T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU VE FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİYLE FARKLI KOLLU AB_2 TİPİ YILDIZ KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

Tuba BOZKUŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Tuba BOZKUŞ'un hazırladığı **"Halka Açılması Polimerizasyonu ve Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemlerinin birleştirilmesiyle Farklı Kollu AB_2 Tipi Yıldız Kopolimerlerinin 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 : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ .....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR .....

Üye : Doç. Dr. Nasrettin 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: 15154

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
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
2.1.Polimerler Hakkında Bilgi 3
2.2.Polimer Kimyasının Gelişimi 3
2.2.1.Sentetik polimer kimyasına genel yöneliş 6
2.3.Polimerlerin Sınıflandırılması 7
2.3.1.Kimyasal yapılarına göre polimerler 7
2.3.2.Bileşiklerin kaynağına göre polimerler 8
2.3.3.Polimer zincirinin yapısına göre polimerler 9
2.3.4.Isısal davranışlarına göre polimerler 10
2.3.5.Teknolojik kullanımlarına göre polimerler 11
2.3.6.Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler 11
2.3.7.Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler 12
2.3.8.Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler 13
2.3.9.Mekanik özelliklerine göre polimerler 13
2.3.10.Monomerlerin sıralanmasına göre polimerler 13
2.3.11.Dallanma tipine göre polimerler 15
2.4.Kontrollü Yaşayan Polimerizasyon Türleri 16
2.4.1.Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) 19
2.4.1.1.ATRP' de kullanılan bileşikler 22
2.4.2.Kararlı Radikal Polimerizasyonu (SFRP) (Nitroxide Mediate Polimeritation) 25
2.4.3.Geri Dönüşümlü Katılma Ayrılma Polimerizasyonu (RAFT)(Reverible Eddication Fragmentation Polymerision) 43
2.5.Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) 27
2.5.1.Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP) Mekanizması 28
2.6.Makrofotobaşlatıcılar 29
2.6.1.Bölünme tipi makrofotobaşlatıcılar 30
2.6.2.Hidrojen koparılması türü makrofotobaşlatıcılar 32
2.6.3.Halojen uç grup içeren makrofotobaşlatıcılar 32
2.7.Fotopolimerizasyon 33
2.7.1.İyonik fotopolimerizasyon (fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon) 34
2.7.2.Serbest radikal fotopolimerizasyonu 35
2.7.3.Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar 36
2.8.Kopolimerizasyon 37
2.8.1.Miktoarm yıldız tipi polimerler 38
3.MATERYAL ve YÖNTEM 40
3.1.Materyaller 40
3.1.1.Kullanılan araç ve gereçler 40
3.1.2.Kullanılan kimyasal maddeler 40
3.1.3.Kullanılan cihazlar 41
3.2.Yöntem 42
3.3.Sentez 42
3.3.1.Sodyum benzoin tuzu ve epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin sentezleri 42
3.3.2.Dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin başlatıcısının sentezi [B-$(OH)_2$] 43
3.3.3.Benzoin fotoreaktif uç grubuna sahip iki kollu poli(ε-kaprolakton) makrofotobşlatıcısının sentezi [B-$(PCL)_2$] 43
3.3.4.AB_2 tipi yıldız kopolimerin sentezi [PCHO-$(PCL)_2$] 43
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 45

5.SONUÇLAR ve ÖNERİLER 45
KAYNAKLAR 58
ÖZGEÇMİŞ 61

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

HALKA AÇILMASI POLİMERİZASYONU VE FOTOKİMYASAL KATYONİK POLİMERİZASYON YÖNTEMLERİNİN BİRLEŞTİRİLMESİYLE FARKLI KOLLU AB_2 TİPİ YILDIZ KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

Tuba BOZKUŞ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2019, Sayfa: 61

Bu tez çalışmasında halka açılması polimerizasyonu (ROP) ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemlerinin birleştirilmesiyle farklı kollu AB_2 tipi yıldız kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu verilmiştir. Çalışma beş basamakta gerçekleştirilerek tamamlandı. Birinci basamakta, benzoin bileşiğinin NaH ile reaksiyonundan bir benzoin tuzu elde edildi. İkinci basamakta, sentezlenen benzoinin sodium tuzunun epiklorohidrin ile tepkimeye sokulmasından epoksi uçlu gruplu benzoin bileşiği sentezlendi. Üçüncü basmakta, epoksi uçlu benzoin bileşiği hidroliz edilerek epoksit uç grubu –OH fonsiyonel gruplarına dönüştürüldü. Dördüncü basmakta, ε-Kaprolakton (ε-CL) monomeri, $Sn(Oct)_2$ katalizörü ve elde edilen bu dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin başlatıcısı varlığında 110 ^oC'de ROP yöntemi ile polimerleştirilerek zincir ucunda benzoin fotoaktif grubu bulunduran poly(ε-kaprolactone) makrofotobaşlatıcısı [B-$(PCL)_2$] sentezlendi. Beşinci ve son basamakta ise, siklohekzen oksit monomeri B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı varlığında fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilerek PCL ve PCHO segmentlerinden oluşan AB_2 tipi yıldız bir kopolimer elde edildi. Çalışmada elde edilen tüm maddelerin karakterizasyonu yapıldı. Karakterizasyonda elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis ve Floresans teknikleri kullanıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Poly(ε-kaprolakton), siklohekzen oksit, halka açılma polimerizasyon makrofotobaşlatıcı, fotokimyasal katyonik polimerizasyon, AB_2-tipi yıldız kopolimer

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF AB_2-TYPE MIKTOARM STAR COPOLYMERS BY COMBINATION OF RING OPENING POLYMERIZATION AND PHOTOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION METHODS

Tuba BOZKUŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Year: 2019, Page: 61

In this study, the synthesis and characterization of AB_2-type miktoarm star copolymers obtained via combination of ring opening polymerization (ROP) and photoinitiated cationic polymerization have been described. The study has been completed in 5 steps. In the first step, a benzoin salt was obtained from the reaction of the benzoin compound with NaH. In the second step, the epoxy terminated benzoin compound was synthesized by the reaction of the synthesized benzoin sodium salt and epichlorohydrin. In the fourth step, the ROP of ε-caprolactone (ε-CL) monomer has been performed at 110^{o}C in the presence of $Sn(Oct)_2$ (as the catalyst) and dihydroxy end-functionalized benzoin obtained (as the initiator) to synthesize a well-defined two arma macrophotoninitiator of PCL with benzoin end-functional group [B-$(PCL)_2$]. In the fifth and final step, the synthesized B-$(PCL)_2$ was used as precursor in photoinitiated cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer to synthesize an AB_2-type miktoarm star copolymer composed of one PCHO and two PCL segments. All the molecules obtained were characterized. In the characterization, elemental analysis, FT-IR, 1H-NMR, GPC, UV-Vis and Fluorescence techniques were used.

KEYWORDS: Poly(ε-caprolactone), cyclohexene oxide, ring-opening polymerization, macrophotoinitiator, photoinitiated cationic polymerization, AB_2-type star copolymer

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın ve hayatımın her aşamasında desteğini sürekli hissettiğim ve yüksek lisans da her zaman yanımda olan değerli Tez Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ' ye teşekkürlerimi en içten dileklerimle sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Zafer UYAR ve değerli eşi Dr. Öğretim Üyesi Ebru UYAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımı sürdürmemde büyük katkıları ve desteği olan yüksek lisans arkadaşlarım Adile ÖNCEL, Emel KAYA, Ferhat TURGUT ve doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN' a ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca gerek çalışma hayatımda gerekse özel hayatımda her daim varlıklarıyla bana güç veren başta annem Fehime BOZKUŞ ve babam Abdullah BOZKUŞ olmak üzere geniş ailemin diğer üyelerine de teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.Polimerizasyon işlemi ile büyük yapılı polimer molekülünün oluşması 5
Şekil 2.2.Polimer zincirlerinin kısa gösterim şekilleri 6
Şekil 2.3.Polidimetilsiloksan (silikon) 8
Şekil 2.4.Polietilen 8
Şekil 2.5.Doğal kauçuk 9
Şekil 2.6.Dallanmış bir polimerin yapısı 10
Şekil 2.7.Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk 10
Şekil 2.8.Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi 12
Şekil 2.9.SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları 18
Şekil 2.10.(Mt^n-Y /L) kompleks katalizörü eşliğinde X-Mt^n+1-Y / L kompleksinin oluşumu 20
Şekil 2.11.Halka açılması polimerizasyonu mekanizması 27
Şekil 2.12.Fotoaktif başlatıcının hazırlanması 30
Şekil 2.13.Homopolimer ve blok kopolimerden oluşmuş olan bir karışım 31
Şekil 2.14.Vinil monomerlerin polimerizasyonlarının başlaması 32
Şekil 2.15.Blok kopolimer gösterimi 32
Şekil 2.16.-OH, -NH_2 veya –COOH uç grubuna sahip polimerlerin trikloroasetil izosiyonat ile reaksiyonu sonucu -$CC1_3$ uç grubuna sahip polimer elde edilmesi. 33
Şekil 2.17.Farklı blok kopolimer tipleri 34
Şekil 2.18.Monomerlerin bağlanış sırasına göre kopolimer tipleri 38
Şekil 2.19.Miktoarm yıldız tipi polimerin şematik gösterimi 39
Şekil 4.1.Sodyum benzoin tuzunun sentezi 45
Şekil 4.2.Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin sentezi 45
Şekil 4.3.Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$) 46
Şekil 4.4.Dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin (ROP başlatıcısı) sentezi 47
Şekil 4.5.Dihidroksi uç fonsiyonlu benzoin bileşiğinin (ROP başlatıcısı) ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$) 47
Şekil 4.6.Benzoin uç grup fonksiyonlu B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısnın halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile sentezi 48
Şekil 4.7.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısının (**a**) ve PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin (**b**) FT-IR grafikleri 49
Şekil 4.8.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısnın ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: Dötero aseton) 50
Şekil 4.9.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı (**a**) ve PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin (**b**) GPC grafikleri 51
Şekil 4.10.Dihidroksi uç fonksiyonlu başlatıcı [B-$(OH)_2$], ve poly(ε-kaprolakton) makrofotbaşlatıcısının [B-$(PCL)_2$], UV-Vis grafikleri 52
Şekil 4.11.Dihidroksi uç fonksiyonlu başlatıcı [B-$(OH)_2$] ve poly(ε-kaprolakton) makrofotbaşlatıcısının, [B-$(PCL)_2$], floursence emisyon spektrumları (λ_{ext}= 330 nm) 53
Şekil 4.12.Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-$(PCL)_2$ tipi farklı kollu yıldız koplimerin sentezi 54
Şekil 4.13.PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$) 55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PVC	Poli vinil klorür
PTFE	Politetrafloroetilen
SBR	Stiren bütadien kopolimeri
PET	Polietilen teraftalat
PU	Poliüretan
Teflon	Politetrafloroetilen
Naylon 6,10	Poli(hegzametilensebakamit)
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PCHO	Polisiklohekzen oksit
PCL	Poli(ε-kaprolakton)
B	Bezoin bileşiği
B-$(PCL)_2$	Benzoin uç fonksiyonlu PCL makrofotobaşlatıcı
PCHO-$(PCL)_2$	AB_2 tipi yıldız kopolimer
ε-CL	ε-kaprolakton
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi
LC-MS	Sıvı Kramotografisi- Kütle Spektroskopisi
NaN_3	Sodyum Azid
HF	Tetrahidrofuran
CH_2CI_2	Diklorometan
DMF	Dimetilformami

1.GİRİŞ

Polimer kelime anlamı olarak birçok parça anlamına gelmektedir. Monomer olarak adlandırılan küçük yapılı moleküllerin sıralı dizilimleri sonucu oluşan zincirleme reaksiyona girerek kendi kendilerine oluşturabilen maddelerdir. Hayatın her alanında karşımıza çıkmaktadır ve polimer maddesi bir anda ortadan kalkarsa yaşamsal fonksiyonlar durma noktasına gelebilir. Polimerler saç bakım malzemeleri, gıda ürünleri, plastik malzemelerde bulunmaktadır.

Polimerler pek çok çeşitte bulunabilir fakat genelde iki ana başlık altında bulunurlar. Doğal yöntemlerle kendi başlarına oluşmuş polimerler ve sentetik olarak elde edilmiş polimerler şeklinde ikiye ayrılır.

Polimerleri kullanım alanlarına göre inceleyelim.

1.Giyeceklerimiz: Hayatımızın birçok alanında kullandığımız eşyalarımız, giydiğimiz elbiselerimiz, ayakkabılarımızın tümünün polimer malzemelerden yapılmış olduğunu hiç düşünmemiş olabiliriz. Örneğin, yürüyüş botlarının pek çoğunun altı poliüretandan yapılmıştır. Ayrıca günlük hayatta giydiğimiz elbiselerinde pek çoğu yün pamuklu (Selüloz) doğal polimerik maddelerden veya sunni yollarla elde edilmiş poliakrilonitril gibi ürünler kullanılarak üretilmiştir.

2.Ambalaj koruma ve bazı ürünler: Paketlemede kullanılan malzemelerin birçoğu polimerik yapılardan oluşur. Bu malzemelerin bazıları naylon olduğu gibi bir kısmı da polipropilenden, polyesterden veya polietilenden yapılmıştır. Örneğin, çocuk bezlerinde su sızdırmaz polietilen veya doğal kauçuk kullanılır.

3.Ev yapı malzemeleri: PVC borular evlerde bulunan su tesisatının en önemli parçalarıdır. Evlerimizde bulunan elektrik tesisatındaki bakır teller dışındaki hemen hemen her şey polimerik malzemelerden oluşmuştur.

4.Taşımacılık: Modern bir otomobilde; lastikler, lastik fiberleri döşemeler ve boya hariç yaklaşık 150 kg polimer madde kullanılır. Otobüs ve otomobil gibi birçok kara taşıtında polimer malzemeler sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca polimer malzemelerin hafif ve dayanıklı olması nedeniyle de uçaklarda da yakıttan tasarruf amaçlı metal kullanımının azaltarak polimer kullanımının arttığını gözlemlemekteyiz.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Polimerler Hakkında Bilgi

Son dönemlerde naylon, plastik, poliester gibi isimlerle karşılaştığımız polimerik maddeler günlük hayatımızın vazgeçilmezlerinden olmuşlardır. Günümüzde yatak süngerinden diş fırçasına, ayakkabıdan yapıştırıcıya, plastik torbadan otobüslerin iç aksamlarına kadar hayatımıza dahil olan bu sentetik polimerler başlı başına bir endüstri alanı oluşturarak ülke ekonomilerinde büyük bir yer tutmuşlardır. Sentetik polimerler dışında doğada kendiliğinden oluşmakta olan doğal polimerler de vardır. Selüloz, nişasta, doğal kauçuk gibi kendiliğinden var olmuş doğal polimerler insanların barınma, yiyecek ve giyecek gibi ihtiyaçlarını çok eskiden beri karşılamaktadır (Uzluk, 2008).

Polimerler için tanımlanan uzun zincir kavramı bunların kimyasının ve fiziğinin gelişmesinde önemli bir çıkış noktası olmuştur.

Monomer olarak tanımlanan küçük molekül kütleli kimyasal maddeler, kovalent bağlarla bir araya gelerek büyük moleküller oluşturabilen birimlerdir.

Polimer tanımı yapılacak olursa çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan büyük moleküllerdir (Saçak, 2004).

2.2.Polimer Kimyasının Gelişimi

İnsanlar, sentetik polimerlerin ticari amaçlı olarak üretimine başlamadan önce giyim, kuşam, dokuma alanlarındaki ihtiyaçlarını doğal liflerden elde etmiştir. Bu doğal lifler yün, pamuk, keten gibi doğada kolay bulunabilen polimer yapılı liflerdir. Bunun yanında günlük hayatta kullandıkları malzemelerin büyük bir kısmını taş, tuğla, cam, çelik ve çimento gibi maddelerden karşılamışlardır. İlerleyen dönemlerde ise ‘sentetik kumaş, suni deri ‘ gibi isimlerin verildiği sentetik yollarla elde edilen polimerlerden yapılan malzemeler kullanılmaya başlandı.

Polimerler büyük moleküllü kimyasal türlerdir. Bazı maddelerin (polimer) moleküllerinin sürekli karşılaşılan ve kullanılan moleküllerden çok daha büyük olduğuna yönelik ilk görüşler 1900'lü yılların başında Staundinger tarafından ortaya atılmıştır. Uzun yıllar aradan sonra Staundinger'in bu önerisi kabul edilmiş olup polimer kelimesi bilimsel anlamda kullanılmaya başlanmıştır. Polimer teknolojisi ve polimer kimyası bilimleri zamanla çok hızlı gelişme göstererek önemli birer bilim dalı haline gelmişlerdir.

Polimerler kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarla kullanılabilen, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan, hafif, ucuz ve mekanik özellikleri yeterli olan maddelerdir. Bu avantajlı özelliklerinden dolayı yalnızca kimya alanında değil tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da büyük önem arz etmekte ve kullanım alanı yaratmaktadır (Akbulut, 2008).

Bazı polimerlere ve monomerlere örnek verecek olursak;

Stiren: (CH_2=CHPh),
Polivinilklorür: (-CH_2-CHCl)n,
Etilen: (CH_2=CH_2),

Polietilen: (-CH_2-CH_2-)n,
Vinilklorür: (CH_2=CHCl) gibi.

Doğada ve canlı yaşamında yer alan organik ve inorganik polimerler bulunur. Bunlar dışında yapay olarak birden fazla polimer üretilmiştir. Bunlar arasında günlük yaşamda kullanım olarak en çok tercih edilen polimerler PVC (Poli Vinil Klorür), PU (Poliüretan) ve TEFLON (Politetrafloroetilen)' dir.

Poli Vinil Klorür, yapı olarak plastik olup oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Üretimi yapılan polimerler arasında dünya üçüncüsüdür(C_2H_3Cl)n. Poli Vinil Klorür (PVC), işlenilip plastikleştirildiğinde çeşitli özelliklere sahip olur. Bu

özellikler esneklik, kuruluk ve kararlılıktır. Poliüretan (PU), yoğunluğu düşük olan ve görünüm olarak da köpük, cam, kauçuk ya da verniğe benzeyen maddedir. Poliüretanlar termoplastik sınıfında yer alırlar ve camlaşma sıcaklığının üstünde bir sıcaklıkta yer alırlarsa yumuşayabilir ve işlenebilirler. Ticari adı teflon olan Politetrafloroetilen (PTFE)' de günlük hayatta çok karşılaşılan polimerler arasında yer alır $(-CF_2-CF_2)n$.

Polimerler için tanımlanan uzun zincir kavramı bunların kimyasının ve fiziğinin gelişmesinde önemli bir çıkış noktası olmuştur.

Monomer olarak tanımlanan küçük molekül kütleli kimyasal maddeler, kovalent bağlarla bir araya gelerek büyük moleküller oluşturabilen birimlerdir.

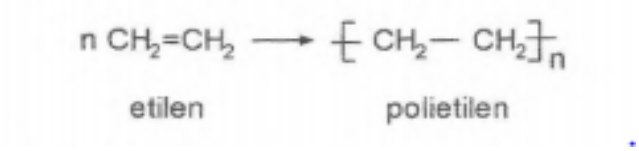
Polimer tanımı yapılacak olursa çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanması sonucu oluşan büyük moleküllerdir (Saçak, 2004).



Şekil 2.1.Polimerizasyon işlemi ile büyük yapılı polimer molekülünün oluşması

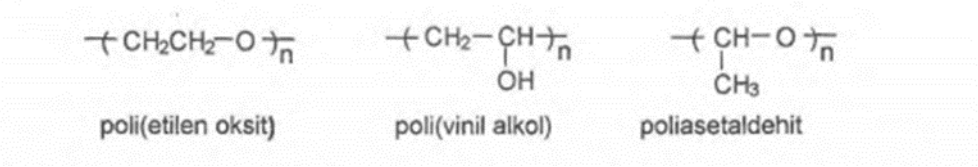
Şekil 2.1'de görüldüğü gibi monomerler polimerizasyon tepkimeleriyle gerçekleşen tepkimelerle polimer molekülüne dönüşürler. Bu yolla yüzlerce monomerin bir araya gelmesiyle polimerler oluşur.

Polimer zinciri; birden fazla monomerin bir araya gelmesiyle meydana gelir. Tekrarlanan birim ise;

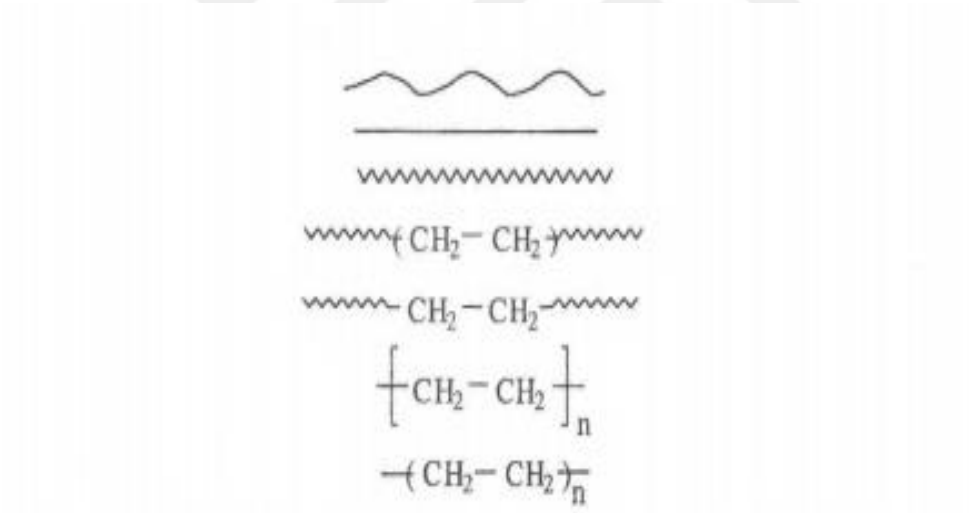


şeklindedir. Verilen polimerizasyon tepkimesinde de görüldüğü gibi parantez içerisinde verilen yapı tekrarlanan birimdir(mer).

Örn;-CH_2-CH_2-polietilenin yinelenen birimi(mer).



Polimer halka zinciri, küçük moleküllerin kovalent bağlarla oluşturduğu moleküler yapıya denir. Bu halkaların yani çok fazla sayıda monomerin birleşmesiyle oluşurlar (Saçak, 2002)



Şekil 2.2.Polimer zincirlerinin kısa gösterim şekilleri

2.2.1.Sentetik polimer kimyasına genel yöneliş

Doğada polimerik maddelerin endüstriyel işlenmesinde görülen sorunların başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar ve ortaya çıkan ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin uygun olmayışı sayılabilir. Bunun yanında doğal

polimerlerin elde edilmesi çok zordur. Bu ve buna benzer olumsuzluklar nedeniyle doğal polimerler yerine sentetik polimerlere yönelimlerde artış gözlenmiştir.

Polimerlerin molekül ağırlığı ve dağılımı polimer yapılı malzeme için oldukça önemlidir. Çünkü molekül ağırlığının artmasıyla birlikte polimerik malzemenin yapısındaki birçok özellik değişebilmektedir. Değişen özellikler arasında griftlik ve moleküller arası çekim kuvvetinin artması yer almaktadır. Bu da polimerik yapının mekanik özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliğini, elektriksel iletkenliğini, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

Molekül ağırlıkları yüksek olan polimerler hazırlanarak yapının mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlanırken işlenebilmeleri noktasında zorluklar yaşanmaktadır. Hem kolay işlenebilir hem de mekanik özellikleri açısından yeterli olan ticari polimerik ürünlerde molekül ağırlığının 104-106 arasında olması beklenir. Oysa sentetik polimerlerde molekül ağırlığı 10 milyon değerinde olan ürünler elde edilebilmektedir. Biyopolimerler ve doğal polimerlerin molekül ağırlıkları ise çok daha yüksek değerdedir (Akbulut, 2008).

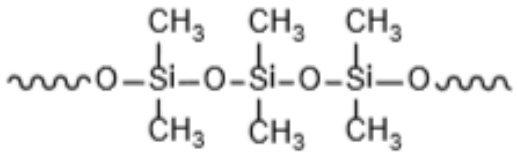
2.3.Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler; özellikleri bakımından kimyasal yapılarına, polimer zincirinin şekline, bileşiklerin kaynağına, teknolojik kullanımlarına, ısısal davranışlarına, tekrarlayan birimin bileşimine, polimer zincirinin yapısına, polimerleşme yöntemlerine, monomer çeşitlerine ve mekanik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılır (Baysal, 1994).

2.3.1.Kimyasal yapılarına göre polimerler

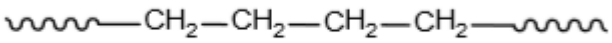
Kimyasal yapılarına göre polimerler ikiye ayrılır: organik ve inorganik polimerler.

İnorganik polimerler esas zincirlerinde karbon bulundurmayan ve karbona dayalı yapıda olmayan polimerlerdir. Organik polimerlere göre ısı ve mekanik dayanıklılıkları daha yüksektir. Bunlara örnek olarak silazan, borofan ve polidimetilsiloksan (silikon) verilebilir.



Şekil 2.3.Polidimetilsiloksan (silikon)

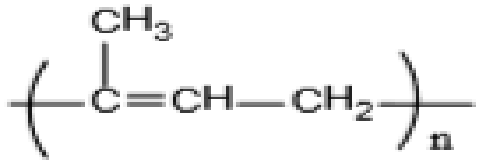
Organik polimerler ise organik yapılı moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Bunlara örnek olarak polietilen, poliesterler, poliamidler, polipropilenler, selüloz ve proteinler verilebilir (Baysal, 1994).



Şekil 2.4.Polietilen

2.3.2.Bileşiklerin kaynağına göre polimerler

Polimerler ‘doğal polimerler’ ve ‘yapay polimerler’ olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal polimerler farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşur. Canlı yaşamının ve doğal yaşamsal döngünün devam edebilmesinde rol alan DNA, RNA, proteinler ve enzimler doğal polimerlere örnek verilebilir. Bunların yanında selüloz ve nişasta gibi makromoleküller de doğal polimerlere örnek verilebilir.



Şekil 2.5.Doğal kauçuk

Polivinilklorür (PVC), polistiren (PS), polipropilen (PP), polimetil metakrilat (PMMA) gibi yaygın olarak kullanılan bazı polimerler özel olarak laboratuvarlarda sentezlenmektedirler (Baysal, 1994).

2.3.2.Polimer zincirinin yapısına göre polimerler

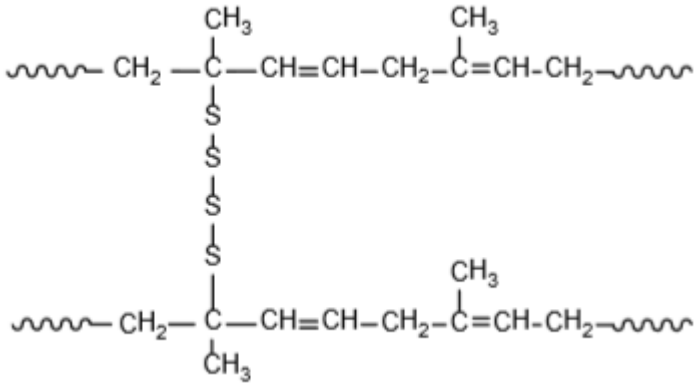
Polimerler zincirlerinin kimyasal ve fiziksel yapılarına göre dallanmış, çapraz bağlı ve lineer (doğrusal) polimerler olarak üçe ayrılır. Polimerlerin yapısını oluşturan karbon atomlarının birbirlerine kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan uzun ve düz zincirli polimerlere doğrusal (lineer) polimerler denir. Doğrusal polimerler genelde belli çözücülerde çözünürler. Doğrusal polimerlere örnek verilecek olursa Polivinilklorür (PVC), polietilen (PE), poliakrilonitril (PAN) gibi polimerler verilebilir.

Uzun ana polimer zinciri üzerinde basit kimyasal yapılara sahip dallanmalar bulunan polimerlere de dallanmış polimer denir. Bu tür polimerler genelde doğrusal polimerlere benzerlik gösterirler. Dallanmış polimerleri doğrusal polimerlerden ayıran özellikler farklı çözelti viskoziteleri, kristallenme oranlarının düşüklüğü ve farklı ışık saçılması gibi özelliklerdir. Polimer ana zincirinde dallanma oranı fazla ise polimerler bazı çözücülerde çözünmeden şişebilirler. Dallanmış bir polimerin yapısı Şekil 2.6'de verilmektedir.



Şekil 2.6.Dallanmış bir polimerin yapısı

Polimer ana zinciri üzerindeki dallar birden fazla zincire bağlıysa çapraz bağlı polimerler oluşur. Oluşan çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler, sadece çözücüyü yapısına alarak şişerler. Şişme oranlarını etkileyen faktör ise çapraz bağlanma oranlarının farklı olmasıdır. Çapraz bağlanma oranı ile şişme oranı arasında ters bir orantı vardır. Çapraz bağlanma oranı artarsa şişme oranı da azalır. Çapraz bağlanma oranı çok yüksek olan bir polimer şişmeyen katı halini alır. Çapraz bağlanma oranı düşük olan bir polimerinse kauçuksu elastomerik özellik göstermesi beklenir. Buna göre aşağıda Şekil 2.7.' de kısmen vulkanize edilmiş kauçuk çapraz bağlı polimerlere örnek verilebilir (Baysal, 1994).



Şekil 2.7.Kısmen vulkanize edilmiş kauçuk

2.3.4.Isısal davranışlarına göre polimerler

Polimerler ısısal davranışlarına göre termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Termoplastikler yüksek sıcaklık ve basınç altında yumuşar, akışkan özellik kazanır, çeşitli formlarda tekrar şekillenebilen doğrusal yapı

gösterirler. Bu maddeler uygun çözücülerde çözülebilir ve bu sayede farklı yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Termosetler ise özellikleri bakımından termoplastiklerin tersidir denebilir. Bu polimerler çapraz bağlıdırlar ve bundan dolayı çözücülerde çözünmezler. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar şekillendirilemezler ve yüksek sıcaklıklarda bozunurlar (Baysal, 1994).

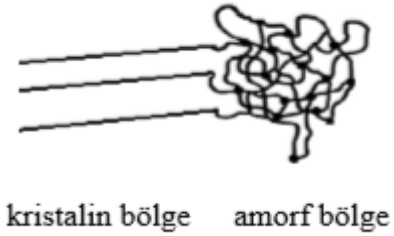
2.3.5.Teknolojik kullanımlarına göre polimerler

Teknolojik kullanım alanlarına göre polimerler beş gruba ayrılır. Bunlar, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılardır. Fiberler yüksek kristalik özellikli polimer lifleridir. Katkı maddesi içeren polimer karışımına ise ‘reçine’ ve reçinenin şekillendirilmiş haline ise ‘plastik’ adı verilir (Baysal, 1994).

2.3.6.Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler

Polimer zincirinin düzenlenişine göre polimerler amorf, yarı kristalin ve kristalin polimerler olmak üzere üçe ayrılır. Amorf polimer türünde polimer zincirleri iç içe geçmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılar ise polimer zincirleri belli bir düzen içerisindedirler ve bu şekilde kristallenmişlerdir. Son tür olan yarı kristalin polimerler ise polimerik yapıda kristalin ve amorf bölgeler yer alır (Şekil 2.8).

Amorf yapı polimerlere yumuşaklık özelliği kazandırırken kristal yapı ise polimere sertlik özelliği kazandırır. Bir polimer %100 amorf yapıda ise Tg (camsı geçiş sıcaklığı), %100 kristal yapıda bulunuyorsa Tm (kristal erime sıcaklığı), yarı kristalin yapı da ise hem Tm hem de Tg’ ye sahiptir (Baysal, 1994).



Şekil 2.8.Yarı kristalin bir polimerde kristalin ve amorf bölgelerin şematik gösterimi

2.3.7.Tekrarlayan birimin bileşimine göre polimerler

Bu polimer türünde yer alan polimerler poliakrilatlar, poliolefinler, poliesterler, poliamidler ve poliüretanlar olarak sınıflandırılırlar.

Poliakrilatlar, akrilik asit ve akrilit asit türevlerinden elde edilen polimer çeşitleridir. Bu çeşitlere örnek verecek olursak polimetil metakrilat ve poliakrilik asit örnek olarak verilebilirler.

Poliolefinler birbirine çift bağlarla bağlanmış monomerlerden oluşmuşlardır. Bunlara da polistiren ve polietilen örnek olarak verilebilir.

Poliesterler bir esterleşme ürünü olup alkoller ile karboksilli asitlerin esterleşmesi ile elde edilirler. Bunlara örnek olarak polietilen adipat ve polietilen tereftalat verilebilir.

Poliamidler de bir amidleşme ürünü olup aminlerle karboksilli asit gruplarının amidleşmesi sonucu oluşurlar. Bu gruba örnek olarak da polihekzametilen adipamid (Naylon 6,6) ve poliepsilonkaprolaktam (Naylon6) verilebilir.

Son olarak Poliüretanlar da izosiyanat grupları ile alkollerin üretan oluşumu üzerinden oluşturduğu polimer grubudur (Baysal, 1994).

2.3.8.Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler

Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler iki gruba ayrılır: kondenzasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerleri.

2.3.9.Mekanik özelliklerine göre polimerler

Mekanik özelliklerine göre polimerler üç grupta incelenir. Bunlar katı, kauçuksu ve akışkan polimerlerdir. Katı polimerler, şekil değişikliği çok küçük olsa dahi bu şekil değişikliğinin olabilmesi için yüksek kuvvet gerektiren polimerlerdir. Örnek olarak oda sıcaklığındaki polistiren verilebilir. Amorf olup tersinir olarak şekil değiştiren polimerler de kauçuksu polimer olarak adlandırılırlar. Akışkan polimerler ise amorf polimer olup çok küçük kuvvetlerle tersinmez olarak şekil değiştirebilen polimerlerdir. Buna poliizobütilen örnek verilebilir.

2.3.10.Monomerlerin sıralanmasına göre polimerler

Burada polimer yapısındaki monomerlerin sıralanmasına göre polimerler ikiye ayrılır. Bunlar homopolimerler ve kopolimerlerdir.

A. Homopolimerler: Tek cins monomerden oluşan polimer çeşididir.

B. Kopolimerler: Polimer molekülünü oluşturan zincirde tür olarak birden fazla tür monomer varsa oluşan polimer türü kopolimerdir. Burada kopolimerler monomerlerin diziliş sırasına göre gelişigüzel, art arda, graft ve blok kopolimer olmak üzere dört grupta incelenirler.

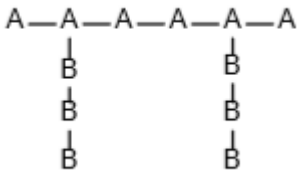
i. Gelişigüzel kopolimer: A ve B iki farklı monomeri temsil etmek üzere polimer zinciri boyunca düzensiz ve rastgele dizilmeleri sonucu oluşan kopolimer türü gelişigüzel kopolimerdir.

-ABAABBBABAAABABBBAA-

ii. **Art Arda (Alternatif) kopolimer:** Bu kopolimer türünde monomerler birbiri ardına eşit oranda sıralı bir şekilde bağlanmışlardır.

-ABABABABABABABABABA-

iii. **Graft (Aşı) kopolimer:** Bu tür kopolimerlerde aynı cins monomer barındıran polimer zincirinin farklı yerlerinden dallanma yapacak şekilde farklı tür monomerlerden oluşmuş polimer zincirleri takılır. Bu şekilde aşı kopolimerleri oluşur.

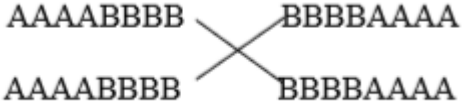


iv. **Blok kopolimerler:** Farklı tür monomerler içeren bloklar birbiri ardına dizilerek blok kopolimerini oluştururlar. A ve B monomerlerinden oluşan polimer bloklarının birbirine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu elde edilen blok kopolimerler, blokların birbirine bağlanma şekline göre farklı tiplere ayrılabilmektedir. Bunlar (AB)n, ABA, BAB, ABC, ABCBA şeklinde gösterilebilir.

(AB)n tipi blok kopolimer; -AAABBBAAABBB-

ABA tipi blok kopolimer; -AAABBBAAA-

Yıldız blok kopolimer;



2.3.11.Dallanma tipine göre polimerler

Bu tipteki polimerlere dallanmış polimer denir. Dallanmış polimerler de birden fazla yan zincirin birbirine bağlandığı dallanma noktalarını içeren polimerlerdir. Uzunlukları farklı olan yan dallar ana zincir ve yan zincirler üzerinde zincir boyunca düzensiz şekilde dağılmışsa bu dağılıma sahip polimerler istatistik dallanmış polimerler olarak adlandırılır. Bu tür polimerler ağaç şeklindeki görünümlerinden dolayı ağaç polimerler olarak da adlandırılır.

Ana zincir üzerinde bulunan oligomerik yan dallar kısa zincirli dallar olarak, polimerik yapıdaki yan dallar ise uzun zincirli dallar olarak bilinir. Bu tipteki dallanmalar yan tepkimelerin bir sonucu olarak ortaya çıkar. Zincir benzeri yan grupları içeren monomerlerden oluşan polimerler ise makromolekül kimyasında dallanmış polimer olarak adlandırılmazlar.

Polimer çeşitlerinden yıldız polimerler, bir merkezden dışarı doğru yayılan birden fazla dallanmanın oluşturduğu polimerlerdir. Bu dallanmaları oluşturan kollar eşit uzunluğa sahipse düzenli yıldız polimer olarak adlandırılırlar. Dalları üzerinde çok fonksiyonlu uç grup barındıran yıldız polimerlere farklı özellikte monomerler ilave edilebilir.

Sonuç olarak üretilen polimerler ya ardışık düzenli dallara sahip ağaç polimerler ya da ikincil ardışık yan dallara sahip yıldız polimerler olarak değerlendirilebilir. Tüm dallanmaların olduğu nokta aynı derecede reaktifse ve bu noktaların arasında kalan kısımlar aynı uzunlukta ise bu polimerler, ağaç anlamına gelen dendron kelimesinden üretilen bir kelime olan dendrimer olarak isimlendirilir.

Çapraz bağlı polimerlerde hemen hemen moleküllerin tamamı sınırsız şekilde büyük bir ağ yapısı (network) oluşturacak şekilde birden fazla bağ ile birbirlerine bağlanırlar. Oluşan yapının kimyasal özelliği ağı oluşturan zincirlerin kimyasal yapısına ve zincirleri bağlayan bağın yapısına bağlıdır. Bunun yanında mekanik özellikler ise, çapraz bağlanma yoğunluğu ve zincir kısımlarının hareketliliği ile

ilgilidir. Bu yüzden ağ yapıları yumuşak, elastik, kırılgan ya da sert olabilir (Mısır, 2011).

2.4.Kontrollü Yaşayan Polimerizasyon Türleri

Son yıllarda kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonun gelişimi (CRP) tahminli polimerizasyon derecesine ve dar molekül ağırlık dağılımına (düşük polidispersite, Mw/Mn) sahip kopolimerlerin değil bunun beraberinde yüksek fonksiyonlu ve istenilen mikro yapılı kopolimerlerin sentezlenmesi açısından da önemli gelişmeler yaşanmıştır (Kamigaito ve ark.,2001; Matyjaszewski ve ark.,2002).

Radikal polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin elde edilmesinde kullanılan önemli bir metottur. Bunun nedeni bu yöntemin birçok vinil monomeri için ılıman reaksiyon koşullarının sağlanması olmuştur. Tepkime oksijenin olmadığı suyun kullanılabildiği oldukça geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir (-20^{o}C -200^{o}C). Bunun yanında diğer bir avantaj ise birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimer oluşturabilirler.

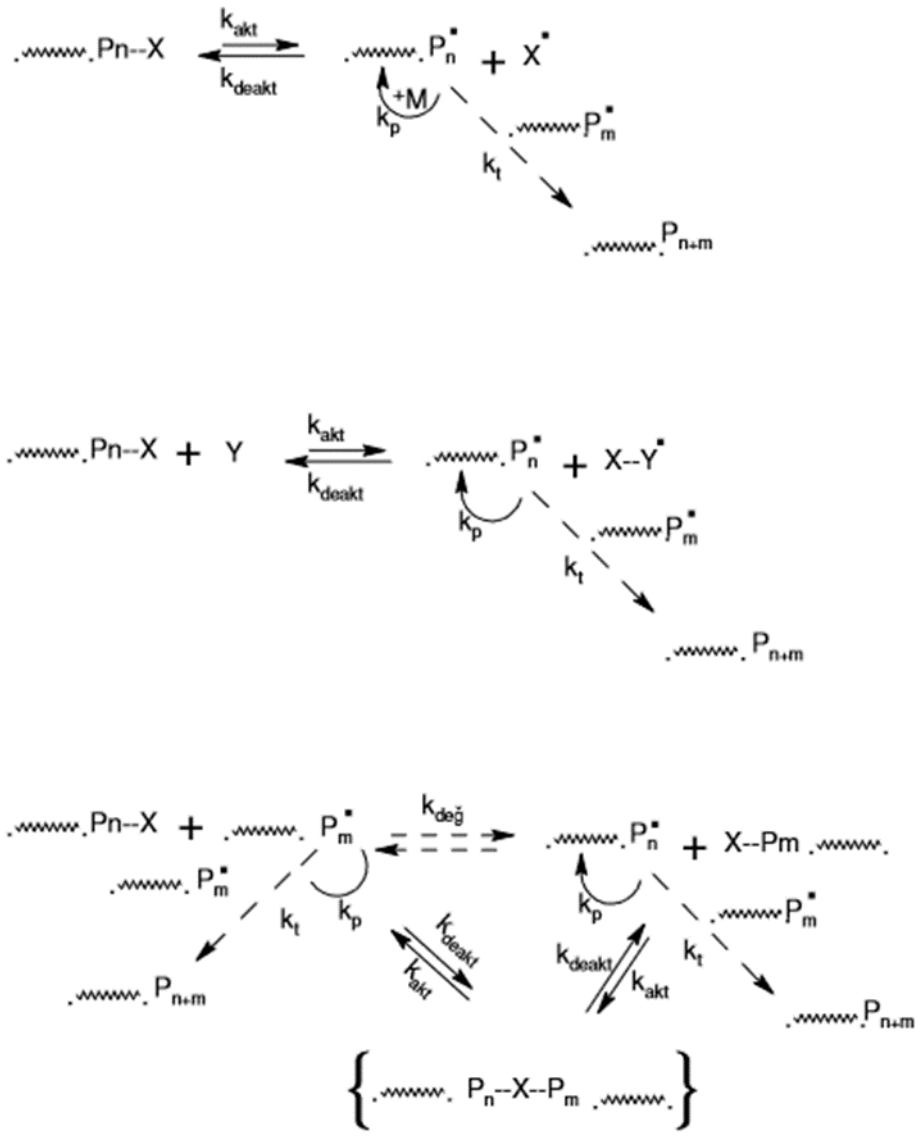
Kullanılan geleneksel radikal polimerizasyonun dezavantajı, polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Bunun yanında yaşayan polimerizasyon tekniği, blok ve aşı kopolimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, yıldız polimer, makromonomerler ve makrobaşlatıcılar hazırlamak için imkan sağlar.

Daha önceki yıllarda kontrol edilmesi zor olan birçok yaşayan polimerizasyon teknikleri geliştirilmiştir. Geliştirilen yaşayan polimerizasyon ile HI / I_2 veya ZnI_2 kullanılarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu bilim insanı Higashimura tarafından gerçekleştirilmiştir (Matyjaszewski, 2002).

Yaşayan polimerizasyon için uyulması gereken kriterler şunlardır:

- Monomerlerin tamamı tükeniyor olsa bile oluşan ürün polimerinde aktif uç bulunmalı.
- Polimerin molekül ağırlığı (Mn) gerçekleşen dönüşüm ile doğru orantılı olmalıdır ve monomer ilave edildiğinde bile tekrar polimerleşme olmalı ve polimerin molekül ağırlığı artmalı.
- Elde edilen polimerin molekül ağırlığı reaksiyon stokiyometrisiyle kontrol edilebilir olmalı.
- Molekül ağırlığı dar dağılıma sahip olan polimerler elde edilebilmeli.
- Eklenen ikinci monomer ile blok kopolimer elde edilebilmeli.

Bütün kontrollü/yaşayan polimerizasyon reaksiyonlarının aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları aşağıda verilmiştir:



Şekil 2.9.SFRP ve RAFT yöntemlerinin aktivasyon, deaktivasyon ve dönüşüm mekanizmaları

CRP yönteminde ilk adım olan başlama adımında elde edilen radikaller uzun süre reaksiyon karışımında bulunabilirler. Serbest radikal polimerizasyonunda ise oluşan radikalin reaksiyon ortamında bulunma süresi oldukça kısadır. Radikallerin eş zamanlı olarak oluşması, polimer zincirinin oluşması ve zincirin büyümesinin eş zamanlı olması gereklidir. Bunun gerçekleşebilmesi için de CRP reaksiyonlarında başlama adımının çoğalma adımına göre çok hızlı olması gereklidir. Aktif cinslerin molaritesi aktivasyon-deaktivasyon dengesi sebebiyle polimerizasyon gerçekleşene kadar düşüktür. Böylece çoğalma basamağı yavaşlar, sonlanma ve transfer tepkimeleri azalır. Denge sağlanıncaya kadar tepkime pasif türler tarafına kayarak

tepkimenin daha kontrollü olması sağlanır. Polimer zincirinin içinde büyüdüğü döngü, aktivasyon-deaktivasyon çevriminin sürekli tekrarlandığı döngüdür (Matyjaszewski ve Müller, 1997).

Birden fazla monomere uygulanması başarı ile tamamlanan çeşitli CRP yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler:

- Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu [Nikroksit Merkezli Radikal Polimerizasyonu (Nitroxide Mediated Radical Polymerization, NMP) (Benoit ve ark., 1999; Hawker ve ark., 1996).
- Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) (Matyjaszewski ve ark.,1997; Matyjaszewski ve ark.,1998; Angot ve ark., 1998).
- Tersinir Kısım-Katılma Zincir Transfer (Reversible Addition-Fragmentation, RAFT) (Chiefari ve ark., 1998; Chong ve ark., 1999; Mayadunne ve ark., 2000)

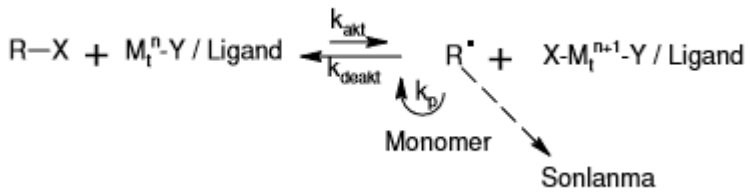
Bu teknikleri birbirinden ayıran çeşitli özellikler vardır. Bu özelliklerin başında da kullanılan deaktivatörler gelir. RAFT için kullanılan deaktivatör ditiyoesterler, NMP için kullanılan deaktivatör nikrositler (Cuervo-Rodriguez ve ark.,2004) ve ATRP için kullanılan deaktivatör ise metal halojenürler (Cu, Br gibi) örnek olarak verilebilir.

2.4.1.Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

1900'lü yılların sonlarına doğru ATRP ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu polimerizasyonda başlatıcı olarak aktif halojen bileşikleri kullanılmaktadır. Bu başlatıcıların etkinlikleri de katalizörler sayesinde olmaktadır. Kullanılan bu katalizörler de iki yükseltgenme basamağına sahip ve bu yükseltgenme basamakları arasındaki geçişlerin radikal gruplarıyla sağlandığı metallerin çeşitli ligantlarla verdiği komplekslerdir. Bu sebeple kullanılan metaller Cu, Fe, Ru, Ni, Pd ve Pt'ir. Maliyet açısından düşük maliyetli olduklarından dolayı bakır ve demir metalleri daha çok tercih edilmektedir ve bu metallerin de CuBr, CuCl ve $FeCl_2$

bileşikleri kullanılmaktadır. Bakır metali bileşikleri için daha çok tersiyer amin türü bileşikler ligand olarak kullanılırken demir metali bileşikleri için süksinik asit, izofitalik asit, iminodiasetik asit gibi bileşikler tercih edilmektedir.

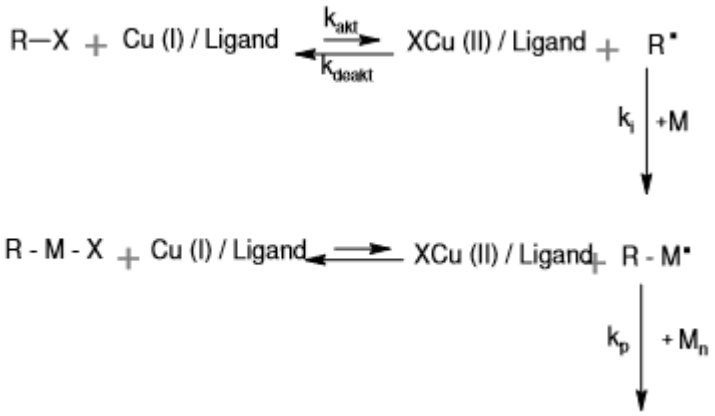
Metal / Ligand (M_t^n-Y /L) kompleks katalizörünün eşliğinde farklı monomerlerin ATRP'nin nasıl yürüdüğü aşağıda şematize edilmiştir. M_t^n-Y /L kompleksi başlatıcıda bulunan bir halojeni radikalik olarak koparır ve bu radikale elektron vererek bağladığı için komplekste bulunan metal yükseltgenir. Böylece X-M_t^{n+1}-Y / L kompleksi oluşur (Matyjaszewski,1998; Matyjaszewskı ve XIA, 2001).



Şekil 2.10.(Mt^n-Y /L) kompleks katalizörü eşliğinde X-Mt^n+1-Y / L kompleksinin oluşumu

Halojeni koparılan alkil halojenür bileşiği bir alkil radikali oluşturur. Bu basamağa aktivasyon basamağı adı verilir. Polimerizasyon işleminin başlarında başlatıcı bu basamakta tükenmelidir. Alkil halojenürün oluşturduğu alkil radikali ortamda bulunan monomerin yapısına katılarak polimerizasyonu başlatır (Matyjaszewski,1998).

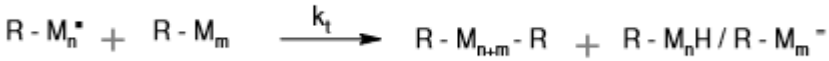
Başlama



Çoğalma



Sonlanma



Birkaç tane monomeri yapısına kattıktan sonra bu monomerik radikal oluşan XCu(II) / L kompleksinden bağlı olan halojeni tekrar koparır. Böylece aktifliğini kaybeder. Bu basamağa da deaktivasyon basamağı adı verilir. Yapısındaki halojeni radikalik olarak kaybeden kompleksteki metal, önceki elektronunu tekrar aldığı için yeniden indirgenerek Cu(I) / L kompleksine dönüşür.

Yeteri kadar yapısına monomer katarak halojeni alıp aktifliğini yitiren türlerden Cu(I) / L kompleksinin, halojeni tekrar eskisi gibi koparak monomerik ucu aktifleştirmesiyle tekrar yapıya monomer katmaya devam eder. Bu şekilde tepkime, aktivasyon, monomer katma ve deaktivasyon basamakları üzerinden bitene

kadar devam eder. Geleneksel radikal polimerizasyonunda gerçekleşen sonlanma reaksiyonları atom transfer radikal polimerizasyonunda yok denecek kadar azdır.

Buradan elde edilen bilgilere göre polimerik radikallerin en fazla %10 kadarının sonlanma reaksiyonu ile ortadan kalkabileceği anlaşılmıştır. Buna göre buradan elde edilen polimerin tepkime ortamındaki deaktive olmuş türler olduğu anlaşılmaktadır. Bunlar bünyelerinde aktif halojen taşıdıkları için her an bir başlatıcı gibi davranarak yapısına monomer katma özelliğindedirler. Bundan dolayı bu tür polimerlere yaşayan polimerler denir. Bu yöntemle elde edilen polimerlerin zaman içinde ortalama molekül ağırlıkları artar ve tepkimedeki başlatıcı polimerizasyonun başında tükenmektedir. Böylece yapıya monomer katmaya başladığı için yaklaşık tüm zincirler kısa bir süre içinde büyümeye başlar. Sonlanma da olmadığı için oluşan polimerik zincir boyları da genelde birbirine yakındır. Kısacası oluşan polimerin molekül ağırlık dağılımı dar ve heterojenlik indisi düşük olur (H.I.:1,05-1,7).

Teorik olarak DP = Δ [M] / [I]o yazılabilir. Bu formülde yer alan Δ [M], dönüşen monomer derişimini, [I]o ise başlangıçtaki başlatıcı derişimini ifade eder.

ATRP yöntemiyle yüksek derecede uç fonksiyonlu polimerler, blok kopolimerler, aşı kopolimerler ve çok dallanmış polimerler rahatlıkla sentezlenebilir.

2.4.1.1.ATRP' de kullanılan bileşikler

Monomerler: ATRP yöntemiyle çeşitli monomerler başarılı bir şekilde polimerleşebilir. Atom transfer radikal polimerizasyonunda en çok tercih edilen monomerler stiren ve metilmetakrilattır.

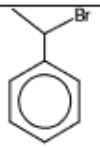
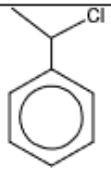
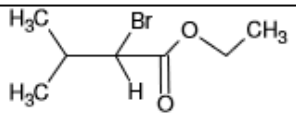
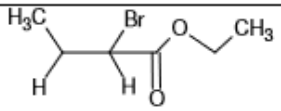
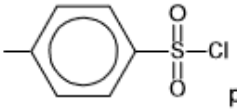
Stiren: ATRP yöntemiyle stiren genellikle bromlu bileşikler kullanıldığında 110^{o}C 'de, klorlu bileşikler kullanıldığında ise 130^{o}C' de polimerleşir. Çoğunlukla çözücü kullanılmayan sistemler tercih edilmektedir. Çözücü kullanılacaksa da apolar çözücüler tercih edilir (Nomura ve Endo,1994). İyi tanımlanmış polistiren 1 000-90 000 aralığında bulunan molekül ağırlığına sahip olacak şekilde hazırlanır. Polidispersite değeri, molekül ağırlığı 1 000-30 000 aralığında bulunan polimerler

için 1.10'dan azdır. 30 000'den yukarısı için 1.10-1.50 arasındadır (Matyjaszewski,1998).

Metil metakrilat: Bu bileşik için standart koşullar stireninkine benzerdir. Burada eser miktarda Cu(I) katalizörlüğüne ihtiyaç vardır. Burada gerçekleşen polimerizasyon %50'lik difenil eter veya dimetoksi benzende 90ºC' de gerçekleşir. Bakır (I) klorür Bakır (I) bromürden daha yavaştır. Deaktivasyon basamağında ise bromür daha verimlidir.

Başlatıcılar: ATRP' de kullanılan başlıca başlatıcılar aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	Stiren
 1-Klor-1-fenil etan	Stiren
 Etil-2-Bromizovalerat	Metilmetakrilat
 Etil-2-Brombütanoat	Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sülfonil klorür	Metilmetakrilat

Geçiş metalleri: Atom transferinde temel ihtiyaç iyi bir katalizör kullanmaktır. İyi katalizör de transfer sırasında yüksek bir etkiye sahip olmalı ve transfer sonucunda da X-Mn^{+1} türünü oluşturabilen (metalin yüksek oksidasyon basamağı) kararsızlıkta olmasıdır. Metal sonuç itibariyle yükseltgenerek katılabilen / indirgenerek ayrılabilen fakat atom transferinin içinde bulunmayan elektron prosesine katılabilmeli ve halojen için yüksek etkinlikte olmalıdır. Ancak hidrojen atomu ve alkil radikalleri için etkinliği düşük olmalıdır. Diğer yandan transfer tepkimesi β-H eliminasyonu ve organometal türevlerinin oluşumu esnasında ürünün indirgen etkisi ve prosesin kontrollü oluşu gözlenebilir.

Ligandlar: Atom transfer dengesinde metaller ve ligandlar doğal olarak birbirlerine bağlıdırlar. Genel itibariyle ligandlar, metalin daha fazla elektron vererek yükseltgenmesini sağlayarak polimerleşmeyi hızlandırırlar (Matyjaszewski,1998).

Deaktivatörler: Bu yöntemde deaktivatörler polimerizasyon oranının ve polidispersitenin azalmasında önemli role sahiptir. Deaktivasyon oranı ya çok aşırı yavaştır ya da hiç olmaz. Ardından indirgenme polimerizasyonu gerçekleşir. ATRP yönteminde kullanılan bakır katalizörü deaktivatör olarak Cu (II) X kompleksine dönüşür.

En iyi sistem içinde deaktivatör konsantrasyonu süreklidir ancak yavaştır. Sistemde bulunan radikal çifti tarafından artıştan kaynaklanan yavaş sonlanma gerçekleşir.

Sonuç olarak ATRP yöntemi ile stiren, metakrilat, akrilat ve akrilonitril monomerleri yüksek verimlilikle polimerleşirler. Gerçekleşen tepkime zor değildir. Sadece oksijensiz ortamda gerçekleşir (Matyjaszewski,1998).

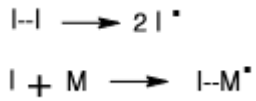
2.4.2.Kararlı radikal polimerizasyonu (SFRP) (Nitroxide Mediate Polimeritation)

Nitroksi ortamlı polimerleşme tekniği (NMP) ‘de molekül ağırlığı dağılımı dar olan polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan ve ortam koşullarına göre polimerizasyon derecesi tahmini olarak ayarlanabilen kontrollü/yaşayan radikal polimerleşmesinin farklı bir örneğidir. NMP büyüyen radikal zincirlerinin tersinir bir şekilde kararlı bir radikal olan 2,2,6,6 tetrametil-1-piperidinoksi (TEMPO) tarafından deaktive edilmesi şeklinde oluşabilir. Kararlı serbest radikal polimerizasyonuna (NMP) ait bu yöntem kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) olarak isimlendirilir.

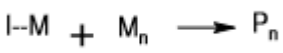
2.4.3.Geri dönüşümlü katılma ayrılma polimerizasyonu (RAFT) (Reverible Eddication Fragmentation Polymerision)

Bu tepkime tersinir olarak zincir transferini içermektedir. Burada zincir transfer vasıtası (CTA) olarak ditiyoesterler kullanılmaktadır. CTA, diğer primer radikaller veya çoğalan zincirler ile tepkime verir. Tepkime de yeni ayrılan radikal ise yeni bir CTA olarak kullanılmaya başlar [79].

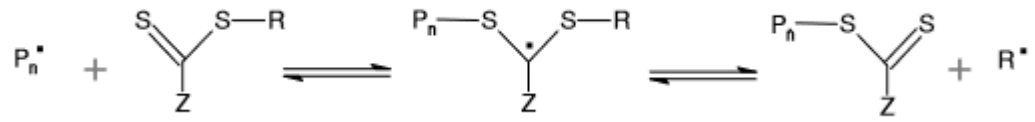
Başlama



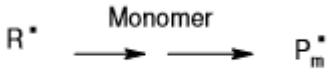
Çoğalma



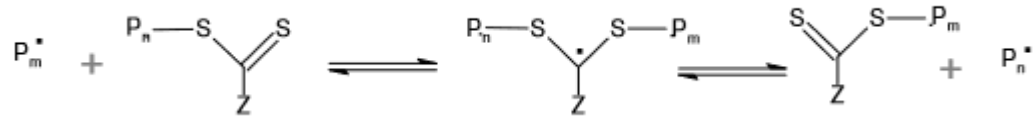
Ekleme-Bölünme



Tekrar başlama / çoğalma



Zincir eşitliği



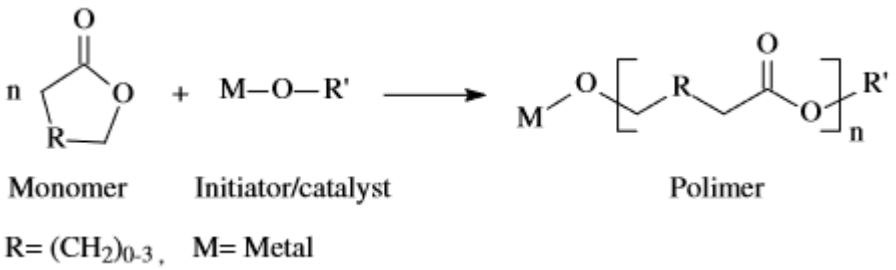
Sonlanma



RAFT yönteminde CTA, aktif ve tuzak zincir arasında transfer olduğu için 'tuzak vasıta' olarak isimlendirilir. Tuzak zincirler genellikle pasif (ölü) zincir olarak nitelendirilirler. Zincir sonlanma bimoleküler bir reaksiyon olduğu için bu zincirler çoğalmazlar ve sonlanmazlar. Bu nedenle sonlanma hızı radikal derişimine göre (Mm.) ikinci dereceden olduğu halde zincir çoğalması radikal konsantrasyonuna göre birinci derecedendir ve monomer derişimi (M) ile doğru orantılıdır.

2.5.Halka Açılması Polimerizasyonu (ROP)

Halka açılması polimerizasyonu halkalı yapıdaki bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır. Genel itibariyle aşağıda verilen genel tepkime mekanizması üzerinden devam eder.



Şekil 2.11.Halka açılması polimerizasyonu mekanizması

Halkalı esterler (laktonlar), halkalı imitler (laktamlar), doymamış halkalı eterler ve halkalı aminler halka açılması polimerizasyonu yöntemi ile polimerleşebilirler. Bu yöntemle üretilen bazı ticari polimerler ise şunlardır; poli (bütilen oksit), poli (etilen amin), polikaprolaktam polimerleridir.

Yukarıdaki genel gösterimden de anlaşılacağı üzere halka açılması polimerizasyonunda monomer molekülleri, katılma polimerizasyonunda olduğu gibi tek tek zincirlere katılırlar. Aynı şekilde katılma polimerizasyonundaki gibi polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında reaksiyon gerçekleşir ve monomer yapısından büyük iki tane polimer tepkimeye giremez.

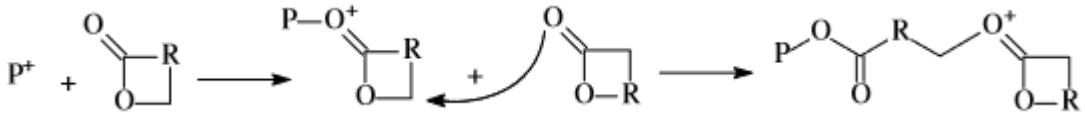
Halka açılması polimerizasyonu bu bakımdan katılma polimerizasyonuna benzerlik göstermektedir. Fakat halka açılması polimerizasyonu belli noktalarda katılma polimerizasyonundan ayrılmaktadır. Bu noktaları şu şekilde sıralayabiliriz:

- Katılma polimerizasyonu sonucu polimerleşen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken halka açılması polimerizasyonunda yer alan monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur.

- Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk aşamalarında yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilirken, halka açılması polimerizasyonunda ise basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyon işlemlerinin son aşamasında yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilir.
- Katılma polimerizasyonunda denge reaksiyonları söz konusu değilken bazı halka açılma polimerizasyonlarında sistem denge reaksiyonları üzerinden devam eder.

2.5.1.Halka açılması polimerizasyonu (ROP) mekanizması

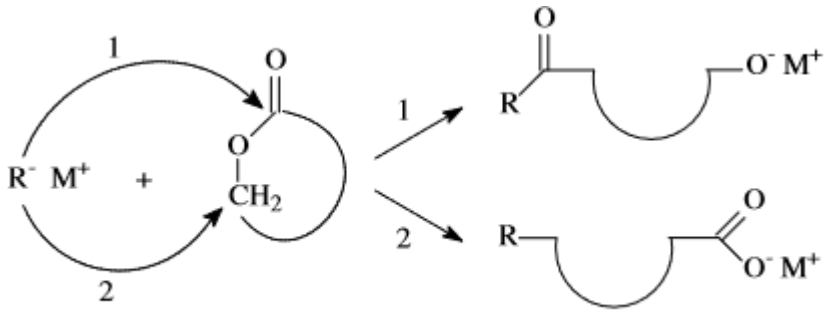
Halkalı yapıdaki bileşiklerin bazıları çeşitli mekanizmalar üzerinden polimerleşebilirler. Bunlardan en yaygın olarak tercih edilen halka açılması polimerizasyon yöntemi anyonik ve katyonik mekanizmayı izleyen halka açılma polimerizasyonudur. Bunların yanında metatez, katalizörsüz halka açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemler de kullanılır (Mark ve ark., 1985).
Katyonik mekanizma aşağıda gösterilmiştir.



P: polimer

Anyonik mekanizma da halka açılması ise katalizörün halkaya doğrudan etki etmesiyle oluştuğu kabul edilir. Oluşan bu etkileşim sonucu iyonik uç grup, farklı bir monomerle reaksiyona girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler (Jedslinki ve ark., 1985).

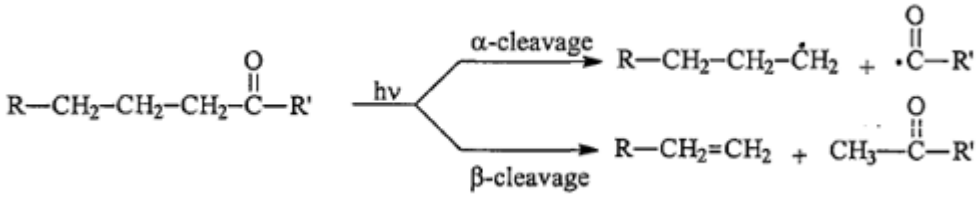
Anyonik mekanizma aşağıda gösterilmiştir (Penczek ve Slomkowski, 1987).



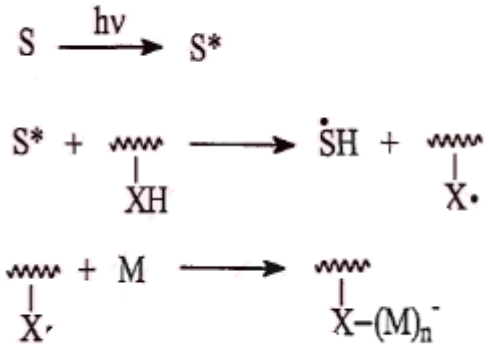
2.6.Makrofotobaşlatıcılar

Fotokimyasal polimerizasyonda makrofotobaşlatıcı olarak kullanılan ve fotokimyasal yollarla polimerizasyonu başlatabilen ve birbirine kovalent bağlarla bağlanmış olan makromoleküllere makrofotobaşlatıcılar denir. Son yıllarda oldukça önem kazanan makrofotobaşlatıcıların buharlaşabilir olması, molekül ayrılmasının düşük olması ve daha fazla reaktif oluşu gibi özellikleriyle düşük fotobaşlatıcılara göre daha avantajlı olduğu söylenebilir. Makrofotobaşlatıcılar iki yöntemle hazırlanabilirler (Önen ve Yağcı, 1994) :

a) Başlama ve sonlanma yöntemi ile:

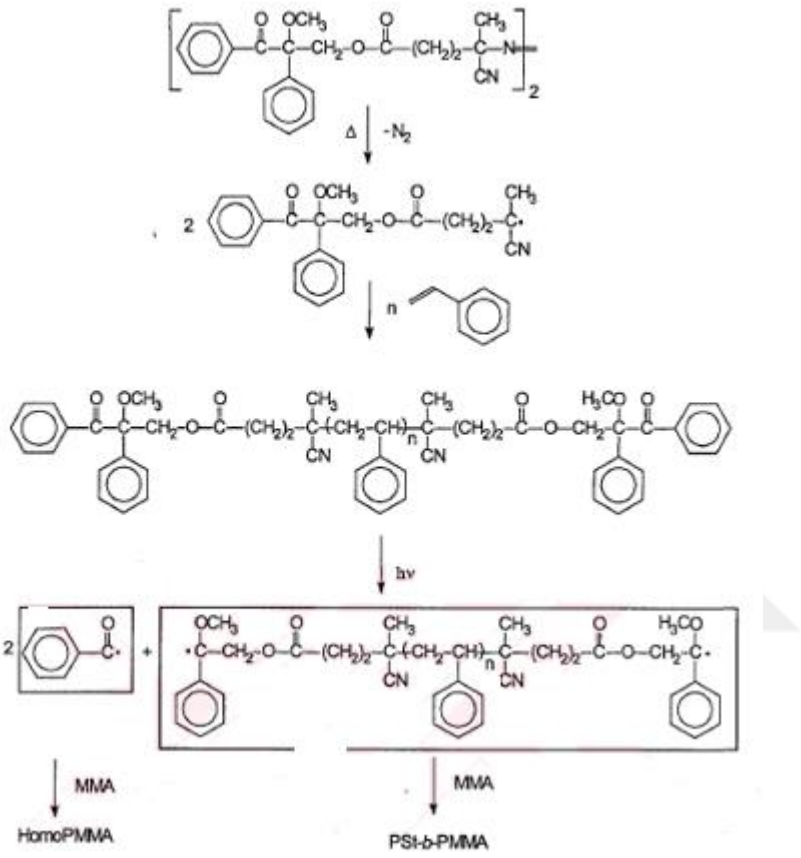


b) Fotoaktif bir grubun kovalent bağlarla polimer zincirlerine bağlanması:



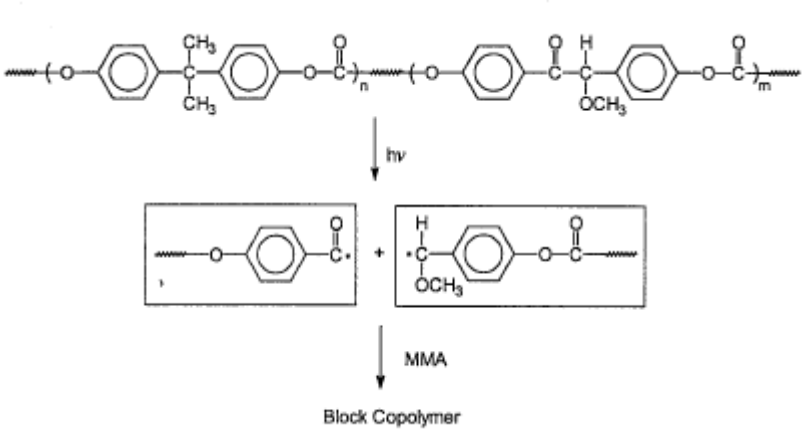
2.6.1.Bölünme tipi makrofotobaşlatıcılar

Bu yöntemle azo-benzoin başlatıcıları kullanılarak fotoaktif benzoin eter uç gruplarına sahip olan polimerler elde edilirler (Önen ve Yağcı, 1990).



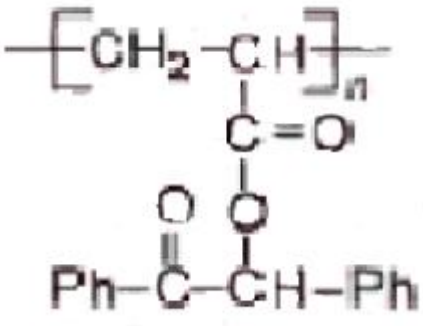
Şekil 2.12.Fotoaktif başlatıcının hazırlanması

Metil metakrilatin polimerizasyonunu başlatabilen benzoil ve alkoksi-benzil radikalleri ışınlanma yolu ile oluşur (Kurusu ve ark., 1967).

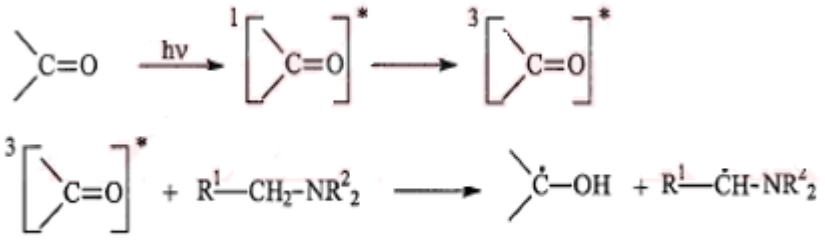


Şekil 2.13.Homopolimer ve blok kopolimerden oluşmuş olan bir karışım

Bu yöntem uygulanabilirlik açısından fotokimyasal polimerizasyon yönteminde kullanılabilir. Ancak benzoin gruplarının ısısal kararlılığı ve homopolimer oluşumu dikkate alındığında ısısal polimerizasyonda ilk yöntemin uygulanabilirliği daha fazladır.

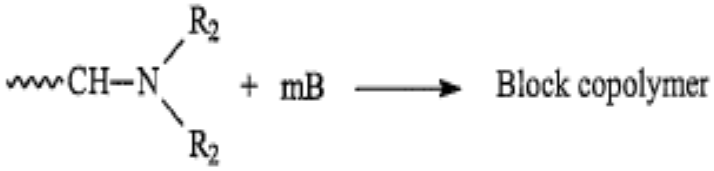


2.6.2.Hidrojen koparılması türü makrofotobaşlatıcılar



Şekil 2.14.Vinil monomerlerin polimerizasyonlarının başlaması

Blok kopolimer amin grubu bir makromoleküle bağlı ise öyle bir durumda ancak vinil monomerlerin polimerizasyonunun başlaması mümkün olabilir.

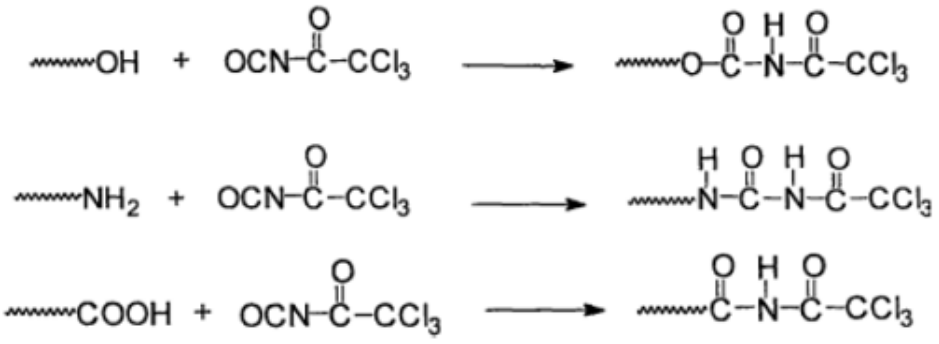


Şekil 2.15.Blok kopolimer gösterimi

Blok kopolimerin eldesinde amin grubu makromoleküle bağlanır. Bu durumda yarı pinakol yapıdaki radikallerden daha iyi birer başlatıcı olan amin türevi radikaller homopolimer oluşumunda ihmal edilebilirler (Yağcı ve ark., 1992).

2.6.3.Halojen uç grup içeren makrofotobaşlatıcılar

Burada elde edilen karbon merkezli uç gruptaki makro radikaller CX_3-CHX_2 veya -H_2X uç grubuna sahip polimerlerin dimanganez dekakarbonil varlığında elde edilebilirler (Mishra, 2009).



Şekil 2.16.-OH, -NH_2 veya –COOH uç grubuna sahip polimerlerin trikloroasetil izosiyonat ile reaksiyonu sonucu -$CC1_3$ uç grubuna sahip polimer elde edilmesi.

2.7.Fotopolimerizasyon

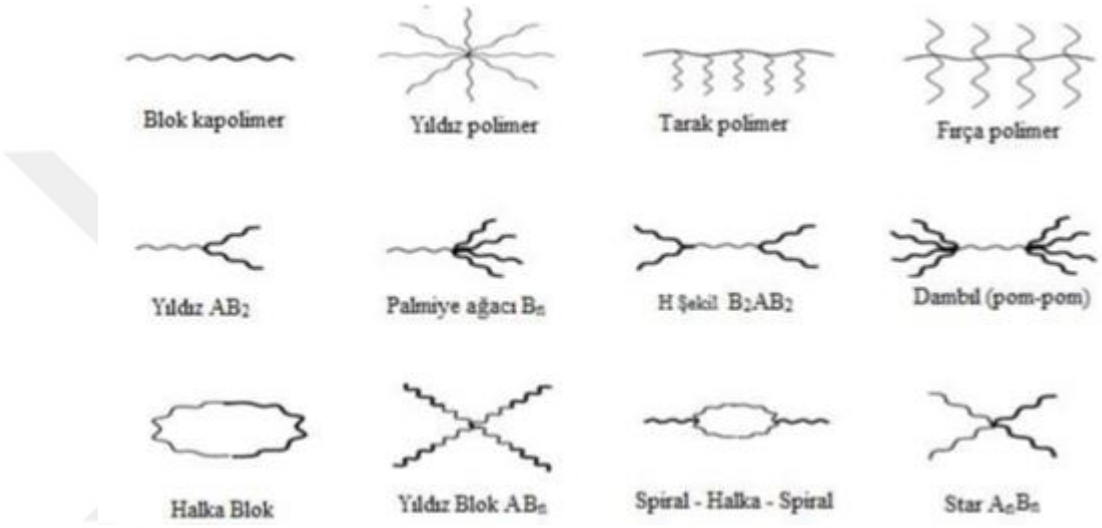
Polimerik fotobaşlatıcılar, fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin en etkili yöntemlerinden biridir. Son yıllarda polimerik fotobaşlatıcıların elde edilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmalar molekül ağırlığı düşük olan fotobaşlatıcılara göre iyi uyumluluk gösteren, göçme oranlarının düşük olduğu ve uçuculuklarının düşük olması gibi çeşitli avantajlara sahiptir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark.,2000; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005).

Makrofotobaşlatıcılar (polimerik fotobaşlatıcılar) çeşitli alanlarda kullanılma alanı bulabilmektedir. Büyük molekül ağırlığına sahip olan fotobaşlatıcılar, uçucu özelliğe sahip olamazlar ve bundan dolayı polimerik fotobaşlatıcı bulunduran formülasyonlar uçucu olmadıklarından yüksek derecede sıcaklıklara maruz kalabilirler. Molekül ağırlığı düşük olan fotobaşlatıcılar malzeme kaplama işlemlerinde kullanılırlar. Sık rastlanılan çözünmeme ve karışmama olayları bu fotobaşlatıcıların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında görülmemektedir. Bunun nedeni makrofotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün ile kolaylıkla karışabilmektedir. Bunların yanında makrofotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin eldesinde de kullanılabilirler (Mıshra ve Yağcı, 1998).

2.7.1.İyonik fotopolimerizasyon (fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon)

Endüstriyel açıdan önemli bir yere sahip olan fotokimyasal katyonik polimerizasyon, kaplama, baskı endüstrisi, yapıştırıcı ve fotolitografi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Dietliker, 1991; Pappas, 1978; Fouassier, 1995). Bu yöntem temelinde fotokimyasal yolla katyonik olarak polimerleşebilen monomerlere karşı aktif olan karbokatyon veya bronsted asidi elde etmeye dayanmaktadır.



Şekil 2.17.Farklı blok kopolimer tipleri

Fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyonda kullanılan üç tur başlatıcı mevcuttur. Bunlar:

- **Klasik mineral asitler:** HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, Cl_3CCOOH

- **Lewis asitleri ve Friedel Craft katalizörleri**: $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_2$, $SnCl_4$, R_3Al ve PF_5. Lewis asitleri farklı şartlarda lewis bazları veya proton verici bileşikler gibi katalizörler ile birlikte kullanılır (Ledwıth, a.and Sherrıngton, d.c.,1974).

- Kararlı Karbenyum Tuzları: $(C_7H_7)^+PF_6^-$ ve $(C_6H_5)_3C^+SnCl_6^-$

Monomerin yapısı (rezonans, sterik ve polar etki), karşı iyon türü, çözücü (polarlık ve hidrojen bağı yeteneği) ve sıcaklık gibi birçok özellik polimerizasyonun ilerleme (çoğalma) hız sabiti üzerinde etkilidir.

Polimerizasyon mekanizması aşağıda da gösterildiği şekilde başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarından oluşur:

1.Başlama Basamağı:

$$X^-Y^+ + CH_2 = CHR \rightarrow YCR_2^+ - CHRX^-$$

$$\underset{\text{kovalent}}{R-X} \Leftrightarrow \underset{\text{iyon çifti}}{R^+X^-} \Leftrightarrow \underset{\substack{\text{çözücü ile}\\ \text{ayrılmış iyon}\\ \text{çifti}}}{R^+ // X^-} \Leftrightarrow \underset{\text{serbest iyonlar}}{R^+X^-}$$

2.İlerleme Basamağı:

$$YCH_2 -^+ CHRX^- + nCH_2 = CHR \rightarrow\approx\approx CH_2 - CHR - CH_2 -^+ CHRX^-$$

3.Sonlanma Basamağı:

Sonlanma basamağı, birleşme, bölüşme ve transfer tepkimeleri ile gerçekleşebilir (AKAR, A.,1989).

2.7.2.Serbest radikal fotopolimerizasyonu

Serbest radikal, radikalik mekanizma üzerinden yürüyen ve etkili bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya redoks tepkimeleri ile kovalent bağların homolitik parçalanması sonucu oluşurlar (İmamoğlu, 1994).

Serbest radikallerin sahip oldukları aktivite, monomerlerin sahip oldukları aktivitelerden daha büyük olduklarından dolayı reaksiyona girerler ve böylece aktif bir merkez üreterek zincir tepkimesini başlatırlar (Akar, 1989).

Başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere aç ayrı aşamadan oluşan serbest radikal polimerizasyonun aşamaları aşağıda gösterilmiştir (Mishra ve Yağcı, 1998).

1. Başlama Aşaması

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$$

$$R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$$

2.İlerleme Aşaması

$$RM\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM - M\cdot$$

$$RM - M\cdot + M \rightarrow RM_2 - M\cdot$$

$$RM_2 - M + M \rightarrow RM_3 - M\cdot$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

3. Sonlanma Aşaması

$$RM_{n-1}M\cdot + M \rightarrow RM_nM\cdot$$

2.7.3.Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar

Reaktif türler ortaya çıkaran ve ışığın absorblanması sonucu fototepkimeye giren bir bileşen olan fotobaşlatıcılar, tepkime başlatma veya kimyasal tepkimelerin katalizlenmesi işlemlerin gerçekleşmesinde rol alırlar. Bunun neticesi olarak formülasyonun çözünürlük ve fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere sebebiyet verirler. Böylece fotobaşlatıcılar, genellikle polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilen bazı değişiklikleri yani ışığın fiziksel enerjisini uygun kimyasal enerjiye çevirme gibi değişikliği reaktif aracı olarak ışığı kullanarak gerçekleştirir.

Burada proses, bir fotobaşlatıcı ve ışık ile başlatılır. Prosesin bu şekilde başlatılmasına fotopolimerizasyon veya radyasyon kürlenmesi denir. Fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olan kürlenmiş kaplamalar, plastik, ahşap ve metal gibi yüzeylerin korunmasında kullanılır.

Fotobaşlatıcılar, radikalik fotobaşlatıcı, katyonik fotobaşlatıcı ve polimerik fotobaşlatıcı olarak üç sınıfa ayrılır. Bunlar kısaca şöyle tanımlanabilirler:

Radikalik fotobaşlatıcılar: İki tür serbest radikal fotobaşlatıcı vardır. Bunlardan birincisi, ışıma sonucu iki tane serbest radikale ayrılır ve genellikle bunlardan biri reaktif olup polimerizasyon işlemini başlatır. Bunlara örnek olarak benzoin ve benzoin eterler örnek olarak verilebilir.

Diğer bir radikal fotobaşlatıcı ise ışıma sonucu uyarılır ve daha sonra verici bir molekülden (sinerjit), bir atomu veya elektronu kendilerine çekerler. Böyle durumlarda genelde benzofenon kullanılır. Benzofenon kullanılmasının sebebi, benzofenonlar ile tersiyer aminler sinerjit olarak kullanılıp çok etkili bir şekilde tepkimeye girmesidir.

Katyonik fotobaşlatıcılar: Katyonik polimerizasyon malzemelerinde veya polikondenizasyon tepkimeleri ile çapraz bağ oluşturabilen reçinelerde başlatıcı olarak kullanılmak üzere Brönsted veya Lewis asitlerini üretirler.

Polimerik fotobaşlatıcılar: Bu fotobaşlatıcılar, özel mürekkepler, kaplama ve özellikle paketleme sektörlerinde istenilen düşük migrasyon gibi özellikleriyle dikkat çeken maddelerdir.

2.8.Kopolimerizasyon

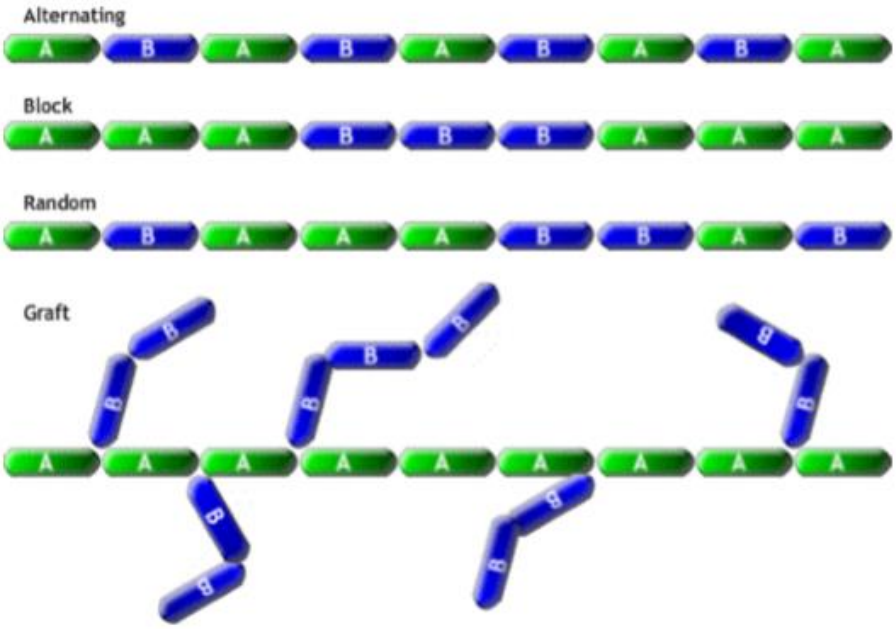
Birden fazla monomerin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerlere kopolimer ya da heteropolimer denir. Kopolimerler üç sınıfa ayrılırlar. Bu sınıf oluşumu monomerlerin bağlanış sırasına göre gerçekleşmektedir.

Ardışık kopolimerler: Monomerler birbirini izleyecek şekilde sırasıyla dizilmişlerdir. Örnek olarak A-B-A-B-A-B-A-B verilebilir.

Rastgele kopolimerler: Monomerlerin herhangi bir düzen izlemeden gelişigüzel bir şekilde dizilmeleri sonucu oluşurlar. Örnek olarak A-A-B-B-B-B-A-B-A-A-A-A verilebilir.

Blok kopolimerler: Blok halindeki iki monomerin birbirine bağlanması sonucu oluşurlar. Örnek olarak A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B verilebilir.

Graft kopolimer (Aşı kopolimer): Bir monomerin oluşturduğu uzun zincirler diğer monomerin ana zincirine bağlanması sonucu oluşan kopolimerlerdir.



Şekil 2.18.Monomerlerin bağlanış sırasına göre kopolimer tipleri

2.8.1.Miktoarm yıldız tipi polimerler

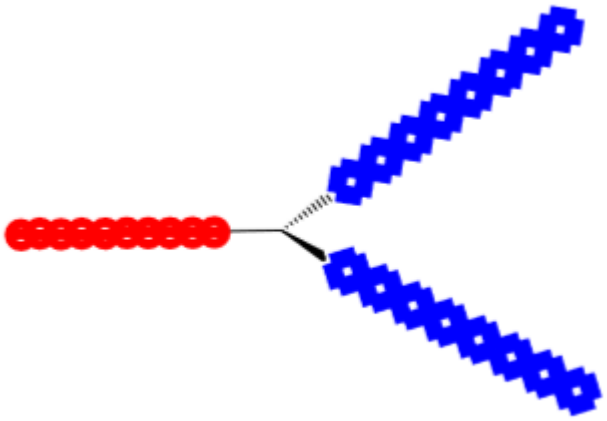
Miktoarm yıldız tipi polimerler diğer bir deyişle çok kollu yıldız polimerler, çeşitli doğrusal polimer zincirlerinin tek bir çekirdeğe bağlanmasıyla oluşan yapılardır (Gao ve Matyjaszewski, 2009). Dallanmış yapıları sayesinde şekilleri yıldıza benzer. Bu şekildeki üç boyutlu makromoleküller, özellikle biyoteknoloji ve malzeme bilimlerinde oldukça önemli çalışma alanlarına sahiptirler. Örnek verecek olursak suda çözünebilen çok kollu yıldız polimerler, ilaç sektöründe ilaç salınımı bakımından en çok tercih edilen polimer tipidir. Bunu nedeni, belli bir molekül ağırlığa sahip doğrusal polimerlere göre vücuttan daha geç atıldığı ve buna bağlı olarak vücuttaki sirkülasyonu uzun zaman sağladığının belirlenmesidir (Gillies ve Fréchet, 2005). Bu yıldız tipi polimer olan dallı yapılara dendritik başlatıcılar kullanılarak ulaşılması, sentezlenen çok kollu yıldız polimerin daha dar polidispersiteye sahip olmasına neden olmaktadır. Biyouyumlu veya biyobozunur

polimer zincirleri tarafından oluşturulan yıldız polimerler, biyolojik alanlardaki uygulamalarda oldukça önemli avantajlar sağlamaktadır (Veronese ve ark., 2005; Köse ve ark., 2011) .

Yıldız polimerler, birden fazla lineer polimer zincirinin bir araya gelip merkez çekirdeğe bağlanmasıyla oluşan dallanmış yapılardır. Farklı kollu ya da heteroarm denilen miktoarm yıldız polimerlerinin ilgi uyandırması da bunların sahip oldukları farklı molekül ağırlıkları ve kimyasal kompozisyondaki kollarından dolayıdır (Khanna ve ark., 2010).

Çeşitli kombinasyonlarda kullanılabilen farklı kollu miktoarm yıldız polimerler sentezlenmiştir. Bunlara örnek olarak 3-kol ABC, 4-kol ABCD, 5-kol ABCDE, 6-kol ABCDEF ya da $A_2B_2C_2$ ve 7-kol ABCDEFG verilebilir (Shotaro ve ark., 2013). Kontrollü polimerizasyon yöntemleri, iyi bir şekilde aydınlatılmış kompleks makromoleküller, yapıların sentezi için oldukça önemlidir.

Elde edilecek bir miktoarm yıldız tipi polimerin genel görünümünün şematik gösterimi şu şekildedir:



Şekil 2.19.Miktoarm yıldız tipi polimerin şematik gösterimi

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Materyaller

3.1.1.Kullanılan araç ve gereçler

- Farklı boyutlarda balonlar, soğutucu, beherler, huniler, büretler, kılcal borular, schlenk tüpü, pyrex tüpü, pastör pipeti, baget, nuçe krozesi, nuçe erleni, pipetler
- Manyetik karıştırıcılar,
- Soğutucu olarak su buz banyosu, buzdolabı,
- Sıcaklık ölçümleri için -30^{o}C ile 360^{o}C arasını gösteren dijital termometre,
- Tartım için Sertorious CP 224S model hassas terazi.
- Isıtma için manyetik ısıtıcılar ve yağ banyosu kullanıldı.

3.1.2.Kullanılan kimyasal maddeler

- **Sodyum hidrür (NaH):** Merck firmasından temin edildi. Benzoin tuzunun eldesinde bir reaktif olarak kullanıldı.
- **Benzoin (B):** Merck firmasından temin edildi. Etanolde yeniden kristallendirildi ve başlatıcı sentezinde kullanıldı.
- **Epiklorohidrin (ECH):** Merck firmasından temin edildi. Başlatıcı sentezinde kullanıldı.
- **Kloroform:** LAB SCAN firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Diklormetan (CH_2Cl_2):** LAB SCAN firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Tetrahidrofuran (THF):** Çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Dimetilsüloksit (DMSO):** Fluka firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Toluen:** Merck firmasından temin edildi. Çözücü olarak kullanıldı.
- **Metanol:** AK KİMYA firmasından temin edildi. Polimerleri çöktürmek için kullanıldı.
- **Difeniliyodonyumhekzaflorofosfat tuzu ($Ph_2I^+PF_6^-$):** Fluka firmasından temin edildi. Fotokimyasal katyonik polimerizasyonda yükseltgeme vasıtası olarak olarak kullanıldı.

- **N-Etoksi-2-Metil-Piridinyumhekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$):** Bu maddenin hazırlanmasında Reicherdt tarafından geliştirilen yöntem takip edildi. fotokimyasal katyonik polimerizasyonda yükseltgeme vasıtası olarak olarak kullanıldı.
- **Vakum Yağı:** Cam musluklara ve cam malzemelerin ağız kısımlarına sürülmek için kullanıldı.
- **ε-Kaprolakton:** Monomer olarak ROP yönteminde makrofotobaşlatıcı sentezi için kullanıldı.
- **Kalay oktoat ($Sn(Oct)_2$):** ROP yönteminde katalizör olarak kullanıldı.
- **Siklohekzen Oksit (CHO):** Fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir monomer olarak kullanıldı.

3.1.3.Kullanılan cihazlar

- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **^{1}H NMR:** ^{1}H NMR spektrumları, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılarak 400 MHz Agilent spektrometresinde alındı.
- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyon tepkimelerinin gerçekleştirilmesinde 16 adet Philips 8 W/08 marka lamba içeren merry-go round tipi fotoreaktör kullanıldı.
- **Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC):** Elde edilen polimerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül kütlelerinin ölçülmesi amacıyla kullanıldı. Polimerlerin jel geçirgenlik kromotografileri Agilent 1100 RI model cihaz kullanılarak polistiren standartlarına göre kalibre edilmiş conventional kolon yardımıyla alındı. Çözücü olarak akış hızı 25 ^oC'de 1 ml/dk şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı.
- **UV-Vis Spektrofotometresi:** Elde edilen makrofotobaşlatıcının UV-spektrumu Perkin Elmer model Lambda 25 spektrofotometresi ile alındı.
- **Floresans Spektrometresi:** Elde edilen makrofotobaşlatıcının floresans spektrumu Perkin Elmer model LS 55 spektrometresi ile alındı.
- **Rotary Evaporator:** Çözücü buharlaştırılmasında Heidolph LABORATA 40003-Central marka cihaz kullanıldı.
- **Hassas Terazi:** Sartorious CP 224S marka hassas terazi kullanıldı.
- **Etüv:** Nüve FN 500, Safety Termostat cihazı kullanıldı.

- **Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı:** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 marka karıştırıcı kullanıldı.
- **Vakum Pompası:** Neuberger N022AN, 18 marka pompa kullanıldı.
- **Azot Tüpü:** Reaksiyonların inert ortamda gerçekleştirilmesi için kullanıldı ve RE-VA firmasından temin edildi.
- **Manyetik Karıştırıcı:** Reaksiyonlarda karıştırma amacıyla değişik ebatlarda balık tipi karıştırıcılar kullanıldı.
- **Vakum Etüv:** Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) marka etüv elde edilen maddelerin kurutulması amacıyla kullanıldı.

3.2.Yöntem

Bu tez çalışmasında yöntem olarak; halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemleri kullanıldı. Kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemlerinden birisi olan ROP yöntemiyle zincir ucunda benzoin fotoaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış iki kollu bir poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı [B-$(PCL)_2$], fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile de PCHO ve PCL segmentlerinden oluşan AB_2-tipi farklı kollu yıldız bir kopolimer sentezlendi.

3.3.Sentez

3.3.1.Sodyum benzoin tuzu ve epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin sentezleri

250 mL'lik iki boyunlu dibi yuvarlak bir cam balonuna 3 g (14.13 mmol) benzoin konuldu ve üzerine 50 mL kuru toluen eklenerek çözünmesi sağlandı. Daha sonra balona 0.51 g (21.20 mmol) sodyum hidrür (NaH) azot gazı altında balona konuldu, sistem kapatıldı ve 30 ^{o}C'da balon 1 saat karıştırıldı. Sonra yine azot gazı altında 1.96 g (21.20 mmol) epiklorohidrin balona ilave edilerek sıcaklık 40 ^{o}C'ye getirildi ve reaksiyona 24 saat boyunca devam edildi. Karışım süzüldü, süzüntü atıldı, kalan karışımdan çözücü uçuruldu, diklorometan ile ektrakte edildi, kurutuldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim 2.55 g, % 6

3.3.2.Dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin başlatıcısının sentezi [B-$(OH)_2$]

Sentezlenen epoksi uç fonksiyonlu bileşikten 1.5 g (5.59 mmol) alındı, 150 mL'lik iki boyunlu dibi yuvarlak bir cam balonuna konuldu ve 10 mL DMSO da çözüldü. Daha sonra üzerine 10 mL 1 M'lık NaOH çözeltisi konuldu ve 24 saat karıştırmaya bırakıldı. Karışım süzüldü, süzüntü atıldı, kalan karışımdan çözücü uçuruldu, diklorometan ile ekstrakte edildi, kurutuldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim 1.25 g, % 83.

3.3.3.Benzoin fotoreaktif uç grubuna sahip iki kollu poli(ε-kaprolakton) makrofotobşlatıcısının sentezi [B-$(PCL)_2$]

İyi tanımlanmış, Benzoin fotoreaktif uç grubuna sahip iki kollu poli(*e*-kaprolakton) makrofotobşlatıcısının sentezi [B-$(PCL)_2$] halka açılması polimerizasyonu (ROP) yöntemi ile sentezlendi. Bu amaçla bir Schlenk tüpüne vakum altında ε-CL monomeri ((5.15 g, 45.00 mmol)) ve $Sn(Oct)_2$ katalizörü (2.30 mg, 5.63 x 10^{-3}mmol) konuldu. Bunun üzerine B-$(OH)_2$ başlatıcısından (430 mg, 1.50 mmol) azot gazı altında ilave edildi. Daha sonra sıcaklığı 110 ^oC ye ayarlı bir yağ banyosunda polimerleşmeye bırakıldı. Polimerizasyon 3 saat devam etti. Polimerizasyon reaksiyonu bittikten sonra Schlenk tüp oda sıcaklığına getirildi. Karışım diklormetanda (CH_2Cl_2) çözüldü ve aşırı metanole damla damla damlatılarak çöktürüldü. Karışım bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen katı polimer oda sıcaklığında 2 gün boyunca vakum altında kurutuldu. Verim = 5.05 g, % 98, $M_{n\ Teorik}$ = 3580, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 3650, $M_{n\ GPC}$ = 3700, M_w/M_n = 1.25.

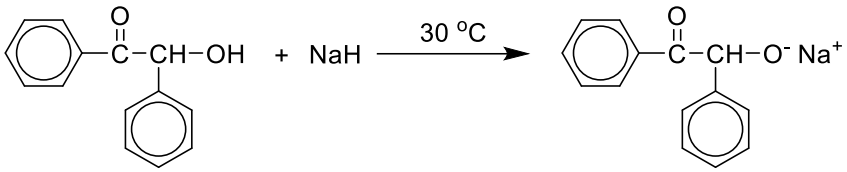
3.3.4.AB_2 tipi yıldız kopolimerin sentezi [PCHO-$(PCL)_2$]

İki kolu PCL polimeri ve bir kolu PCHO polimerinden oluşan AB_2 tipi yıldız kopolimer fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. Fotopolimerizasyon reaksiyonları çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. İyice kurutulmuş bir Pyrex tüpüne azot gazı altında 100 mg makrofotobaşlatıcı [B-$(PCL)_2$], 5 x 10^{-3} M $Ph_2I^+PF_6^-$ veya 5 x 10^{-3} M $EMP^+PF_6^-$ ve 1 mL siklohekzen oksit (CHO) monomeri konuldu ve karışım 2 dakika kadar azot gazından geçirildi. Degas

işleminden sonra tüp fotoreaktöre yerleştirilerek polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon $Ph_2I^+PF_6^-$ varlığında 30 dk.' M $EMP^+PF_6^-$ 45 dk.' da gerçekleşti. Polimerizasyon sonunda elde edilen viskoz polimer karışımı CH_2Cl_2 çözücüsü ile seyreltildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Karışım bir kroze yardımıyla süzüldü. Elde edilen katı kopolimer oda sıcaklığında 2 gün boyunca vakum altında kurutuldu. Verim = 350 mg, % 35, $M_{n\ GPC}$ = 15000, M_w/M_n = 1.85 ($Ph_2I^+PF_6^-$ varlığında); Verim = 300 mg, % 30, $M_{n\ GPC}$ = 14800, M_w/M_n = 1.80 ($EMP^+PF_6^-$ varlığında).

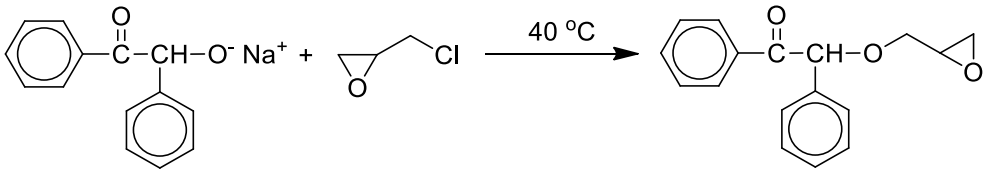
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Sodyum benzoin tuzu aşağıdaki tepkimede gösterildiği gibi benzoin bileşiğinin sodium hidrür ile tepkimesinden elde edildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1.Sodyum benzoin tuzunun sentezi

Elde edilen bu sodyum benzoin tuzunun epiklorohidrin ile etkileştirilmesi sonucunda epoksi uç fonksiyonel grubuna sahip benzoin bileşiği elde edildi (Şekil 4.2).



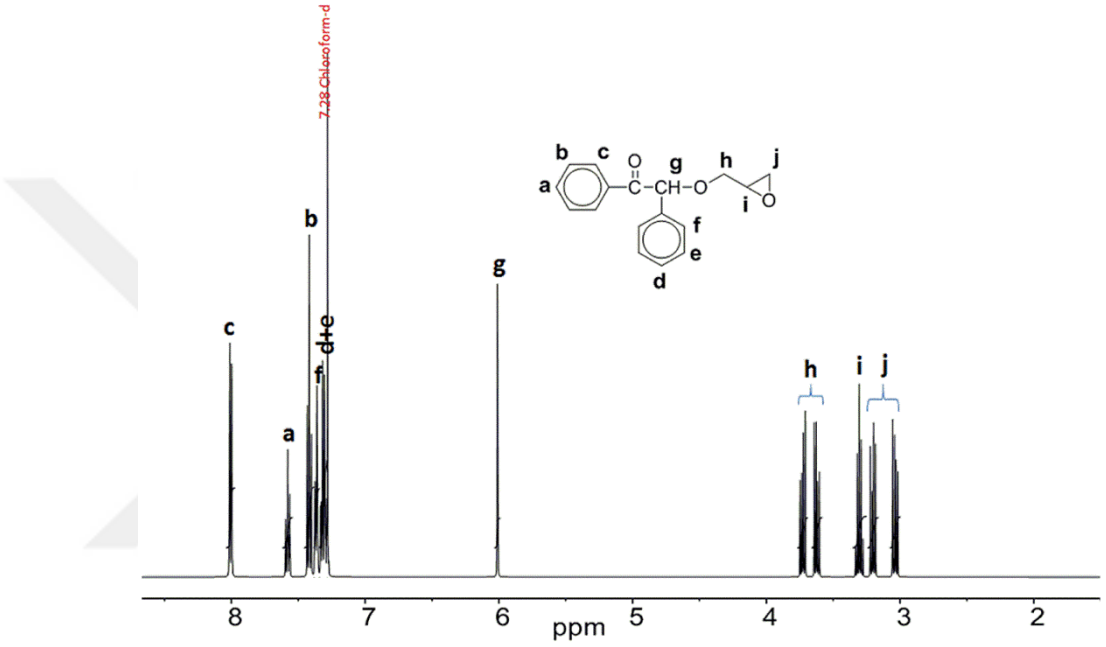
Şekil 4.2.Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin sentezi

Sentezlenen epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin yapısı elementel analiz ve ^{1}H-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

$C_{17}H_{28}O_3$: (280.40): Hesaplanan C 72.82, H 10.06; Bulunan: C 72.42, H 9.98.

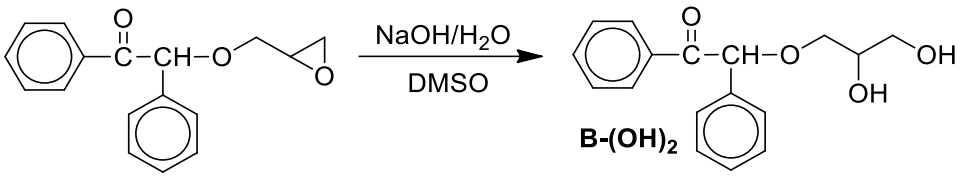
Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir. Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin spesifik protonları bu

spektrumdan açıkça görülmektedir. Aromatik protonlar (**a,b,c,d,e ve f protonları**) 8.03-7.22 pmm arasında, -Ph-C***H*** (**g protonu**) 6.01 ppm'de, -OC***H*$_2$-(**h protonları**) 3.90-3.73 ppm srasında, epoksi halkasındaki protonlar da (**i ve j protonları**) 3.27 ve 3.15 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlardan epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin sentezlenmiş olduğu anlaşılmaktadır.



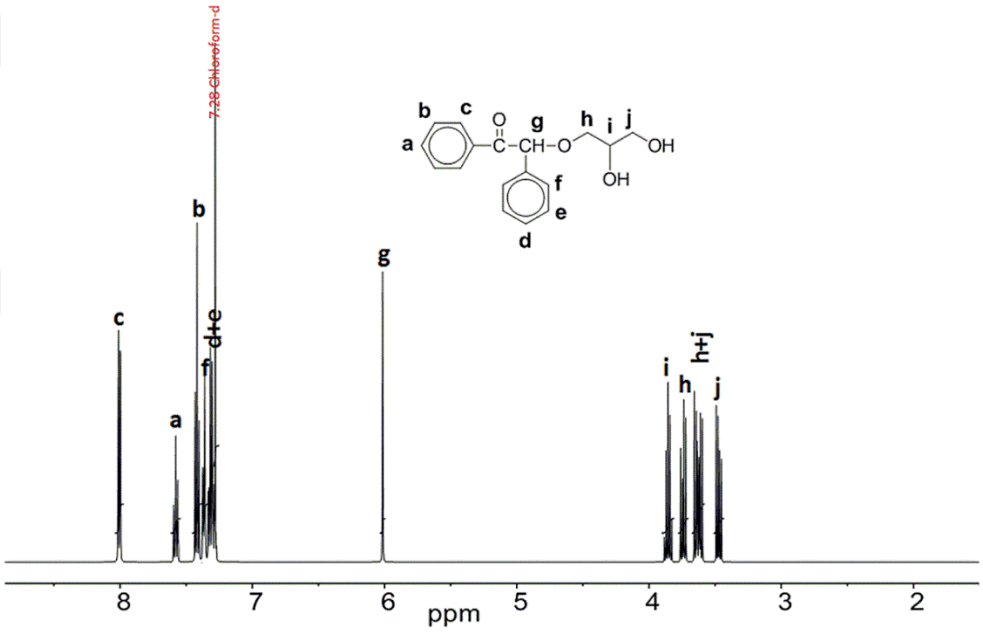
Şekil 4.3.Epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$)

Yukarıda sentezlenen epoksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin hidroliz edilmesi ile dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiği elde edildi. Elde edilen bu bileşik benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcının sentezinde başlatıcı olarak kullanıldı. Hidroliz tepkimesi NaOH/Su+DMSO karışımında gerçekleştirildi (Şekil 4.4).



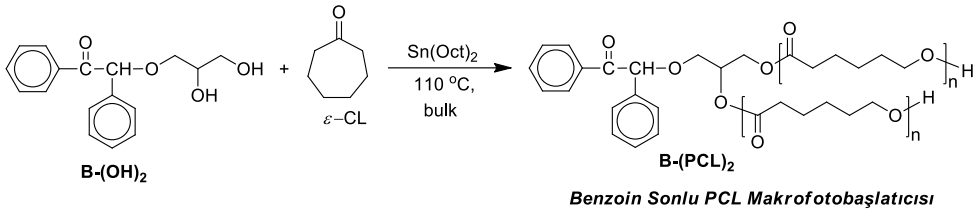
Şekil 4.4.Dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin (ROP başlatıcısı) sentezi

Elde dihidroksi uç fonksiyonlu benzoin bileşiğinin karakterizasyonunda elementel analiz ve ^{1}H NMR teknikleri kullanıldı. Şekil 4.5'de verilen spektrumdan dihidroksi uç fonsiyonlu benzoin bileşiğinin (ROP başlatıcısının) sentezlenmiş olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5.Dihidroksi uç fonsiyonlu benzoin bileşiğinin (ROP başlatıcısı) ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$)

İyi tanımlanmış benzoin uç grup fonksiyonlu makrofotobaşlatıcı [B-$(PCL)_2$] sentezinde halka açılması polimerizasyon (ROP) yöntemi kullanıldı. B-$(OH)_2$ başlatıcısı ve $Sn(Oct)_2$ katalizör sistemi tarafından başlatılan ε-kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyon Şekil 4.6'daki şemada verilmiştir.



Şekil 4.6.Benzoin uç grup fonksiyonlu B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısının halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile sentezi

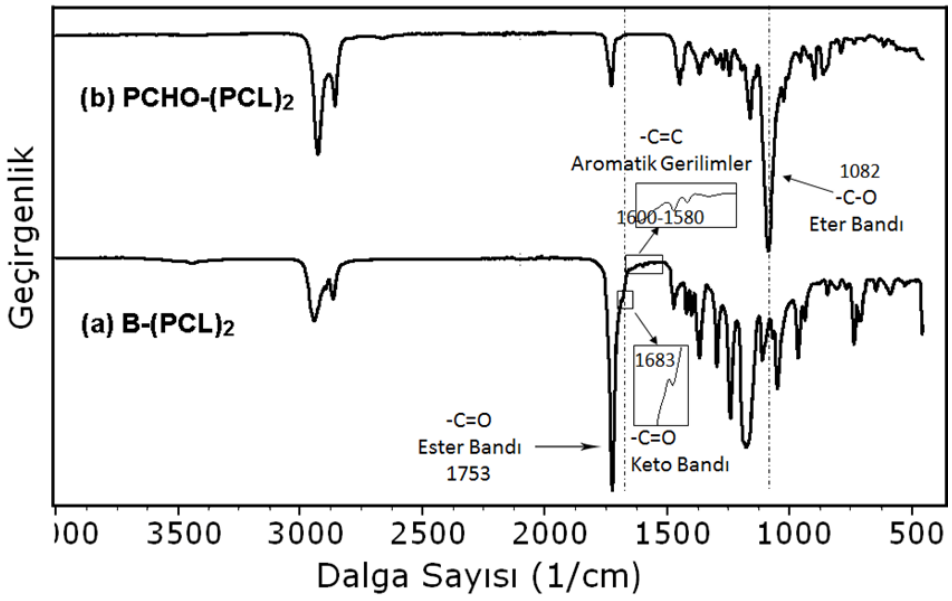
ε-Kaprolakton (ε-CL) monomerinin halka açılma polimerizasyonu (ROP) 110 ^{o}C' de ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. B-$(PCL)_2$ sentezi için [B-$(OH)_2$] / [ε-CL] mol oranı 1/30 olarak alınmıştır. 3 saat süren ROP polimerizasyonu sonucunda % 98 verimle B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Sentezlenen makrofotobaşlatıcının teorik molekül ağırlığı aşağıdaki formül yardımıyla 3580 g/mol olarak hesaplandı.

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

Burada, $M_{n\ teorik}$; teorik molekül ağırlığını, $[M]_0$; monomer başlangıç derişimini, $[I]_0$; başlatıcı, B-$(OH)_2$, başlangıç derişimini, M_m; monomerin (ε-CL) mol kütlesini ve M_I başlatıcı, B-$(OH)_2$, mol kütlesini göstermektedir. Elde edilen makrofotobaşlatıcının sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n) GPC ile belirlendi. GPC'den M_n = 3700 g/mol ve M_w/M_n = 1.25 olarak bulundu. Dikkat edileceği gibi molekül ağırlığı dağılımı dar ve GPC kromatogramı tek modüllü yani monomodaldır, bu da ROP sırasında hiçbir yan reaksiyonun olmadığını göstermektedir.

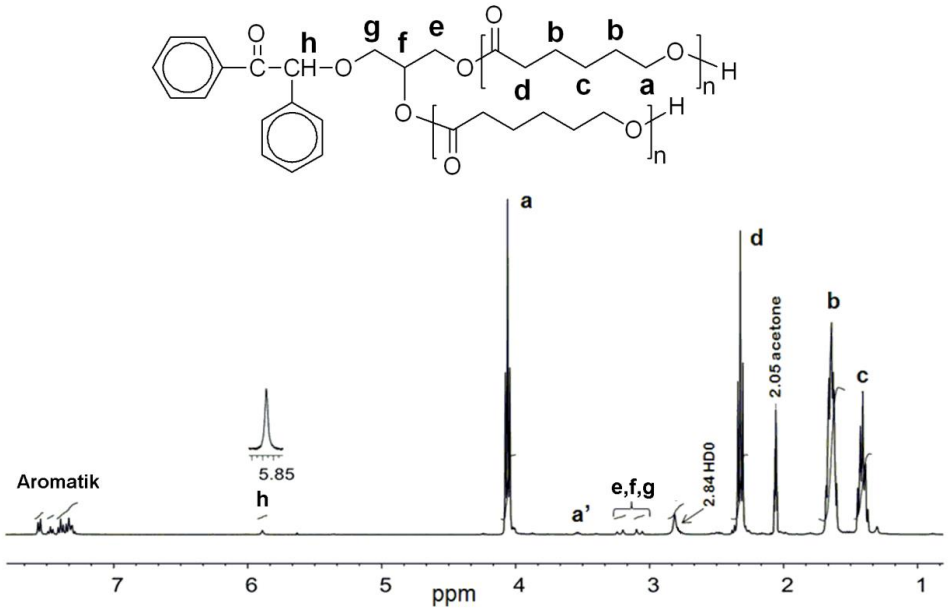
Makrofotobaşlatıcının molekül ağırlığı ayrıca ^{1}H NMR ölçümlerinden de 3650 g/mol olarak hesaplandı. Teorik, GPC ve ^{1}H NMR'den elde edilen sayıca ortalama molekül ağırlıklarının birbirleriyle uyumlu olması, söz konusu başlatıcı sistemi ile gerçekleşen ε-CL monomerinin halka açılması polimerizasyonunun kontrollü bir şekilde ilerleyip gerçekleştiğini göstermektedir.

Sentezlenen bu yeni makrofotobaşlatıcının kimyasal yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Şekil 4.7 ' (**a**) de B-$(PCL)_2$'nın FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda benzoine ait keto piki 1683 cm^{-1}'de, aromatik gerilimler 1600-1580 cm^{-1}'de, PCL'den gelen ester piki de 1752 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır.



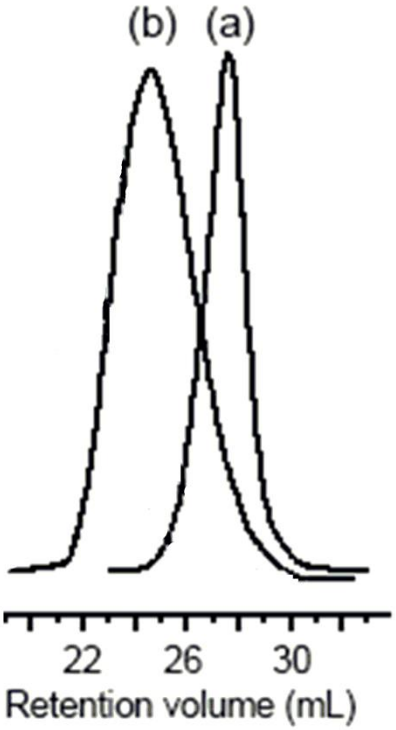
Şekil 4.7.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısının (**a**) ve PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin (**b**) FT-IR grafikleri

Makrofotobaşlatıcının yapısı ^1H NMR spektroskopisi ile de aydınlatıldı. Şekil 4.8, B-$(PCL)_2$'nın ^1H NMR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumdan kolaylıkla görülebileceği gibi PCL polimerine ait tipik sinyallerin yanında zincir uç grubunda bulunan benzoin fotoakif grubuna ait karakteristik sinyaller de gözlemlenmiştir.



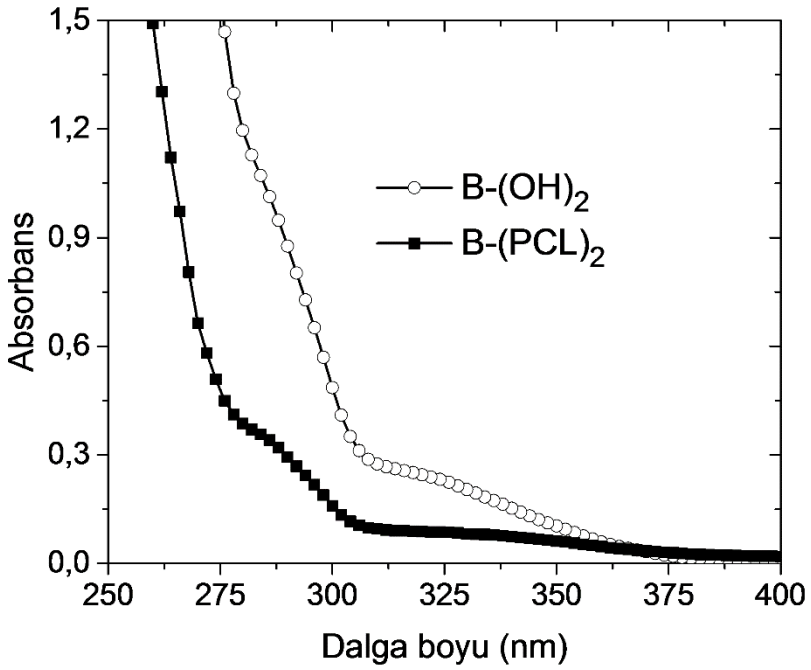
Şekil 4.8.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısının ^1H NMR spektrumu (Çözücü: Döteroaseton)

Makrofotobaşlatıcıların sentezlenmiş olduğu ve sentez sırasında herhangi bir yan reaksiyonun olmadığı GPC ölçümleri ile de ispatlanmıştır. Makrofotobaşlatıcıya ait GPC grafiği Şekil 4.9. (**a**)' da verilmiştir. GPC grafiğinin tek modüllü (monomodal) ve dar olması halka açılma polimerleşmesi (ROP) sırasında herhangi bir yan tepkimenin olmadığını göstermektedir.



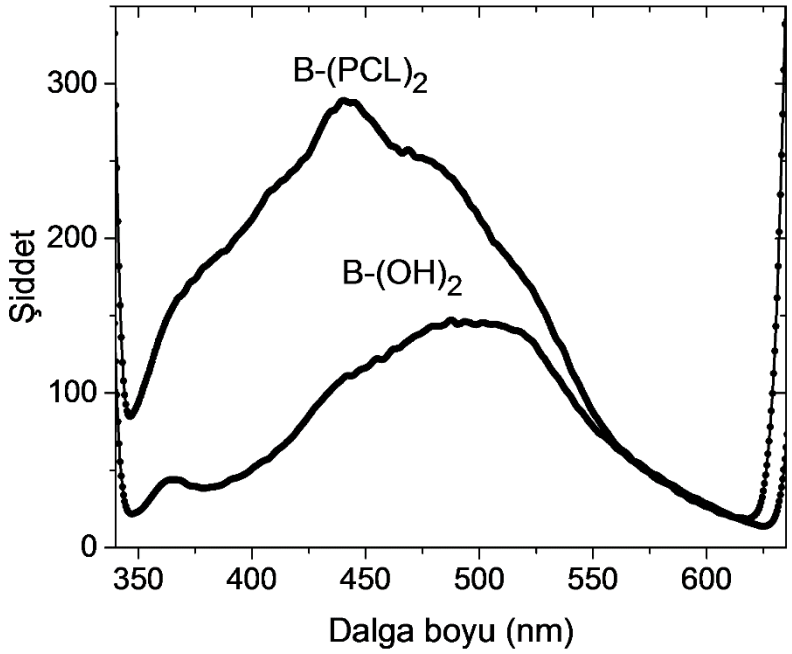
Şekil 4.9.B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı (**a**) ve PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin (**b**) GPC grafikleri

Makrofotobaşlatıcının yapısı ve benzoin fotoaktif grubunun polimer uç grubuna bağlanmış olduğu aynı zamanda UV absorpsiyon ve floresans ölçümleri ile de doğrulandı. Şekil 4.10., CH_2Cl_2 çözücüsünde alınan B-$(OH)_2$ başlatıcısı ve B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısının UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Benzoin (B) fonksiyonel grubunun polimere bağlanmış olduğu, benzoin ve türevlerine ait karakteristik absorpsiyon bandından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10.Dihidroksi uç fonksiyonlu başlatıcı [B-$(OH)_2$], ve poly(ε-kaprolakton) makrofotbaşlatıcısının [B-$(PCL)_2$], UV-Vis grafikleri

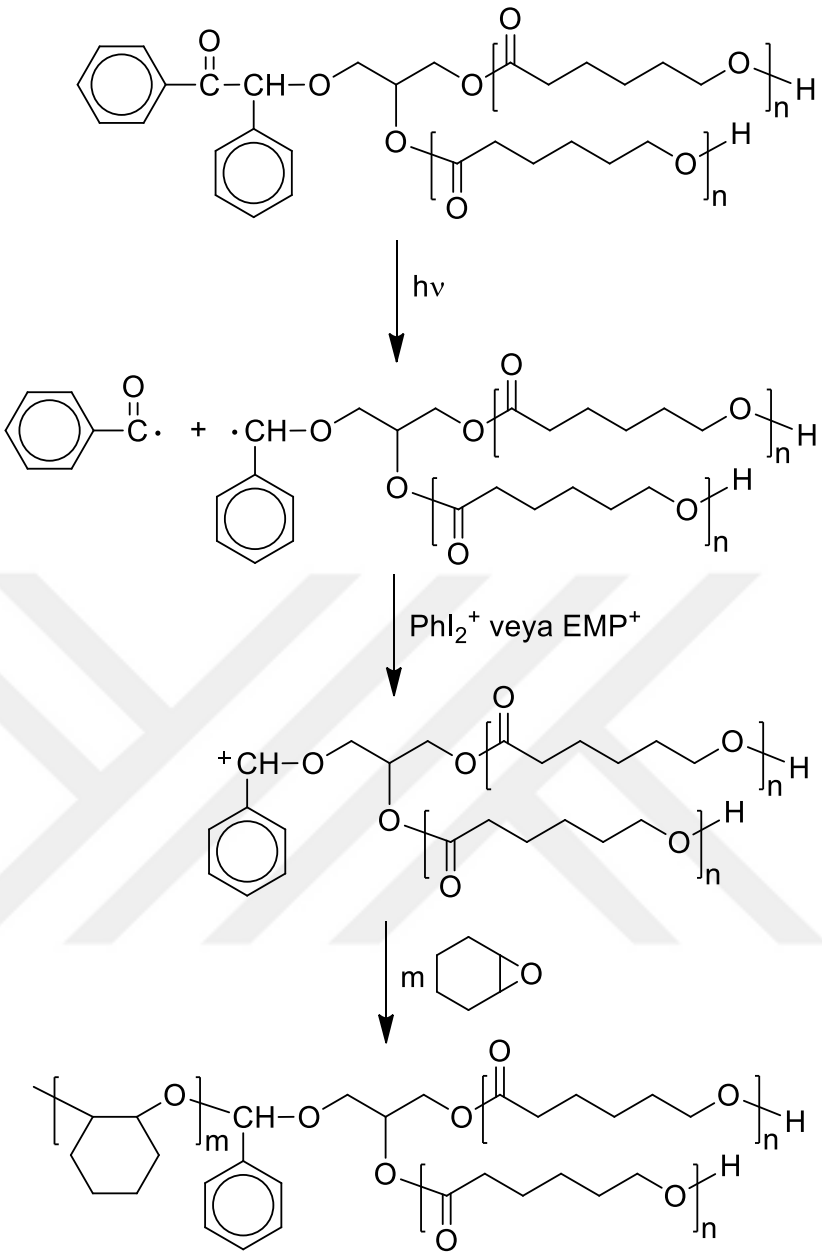
Oda sıcaklığında ve CH_2Cl_2 çözücüsünde alınan B-$(OH)_2$, ve B-$(PCL)_2$ moleküllerine ait floresans emisyon spektrumları ise şekil 4.11.' de gösterilmiştir. Her bir grafik fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.11.Dihidroksi uç fonksiyonlu başlatıcı [B-$(OH)_2$] ve poly(ε-kaprolakton) makrofotbaşlatıcısının, [B-$(PCL)_2$], floursence emisyon spektrumları(λ_{ext}= 330 nm)

Tüm bu spektroskopik bulgular fotokromoforik benzoin grubunun polimer zincir ucuna bağlandığını ve halka açılması polimerizasyon (ROP) reaksiyonu koşullarından etkilenmediğini ve ayrıca makrofotobaşlatıcının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Elde edilen benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcı, B-$(PCL)_2$, AB_2 tipi yıldız kopolimer sentezinde bir önpolimer olarak kullanılmıştır. Siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonu B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı ve $Ph_2I^+PF_6^-$ veya $EMP^+PF_6^-$ yükseltgenme vasıtası varlığında λ=350 nm'de fotoreaktörde gerçekleştirildi. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon reaksiyon mekanizması Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

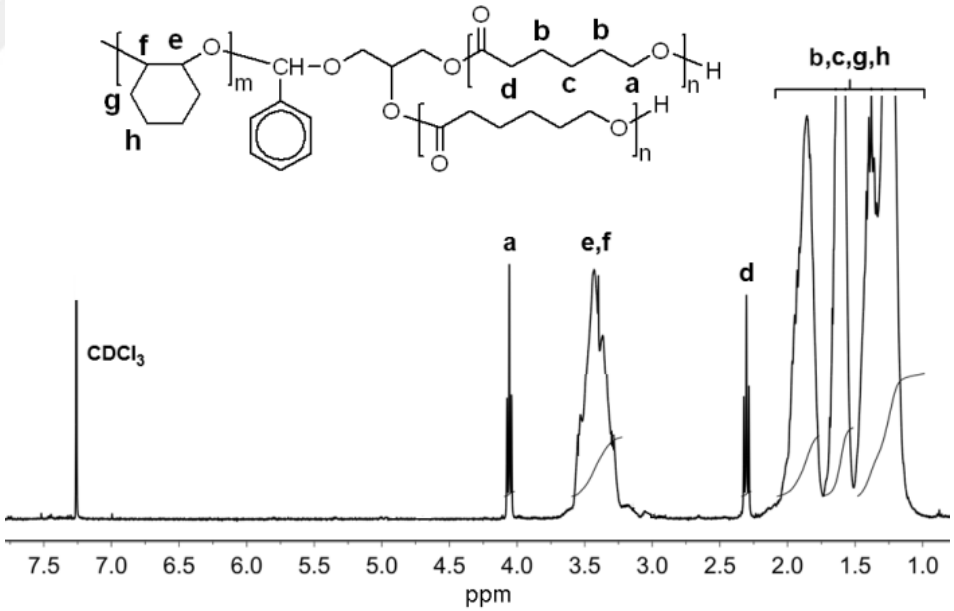


Şekil 4.12.Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-$(PCL)_2$ tipi farklı kollu yıldız koplimerin sentezi

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon reaksiyonunda görüldğü gibi B-$(PCL)_2$ makrofotobaşlatıcısı λ=350 nm'de aydınlatıldığı zaman, makrofotobaşlatıcı α-bölünmesine uğrayarak benzoil ve polimer bağlı alkoksifenil radikali olmak üzere iki farklı radikal üretir. Bilindiği gibi benzoil radikalleri elketron çekici, alkoksifenil radikalleri de elektron salıcı gruplardır. $Ph_2I^+PF_6^-$ (onyum tuzu) veya $EMP^+PF_6^-$ gibi bir yükseltgenme vasıtası varlığında polimerik alkoksifenil radikalleri karşılık gelen

karbokatyona yükseltgenirler. Daha sonra bu karbokatyon siklohekzen oksit (CHO) gibi katyonik yolla polimerleşebilen bir monomerin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunu başlatır ve sonuçta bir tane PCHO ve iki tane PCL segmentinden oluşan AB_2 tipi farklı kollu bir yıldız kopolimer, [PCHO-$(PCL)_2$], sentezlenmiş olur.

Elde edilen AB_2 tipi farklı kollu yıldız kopolimer, [PCHO-$(PCL)_2$],'in yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopileri, ortalama molekül ağırlığı ise GPC ölçümleri ile belirlendi. Şekil 4.7 (**b**)'de PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin FT-IR spektrumundan görülebileceği gibi PCHO segmentinden gelen -OCH_2 eter gerilmesi 1082 cm^{-1}'de ve PCL segmentlerinden ileri gelen –C=O ester gerilmesi de 1751 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. PCHO-$(PCL)_2$'in ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 3.13.'de verilmiştir. Bu spektrumdan PCHO segmentinde bulunan CHO ve PCL segmentlerinde bulunan ε-CL birimlerine ait tipik sinyaller açıkça görülmektedir.



Şekil 4.13.PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü: $CDCl_3$)

Şekil 2.21 (**b**)'de PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimerin GPC kromatogramı verilmiştir. GPC'den $Ph_2I^+PF_6^-$ varlığında sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n\ GPC}$ =15000 ve polidispersite M_w/M_n = 1.85 olarak, $EMP^+PF_6^-$ varlığında ise sayıca ortalama mol kütlesi $M_{n\ GPC}$ = 14800 ve polidispersite ise M_w/M_n = 1.80 olarak bulundu. Daha

düşük alıkonma zamanında gözlemlenen pik PCHO-$(PCL)_2$ yıldız tipi kopolimere aittir. Bu grafiğin tek modüllü olması ve herhangi bir omuz vermemesi B-$(PCL)_2$ ön polimerinin (makrofotobaşlatıcı) ortamda kalmadığını ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon reaksiyonunda tamamen tükendiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

İyi tanımlanmış, yeni zincir uç grubunda fotoaktif benzoin grubu bulunduran poli(ε-CL) makrofotobaşlatıcısı [B-(PCL)$_2$] halka açılması polimerizasyonu (ROP) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen makrofotobaşlatıcının yapısı ve fotoaktif benzoin grubunun polimer zincirinin ucunda olduğu spektral analizlerle kanıtlandı. Makrofotobaşlatıcının ölçülen ve hesaplanan molekül ağırlıkları arasında iyi bir uyumun olması ve polidispersitesinin düşük olması iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcıların sentezlemiş olduğunu göstermektedir. Sentezlenen bu tip makrofotobaşlatıcılar hem fotokimyasal radikalik hem de fotokimyasal katyonik yolla polimerleşebilen monomerlerin polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanılabilirler. Elde edilen makrofotobaşlatıcılar siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanıldı. Bu fotopolimerizasyon reaksiyonu sonucunda bir tane PCHO ve iki tane PCL segmentinden oluşan AB$_2$ tipi farklı kollu yıldız kopolimerler elde edildi ve yapıları aydınlatıldı.

KAYNAKLAR

AKAR, A., 1989. Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen Ed. Fakültesi Yayınları,İstanbul, 2.Baskı, p.49.

AKBULUT, M.A., 2008. Redoks Yöntemi ile Poli(Metil Metakrilat) Makrofotobaşlatıcısının Sentezi, Karakterizasyonu ve Blok Kopolimer Eldesinde Kullanılması, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 42s.

ANDRZEJ, W., 1999. Polymerization of acrylamide in aqeous medium initiated by a redox system of 4-carboxybenzophenone and sulfur-containing amino acids. Polymer, 40: 3247-3249.

ANGIOLINI, L., CARETTI, D., and SALATELLI, E., 2000. Macromol. Chem.Phys.01: 2646

ANGOT, S., MURTHY, K. S., TATON, D. VE GNANOU, Y., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator: Synthesis of Well-Defined Polystyrene Stars, Macromolecules, 31, 7218-7225.

BAYSAL, B., 1994. Polimer Kimyası, İkinci Baskı, O.D.T.Ü. Basımevi, Ankara,100s.

BENOİT, D., CHAPLİNSKİ, V., BRASLAU, R. VE HAWKER, C. J., 1999. Development of a Universal Alkoxyamine for "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 121, 3904-3920.

CARLINI, C., and ANGIOLINI, L., 1995. Polymers as Free Radicals Photoinitiators.Adv. Polym. Sci., 123: 127-214. Macromolecules 31: 5559-5562.

CHİEFARİ, J., CHONG, Y. K., ERCOLE, F., KRSTİNA, J., JEFFERY, J., LE, T. P. T., MAYADUNNE, R. T. A., MEİJS, G. F., MOAD, C. L., MOAD, G., RİZZARDO, E. VE THANG, S. H., 1998. Living Free-Radical Polymerization by Reversible AdditionFragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, Macromolecules, 31, 5559-5562p.

CHONG, Y. K., LE, T. P. T., MOAD, G., RİZZARDO, E. VE THANG, S. H., 1999. A More Versatile Route to Block Copolymers and Other Polymers of Complex Architecture by Living Radical Polymerization: The RAFT Process, Macromolecules, 32, 2071-2074p.

CUERVO-RODRİGUEZ, R., BORDEGÉ, V., FERNÁNDEZ-MONREAL, M. C., FERNÁNDEZGARCÍA, M., MADRUGA, E. L., 2004. Nitroxide-Mediated Free-Radical Copolymerization of Styrene with Butyl Acrylate, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42, 4168-4176p.

DEGIRMENCI, M., CİANGA, I., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis of Well-Defined Polystyrene Macrophotoinitiators By Atom Transfer Radical Polymerization. Macromol. Chem. Phys. 203:1279-1284.

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.

DİETLİKER, K., 1991. Free Radical Polymerization. Chemistry and Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints, SITA Technology Ltd.: London,Vol.III, 204-208.

FOUASSİER, J-P., 1995. Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications. Munich Germany: Hanser.208-214

GAO, H., and MATYJASZEWSKİ, K. 2009. Synthesis of funetional polymer with controlled archithecture by CRP of monomers in the presence of crosslinkers from start to gels. Prog. Polym. Sci., 34: 317-350.

GİLLİES E. R., and FRÉCHET J. M. J., 2005. PH-Responsive copolymer assamblies for controlled release of doxorubicin. Bioconjugate Chem., 16: 361-368.

HAWKER, C. J., BARCLAY, G. G. VE DAO, J., 1996. Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations, J. Am. Chem. Soc., 118 1146711471.

HAWKER, C. J., BARCLAY, G. G., ORELLANA, A., DAO, J. VE DEVONPORT, W., 1996. Initiating Systems for Nitroxide-Mediated "Living" Free Radical Polymerizations: Synthesis and Evaluation, Macromolecules, 29, 5245-5254.

İMAMOĞLU, T., 1994. Azo Açiloksim Ester Başlatıcısı ile Blok Kopolimer Sentezi. İ.T.Ü., Fen bilimleri ensititüsü, Master Tezi. İstanbul, syf : 2.

KAMİGAİTO, M., ANDO, T., SAWAMMOTO, M., 2001, Cehm. Rev., 101, 3689p.MATYJASZEWSKİ, K., DAVİS, T. P., 2002, Eds. Handbook of Radical Polymerization; Wiley: Hoboken, NJ, 2, 458p.

KHANNA, K., VARSHNEY S., and KAKKAR, A. 2010. Miktoarm star polymers advances in syhtesis, self-assembly and applications. Polym. Chem., 1: 1171-1185

KOSE M. M., ONBULAK S., YİLMAZ I. I., and SANYAL, A., 2011. Orthogonally ‘‘Clickable’’ Biodegradable Dendrons. Macromolecules, 44 (8): 2707-2014.

KURUSU, Y., SHİYAMA, H.N., and OKAWARA, M., 1967, J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec., 593s

LEDWITH, A., and SHERRINGTON, D. C., 1974. Reactivity Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Ed JENKISN A.D and LEDWITH A.,Wiley, London,546p.

MATYJASZEWSKİ, K. ve MÜLLER, A. H. E., 1997. Naming of Controlled, Living, and "Living" Polymerizations, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 38, 1, 6-9.

MATYJASZEWSKİ, K., COCA, S., GAYNOR, S. G., WEİ, M. VE WOODWORTH, B. E., 1997. Zerovalent Metals in Controlled/"Living" Radical Polymerization, Macromolecules, 30, 7348-7350.

MATYJASZEWSKİ, K., COCA, S., GAYNOR, S. G., WEİ, M. VE WOODWORTH, B. E., 1998. Controlled Radical Polymerization in the Presence of Oxygen, Macromolecules, 31, 5967-5969.

MAYADUNNE, R. T. A., RİZZARDO, E., CHİEFARİ, J., KRSTİNA, J., MOAD, G., POSTMA, A. VE THANG, S. H., 2000. Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps, Macromolecules, 33, 243-245p.

MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. 685p.

MATYJASZEWSKI, K., and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem. Rev., 101, 2921-2930.

MISHRA, M. K., and YAGCI, Y., 1998. Handbook of radical vinyl polymerization, Marcel Dekker, New York, 181-201.

MISHRA, M. K., and Y. Yagci, eds.,2009, Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology, CRC Pres Taylor & Franciss Group, New York, 760s.

MISIR, M., 2011. Yeni Başlatıcı Sistemleri ile ε-Kaprolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP) ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Trabzon, 35s.

NOMURA, R., and ENDO, T., 1994. Two-Electron Reduction of the Cationic Propagating End of Poly(tetrahydrofuran) into Terminating Nucleophiles by Samarium Iodide, Macromolecules., 27, 5523-5530.

ÖNEN, A. and YAĞCI, Y., 1990, J. Macromol. Sci. Chem. Freund publishing house, İndia, 743s.

PAPPAS, SP., 1978. UV curing: science and technology vol. 1 technology. Norwalk, CT: Marketing Corp; 1145-1149p.

PENCZEK, S., and SLOMKOWSKİ, S., 1987. Progress In Anionic Ring-Opening Polymerization, in "Recent Advances In Anionic Polymerization, Chap 19, 275, Hogen, E.T., Smid, J., Eds, Elsevier, New York.

SAÇAK, M.,2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara, 525s.

SAÇAK, M.,2004, Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 525s.

SAÇAK, M.,2004, Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 525s.

SAÇAK, M.,2012, Polimer Kimyası. İlksan Matbacılık, Ankara, 524s.

SAÇAK, M.,2014, Polimer Teknolojisi. İlksan Matbacılık, Gazi Kitapevi, Ankara, 461s.

SHOTARO, I., RAITA, G., TAKASHI, I., SAEJO, S, and AKIRA, H. 2013. Macromolecules, 46 (3): pp 819–827

UZLUK E., 2008. Bazı Polimerlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi. Ankara Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 23s.

VERONESE F, M., SCHİAVON, O., PASUT, G., MENDİCHİ, R., ANDERSSON, L., TSİRK, A., FORD, J., WU, G., KNELLER, S., DAVİES, J., and DUNCAN, R., 2005. PEG-doxorubicn conjugates influence of polymer structure on drug release in ultra cyctotoxicity biodistribution and antitumor actitivity. Bioconjugate Chem., 16: 775-784.

YAĞCI, Y., KORNOWSKİ, A., and SCHNABEL W., 1992, N- Alkoxy Pyridinium Polymer Chemistry, 30(9):1987-1991.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Tuba BOZKUŞ
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Suruç / 1988
e-mail	**:**	tubabozkus33@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Suruç Lisesi	2006
Üniversite	:	Mersin Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kimya Ana Bilim Dalı MERSİN	2013

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2019-…	Eyüp Göncü Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2018 - 2019	Yüzbaşı Ali Saip Ursavaş Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2017 – 2018	TESİŞ Anadolu Lisesi	Kimya Öğretmeni
2014 – 2016	Dollvet Veteriner Aşı, İlaç ve Biyolojik Madde Üretim A.Ş.	Kimyager
2013-2014	Çayan Gıda A.Ş.	Kimyager

UZMANLIK ALANI

Organik Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce