı olmak üzere iki çeşit foto başlatıcı vardır.

1.6.1. Birinci tip fotobaşlatıcılar

Genellikle benzoil grup içeren bileşikler birinci tip foto başlatıcılardır. Farklı fonksiyonel grup içeren aromatik karbonil bileşikleri radikal vermek üzere UV ışığının etkisiyle direkt olarak foto parçalanmaya uğrarlar. Parçalanma genellikle yapıdaki en zayıf bağda gerçekleşir. Bazen C-S, C-N bağ ve beta yarılmaları da olur.

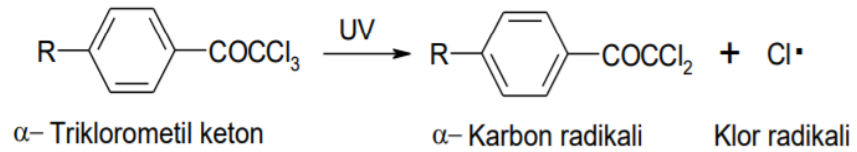
1.6.1.1. Alfa yarılması

Genelde en yaygın yarıma türü olan ve Norrish tip 1 reaksiyonu olarak da bilinen bu yarıma alkil keton yapısının α -karbonu üzerinden gerçekleşir. Yarıma süresine süstitüe alkil grubu öncülük etmektedir. Başlatıcı tarafından absorbe edilen UV ışığı uyarılmış triplet haline getirilir ve daha sonra CO-alkil bağının yarılmasıyla iki tane aktif serbest radikal oluşturur. Absorbe edilen ışığın dalga boyunu ve hızını aril ve alkil grubu üzerindeki grupların yapısını etkilemektedir. Bu aril grubu üzerinde kükürt ve azot gibi elektron verici grupların bulunması absorpsiyonun çok daha uzun dalga boyuna kaymasına neden olur. Oksijen ya da azot gibi atomların alkil grubu üzerinde bulunması ise yarımanın hızını oldukça artırır.

Şekil 1.21. Tip 1 α - yarılması

1.6.1.2. β yarılması

β yarılması α karbonuna klor, azot, veya kükürt gibi hetero atomların bağlanması ile oluşmaktadır. B pozisyonundaki bağlar zayıf olduğu için bu bağlar ayrılma için çok elverişlidir ve bu sebeple β yarılması meydana gelmektedir. Beta-sülfonil ketonlar ve trikloro metil-S-triazinler β yarılması gösteren başlatıcılara örnek olarak verilebilir.

Şekil 1.22. Tip 2 β yarılması

1.7. Makrofotobaşlatıcılar ve madix

Makrofotobaşlatıcı terimi makromolekül ve fotobaşlatıcı kelimelerinin kısaltılmış şeklidir. Makrofotobaşlatıcı fotoaktif grup içeren, ana zincirde ya da zincir uçlarında polimerizasyon reaksiyonlarının başlatılmasını sağlayan makromolekül olarak tanımlanabilir.

Makrofotobaşlatıcılar fotoaktif grubun yerine bağlı olarak blok kopolimer ve aşırı kopolimerlerin sentezinde başlatıcı olarak görülmelerinden dolayı bilimsel açıdan büyük öneme sahiptir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

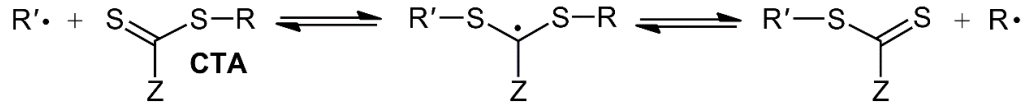
Yeni özelliklere ve çeşitli işlevlere sahip olan iyi tanımlanmış polimerik maddelerin tasarımı ve sentezi, polimer kimyasının giderek daha önemli bir yönü haline gelmektedir. Bu polimerlerin sentetik polimer kimyası açısından önemi, blok ve aşırı kopolimerleri, yıldız polimerleri ve polimer ağlarının sentezlenmesi için öncü olarak kullanımlarından kaynaklanmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu başlatabilen uç veya orta zincirli fotofonksiyonel gruplara sahip iyi tanımlanmış polimerler, iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar olarak bilinmektedir (Yağcı ve ark., 2003). Makrofotobaşlatıcılar hem polimerlerin hem de düşük molekül ağırlıklı foto başlatıcıların özelliklerine sahiptirler. Aktif fotofonksiyonel gruplar sadece bir fotopolimerizasyon reaksiyonu başlatmak için serbest radikal üretmekle kalmaz, aynı zamanda bozulma, sararma ve göçün azalmasına yol açan ışıkla polimerleşebilen reçineyle kopolimerize olurlar. Düşük moleküler ağırlıklı foto başlatıcılar kullanıldığında, formülasyonlar içindeki düşük çözünürlük ve uyumsuzluk, kötü koku, toksisite ve film yüzeyine göç gibi problemlerin sıklıkla görülmesi mümkündür (Yağcı ve ark., 2010; Wen ve ark., 2009). Bu yüzden makro fotobaşlatıcıların kullanılması, bu tür sorunların ortadan kaldırılmasına izin verir. Dahası, makrofotobaşlatıcılar ışıkla başlatılmış polimerizasyon sistemlerinde ön-polimerler olarak kullanılarak farklı tipte blok kopolimerler (Değirmenci ve ark., 2017; Uyar ve Ark., 2017) ve daha kompleks yapıya sahip polimerler (Durmaz ve ark., 2009) hazırlanabilir. İyi tanımlanmış makrofoto-başlatıcıların sentezi için sunulan iki genel yol vardır. (i) Fotoreaktif gruplara sahip başlatıcıların varlığında monomerlerin kontrollü/yaşayan polimerizasyonu (Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci ve ark., 2016) (ii) kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden biri ile sentezlenen bir polimer zincirine kovalent olarak fotoreaktif bir grup bağlamaktır (Uyar ve ark., 2019; Değirmenci ve ark., 2009). Son yirmi yılda kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinin geliştirilmesi, öngörülebilir moleküler ağırlıklı, düşük polidispersite ve ayarlanabilir mimarilere sahip makrofotobaşlatıcılar da dahil olmak üzere iyi tanımlanmış polimerlerin hazırlanması için yeni yollar açmıştır (Braunecker ve Matyjaszewski, 2007; Jenkis ve ark., 2009). En gelişmiş ve kullanılan

kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri, nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP) (Nicolas ve ark., 2013), atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP) (Matyjaszewski, 2017), halka açılma polimerizasyonu (ROP) (Nuyken ve Pask, 2013), ksantat değişimiyle makromolekül tasarımı (MADIX)'i de içeren (Destarac ve ark., 2002) Tersinir Katılma Ayrılma Transfer Polimerizasyonu (RAFT)'dır (Chiaferi ve ark., 2003; Chong ve ark., 2003).

Bugüne kadar, iyi tanımlanmış yapılara sahip olarak bilinen tüm makro-başlatıcılar, ya ATRP ve/veya ROP yöntemiyle ya da bu yöntemlerin klik kimya teknikleriyle birleştirilmesi ile sentezlenmektedir. Bu yöntemler kullanılarak çeşitli iyi tanımlanmış makro fotosiyatif tipleri sentezlenmiştir. Daha önce uygun fonksiyonel fotobaslatıcılar kullanılarak, ATRP (Yağcı ve ark., 2003; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005) ile polistiren ve poli(metil metakrilat) ve ROP (Değirmenci ve ark., 2017; Değirmenci ve ark., 2002) ile poli(ϵ -kaprolakton) ve poli(DL-laktid) içeren iyi tanımlanmış zincir uç fonksiyonlu makrofotobaslatıcılar grubumuz tarafından sentezlenmiştir. Ayrıca, iyi tanımlanmış yapılara sahip benzoin uç zincir fonksiyonlu makrofotobaslatıcıların sentezi için ATRP veya ROP yönteminin klik kimyası ile kombinasyonu grubumuz tarafından başarılı bir şekilde uygulandı (Uyar ve ark., 2017; Değirmenci ve Genli, 2009; Uyar ve ark., 2017). Elde edilen makrofotobaslatıcılar, kullanılan makrofotobaslatıcı tipine bağlı olarak farklı tipte blok ve yıldız kopolimerleri elde etmek için ışıkla başlatılmış polimerizasyonda ön polimer olarak kullanıldı. Bununla birlikte literatür araştırması şu ana dek RAFT/MADIX yöntemi kullanılarak hazırlanan bir makrofotobaslatıcı çalışması olmadığını göstermektedir.

RAFT/MADIX yöntemi bir kontrollü/yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemi olarak bilinir. Bu yöntem mükemmel fonksiyonel grup toleransının yanı sıra, serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleşebilen tüm ana sınıf monomerlerin polimerizasyonunu kontrol edilebilmesi avantajını sağlamaktadır (Lowe ve McCormick, 2007). Bununla birlikte, bir RAFT polimerizasyon deneyinin başarısı, büyük ölçüde zincir transfer maddesi (CTA) olarak da adlandırılan RAFT ajanının

yapısına bağlıdır. CTA'nın genel bir temsili gösterimi, aşağıdaki RAFT polimerizasyonunun genel reaksiyon mekanizmasında gösterilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil.2. 1.RAFT polimerizasyonunun genel reaksiyon mekanizması

RAFT ajanının etkinliği, R ve Z süstitüent gruplarına ve kullanılan monomerlere bağlıdır. Z süstitüenti, polimerizasyon sırasında ekleme ve parçalanma hızlarını belirlerken, R süstitüenti, hem iyi bir homolitik ayrılma grubu hem de büyüyen radikale kıyasla iyi bir yeniden başlatıcı tür olmalıdır. RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılan monomerler iki grupta sınıflandırılır; vinil asetat gibi daha düşük aktiviteli monomerler (LAM'ler) ve stiren gibi daha yüksek aktiviteli monomerler (MAM'ler). Alkil, aril, S-alkil gibi Z gruplarına sahip en aktif RAFT ajanları, LAM'lerin polimerizasyonunu inhibe ederken, MAM'lerin polimerizasyonu üzerinde iyi kontrol sağlar. Ksantat esterler gibi daha az aktif RAFT ajanları, LAM'ler üzerinde daha iyi bir polimerizasyon kontrolü sağlar, ancak R grubu seçimi de çok önemlidir, çünkü LAM'ler yüksek büyüme hızlarına sahiptirler ve dolayısıyla bu hızla yarışabilecek ve monomerleri hızlı bir şekilde ekleyerek yeni polimer zincirlerini verimli bir şekilde başlatabilecek uygun R gruplarına ihtiyaç duyarlar (Moad ve ark., 2010; Moad ve ark., 2005). Dolayısıyla kullanılan monomere uygun ideal Z ve R gruplarına sahip uygun bir RAFT ajanının seçimi veya tasarımı, başarılı bir RAFT polimerizasyonu için çok önemlidir ve hedeflenen ürüne bağlı olarak oldukça zor olabilir. Yukarıdaki tüm gerçekleri göz önünde bulundurarak yeni bir fotoreaktif ksantat RAFT ajanı (CTA-PI) tasarlayıp sentezledik ve burada ilk kez bu RAFT ajanını kullanarak RAFT/MADIX polimerizasyonu ile zincir ucunda fotofonksiyonel gruba sahip iyi tanımlanmış bir polistiren makro fotobaşlatıcının sentezi için alternatif bir yaklaşım rapor ediyoruz.

Daha önceden, yeni ksantat RAFT ajanları kullanılarak RAFT/MADIX metodu ile geniş bir yelpazedeki fonksiyonel polimerlerin sentezi birçok grup tarafından

rapor edilmiştir. Stenzel ve ark., (2006). ilk olarak aziduçlu poli(vinil asetat)'ın kontrollü sentezi için azid fonksiyonlu bir RAFT ajanının sentezini bildirdiler. Sumerlin ve ark. (2007), iki azido fonksiyonlu bir RAFT ajanı sentezleyerek stiren ve N,N-dimetilasrilamidin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bunu kullandılar. Son zamanlarda, Ray ve arkadaşları (2013; 2016), sırasıyla bir azid ve bir alkin uçlu ksantat RAFT ajanlarını kullanarak RAFT/MADIX polimerizasyonu ile azit ve alkin fonksiyonlu N-vinilpirolidonları (NVP'ler) sentezlemişlerdir. Benzoil uç gruplarına sahip PSt-PEG-PSt blok kopolimeri Cakmak ve ark.(2014) tarafından RAFT/MADIX polimerizasyonu ile bir makro-RAFT ajanı kullanılarak sentezlenmiştir. Zhang ve arkadaşları (2015), RAFT/MADIX polimerizasyonu ile siklopropanon maskeli dibenzosikloositilen ve azid uç gruplarını taşıyan iyi tanımlanmış telekelik(çift fonksiyonlu) polimerler elde etmek için özel olarak bir ksantat ajanı tasarlamışlardır. Destarac ve arkadaşları (2011), poli(butilentereftalat)'ın iki ucunda ksantat grupları bulunan yeni bir RAFT/MADIX ajanı kullanarak RAFT/MADIX polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış triblok kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Ancak literatürde, RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılabilecek dual fonksiyonlu bir fotoreaktif zincir transfer maddesinin sentezi hakkında herhangi bir rapor yoktur.

Bu çalışmada ilk olarak S-benzil O-(2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat (CTA-PI) olarak adlandırılan benzoin fotoreaktif grubuna sahip yeni bir ksantat ajanı sentezlendi. Daha sonra elde edilen bu CTA-PI, stirenin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir ajan olarak kullanılarak benzoin uç zincir grubuna sahip iyi tanımlanmış bir polistiren makrofotobaşlatıcısı (PSt-PI) sentezlendi. PSt-PI daha sonra, PSt-PCHO di-blok kopolimerinin hazırlanmasında foto-kaynaklı serbest radikal destekli katyonik polimerleşmede bir ön-polimer olarak kullanıldı. Aynı reaksiyon aynı koşullar altında CTA-PI kullanılarak vinil asetat monomerden iyi tanımlanmış bir polivinil asetat makro-başlatıcısının hazırlanması için de denenmiş ve sonuçlar bölümünde tartışılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler**

- Cam malzeme olarak şilenk tüpü, huniler, ayırma hunileri, çeşitli ebatlarda balonlar, erlenmayerler, soğutucular, damlatma hunileri, büretler, beherler, pastör pipeti, nuçe erleni, baget, Gooch krozesi, geri soğutucular, pyrex tüpü.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 °C arasını gösteren dijital termometre
- Isıtma için: Manyetik ısıtıcılar, yağ banyosu ve termostat.
- 1 ile 25 mL arasında otomatik pipet ve pipet uçları.
- Soğutucu olarak buz-su banyosu, sıvı azot.
- Tartım için hassas terazi.
- Argon gazı
- Azot gazı
- Gres
- Silikajel

3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler

- Stiren (St)
- Siklohekzen oksit (CHO)
- Kalsiyum Hidrid (CaH_2)
- Karbon disülfür(CS_2)
- Benzil bromür ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$)
- 4,4-azobis (4-siyanovalerik asit) (ACVA)
- Sodyum hidrür (NaH)
- Amonyum klorür (NH_4Cl)
- Diklorometan (CH_2Cl_2)

- Etanol (C₂H₅OH)
- Benzoin
- 1-Etoksi-2-metilpiridinyum hekzaflorofosfat(EMP⁺ PF₆⁻)
- Difeniliyodonyumhekzaflorofosfat (PH₂I⁺PF₆⁻)
- Dimetilformamid (DMF)
- Tetrahidrofuran (THF)

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- NMR : Agilent 400 MHz NMR spektrometresi. ¹H NMR analizleri için 400 MHz ve ¹³C NMR analizleri için 100 MHz frekans oda sıcaklığında kullanıldı.
- FT/IR spektrofotometre:Infrared ölçümleri için Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi kullanıldı.
- UV–Vis Spektrofotometre: Perkin-Elmer model Lambda 25 spektrofotometre.
- Floresan Spektroskopisi: Floresans ölçümleri için bir Perkin–Elmer model LS 55 spektrometresi kullanıldı.
- Fotoreaktör : Fotopolimerizasyon reaksiyonları için 15 adet Philips TL 8W/08 BLB lambaya sahip silindir tipinde (merry-go-round) bir fotoreaktör kullanıldı.
- Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) : Viscotek VE 3580 kırılma indisi (RI) dedektörüne sahip bir Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler system. Seri olarak üç Viscotek GPC kolonu (T3000, LT4000L ve LT5000L), (7.8 mm iç çap, 300 mm uzunluk) ve bir Viscotek koruma kolonu (CLM3008, 4.6 mm iç çap, 10 mm uzunluk) kullanılmıştır.
- İnce tabaka kromatografisi (TLC): TLC Siligacel 60 F₂₅₄ (Merck 5554) hazır plakalar
- Rotary Evaporator: HeidolphHei-VAP Advantage ve Buchi Rotavapor R-300.
- Etüv: Memmert UN 110
- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcılar : Heidolph-MR Hei-End
- Hassas Terazi : AW 320 SHIMADZU

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan malzemeler

Stiren (St) (Aldrich) ve sikloheksan oksit (CHO) (Aldrich) monomerleri, kullanılmadan önce kalsiyum hidrid (CaH_2) üzerinde vakumla damıtılarak saflaştırıldı. Benzoin (Aldrich) etanolde çözülüp yeniden kristallendirildi. Karbon disülfür (susuz, $\geq 99\%$) (CS_2), benzil bromür ve 4,4-azobis (4-siyanovaleik asit) (ACVA) Merck'ten satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı. Difeniliyodonyumheksaflorofosfat ($\text{Ph}_2\text{I}+\text{PF}_6^-$) (Fluka), sodyum hidrür (NaH) (Aldrich), amonyum klorür (NH_4Cl) (Sigma) gibi diğer reaktifler alındığı gibi kullanılmıştır. 1-Etoksi-2-metilpiridinyum heksaflorofosfat ($\text{EMP}+\text{PF}_6^-$) yayınlanmış prosedüre göre (Yağcı ve ark., 1992) sentezlendi. Organik çözücüler, diklorometan (CH_2Cl_2), dimetilformamid (DMF) ve tetrahidrofuran (THF) kullanmadan önce azot atmosferi altında uygun kurutma maddeleri üzerinde damıtılarak kurutuldu.

3.3. Sentez

3.3.1. Fotoreaktif RAFT / MADIX ajanı, S-benzil O- (2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat, sentezi (CTA-PI)

İki boyunlu yuvarlak dipli bir reaksiyon kabının içersine manyetik bir karıştırıcı konulup boyunlardan birisine bir damlatma hunisi takıldıktan sonra, kap vakum ile kurutulup Argon ile dolduruldu. Argon atmosferi altında benzoin (2.12 g, 10 mmol) ve ardından kuru THF (145 mL) ilave edildi. Daha sonra bu karıştırılan çözeltiye, NaH (mineral yağda %60, 0.8 g, 20 mmol) ilave edildi ve karışımın rengi hemen koyulaştı. Koyu kahverengi-siyah reaksiyon karışımı, gaz kabarcıkları oluşumu bitene kadar 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra CS_2 (3 mL, 50 mmol, d. 1.266 g / cm^3) bir şırınga ile 15 dakikalık bir süre boyunca damla damla karışıma ilave edildi ve karışımın rengi yavaş yavaş CS_2 eklendikçe açık kahverengiye döndü. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında ve Argon altında 2 saat karıştırıldıktan sonra, %98'lik benzilbromür (6 mL, 50 mmol, d. 1.438 g / cm^3) bir

şırınga ile damla damla Argon altında ilave edildi. Reaksiyonun rengi hızlı bir şekilde açık turuncu hale geldi ve sonrasında karışım bir saat daha karıştırıldı. TLC ile reaksiyonun tamamlandığı onaylandıktan sonra reaksiyon bir su-buz banyosunda soğutuldu ve damla damla doymuş sulu NH_4Cl ilavesiyle söndürüldü. Daha sonra karışım bir ayırma hunisine alınarak diklorometan-su ile ekstraksiyonyapıldı. Birleştirilen organik fazlar bir balon içinde toplandı ve susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Süzüntü whatman filtre kağıdından süzildükten sonra çözücü bir rotary evaporatör ile uçurularak sarı renkli yağimsı karışım elde edildi. Ürün, heksan-diklorometan (5: 1 $\rightarrow$ 1: 1) çözücü sistemi ile elue edilerek silikajel ile doldurulmuş kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

Ürün: 2.7 g, %71.5, Rf: 0.4 (heksan: CH_2Cl_2 , 2:1)

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$: (378.51): Hesaplanan. C:%69.81, H:%4.79, S:%16.94, Bulunan C:%69.74, H:%4.65, S:%16.80

3.3.2. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile benzoin uç-fonksiyonlu polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi (PSt-PI)

Stiren (1 mL, 8.7 mmol), RAFT/MADIX ajanı (165 mg, 0.434 mmol), ACVA (24.4 mg, 0.087 mmol) ve kuru DMF (1.5 mL) karışımı bir Schlenk balonuna konuldu. Karışım üç kez “freeze-pump-thaw” döngüsü ile gazı giderildikten sonra, şişe Argon atmosferi altında kapatıldı. Reaksiyon Argon altında 70 °C'de 16 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, oda sıcaklığına soğutuldu ve vizkoz karışım damla damla soğuk metanole eklendi ve polimer beyaz bir katı madde halinde çöktürüldü. Çökelti bir Gooch krozesinde süzüldü ve vakum altında iyice kurutuldu.

Ürün: 576 mg, %53, $M_{n\text{Theo}} = 1500$, $M_{n\text{H-NMR}} = 2190$, $M_{n\text{GPC}} = 2000$, $M_w / M_n = 1.20$

3.3.3. Fotoindüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile PSt-PCHO di-blok kopolimerin sentezi(PSt-*b*-PCHO)

Bir Pyrex tüpüne makrofotobaşlatıcı (PSt-PI) (100 mg), onyum tuzu ($\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$ veya $\text{EMP}^+ \text{PF}_6^-$) ($5 \times 10^{-3}\text{M}$) ve 1 mL sikloheksen oksit (CHO) karışımı konuldu. Beş dakika boyunca karışımdan N_2 gazı geçirildikten sonratüpün kapağı sıkıca kapatıldı. Tüp daha sonra, oda sıcaklığında nominal olarak 350 nm'de ışık yayan 15 lambalı (Philips 8W / 08) bir merry-goround tipi foto-reaktöre konuldu. Bu şeffaf ve berrak çözelti 60 dakikalık ışınlamadan sonra viskoz bir karışım haline geldi. Bu viskoz çözelti diklorometan ile seyreltildikten sonra soğuk metanole damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çökelti por-4 goochkrozesi ile süzüldü ve kurutularak PSt-PCHO di-blok kopolimeri elde edildi. Dönüşümler gravimetrik olarak belirlendi.

Ürün: 410 mg, %40, $M_{n\text{GPC}} = 5550$, $M_w / M_n = 2.65$, $M_{n\text{H-NMR}} = 7483$ ($\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$ ile) ve 277 mg, %27, $M_{n\text{GPC}} = 6000$, $M_w / M_n = 2.20$, $M_{n\text{H-NMR}} = 7560$ ($\text{EMP}^+ \text{PF}_6^-$ ile)

3.4. Karakterizasyon

Bileşiklerin NMR spektrumları bir Agilent 400 MHz NMR spektrometresinde ortam sıcaklığında kaydedildi ve spektrum proton NMR için 400 MHz'de ve karbon NMR için 100 MHz frekansda alındı. Elde edilen spektrumlar MestReNova 12 yazılımıyla işlendi. Fouriertransform kızılötesi (FT-IR) spektrumları, Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresinde kaydedildi. Polimerlerin ortalama ağırlık ve molekül ağırlıkları (M_n ve M_w) ve polidispersiteleri (M_w / M_n), Viscotek VE 3580 kırılma indeksi (RI) dedektörüne sahip bir ViscotekGPCmax VE 2001 Autosampler sistemi ile jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Seri olarak üç adet Viscotek GPC kolonu (T3000, LT4000L ve LT5000L), (7.8 mm iç çap, 300 mm uzunluk) ve bir Viscotek koruyucu kolon (CLM3008, 4.6 mm iç çap, 10 mm uzunluk) kullanılmıştır. Etkin moleküler ağırlık aralıkları sırasıyla 456–42800, 1050–107000 ve 10200–2890000 idi.

Elüent olarak THF 35 °C'de 1.0 mL/dak akış hızında kullanılmıştır. Detektör, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polistiren standartları ile kalibre edildi. Veriler Viscotek OmniSEC 4.7.0 yazılımı kullanılarak analiz edildi. UV-vis ve Floresans spektrumları, sırasıyla bir Perkin-Elmer model Lambda 25 spektrofotometre ve bir Perkin-Elmer model LS 55 spektrometre üzerinde kaydedilmiştir. Termal kararlılık analizleri ve polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi N₂ akışı altında 10 °C/min ısıtma hızıyla bir S II EXSTAR TG/DTA 7300 termal analiz sisteminde gerçekleştirildi. CTA-PI'nin elementel analizi, CHNS-932 LECO cihazı kullanılarak yapıldı.

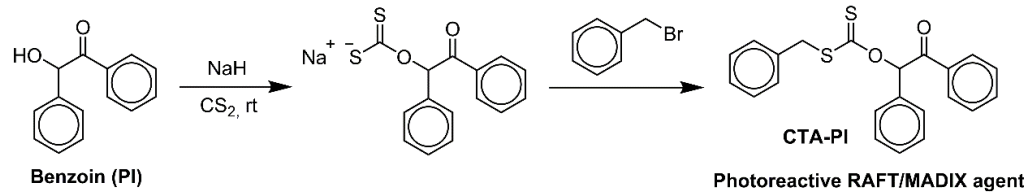


4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

Bu çalışmanın amacı üç temel aşamadan meydana gelmektedir.

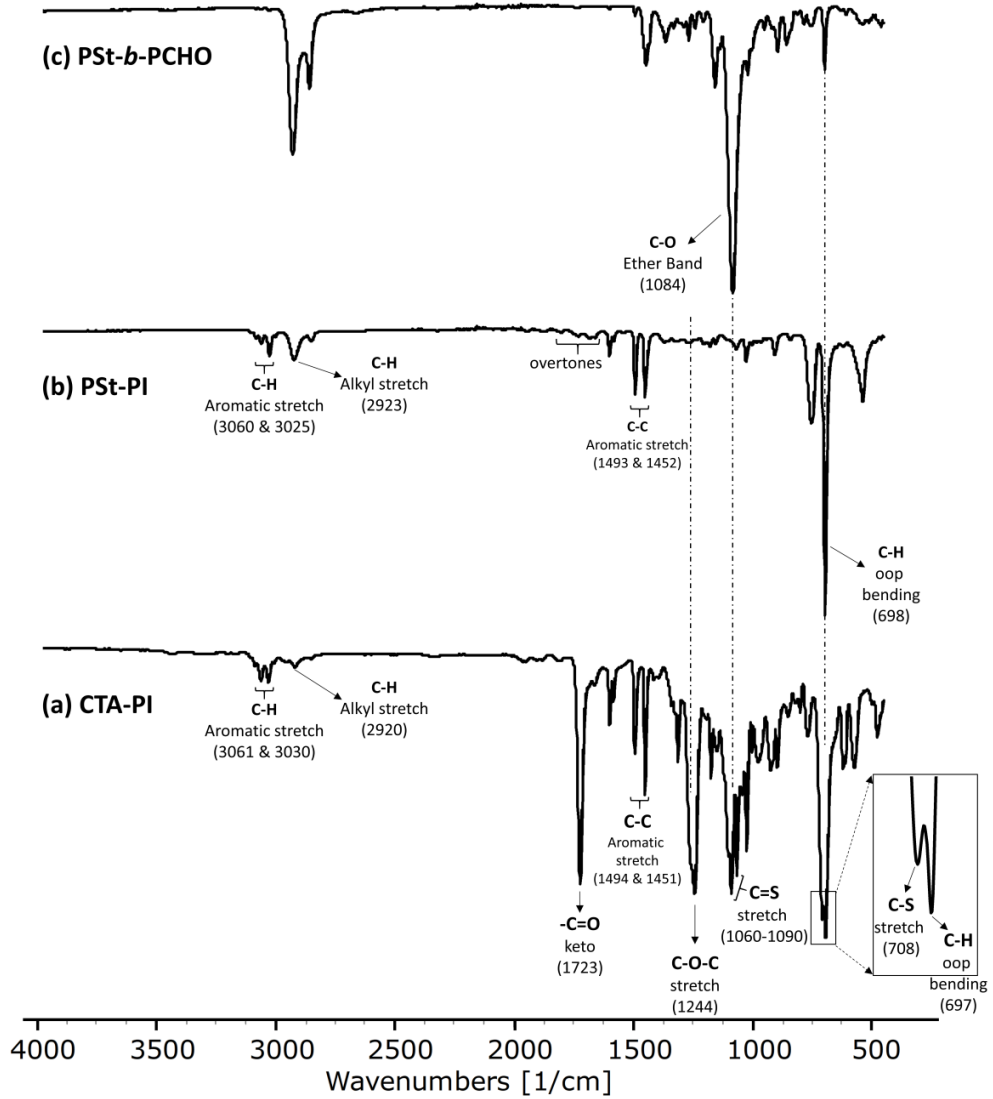
- Öncelikle, fotoreaktif benzoin grubu içeren yeni bir RAFT/MADIX ajanı (CTA-PI) tasarlamak ve hazırlamak.
- Sonrasında bu ajanı kullanarak iyi tanımlanmış ve fotofonksiyonlu bir stiren polimeri elde etmek.
- Son olarak bu makrofotobaşlatıcıyı bir öncül polimer olarak kullanarak fotobaşlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile kopolimerler elde etmek.

Foto-reaktif zincir transfer maddesi (CTA-PI), yani S-benzil O- (2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat, iki aşamalı bir prosedürle tek kap içerisinde sentezlendi. Bu işlemde ilk olarak benzoin (PI) NaH ve CS₂ ile bir sodyum O-alkil ksantata dönüştürüldü ve sonra oluşan tuz THF içinde ve oda sıcaklığında benzil bromür ile reaksiyona sokularak elde edildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1.Fotoreaktif RAFT / MADIX ajanının (CTA-PI) sentezi

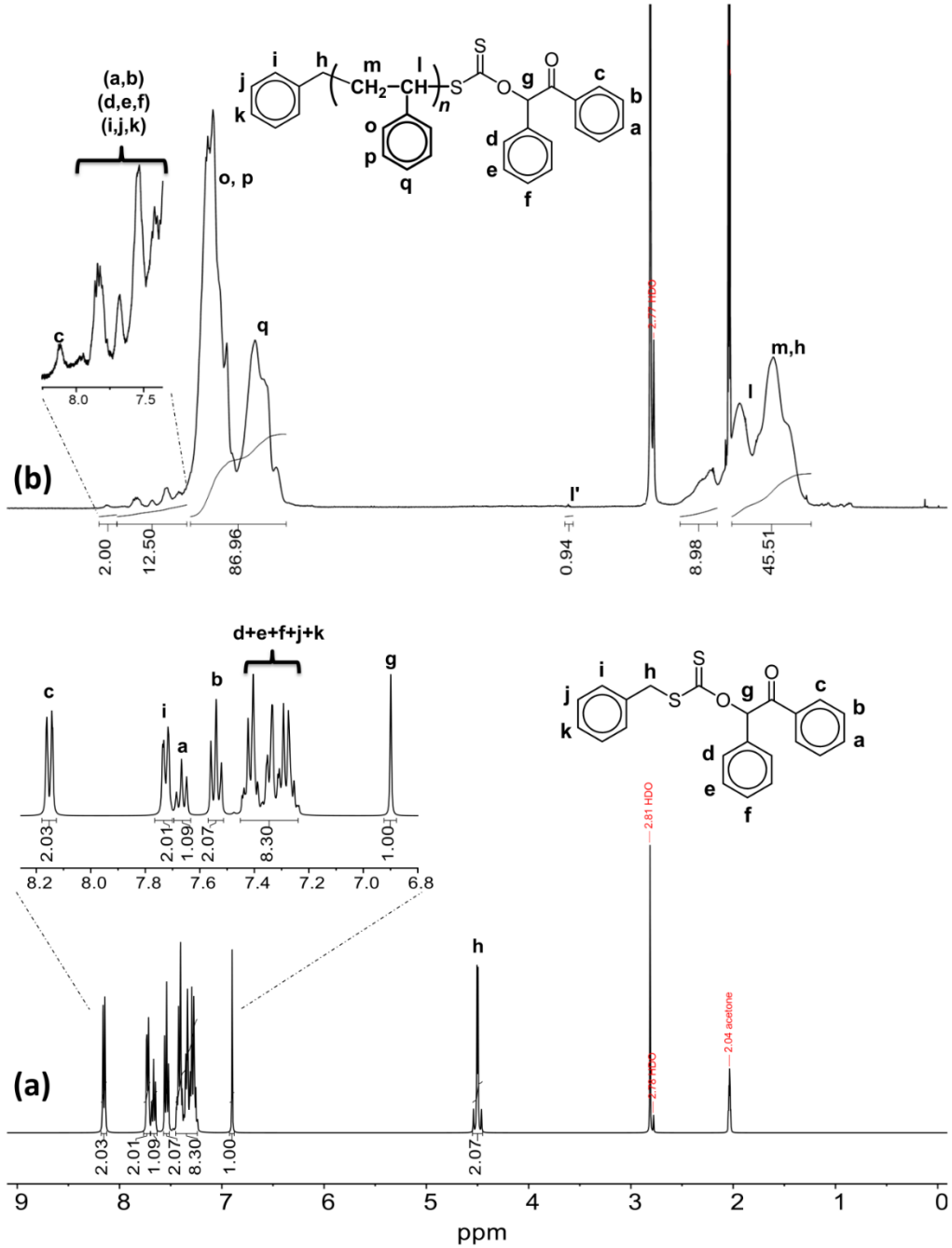
Yeni RAFT/MADIX ajanının yapısı, spektroskopik ölçümlerin yanı sıra elementel analiz ile de doğrulandı. CTA-PI'nin FT-IR spektrumunda(Şekil 4.2.(a)), 1723 cm⁻¹'de benzoin grubunun tipik C=O keto grubuna ait pik görülmektedir. Spektrum ayrıca, ksantat esterlerinin tüm karakteristik piklerini de gösterir. C-O-C gerilmesi nedeniyle 1244 cm⁻¹'deki şiddetli bant, C=S gerilmesinden kaynaklanan 1060-1090 cm⁻¹'de kuvvetli bantlar ve C-S gerilmesi nedeniyle oluşan 708 cm⁻¹'deki bant literatür verileri ile iyi bir uyum içindedir (Little ve ark., 1961).



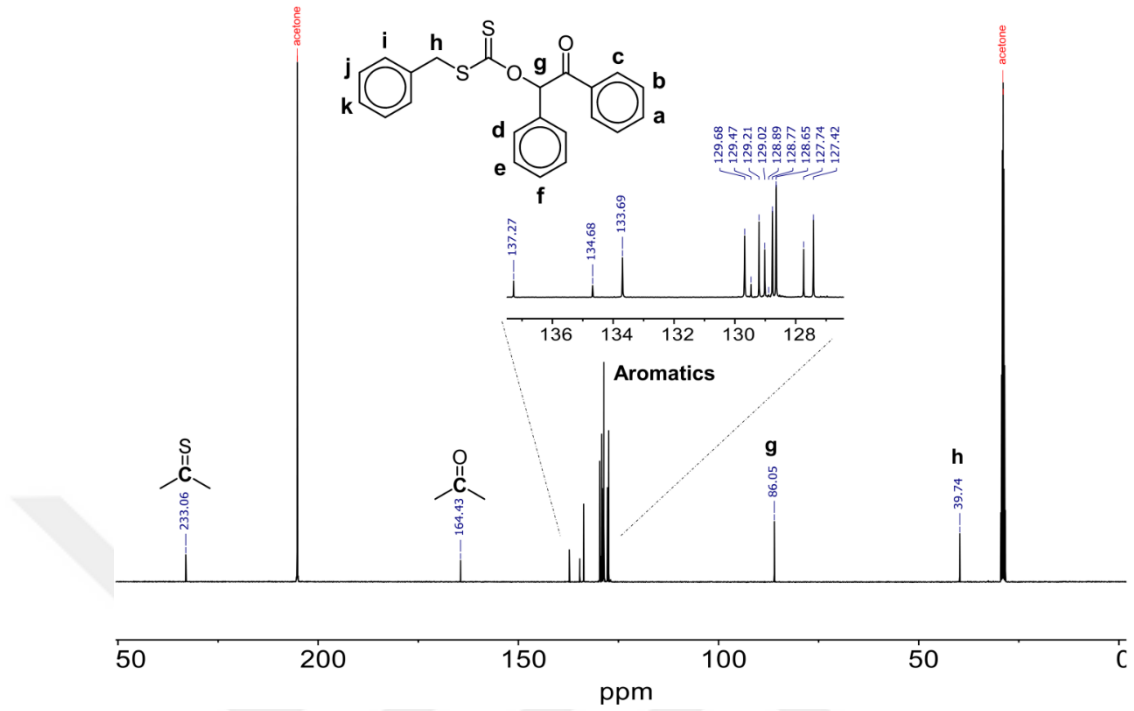
Şekil 4.2.CTA-PI (a), PSt-PI (b) ve PSt-b-PCHO (c) 'nin FT-IR spektrumları

Döteroasetonda kaydedilen ^1H NMR spektrumu, CTA-PI molekülünün protonlarının rezonans sinyallerini net bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.3.(a) 'daki spektrumdan görüldüğü gibi, $\text{Ph-CH}_2\text{-S-}$ (proton h) ve $-\text{O-CH- (CO) (Ph)}$ (proton g) karakteristik sinyalleri komşu grupların perdeleme etkisi sebebi ile düşük alanda sırasıyla 4.50 ve 6.90 ppm'de görülmektedir. Üç fenil halkasından gelen aromatik protonlar 7.27 ila 8.16 ppm arasında rezonans olmaktadır. CTA-PI ajanının yapısı ayrıca ^{13}C NMR analizi ile desteklenmektedir. ^1H -NMR ile kanıtlanamayan $\text{C} = \text{S}$ ve $\text{C} = \text{O}$ gruplarının varlığı ^{13}C NMR spektrumunda sırasıyla 233.06 ve 164.43

ppm'de çıkan sinyallerle kolayca kanıtlanmaktadır (Şekil 4.4.). Aromatik bölgede 137.27 ila 127.42 ppm arasındaki on iki sinyal, üç fenil halkası üzerindeki on iki eşdeğer olmayan aromatik karbon atomuna atanmıştır. Fenil ile karbonil grubu arasındaki metin karbonuna (g karbon) ve fenil ile S atomu (h karbon) arasındaki metilen karbonuna ait sinyaller sırasıyla 86.05 ve 39.74 ppm'de görülmektedir.



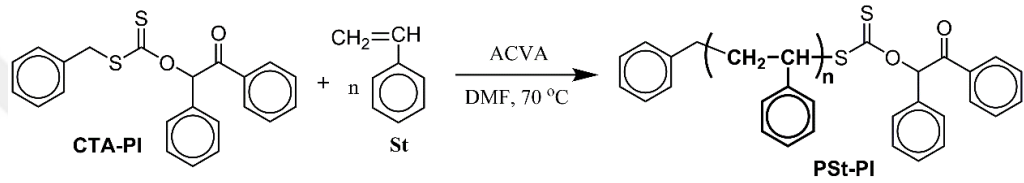
Şekil 4.3. CTA-PI (a) ve PSt-PI (b) 'nin dötero asetondaki ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.4. CTA-PI'nin dötero asetondaki ^{13}C NMR spektrumu

Stiren (St)'in, zincir transfer maddesi S-benzil O- (2-okso-1,2-difeniletıl) karbonoditioat (CTA-PI) ve başlatıcı 4,4-azobis (4-siyanovaleirik asit)(ACVA) ile RAFT/MADIX polimerizasyonu sonucunda zincir ucunda benzoin içeren iyi tanımlanmış bir yapıya sahip polistiren makrofotobaşlatıcısı (PSt-PI) elde edildi. Polimerizasyon 16 saat boyunca 70 °C'de DMF içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 4.5.) ve [St]/[CTA-PI]/[ACVA] için sırasıyla 100/5/1'lik bir molar oran kullanıldı. Stiren haricinde, daha polar ve konjuge olmayan bir vinilmonomer olan vinil asetat (VAc) da aynı koşullar altında aynı ajan ve başlatıcı kullanılarak RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanıldı. Vinil asetat gibi düşük aktiviteli monomerlerin polimerizasyonu (LAM polimerizasyonu) genellikle ksantat bazlı RAFT ajanları (Z = O-alkil) gibi düşükaktiviteli transfer ajanları ile yapılır. Çünkü bir terminal vinil asetat ünitesine sahip büyüyen radikaller radikal ilavesinde çok aktiftirler ve bu sebeple LAM polimerizasyonunda yüksek transfer hızlarına sahip olan düşük aktiviteli transfer ajanlarına da kolaylıkla eklenirler. Fakat buna rağmen, bizim hazırladığımız ksantat bazlı CTA-PI'yı kullanarak aynı reaksiyon koşulları

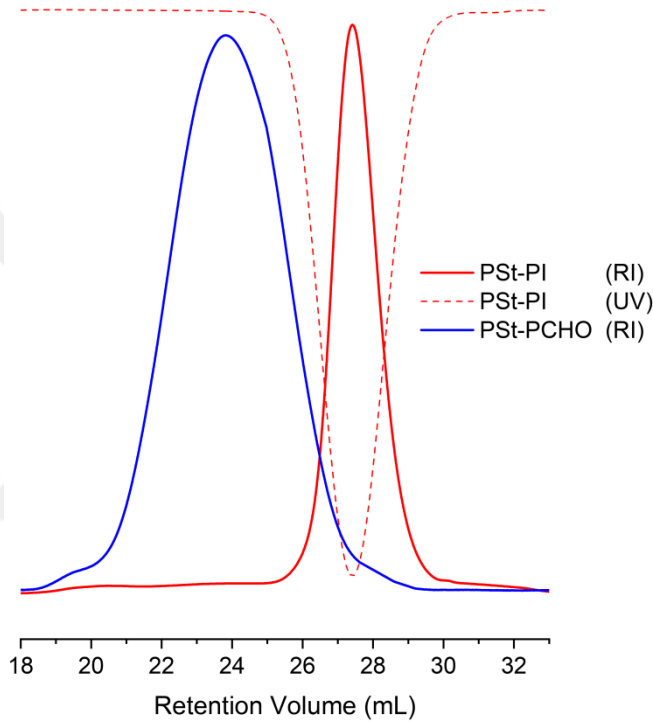
altında vinil asetat monomerinden iyi tanımlanmış bir makrofotobaşlatıcı hazırlama girişimlerimiz başarısız oldu. Bunun nedeni, polimerizasyonun başlatma aşaması sırasında oluşan radikalikbenzil R grubunun ($\bullet\text{CH}_2\text{-Ar}$) kötü bir homolitik ayrılan grup olması ve vinil asetat'ın yüksek büyümehızınakıyasla yavaş monomer ekleyen kötü bir başlatıcı olmasıdır. Başka bir deyişle, CTA-PI molekülünün Z grubu her ne kadar vinil asetatın kontrollü bir şekilde RAFT/MADIX polimerizasyonunu desteklese de R grubu (benzilik radikal), bir inhibisyon (engelleme) süresine (Fischer ve Radom, 2001; Moad ve ark., 2010; Keddie ve ark., 2012) ve RAFT/MADIX polimerizasyonunun başarısız olmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.5. Zincir ucunda benzoin fonksiyonel grubu içeren iyi tanımlanmış polistiren makro fotobaşlatıcısının RAFT / MADIX yöntemi ile sentezi için sentetik prosedür

Sentezlenen makrofotobaşlatıcı (PSt-PI), FT-IR, ^1H NMR, GPC, UV-vis ve floresans analizleri ile karakterize edildi. Makrofotobaşlatıcının FT-IR spektrumu (Şekil 2. (b), 1493 ve 1452 cm^{-1} 'de tipik C-C aromatik gerilme bantlarını ve PSt zincirlerine karşılık gelen 1663-1800 cm^{-1} arasındaki overtonları göstermektedir. Fotobaşlatıcı kısmının 1723 cm^{-1} 'deki karakteristik C = O keto bandı, aromatik overton bantları ile örtüşmektedir. Şekil 4.3. (b), makrofotobaşlatıcı PSt-PI'nin ^1H NMR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda, tekrarlayan PSt polimer birimlerinin karakteristik sinyalleri ve benzoin grubunun protonlarına ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. 6.38-7.40 ppm'deki şiddetli pikler karakteristik PSt aromatik protonlarıdır (protonlar **o**, **p** ve **q**). PSt'nin zincir uçlarındaki benzoin ve fenil grubunun aromatik protonları, 7.42-8.18 ppm'de rezonansa uğrar. Bu piklerin PSt aromatik protonlarına kıyasla biraz daha aşağı alana kaymış olmaları, RAFT/MADIX ajanının polimer zincirinin uçlarında korunduğunu göstermektedir.

PSt-PI makrofotobaşlatıcısının GPC kromatogramı (Şekil 4.6.) unimodal ve dar bir pike sahip olup RAFT polimerizasyonu sırasında hiçbir yan reaksiyonun meydana gelmediğini göstermektedir. Ayrıca, kırılma indisi ve UV ölçümleriyle yapılan dual saptama fonksiyonelleştirmenin başarılı olduğuna dair açık bir kanıt sağlamaktadır. Şekil 4.6.'da, kırılma indisi ve UV ($\lambda=330$ nm) ile saptanan PSt-PI makrofotobaşlatıcısının GPC izi her ikisinde de aynı alıkonma hacmine sahiptir.



Şekil 4. 6. PSt-PI'nin GPC izleri: Kırılma indisi sinyali (—) ve UV sinyali $\lambda = 330$ nm (---) ve PSt-*b*-PCHO (—)

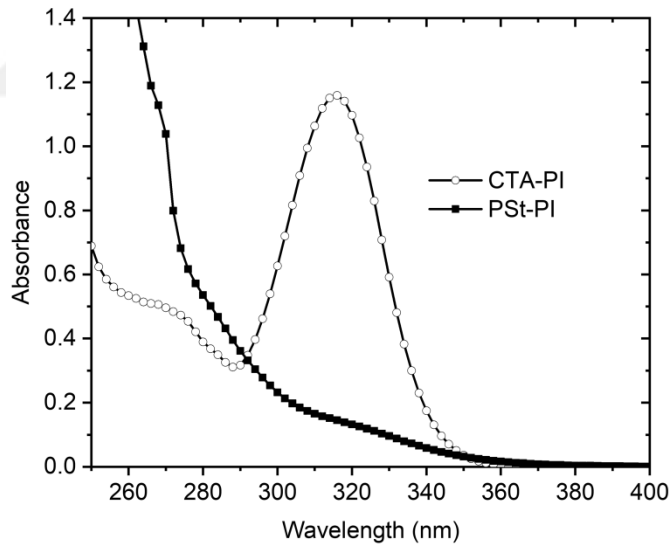
Makrofotobaşlatıcının (PSt-PI) GPC moleküler ağırlığı ($M_{n \text{ GPC}}$) ve moleküler ağırlık dağılımı (M_w/M_n) GPC ölçümlerinden sırasıyla 2000 ve 1.20 olarak belirlenmiştir. Bu değer ($M_{n \text{ GPC}} = 2000$) aşağıdaki formüllerden hesaplanan PSt-PI'nin teorik moleküler ağırlığı ($M_{n \text{ teori}} = 1500$) ve ^1H NMR moleküler ağırlığı ($M_{n \text{ H-NMR}} = 2190$) ile belli bir hata payı sınırı içerisinde iyi bir uyum içerisinde olup, kontrollü bir proses sonucunda iyi tanımlanmış yapıya sahip PSt-PI makrofotobaşlatıcısının oluştuğunu göstermektedir.

$$M_{n \text{ theo}} = [M]_0 / [CTA-PI]_0 \times M_m \times \text{Dönüşüm} + M_{CTA-PI}$$

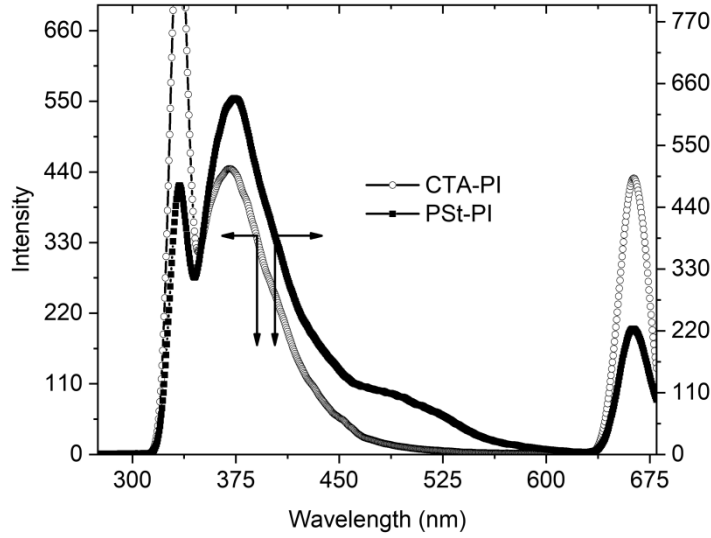
$$M_{n \text{ H-NMR}} = DP_n \times M_m + M_{CTA-PI}$$

$$DP_n = \frac{2}{5} (I_{\text{Poly}} / I_{CTA-PI})$$

Buradaki M_{teorik} ve $M_{n \text{ H-NMR}}$, PSt-PI makrofotobaşlatıcısının teorik ve ^1H NMR moleküler ağırlığıdır; DP_n , makrofotobaşlatıcının polimerizasyon derecesidir; $[M]_0$ ve $[CTA-PI]_0$, monomer (St) ve S-benzil O- (2-okso-1,2-difeniletil) karbonoditioatın (CTA-PI) başlangıçtaki molar konsantrasyonlarıdır. M_m ve M_{CTA-PI} , monomer (St) ve CTA-PI'nin moleküler ağırlıklarıdır; I_{Poly} 6.38-7.40 ppm aralığında tekrarlanan PSt birimlerindeki aromatik proton (proton o, p ve q) sinyallerinin integral değerleridir; I_{CTA-PI} , 8.12 ppm'de benzoin grubunun karboniline bağlı fenil halkasının orto pozisyonundaki aromatik protonun (proton c) integral değerini temsil etmektedir.

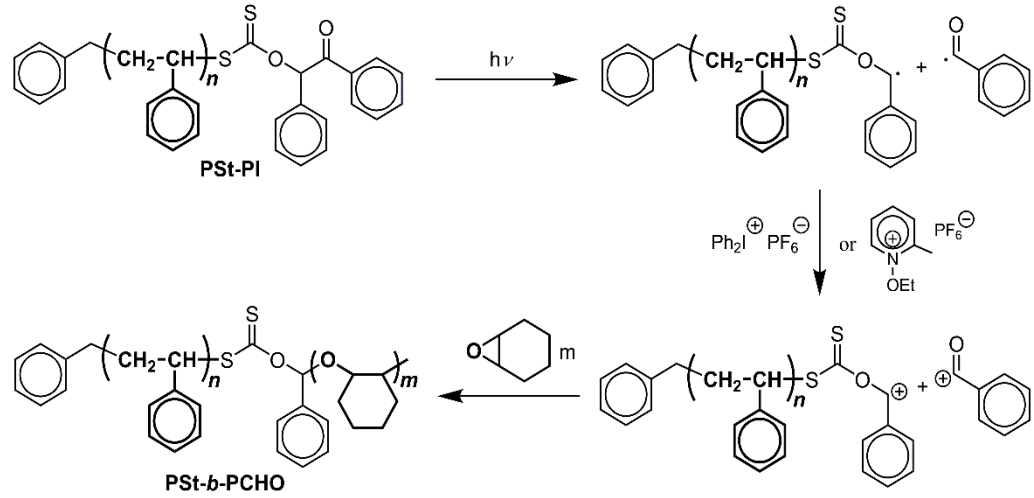


Şekil 4.7. CTA-PI ($8.52 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) ve PSt-PI (0.34 g L^{-1}) 'nin CH_2Cl_2 'deki , UV absorpsiyon spektrumları



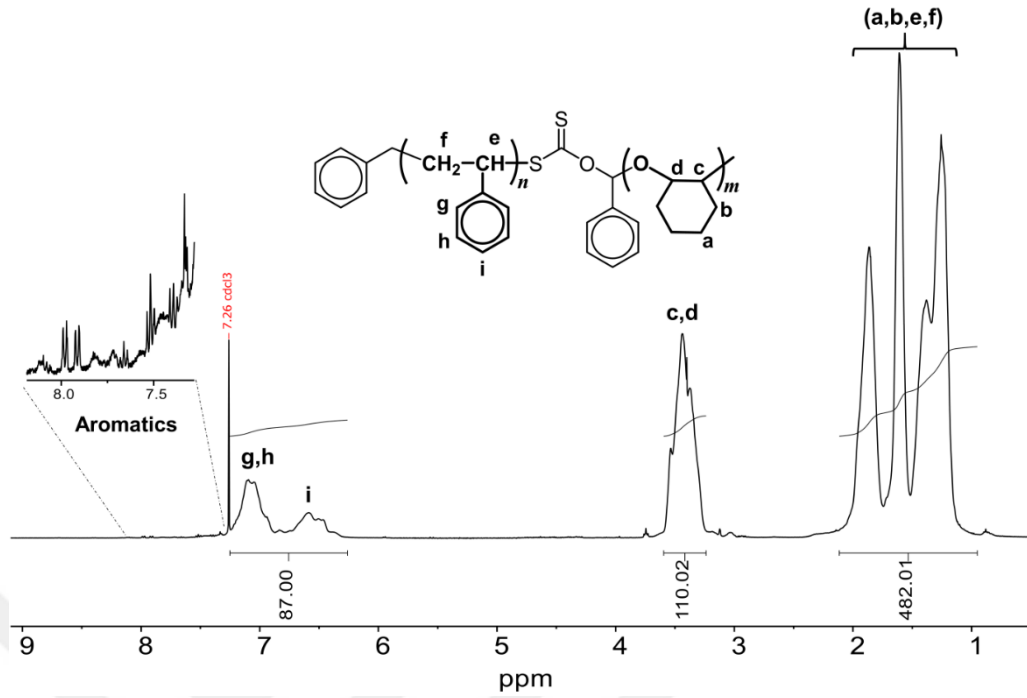
Şekil 4.8. CTA-PI ($1.60 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ve PSt-PI (1.02 g L^{-1}) CH_2Cl_2 içindeki floresans spektrumları, $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$

RAFT/MADIX ajanının (CTA-PI) polimere bağlanması UV absorpsiyonu ve floresans emisyon ölçümleri ile de doğrulandı. Şekil 4.8., RAFT/MADIX ajanı (CTA-PI) ve makrofotobaşlatıcının (PSt-PI) absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Her spektrum 300-400 nm arasında uzak UV'de kuvvetli bir şekilde absorpsiyon yapan benzoilchromoforların karakteristik absorpsiyon bandını içerir. CTA-PI ve PSt-PI'nin floresans emisyon spektrumları, her bir molekül üzerinde alkoksifenil keton kromoforunun titreşim yapısının varlığını göstermektedir. Tüm bu spektroskopik sonuçlar fotokromoforik fenil keton gruplarının RAFT polimerizasyon koşulları altında korunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.9. Foto-indüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon yöntemiyle PSt-PCHO di-blok kopolimerin sentezi

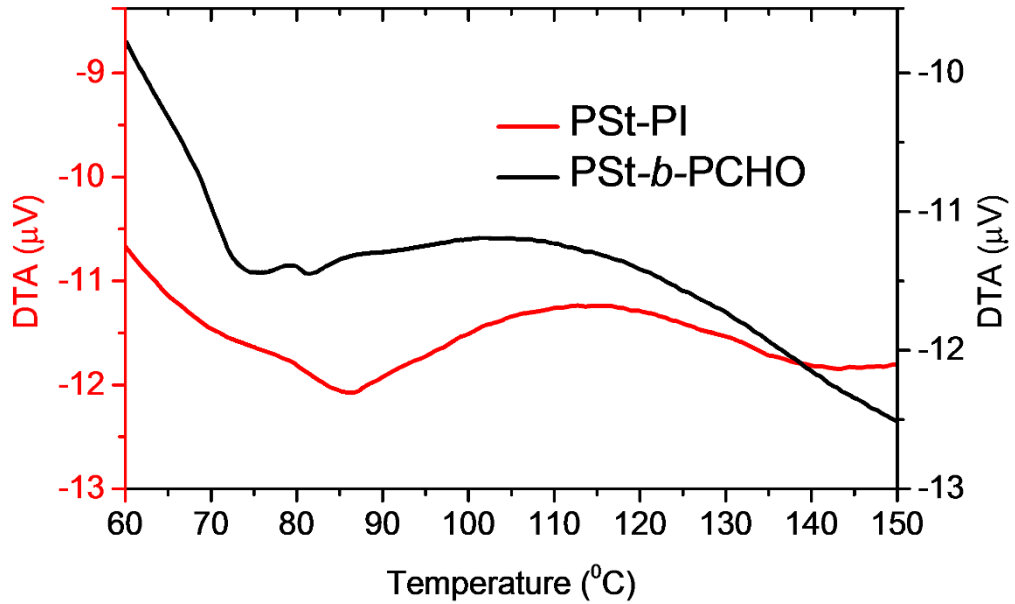
Sentezlenen makrofotobaşlatıcı (PSt-PI)'nin foto başlatma yeteneği de test edildi. Fotokimyasal olarak indüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon mekanizması Şekil 4.9'da gösterilmiştir. İlk aşamada, PSt-PI'nin UV ışığına maruz bırakılması α -kesime neden olarak iki çeşit radikal oluşmaktadır; elektron çeken benzoil radikali ve bir elektron verici polimer bağlı radikal. Bilindiği gibi, $\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$ ve $\text{EMP}^+ \text{PF}_6^-$ gibi bazı onyum tuzları, fotokimyasal yolla oluşan elektronları verici serbest radikalleri verimli bir şekilde oksitleyebilir (Yağcı ve ark., 1989). Burada oluşan güçlü elektron verici polimer bağlı radikal, karşılıklı gelen karbokatyona oksitlenir. Bu karbokasyon, di-blok kopolimerler üretmek için CHO monomerleri ile reaksiyona girebilir. Oksitleyici maddeler olarak $\text{Ph}_2\text{I}^+ \text{PF}_6^-$ ve $\text{EMP}^+ \text{PF}_6^-$ kullanıldığı sikloheksen oksit (CHO) monomerinin oda sıcaklığında ve 60 dakikalık ışınlama süresinden sonra PSt-PI ile fotoindüklenmiş serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonu sırasıyla %40 ve %27 CHO dönüşümü sağlamıştır. Makrofotobaşlatıcı (PSt-PI) olmadan aynı reaksiyon koşulları altında yapılan bir kontrol deneyi, aynı ışınlama süresinden sonra yalnızca ihmal edilebilir miktarda polimer oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 4.10. PSt-*b*-PCHO'nun döterokloroformda ^1H NMR spektrumu

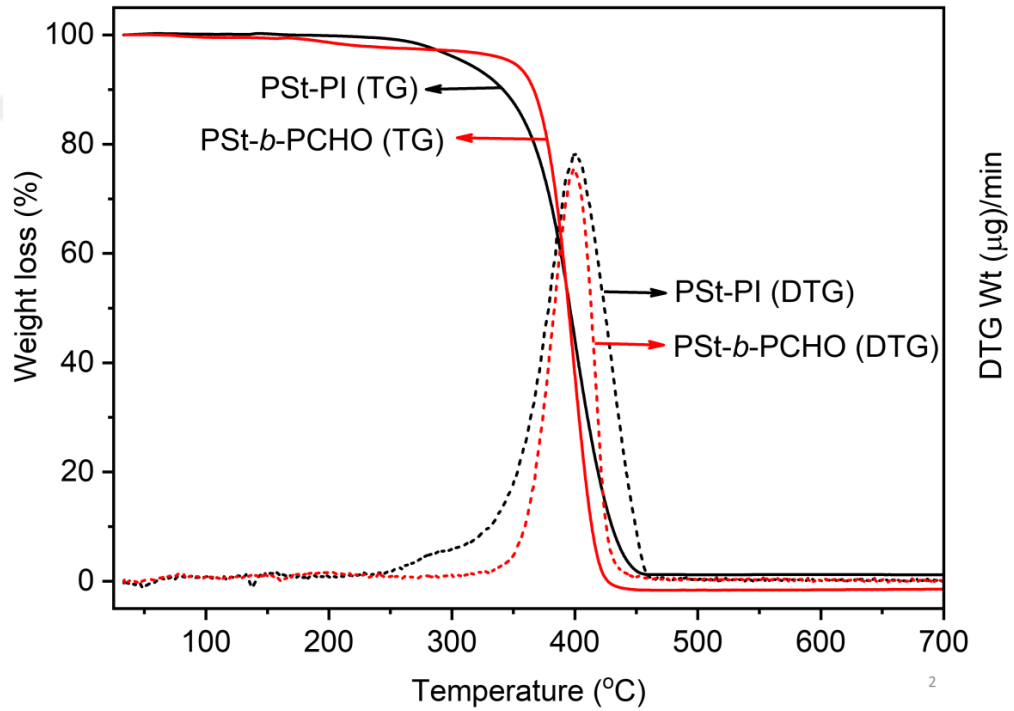
PSt-PCHO blok kopolimerinin yapısı, ^1H NMR, FT-IR ve GPC ölçümleriyle doğrulanmıştır. Blok kopolimerin ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.10.), poli(sikloheksen oksit) ve polistiren segmentlerinin tipik proton sinyallerini göstermektedir. Polistiren bloğun alifatik vinil gruplarının proton sinyalleri (e ve f protonları), alifatik poli(sikloheksen oksit) protonları (proton a ve b) ile 1.04 ve 2.06 ppm arasında üst üste çakışmaktadır. Daha aşağı alan olan 3.43 ppm'de rezonans olan poli(sikloheksen oksit) segmentinin O-CHCH-O protonlarının (proton c ve d) integrasyon değerlerinin, 6.32 ve 7.30 ppm arasında gözlemlenen polistiren segmentinin aromatik protonların (proton g, h ve i) integrasyon değerleri ile karşılaştırılması, PCHO zincirlerinin polimerizasyon derecesini belirleme fırsatı sağlar. Blok kopolimerin oluşumu FT-IR ölçümleriyle de desteklenmiştir. Şekil 4.2. (c)'de, 1084 cm^{-1} 'de PCHO bloğundaki $-\text{OCH}_2$ eterik bağındankaynaklanan şiddetli bir bant açıkça görülmektedir. PSt-*b*-PCHO'nun GPC kromatogramı monomodal olup başlangıç makrofotobaşlatıcısına atfedilen hiçbir pik gözlenmedi (Şekil 4.6). Bu da fotopolimerizasyon işlemi sırasında makrofotobaşlatıcının tamamen tükendiğini göstermektedir.

Ayrıca sentezlenen polimerlerin (PSt-PI ve PSt-*b*-PCHO) termal davranışları termogravimetrik ve diferansiyel termal analiz (TGA/DTA) ile araştırıldı. PSt-PI homopolimerinin ve PSt-PCHO di-blok kopolimerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) N_2 atmosferi altında diferansiyel termal analiz (DTA) ile ölçülmüştür (Şekil 4.11). PSt-PI'nin T_g değeri, literatürle uyumlu olarak 85.11 °C olarak bulundu. Bilindiği üzere, polistiren, molekül ağırlığına bağlı olarak ~ 60 ila ~ 110 °C arasında T_g değerine sahip olan berrak, amorf ve polar olmayan bir termoplastik üründür. Monodispers polistirenin moleküler ağırlıkları 1950 ila 95000 arasında olduğunda, camsı geçiş sıcaklığı 60.4 ile 106.7 °C arasındadır (Anonim 1993). PSt-PCHO di-blok kopolimeri, PSt bloğu için $T_g = 72.29$ °C ve PCHO bloğu için $T_g = 81.92$ °C olmak üzere iki camsı geçiş sıcaklığı göstermiştir. Kopolimer etkisinden dolayı, PSt bloğunun camsı geçiş sıcaklığının beklendiği gibi homo PSt'ninkinden daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11. PSt-PI ve PSt-*b*-PCHO'nun DTA izleri.

PSt-PI ve PSt-*b*-PCHO'nun termogravimetrik ısınma (TG) ve türev (DTG) eğrileri, Şekil 4.12'de gösterilmektedir. 35 °C ila 300 °C aralığı polimerlerin yüzeyine adsorbe olmuş nemin buharlaştığı aralıktır (Ansari ve Akhtar, 2016). Burada, PSt homo ve PSt-PCHO blok kopolimer için ağırlık kaybı çok daha düşüktür. Bu analiz, çevresel nemin sentezlenen polimerlerin özelliklerini etkilemediğini göstermektedir. Maksimum ağırlık kaybı 310-460 °C sıcaklık aralığında meydana gelmekte olup, bu durum ana zincir pirolizine ve stirenin bozunmasından kaynaklanan aromatiklerin evrimine atfedilebilir. Her iki polimerin detek ana aşamada ve tek maksimum bozunma sıcaklığında (T_{max}) bozunduğu görülmektedir; PSt-PI için 398 °C ve PSt-PCHO blok kopolimer için 397 °C. Şekil 4.12'deki TG ısınma eğrilerinden görüldüğü gibi, PSt-PI'nin başlangıç bozunma sıcaklığı, 334 °C, PSt-PCHO blok kopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığından daha düşüktür. Bu durum PCHO bloğunun PSt uç zincirlerine kovalent bağlarla bağlanmasının polimerin termal stabilitesini artırarak polimerin bozunma sıcaklığını daha yüksek değerlere kaydırıldığını göstermektedir.



Şekil 4.12. PSt-PI ve PSt-*b*-PCHO'nun TG ve DTG profilleri

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER

İyi tanımlanmış uç zincir fonksiyonlu polistiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-PI) RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentezlenmesi için alternatif bir sentetik yaklaşım gösterildi. Yeni bir fotoreaktif ksantat zincir transfer ajanı (CTA-PI) ilk defa sentezlendi ve polistirenin RAFT/MADIX polimerizasyonu için başarılı bir şekilde kullanıldı. CTA-PI'nin yapısal karakterizasyonu için FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopisi kullanıldı. Spektral ve GPC analizleri, iyi tanımlanmış bir yapıya sahip dar dağılımlı bir polistiren makrofotobaşlatıcı oluşumunu göstermiştir. Bu tür makrofotobaşlatıcılar, ışıkla başlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyonda blok kopolimerlerin sentezlenmesi için ön-polimerler olarak kullanılabilir. Sentezlenen polimerlerin termal davranış çalışmaları PCHO bloğunun PSt uç zincirlerine eklenmesinin, elde edilen blok kopolimerin termal kararlılıklarını arttırdığını göstermiştir.

KAYNAKLAR

- ANSARİ, A., AKHTAR, M.J., 2016. Investigation on electromagnetic characteristics, microwave absorption, thermal and mechanical properties of ferromagnetic cobalt–polystyrene composites in the X-band (8.4–12.4 GHz). *RSC Advances*, (17):13846-13857.
- BACHOFNER, H. E., BERINGER, F. M., and MEITES, L. 1958. Diaryliodonium Salts. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 80:4269-4274
- BEŞERGİL, B., 1995. “Polimer Kimyası”, Gazi Kitapevi, Ankara, 1-468 (2003).
- BOZTUĞ, A., “Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 1- 70.
- BRAUNECKER, W. A., Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.*, 32(1):93-146.
- CAMPBELL, I. M., 1994. Introduction to Synthetic Polymers, Oxford University Press, Inc., New York.
- CARLINI, C., and ANGIOLINI, L., 1995. Polymers as Free Radicals Photoinitiators. *Adv. Polym. Sci.*, 123:127-214. *Macromolecules*, 31:5559-5562
- CHİEFARİ, J., 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules*, 31(16): 5559-5562.
- CHİEFARİ, J., MAYADUNNE, R. T., MOAD, C. L., MOAD, G., RIZZARDO, E., POSTMA, A., SKIDMORE, M. A., THANG, S. H., 2003. Thio carbonyl thio Compounds (SC (Z) S– R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. *Macromolecules*, 36(7):2273-2283.
- CHONG, Y., KRSTINA, J., LE, T. P., MOAD, G., POSTMA, A., RIZZARDO, E., THANG, S. H., 2003. Thio carbonylthio compounds [SC (Ph) S– R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT Polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). *Macromolecules*, 36(7):2256-2272.
- CORRALES, T., CATALİNA, F., PEİNADO, C., ALLEN, N., 2003. Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159 (2):103-114.
- DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. *J. Macromol. Sci. Part. A-Pure and Applied Chemistry*, 42:21-30
- DEGIRMENCI, M., BENEK, N., DURGUN, M. 2017. Synthesis of benzoin end-chain functional macrophotoinitiator of poly (d, l-lactide) homopolymer and poly(ε-caprolactone)-poly (d, l-lactide) diblock copolymer by ROP and their use in photo induced free radical promoted cationic copolymerization. *Polym. Bull.*, 74(1):167-181.
- DEGIRMENCI, M., CİANGA, I., HIZAL, G., YAGCI, Y., 2002. Synthesis, characterization and application of polymeric photoinitiators prepared by atom

- transfer radical polymerization and ring-opening polymerization. *Polymer Preprints (USA)*, 43(2):22-23.
- DEGIRMENCI, M., CİANGA, I., YAGCI, Y., 2002. Synthesis of Well-Defined Polystyrene Macrophotoinitiators By Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, 203:1279-1284.
- DEGIRMENCI, M., GENLI, N., 2009. Synthesis of Well Defined Telechelic Macrophotoinitiator of Polystyreneby Combination of ATRP and Click Chemistry. *Macromol. Chem. Phys.*, 210(19):1617-1623.
- DEGIRMENCI, M., GOKKAYA, C., DURGUN, M., 2006. One-step synthesis of a mid-chainfunctional macrophotoinitiator of a polystyrene-poly (ϵ -caprolactone) diblock copolymer via simultaneous ATRP and ROP using a dual-functional photoinitiator. *Polym. J.*, 48(2):139.
- DEGIRMENCI, M., HIZAL, G., YAGCI, Y., 2002. Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly (ϵ -caprolactone) and their use in block copolymerization. *Macromolecules*, 35(22):8265-8270.
- DESTERAC, M., BZDUCHA, W., TATON, D., GAUTHIER, I., ZARD, S. Z., 2002. Xanthates as Chain Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O Alkyl Group. *Macromol. Rapid Commun.*, 23(17):1049-1054.
- DSC Measurements of Polystyrene -The Effects of Molecular Weight on Glass Transition- Hitachi High-Tec Science Corporation, 68:1993.
- DURMAZ, Y. Y., TASDELEN, M. A., AYDOGAN, B., KAHVECI, M. U., YAGCI, Y., 2009. Light induced processes for the synthesis of polymers with complex structures. In *New smart materials via metal mediated macromolecular engineering*, Springer; pp.329-341.
- FISCHER, H., RADOM, L., 2001. Factors Controlling the Addition of Carbon-Centered Radicals to Alkenes. An Experimental and Theoretical Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(8):1340-1371.
- GREEN W.A., 2010. *Industrial Photoinitiators: A technical guide*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- GUNGOR, A., (1987). *UV -Isinlari ile Sertlestirilen Polimerik Filmlerin Hazirlanmasi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlari*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- GONDI, S. R., VOGT, A. P., SUMERLIN, B. S., 2007. Versatile pathway to functional telechelics via RAFT polymerization and click chemistry. *Macromolecules*, 40(3):474-481.
- JAKUBOWSKI, W., MATYJASZEWSKI, K., 2006. New Segmented Copolymersby Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Ring Opening Polymerization. *Macromol Symp.*, 240:213–223.
- JENKINS, A. D., JONES, R. G., MOAD, G., 2009. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called" controlled" radical or" living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure Appl. Chem.*, 82(2): 483-491.
- KARTAL, B., YILDIKO, U., OZTURK, S., ATA, A. C., CAKMAK, I., 2014. Study of Solution Polymerization of Styrene in the Presence of Poly (ethyleneglycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives. *Journal of Macromolecular Science*, 51(12):990-998.

- KEDDIE, D. J., MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S. H., 2012. RAFT agent design and synthesis. *Macromolecules*, 45(13):5321-5342.
- KESİM, H., 2002. "Poli(N-izopropil-akrilamid/maleik-anhidrit)/polietilen glikol/polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6.
- KICKELBICK, G., PAIK, H.J., MATYJASZEWSKI, K., 1999. Immobilization of the copper catalyst in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 32(9):2941-2947.
- KOTANI, Y., KAMIGATIO, M., SAWAMATO, M., 1999. Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan.
- LANSALOT, M., DAVIS, T., HEUTS, J., 2002. RAFT miniemulsion polymerization Influence of the structure of the RAFT agent.
- LITTLE, L., POLING, G., LEJA J., 1961. Infrared spectra of xanthate compounds: II. Assignment of vibrational frequencies. *Can. J. Chem*, 39(4):745-754.
- LOWE, A. B., MCCORMICK, C. L., 2007. Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co) polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. *Prog. Polym. Sci*, 32(3):283-351.
- MARDARE, D., MATYJASZEWSKI, K., 1994. "Living radical polymerization of vinyl-acetate", *Macromolecules*, 27:645-649,
- MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685p
- MATYJASZEWSKI, K., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. *Journal of American Chemical Society*, 7:36-41.
- MATYJASZEWSKI, K., 2012. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. *Macromolecules*, 45(10):4015-4039.
- MATYJASZEWSKI, K., XIA, J., 2001, Atom transfer radical polymerization, *Chemical Reviews*, 101:2921-2990.
- MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG S. H., 2005. Living radical polymerization by the RAFT process. *Aust. J. Chem*, 58(6): 379-410
- MOAD, G., RIZZARDO, E., THANG, S. H., 2010. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. In *Material Matters*, Sigma-Aldrich: The USA, Vol. 5, pp, 1-8.
- NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B., 2013. Nitroxide-mediated polymerization. *Prog. Polym. Sci*, 38(1):63-235.
- NUYKEN, O., PASK, S., 2013. Ring-opening polymerization an introductory review. *Polymers*, 5(2):361-403
- PATEL, V. K., VISHWAKARMA, N. K., MISHRA, A. K., BISWAS, C. S., MAITI, P., RAY, B., 2013. Synthesis of alkyne-terminated xanthate RAFT agents and their uses for the controlled radical polymerization of N-vinyl pyrrolidone and the synthesis of its block copolymer using click chemistry. *J. Appl. Polym. Sci*, 127(6):4305-4317.
- PATEL, V. K., VISHWAKARMA, N. K., SINGH, S., MITRA, K., RAMESH, K., MISHRA, N., RAY, B., 2016. Synthesis of fluorescence poly(N-vinylpyrrolidone) via click chemistry using azide-terminated xanthate mediator

- (S)-2-(4-azidobutyl propionate)-(O-ethylxanthate). *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65(6):269-276.
- PISKIN, E., 1987. "Polimer Teknolojisine Giriş", İnkılap Kitabevi, Ankara, 1-199.
- SAÇAK, M., 2002. "Polimer Kimyası", Gazi Kitabevi, Ankara, 1-525.
- SAÇAK, M., 2006. "Polimer Kimyası", Gazi Kitabevi.
- SANDEAU, A., MAZIERES, S., VERGELATI, C., CORRIOL, C., DESTARAC, M., 2011. Dixanthate-terminated poly(butylene terephthalate). A novel RAFT/MADIX agent for the synthesis of well-defined tri block copolymers resulting from consecutive step-and-chain-growth polymerization processes. *Polymer Chemistry*, 2(11):2490-2499.
- SHIM, S., LEE, H., CHOE, S., 2004. Synthesis Of Functionalized Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate) Nano particles By a RAFT Agent Carrying Carboxyl end Group, *Macromolecules*, 37:5565-5571.
- TASKIRAN, I., EZDESİR, A., ERBAY, E., YAGCI, M. A., COBEK, M., BILGIC, T., 1999. *Polimerler-1*, Pagev Yayınları.
- UYAR, Z., ONCEL, A., 2018. Preparation of a star-type telechelic macrophotoinitiator of poly (ϵ -caprolactone) and its use in photoinduced free radical promoted cationic polymerization. *J. Polym. Res*, 25(11):245.
- UYAR, Z., KAYA, E., 2018. Synthesis of an (AB)₄-type Star Block Copolymer of L-lactide and Cyclohexene Oxide from a Tetra-Arm Telechelic Macrophotoinitiator. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*, 5(3):1105-1118.
- UYAR, Z., DEGİRMENCI, M., GENLİ, N., YILMAZ, A., 2017. Synthesis of well-defined bis benzoin end-functionalized poly (ϵ -caprolactone) macrophotoinitiator by combination of ROP and click chemistry and its use in the synthesis of star copolymers by photoinduced free radical promoted cationic polymerization. *Designed Monomers and Polymers*, 20(1):42-53.
- UYAR, Z., DURGUN, M., YAVUZ, M. S., ABACI, M. B., ARSLAN, U., DEGİRMENCI, M., 2017. Two-arm PCL and PLLA macrophotoinitiators with benzoin end-functional groups by combination of ROP and click chemistry and their use in the synthesis of A₂B₂ type miktoarm star copolymers. *Polymer*, 123:153-168.
- UYAR, Z., GENLİ, N., CAY, B., ARSLAN, U., DURGUN, M., DEGİRMENCI, M., 2019. Synthesis and characterization of an A₂B₂-type miktoarm star copolymer based on poly(ϵ -caprolactone) and poly(cyclohexene oxide). *Polym. Bull*, 76(2):553-573.
- VASILIEVA, Y., SCALES, C., THOMAS, D., EZZEL R., LOWE, A., AYRES, N., MCCORMICK, C., 2005. Controlled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43:3141-3152.
- QUEMENER, D., DAWIS, T. P., BARNER, K. C., STENZEL, M., H. 2006. RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers. *Chem. Commun*, (48):5051-5053.
- QUINN, F., RIZZARDO, E., DAVIS, T., 2001. Ambient Temperature Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Chemical Communication*, 1044-1045.

- WEN, Y., JIANG, X., LIU, R., YIN, J., 2009. Amphiphatic hyperbranched polymeric thioxanthone photo initiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization. *Polymer*, 50(16):3917-3923.
- WILLARD, K., 2000. UV-EB Curing for Automotive Coatings, Rad. Tech. Report, November-December 18.
- YAGCI, Y., BORBELY, J., SCHNABEL, W., 1989. On the mechanism of a cyclphosphine oxide promoted cationic polymerization. *Eur. Polym. J.*, 25(2):129-131.
- YAGCI, Y., DEGIRMENCI, M., 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerization by Using Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and Ring-Opening Polymerization Methods. In *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society; Vol. 854:383-393.
- YAGCI, Y., JOCKUSCH, S.; 2010. N. J. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, 43(15): 6245-6260.
- YAGCI, Y., KORNOWSKI, A., SCHNABEL, W., 1992. N-alkoxy-pyridinium and N-alkoxy-quinolinium salts as initiators for cationic photopolymerizations. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*, 30(9):1987-1991.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ferhat TURGUT
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Yüksekova / 1989
e-mail : Ferhatturgut.1989@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şemsettin ONAY Lisesi	2007
Üniversite	: Şanlıurfa Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kimya Ana Bilim Dalı	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2019	Yüksekova Atatürk Lisesi	Kimya öğretmeni
2018	Yüksekova Farabi Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi	Kimya öğretmeni