T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT POLİMERİZASYONU İLE İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR ORTASI FOTOAKTİF POLİSTİREN MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özgür EKMEN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT POLİMERİZASYONU İLE İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR ORTASI FOTOAKTİF POLİSTİREN MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özgür EKMEN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ danışmanlığında, Özgür EKMEN'in hazırladığı **"Raft Polimerizasyonu İle İyi Tanımlanmış Zincir Ortası Fotoaktif Polistiren Makrofotobaşlatıcısının Sentezi Ve Karakterizasyonu"** konulu bu çalışma 27/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ...……..……

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ ...……..……

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR ...……..……

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 15155

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 1
2.1. Polimerler ve monomerler 1
2.2. Polimerlerin Yapıları Ve Sınıflandırılması 2
2.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması 2
2.2.1.1. Doğal, yarı- sentetik ve sentetik polimerler 2
2.2.2. Zincir yapısına göre polimeler 2
2.2.2.1. Organik ve anorganik polimerler 2
2.2.3.Yapısına göre polimerler 3
2.2.3.1. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler 3
2.2.4. Polimerleşme şekline göre polimerler 4
2.2.4.1. Katılma ve kondenzasyon polimerleri 4
2.2.5. Polimerlerin ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre sınıflandırılması 5
2.2.5.1. Termoplastik ve termoset polimerler 5
2.2.6. Bileşenlerine göre polimerler 6
2.2.6.1.Homopolimerler ve kopolimerler 6
2.3.Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığı 7
2. 4. Polimerizasyon Yöntemleri ve Polimer Sentezi 7
2. 4.1. Radikalik polimerizasyon yöntemi (CRP) 7
2.4.2. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) 8
2.4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP) 11
2.4.4.Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 12
2.5. Fotopolimerizasyon Yöntemi 15
2.5.1. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi 15
2.5.2. Katyonik polimerizasyon 16
2.5.3. Anyonik polimerizasyon 16
2.6. Makrofotobaşlatıcılar 17
3. MATERYAL ve YÖNTEM 21
3.1. Materyal 21
3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler 21
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 21
3.1.3. Kullanılan Cihazlar 22
3.2. Yöntem 23
3.3. Sentez 24
3.3.1. Fotoreaktif ksantat türü RAFT ajanı sentezi (CTA-PI-CTA) 24
3.3.2. Zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT 25
polimerizasyonu ile sentezi (PSt-PI-PSt) 25
3.3.3. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polistiren- 25
poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin sentezi (PSt-b-PMMA) 25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 27
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 39
KAYNAKLAR 40
ÖZGEÇMİŞ 45

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFT POLİMERİZASYONU İLE İYİ TANIMLANMIŞ ZİNCİR ORTASI FOTOAKTİF POLİSTİREN MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özgür EKMEN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2019, Sayfa:45

Bu tezde, iyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif bir polisitiren makrofotobaşlatıcısının tersinir katılma-ayrışma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu ile sentezi ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Çalışma üç aşamada gerçekleştirilerek tamamlandı. Birinci aşamada; 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiğinin sodyum hidrür (NaH), karbon disülfür (CS_2) ve benzil bromür ($C_6H_5CH_2Br$) ile tepkimesi gerçekleştirilerek yeni bir fotoaktif RAFT ajanı (fotoaktif zincir transfer maddesi (CTA-PI-CTA)) sentezlendi. İkinci aşamada, stiren (St) monomerinin RAFT polimerizasyonu 70 ºC' de, elde edilen RAFT ajanı (CTA-PI-CTA) ve 4,4′-azobis (4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcısı varlığında gerçekleştirilerek zincir ortası fotoaktif yeni bir polistiren makrofotobaşlatıcısı (PSt-PI-PSt) elde edildi. Sentezlenen iyi tanımlanmış dar molekül ağırlığı dağılımına sahip PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, UV-vis ve Floresans teknikleri ile karakterize edildi. Üçüncü ve son aşamada ise, metil metakrilat (MMA) monomeri PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı varlığında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilerek polistiren (PSt) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) segmentlerinden oluşan PSt-PMMA blok kopolimeri elde edildi. Blok kopolimerin yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR teknikleri ile aydınlatıldı, molekül ağırlığı ise GPC yöntemi ile belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Tersinir katılma-ayrışma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu, RAFT ajanı, fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon, blok kopolimer.

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION WELL-DEFINED MID-CHAIN MACROPHOTOINITIATOR OF POLYSTYRENE BY RAFT POLYMERIZATION

Özgür EKMEN

Harran University
Graduate School of Natural andAppliedSciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Year: 2019, Page:45

In this thesis, synthesis and characterization of a well-defined mid-chain functional macrophotoinitiator of polystyrene by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization has been studied. The study has been completed in 3 steps. In the first step, a novel photoactive RAFT agent (chain transfer agent (CTA-PI-CTA) was synthesized from the reaction of 2-hydroksi-1-[4-(2-hydroksietoksi)fenyl]-2-methyl-1-propanon (Irgacure 2959) compound with sodium hydride (NaH), carbon disulfide (CS_2) and benzyl bromide ($C_6H_5CH_2Br$) In the second step, the RAFT polymerization of the styrene (St) monomer was carried out at 70 ^oC in the presence of the resulting RAFT agent (CTA-PI-CTA) and a 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) initiator to synthesize a novel mid-chain functional macrophotoinitiator of polystyrene (PSt-PI-PSt). The synthesized PSt-PI-PSt with well-defined structure and narrow molecular weight distribution was characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, GPC, UV-vis and Fluorescence emission techniques. In the third and final step, the synthesized PSt-PI-PSt was used as precursor in photoinitiated free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) monomer to synthesize an polystyrene- poly(methyl methacrylate) (PSt-PMMA) blok copolymer composed of PSt and PMMA segments. The structure of block copolymer was characterized by FT-IR and ^{1}H-NMR measurements and its molecular weight was determined by GPC technique.

KEY WORDS: Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, RAFT agent, photoinitiated free radical polymerization, block copolymer.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının belirlenmesinde, araştırmanın her evresinde ve çalışmaların tamamlanmasında maddi manevi desteğini, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen sayın danışman hocam Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ’e çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda deneylerin yapılmasında ve sonuçların yorumlanmasında yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR’ Laboratuvar çalışmaları sırasında yardımcı olan Doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN’a ve ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Doç.Dr. Mustafa DURGUN’a teşekkürü borç bilirim. Tez çalışmalarımın başlangıcından bitimine kadar ve tez yazımında yardımlarını esirgemeyen tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Doğrusal ağ yapılı polimerler yapısı 1
Şekil 2.2. Doğrusal, dallı, çapraz ve ağ yapılı polimerler yapıları 4
Şekil 2.3. Alternatif kopolimerin gösterimi 6
Şekil 2.4. Rastgele kopolimerin gösterimi 6
Şekil 2.5. Grafit kopolimer 6
Şekil 2.6. İki bloklu kopolimer gösterim 7
Şekil 2.7. Üç bloklu kopolimer gösterimi 7
Şekil 2.8. ATRP reaksiyonunun genel şeması 9
Şekil 2.9. ATRP genel reaksiyon mekanizması 10
Şekil 2.10. ATRP'de kullanılan bazı önemli azotlu ligandlar 11
Şekil 2.11. NMP'nin genel mekanizması 12
Şekil 2.12. RAFT polimerizsyonunun genel mekanizması 12
Şekil 2.13. RAFT ajanı genel formülü 13
Şekil 2.14. RAFT yönteminden elde edilen polimerin yapısındaki farklı gruplar 13
Şekil 2.15. RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması 14
Şekil 2.16. Serbest radikal oluşumu. 16
Şekil 2.17. RAFT polimerizasyonunun genel reaksiyon mekanizması 18
Şekil 3.1. Fotobaşlatıcılar Şematik 23
Şekil 4.3. CTA-PI-CTA RAFT ajanının ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü:$CDCl_3$) 29
Şekil 4.6. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü:Dötero Aseton) 32
Şekil 4.7. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının ve PSt-PMMA blok kopolimerinin GPC grafği 33
Şekil 4.8. CTA-PI-CTA fotobaşlatıcısı ($2.25x10^{-4}$ M) ve PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının (0.34 g/L) UV-Vis spektrumuları (Çözücü: CH_2Cl_2) 35
Şekil 4.9. CTA-PI-CTA fotobaşlatıcısı ($6.74x10^{-4}$ M) ve PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının (0.34 g/L) UV-Vis spektrumuları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc}= 325 nm) 36
Şekil 4.10. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile PSt-PMMA blok 37
Şekil 4.11. PSt-PMMA blok kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu(Çözücü:Dötero Aseton) 38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1 Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması……..3

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi
TLC	İnce tabaka kromatografisi
C_2H_5O	Etanol
GPC	Jel Geçirgenlik Kromotografisi
St	Striren
MMA	Metil Metakrilat
NaH	Sodyum Hidrür
CS_2	Karbon disülfür
$C_6H_5CH_2Br$	Benzil bromür
ACVA	4,4′-azobis (4-siyanovalerik asit)
PI	Fotobaşlatıcı, 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959)
CTA-PI-CTA	Fotoaktif Zincir Transfer Ajanı
PSt-PI-PSt	Zincir Ortası Fotoaktif Polistiren
PSt-*b*-PMMA	Polistiren-Poli(metil matakrilat) Blok Kopolimeri
CH_2CI_2	Diklorometan
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

Monomer, büyük moleküller oluşturan küçük moleküllerdir. Polimer ise monomerlerin kovalent bağlar ile bağlanması ile oluşan makromoleküllerdir. Monomerler polimerizasyon tepkimeleri sonucunda kimyasal bağlar ile bağlanır ve polimerlere dönüşür. Polimerlerin karakteristik özellikleri sayesinde sadece kimya alanında değil fizik, biyoloji, tıp, endüstri. vb pek çok alanda kullanımı giderek yaygınlaşmıştır (Saçak, 2002).Polimerler yapılarına, kaynağına ve zincir yapısına göre gruplandırılır.

Birbirinden farklı iki ya da daha fazla monomerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere blok kopolimer denir. (Rudin, 1982; Campbell, 1999).Blok kopolimerler alternatif, aşı, blok ve rastgele kopolimerler olmak üzere dörde ayrılır. Monomerler farklı polimerizasyon tepkimeleri ile polimerleşir. Bu tepkimerden en öenemlisi kontrollü polimerizasyon yöntemleridir. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri atom transfer radikalik polimerizasonu(ATRP), kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP), Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ve nitroksit aracılıklı polimerizasyon (NMP) olarak dörde ayrılır.

Bu polimerleşmenin yanında fotokimyasal polimerizasyon yönemleri de monomerlerin polimerleştirilmesinde kullanılan başka bir yöntemdir. Bu yöntemin farklı olmasının sebebi monomerlerin ışık altında polimerleştirilebilmesidir. Bu polimerizasyon yönteminde monomerin polimerleştirilmesi için başlatıcı gereklidir. Bu başlatıcılara fotobaşlatıcılar denir. Yani fotokimyasal polimerizasyon yöntemi fotobaşlatıcılar sayesinde uygulanır.

Geçtiğimiz yıllarda fotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili çeşitli pek çok yeni çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda düşük molekül ağırlıklı iyi uyumluluk gösteren ve uçuculuğu az olan fotobaşlatıcılar sentezlenmiştir. (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005).

Fotobaşlatıcılar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Yüksek molekül ağırlıklı fotbaşlatıcıların uçuculuk özelliği yoktur. Uçuculuk özellikleri olmadığı için polimerleşme için yüksek sıcaklıklar gereklidir. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar ise uçucudur.

Serbest radikalik polimerizasyon tekniğine radikaller üzerinden polimerleşen polimerizasyon yöntemi de denir. Serbest radikalik polimerizasyon tekniğinde farklı yöntemler kullanılarak monomerler radikallere dönüştürülür. Dönüştürülen radikaller monomerden daha aktif olduğu için tepkimeye girme yatkınlığı daha fazla olur ve sürekli aktif merkez oluşturarak polimer zinciri oluşumunu başlatırlar (Akar, 1989).Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları olmak üzere üç mekanizmadan oluşur (Mishra ve Yağcı, 1998).

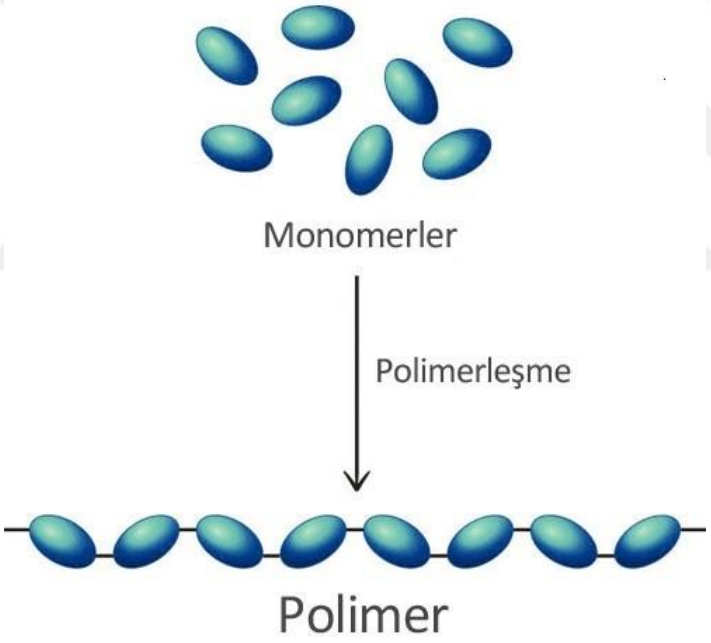
Polimerizasyonda iyonlar üzerinden ilerleyen polimerizasyon yöntemine iyonik polimerizasyon denir. İyonik polimerizasyon anyonik ve katyonik polimerizasyon olarak ikiye ayrılır. Katyonik polimerizasyon da başlatıcı olarak onyum tuzları kullanınılır. Katyonik polimerizasyon yöntemi oksijenden etkilenmediği için bu yöntem ile polimerleşebilen monomerlerin tahriş edici özellikleri ve toksit etkileri azdır. Anyonik polimerizasyonda ise başlatıcı olarak piridinyum tuzlarından siyanoakrilatlar gibi elektofilik vinil monomerleri başlatıcı olarak kullanılır.

Anyonik polimerizasyon katyonik polimerizasyona göre yeni bir polimerizasyon yöntemidir. Herhangibir polimerizasyon tepkimesini başlatan uç ya da orta zincirlerinde fotoaktif uç gruba sahip iyi tanımlanmış polimerlere makrofotobaşlatıcılar denir. Makrofotobaşlatıcılar polimer ve düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcı özelliği gösterirler. Yeni ve iyi tanımlanmış polimer sentezinin sentetik polimer kimyasında önemi büyüktür. Bu da üretilen poliererin sentetik polimer kimyasında öncü madde olarak kullanımından kaynaklanır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimerler ve monomerler

Bir ya da daha fazla monomerin kovalent bağlar ie bağlanmasıyla elde dilen makromoleküllere polimer denir. Polimerler mer ya da monomer ile ifade edilen basit birimlerden oluşur. Polimer Latince çok anlamına gelir. Monomerler uygun şartlar altında polimerizasyon reaksiyonları ile kimyasal bağlar ile bağlanarak polimerleri oluşturur.Şekil 2.1 de monomerlerden polimer oluşumu basit bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Doğrusal ağ yapılı polimerler yapısı

Polimerlerler kolay şekil alabilen, maliyeti az, hafif ve kimyasal olarak değişim göstermemek gibi özellikleri ile sadece kimya alanında değil aynı zamanda makine, endüstri, fizik ve mühendişlik alanlarında da yapı malzemesi olarak kullaılması kaçınılmaz olmuştur. (Saçak, 2002).

2.2. Polimerlerin Yapıları Ve Sınıflandırılması

Polimerler yapıları kullanılan monomere göre değişir. Kullanılan monomerin arklı kimyasal yapısı ve özellikleri polimerlerin sınıfladırmasını gerektirmiştir. Bu sebeple polimerler farklı özelliklere göre farkı şekillerde sınıflandırılır. Bu sınıflandırmayı polimerlerin kaynağı, polimerin sentez yöntemi, polimerleşme şekli, polimerlerin fiziksel yapısı, ısıya dayanıklılığı, çözücü içindeki davranşı ve zincir yapısına bağlı olarak yapılabilir.

2.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Polimerler kullanılan malzemeye(kaynağına) bağlı olarak doğalyarı-sentetik, sentetik polimerler olarak üç gruba ayrılır.

2.2.1.1. Doğal, yarı- sentetik ve sentetik polimerler

Bitki ve hayvanlarda bulunan doğada kendiliğinden oluşan polimerlere doğal polimerler denir. Bu polimerler DNA, seliloz, nişasta, protein, reçine. vb maddelerdir. Doğal polimerlerin değişime uğramasıyla oluşan polimerlere ise yarı-sentetik polimerler denir. Yarı sentetik polimerlere seliloz, seliloz nitrat, seliloz asetat ve türevleri gibi maddeler örnek verilebilir. Sentetik polimer ise çeşitli çıkış maddeleri ve monomerler kullanılarak insanlar tarafından laboratuar koşullarında elde edilen polimerlerdir. Bu polimerlere örnek olarak polistiren, polietilen b birçok polimer örnek olarak verilebilir.

2.2.2. Zincir yapısına göre polimeler

2.2.2.1. Organik ve anorganik polimerler

Yapısında C ve H bulunan polimerlere organik polierler denir.Bu polimerlerin ana zincirinde C atomu bulunur.Ayrıca organik polierer doğal ve senetik polimerlerin büyük bir kısmını içine alır.Bu polimerlere örnek olarak protein,selüloz,poli amitle gibi maddeler verilebilir.

Ana zincirde C atomunun dışında Si, P, S vb başka atomlar bulunduran polimerlere ise anorganik polimerler denir. Ayrıca ana zincir grubunda C atomu hiç bulundurmuyorsa da bu polimerlere inorganik polimerler denir.

2.2.3.Yapısına göre polimerler

Yapısına göre polimerler doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerler olarak üç gruba ayrılır.

2.2.3.1. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı polimerler

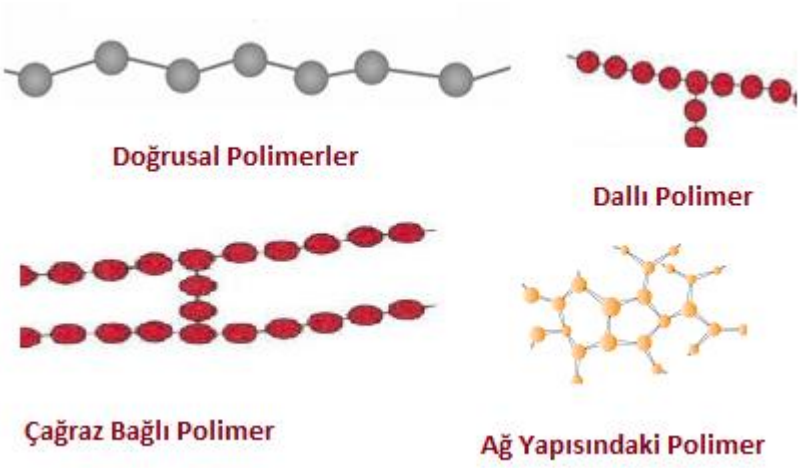
Polimer zincirinde ana zincire bağlı sadece yangrupların olduğu polimerlere doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünebilir ayrca ertilerek tekrardan kullanlabilirler. Polimer zincirine yan grupların dışında kendisiyle aynı başka zincir gruplarının da bağlandığı polimerlere dallanmış polimerler denir. Dallanmış polimerler yapo olarak dorusal polimere benzer ancak vizkozite, yoğunluk, ışık saçma gibi özellikler değişkenlik gösterir. Bunun sebebi ise yan dallarındandır. Farklı uzunluktaki zincir parçalarının birbirine farklı bölgelerinden bağlandığı polimerlerlere çapraz bağlı polimerler denir.

Çizelge 1.1 Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

POLİMERLER		
Doğal Polimerler	Sentetik Polimeler	Yarı-Sentetik Polimerler
DNA, RNA, Proteinler	Polietilen	Rejenerasyona Uğramış Selüloz ve Türleri
Selüoz ve Türevleri	Polipropilen	Modifiye Nişasta
Nişasta	Poli(Etilen Terafitalat)	
Agaroz	Polistiren	
Doğal Kauçuk	Poli(vinil Klorür)	

Çapraz bağlı polimerler bu özelliğinden dolayı tek bir maddeymiş gibi düşünülebilir. Bu polimerler doğrusal polimerlerde olduğu gibi uygn çözücğlerde özünmezler ancak şişebilirler. Çpraz bağlı polimerlerde birden çok ana zincir bulunur ve bu ana zincirlerin her biri birbirine bağlanarak ağ halini alır.

Bu durumda oluşan polimerde hareketlenme gözlenemeyecek ve bu sebeple eritilip şekillendirme imkânı olmayacaktır. Şekil 2.2'de doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı polimer yapıları basitce gösterimiştir.



Şekil 2.2. Doğrusal, dallı, çapraz ve ağ yapılı polimerler yapıları

2.2.4. Polimerleşme şekline göre polimerler

2.2.4.1. Katılma ve kondenzasyon polimerleri

Polimerizasyon tepkimelerinde monomerler akif zincirlere ard arda ve hızlı bir şekilde katılıyorsa bu polimerizasyon sonucu oluşan polimerlere katılma polimerleri denir. Bu polimerleşmede monomerler aktif zzincielere hızla katıldığı içi polimerizasyonun ilk anlarından itibaren yüksek mol kütleli polimerler oluşur. Yapısında fonksiyonel grup bulunduran moleküller arasında adım adım ilerleyen polimerizasyon ile sentezlenen polimerlere kondenzasyon diğer adı ile basamaklı polimerler denir.Bu polimerizasyonda önce iki monomer reaksiyona girer dimer oluşurur daha sonra dimer başka bir monomere bağlanır tirimer oluşturur tirimerler de başka monomere başlanarak tetramer oluşturur ve bu şekilde polimer zincirleri uzamaya devam eder. Bu polimerizasyonda monomerler adım adım eklendiği için mol kütlesi yavaş ve uzun zamanda artış gösterir. Kondenzasyon polimerizasyon tepkimerinde fonksiyonel grup olarak genellikle -OH, $-NH_2$, -COOH kullanılır.

Kondenzasyon polimerizasyonunda su açığa çıkar. Su küçük bir molekül olduğu için birleşme esnasında tepkimeden ayrılır.

2.2.5. Polimerlerin ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre sınıflandırılması

2.2.5.1. Termoplastik ve termoset polimerler

Basınc ve ısı etkisi ile yumuşayıp kolayca başka şekillere dönüşebilen polimerlere termoplastik polimerler denir. Termoset polimerler genellikle doğrusal polimer yapısındadır. Termset polimerler ise yapındaki çapraz bağdan dolayı çözünmez ve eritilip şekillendirilemezler. Polimrlerin ısıya karşı gösterdikleri davranış çok önemlidir. Bu davranış polimerin üretimi ve kullanımında önceden binirse maliyet azaldığı gibi kullanım ömrünü de arttırabilir. Polimerlerde termal davranış; camsı geciş sıcaklığı, erime gibi fiziksel degişimlerin yanında ısı etkisiyle bozunabilme gibi kimyasal değişim de gösterebilir.

Bu durum polimer kimyasında termal analiz yötemlerine önem verilmesini desteklemesine sebep oluştur. Isıtılan bir maddenin fiziksel ve kimyasal özelliğinde meydana gelen değişmeleri zaman olarak ölçen tekniğe termal analiz tekniği denir.Isı etkisi ile kütle kaybı ölçülen yöteme ise termogravimetri denir.Bu durum önceden ayarlanmışsa kaydeden termogravimetri dinamik termogravimetri olarak okunur ve TG şeklide gösterilir.Bu ölçümde kütlesel bir değişim olmaz.Tg nin eğrilerinden birinci türev eğrisi kütle kayıp hızının sıcaklık ile değişimini verir ve kaydeden termogravimetreye türevsel termogravimetri denir. DTG ile gösterilir. Bunların dışında sıcaklık sabit tutularak ısıtılan bir maddeyi zaman fonksiyonu olarak kaydeden termogravimetiye izotermal termogravimetri denir ve ITG olarak gösterilir. Referans madde olan ve termal olarak inert olan α-Al_2O_3 maddeye aynı sıcaklık programı uygulanırsa bu yönteme Diferansiyel Termal Analiz yöntemi denir ve DTA ile gösterilir. DTA yönteminde iki madde birlikte ısıtılır ve sıcaklık yavaş bir şekilde arttırılarak işlem yapılır.

Eger DTA kşllar aynı kalmak şartı ile sıcaklığın bir fonksiyonu olarak öngörülüp yapılıyorsa bu ölçüme Diferansiyal Taramalı Kalorimetri denir (Boztuğ, 1995). Sıcaklık ile maddenin mekanik özelliğindeki değşimleri kaydeden ölçüm yöntemine ise Termomekanik Analiz (TMA) denir.

2.2.6. Bileşenlerine göre polimerler

2.2.6.1.Homopolimerler ve kopolimerler

Tek cins monomerden oluşan polimerlere homopolimer, farklı iki homopolimerin birbirine kimyasal bağlandığı polimere ise blok kopolimer denir. (Rudin, 1982; Campbell, 1999). Kopolimerler aşı, blok, rastgale, alternatif koolimerler olarak dört gruba ayrılır. Farklı monomerler ardı sıra diziliyorsa alternatif kopolimer olur.



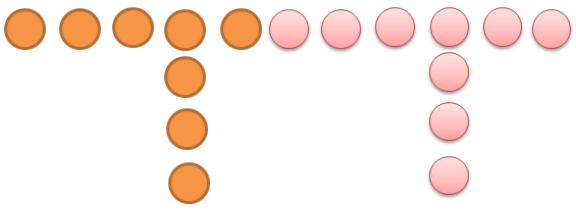
Şekil 2.3. Alternatif kopolimerin gösterimi

Rastgele monomerler dizilirse rastgele kopolimer oluşur.



Şekil 2.4. Rastgele kopolimerin gösterimi

Kimyasal yapısı farklı iki polimer zincirinin zincir sonu değilde farklı yerlerden bağlanmasıyla oluşan kopolimerlerdir. Bağlanan noktaya aşılanma noktası denir.



Şekil 2.5. Grafit kopolimer

Bir ya da daha fazla polimer zincirinin uç uca eklenmesi ile oluşan kopolimere blok kopolimer denir.



Şekil 2.6. İki bloklu kopolimer gösterim



Şekil 2.7. Üç bloklu kopolimer gösterimi

2.3.Polimerlerde Camsı Geçiş Sıcaklığı

Zincir hareketlerinin başladığı sıcaklığa camsı geciş sıcaklığı denir. Hehangi bir polimer ısıtılmaya başlandığı anda camsı geciş sıcaklığına gelmeden bir sıcaklıkta 1°C'ye düşer. Bu anda ölçülen sıcaklıK T_g değerine çok yakındır ve yumuşama sıcaklığı da denilir. Polimerlerde T_g değeri birçok şeyden etkilenir. Bu etkiler zincir uzunluğu, zincir türü, yan gruplar, dolgu maderdi, safsızlık, seyreltici, çağraz bağ, kristallik ve deneyde hazırlanan koşullar olabilir.

2. 4. Polimerizasyon Yöntemleri ve Polimer Sentezi

2. 4.1. Radikalik polimerizasyon yöntemi (CRP)

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon son yıllarda daha çok kullanılmış olup yüksek fonksiyonlu,mikro yapılıkopolimer sentezi için ayrıca muhtemel bir polimerizasyon fonksiyonu ve dar molekül ağırlık dağılımına sahip kopolimer yapılarına göre oluşturulmuştur (Matyjaszewski, 1998; Kamigaitove ark., 2001). Radikalik polimerizasyon yüksek mol kütleli polimer elde edilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Oksijenin kullanılmadığı ve suyun kullanılabildiği bir aralığa sahiptir. Monomerler kolaylıkla radikallere dönüşebilir ve ek bir monomer ile kopolimer oluşturabilir.

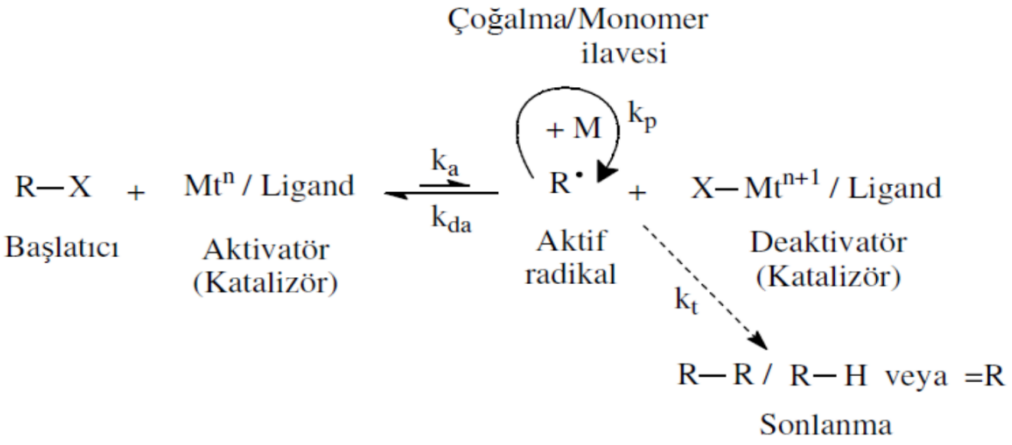
Bunun sebebi radikalik polimerizasyonun kontrollü olmayışıdır.Kontrollü polimerizasyon ile blok, aşı, yıldız, makrofotobaşlatıcı..vb birçok blok kopolimer sentezlenebilmektedir. Günümüzde yaşayan polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiş ve bu yöntemler ile farklı pek çok blok kopolimer sentezlenmektedir. Bunlardan biri de Higashimura'nın yaşayan polimerizasyon ile HI/I_2 ya da ZnI_2 varlığında alkil vinil eterlerin polimerizasyonudur (Matyjaszewski, 1998). Polimer kimyasında kontrollü polimerizasyon yöntemleri büyük bir öneme sahiptir. Kontrollü polimerizasyon üç gruba ayrılır. (Jakubowsk ve Matyjaszewski, 2006) Bunlar:

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

2.4.2. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)

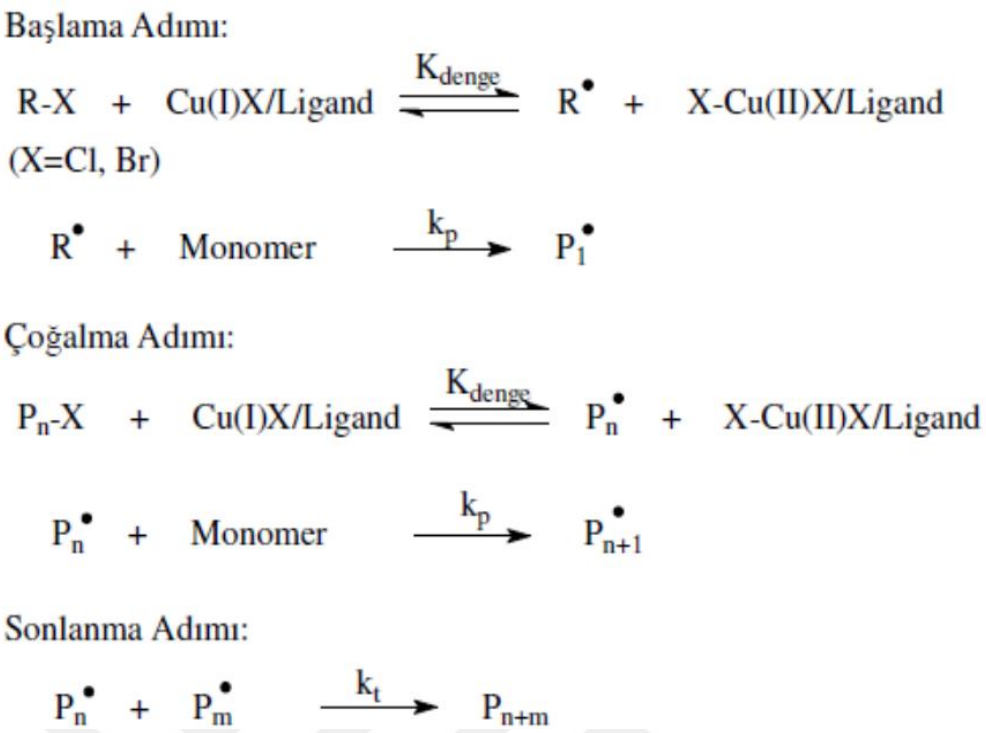
Son yıllarda kontrollü polimerizasyon yöntemleri arasındaki en etkili yöntem olarak görülmüştür. Bu yöntem M_t^n/Amin ligand katalizörlüğünde yapılan polimerizasyon tekniğidir. Bu yöntem ile molekül ağırlık dağılımı 1'e yakın polimerler sentezlenebilmektedir. ATRP'nin dezavantajı düşük oksidasyonlu metal tuzlarının kullanılmasıdır. Bu metal tuzları hem maliyetli hemde erken oksidasyonu başlatmaktadır. Bu olumsuzluğu atlatabilmek için elektron transfer bileşiklerinin metal tuzuna elektron aktarılması ile yapılır. Atom Transfer Radikal Polimerizasyon (ATRP), Matyjaszewski ve arkadaşları (Wang ve Matyjaszewski 1995; Kikelbick ve ark., 1999; Matyjaszewski ve ark., 2000) ve Sawamato ve grubu tarafından geliştirilmiş yeni bir kontrollü/yaşayan serbest radikal yöntemidir. ATRP yöntemi transferedilebilen bir halojen grubu ve alkil halojenürün başlatıcı olarak kullanıldığı geçiş metalleri(Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) ile uygun ligantların oluşturduğu inaktif maddeler ile zincirler arasında denge olan bir yöntemdir. ATRP de yaygın olarak Cu ve Fe yaygın kullanılır çünkü maliyeti azdır. Tersiyer aminler için Cu bileşiklerinde ligant olarak kullanılır. Fe in kullanıldığı bileşiklerde ise iminodiasetik, izofitalik asit, süksinik asit gibi bileşikler kullanılır.

Sitiren, metakrilat, akrilamit, akrilonitril gibi monomerler radikaller üzerinden ilerleyen birçok monomerin polimerleşmesi için ATRP yönemi kullanılır. ATRP reaksiyonu bait bir şekilde aşağıda verilmiştir.



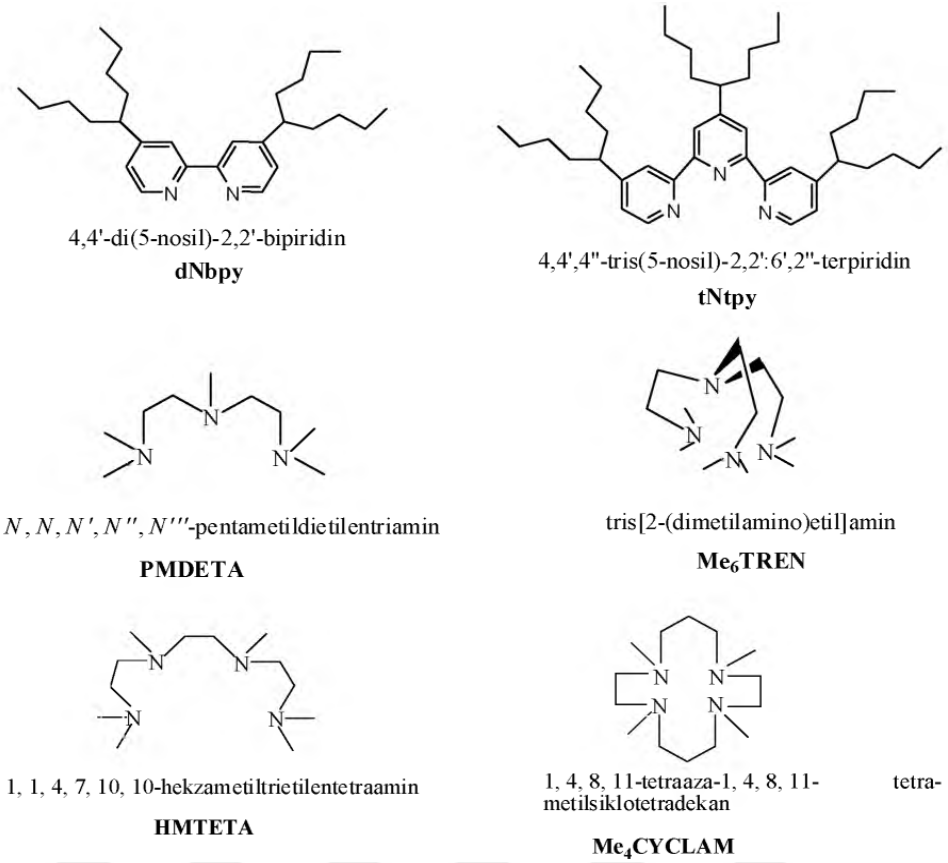
Şekil 2.8. ATRP reaksiyonunun genel şeması

ATRP mekanizmasına bakıldığında tepkime aktivasyon hız sabiti, ka deaktivasyon hız sabiti k_{da} bulunur. Zincir uzaması radikalik polimerizasyona benzer ve monomer eklenmesiyle hız sabiti ile (k_p) artar. Radikallerin birbirine bağlanması ile sonlanma gerçekleşir. ATRP reaksiyonları başlatıcı, monomer ve katalizörler sayesinde gerçekleşir. ATRP de en yaygın kullanılan monomerler stirenler, metakrilatlar, akrilatlar, metakrilamitler ve akrilonitril gibi uzayan zincirleri konrol altında tutabilen monomerlerdir. Kullanılan her monomerin polimerleşmesi farklı şartlar altında olur. ATRP yönteminde başlatıcı seçimi ve kullanımı öemlidir. Reaksiyon sonucu oluşan polimerin zincir sayısını başlatıcılar belirler. Bunun için başlatıcı olarak alkil halojenürler (R-X) kullanılır. (Kotani ve ark., 1999) Alkil halojenürlerden de en çok brom ve flor içeren gruplar tercih edilir. İyot ve flor için reaksiyon sonuç vermez. (Matyjaszewski ve Xia 2001).Başlatıcının kalteli olması yan ürün vermemesine bağlıdır (Tang ve Matyjaszewski, 2007).Başlatıcılar makromoleküllere eklenerek makrofotobaşlatıcılar elde edilir ayrıca blok ve graft kopolimer de eldilir. 1-bromo etil Etil-2-bromo propiyonat Karbon tetraklorür Etil-2-bromo-izobütirat benzen



Şekil 2.9. ATRP genel reaksiyon mekanizması

ATRP de katalizörler atom tansferini sağladığı için önemlidir. ATRP de katalizörün etkili bir şekilde çalışabilme için metal merkezinde ayrı iki oksidayon basamağı bulunmalı, oksidasyondan sonra halojen atomu bulunduracak kadar genişleyebilmeli ve metal ile ligant arasında kuvvetli bir kompleks oluşmalıdır. Aşağıdaki şekilde buna benzer bazı ligantlar verilmiştir.

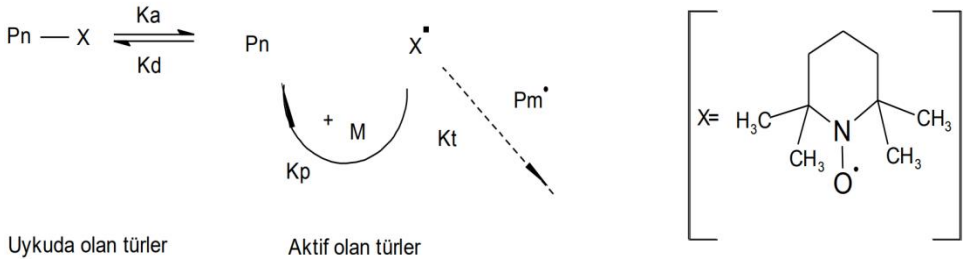


Şekil 2.10. ATRP'de kullanılan bazı önemli azotlu ligandlar

2.4.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)

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

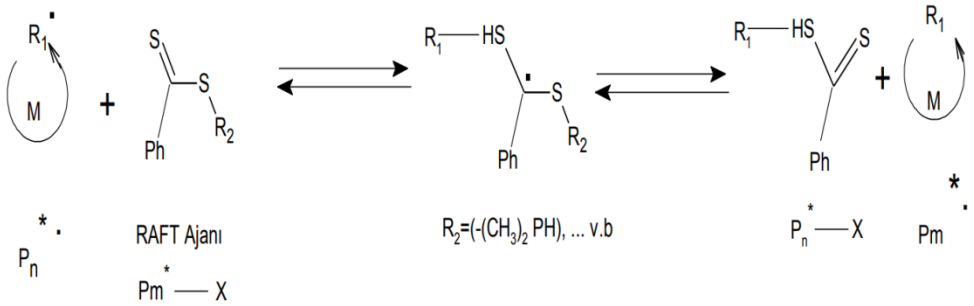
P_n radikali monomerlerle reaksiyona girer ve genelde çok sık kullanılam kararlı nitroksit radikallerine bilhassa da 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi kısaca TEMPO adı verilen kararlı nitroksit radikali kullanılır (Bachofner ve ark., 1958).



Şekil 2.11. NMP'nin genel mekanizması

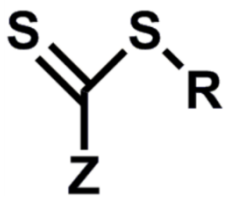
2.4.4.Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

EzioRizzardo'nun 1998 yılında yaptığı çalışmalar ile RAFT polimerizasyonu keşfedildi. RAFT polimerizasyonlarının kontrollü olması zincir transfer tepkimelerine bağlıdır. RAFT polimerizasyonu ile oluşan radikaller RAFT ajanı ile birleşerek ara ürün oluşturur. Oluşan ara ürün monomer ile tepkimeye girmez. Bu sebeple RAFT polimerizasyonu radikal-radikal bağlanma ihtimalini düşürür. RAFT yöntemi de radikalik polimerleşme tepkimelerinden biridir. Aşağıda RAFT polimerizasyonunun genel tepkime mekanizması verilmiştir.



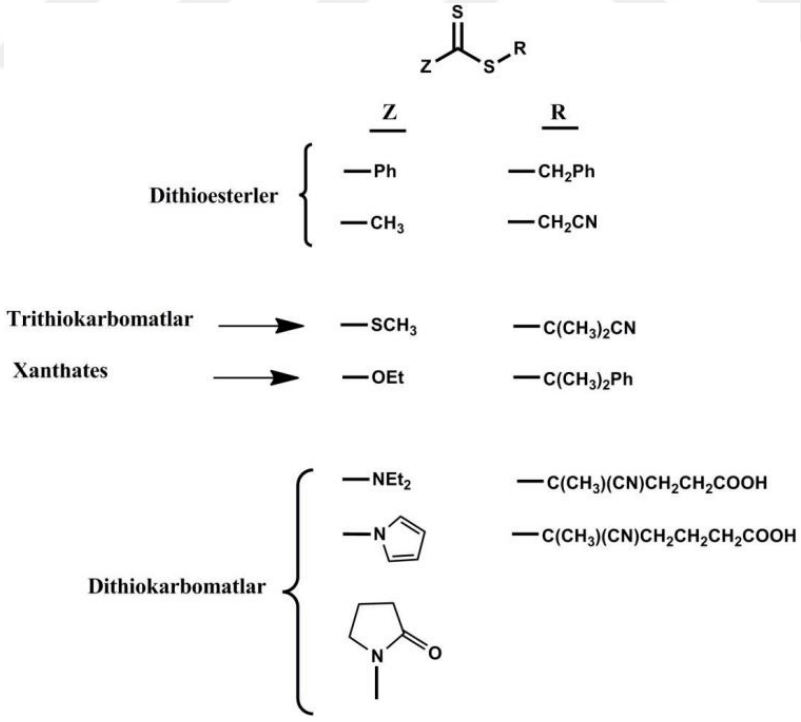
Şekil 2.12. RAFT polimerizsyonunun geel mekanizması

RAFT için zincir transfer ajanı polimerleşme tepkimesinde molekğl ağırlığının kontrol alında tutulmasını sağlar. Bunun için en cok tercih edilen ajan ditiyoester türevleridir. Aşağıda ditiyoester türevi basitce verilmiştir.



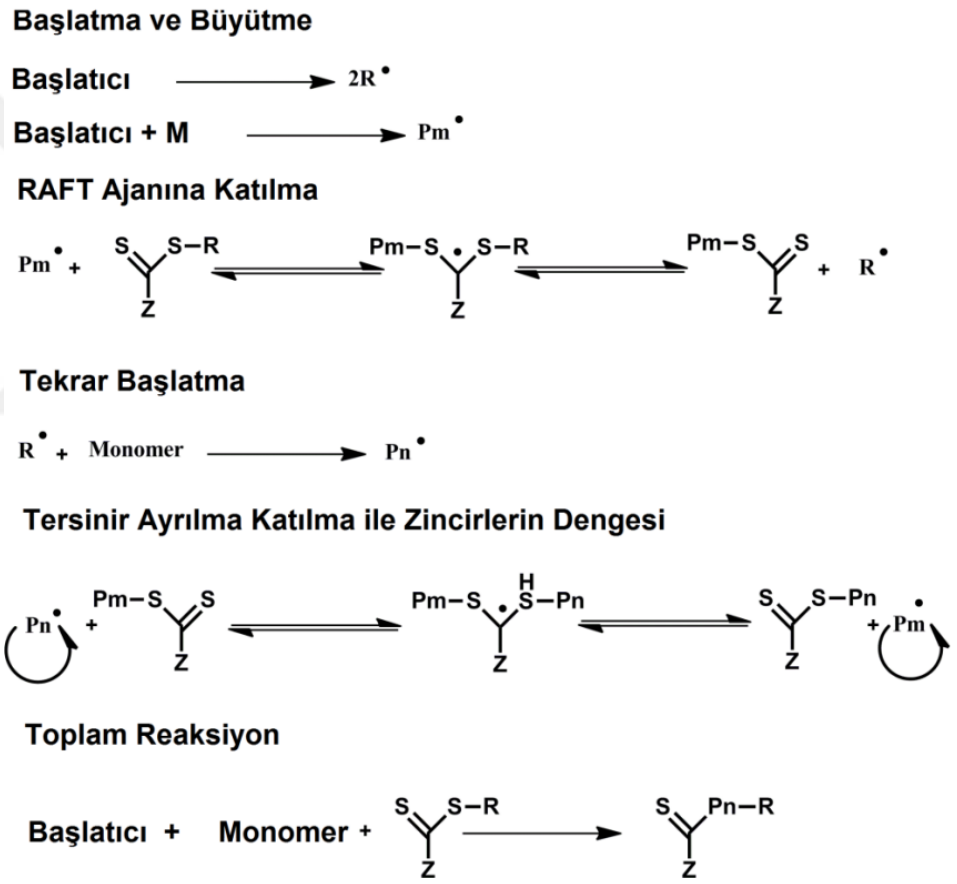
Şekil 2.13. RAFT ajanı genel formülü

RAFT yönteminde zincir transferi sağlayan ajan CTA ile belirtilir. CTA lar radikaller ya da zincirlerin uzamasını sağayan monomerler ie tepkimeye girer.Bu durum RAFT polimerizasyonunun kontrollü bir şekilde yapılmasını CTA ların aktivasyon ve deaktivasyon mekanizmalarındaki değişim belirler.RAFT ile sentezlenen polimerlerin yapısında bulunan gruplar CTA üzerinde bulunan R ve Z gruplarına bağlıdır.Aşağıda bu polimerlerin yapısında bulunan gruplar incelenmiştir.



Şekil 2.14. RAFT yönteminden elde edilen polimerin yapısındaki farklı gruplar

Tiyokarboniltiyo polimerleşmeye katılan RAFT ajanıdır. Bu ajan birçok katılma ve ayrışma adımlarından oluşur. Tepkimenin birinci basamağında ortamda bulunan başlatıcılar ve radikaller monomerleri harekete geçirerek polimerizasyon tepkimesini başlatır. İkinci basamağında ortamda artan radikal (P_n) ve zincir transferini sağlayan ajan RAFT metodu ile mokro CTA yapısını oluşturur. Üçüncü basamakta meydana gelen serbest radikal (R) yine monomer ile tepkimeye girerek artan/çoğalan radikalleri oluşturur.Dördüncü basamakta ise RAFT ajanları sayesinde meydana gelen zincir büyümeleri aynı hızda olması sağlanır (Vasilieva ve ark., 2005).



Şekil 2.15. RAFT ajanının polimerizasyon mekanizması

2.5. Fotopolimerizasyon Yöntemi

Monomerlerin ışık altında tutularak polimer oluşturuması yöntemine fotopolimerizasyon yöntemi denir. Fotopolimerizasyon yöntemleri de diğer polimerizasyon yöntemlerinde olduğu gibi monomer, başlatıcı ve katalizörler sayesinde gerçekleştirilir. Son yıllarda fotopolimerizasyon ile ilgili pek çok araştırma ve sentez yapılmış ve sonucunda üretilen polimerlerden çeşitli alanlarda faydalanılmıştır.

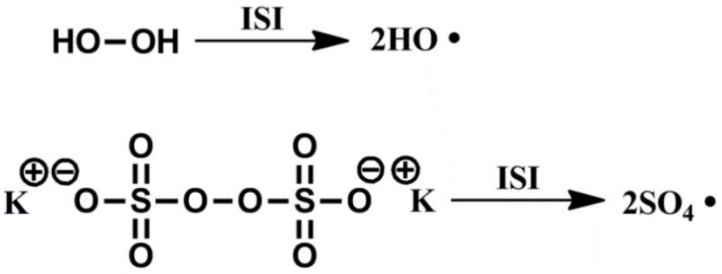
Fotopolimerizasyon yönteminde kullanılan başlatıcıların uyumluluğu yüksek ve uçuculuğu azdır. Bu özelliklerinin olması fotopolimerizasyona avantaj sağlar. (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005).Fotobaşlatıcılar bir çok yerde kullanılabilmektedir.Yüksek molekül ağırlığında olan fotobaşlatıcıların uçucu özellikleri yoktur.Bu başlatıcıların uçabilmesi için yüksek sıcaklık gerekir. Molekül ağırlığı düşük olan fotobaşlatıcı özellikleri ise yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların tersidir. Bu başlatıcılar son ürün ve sertleşebilen reçinerde kullanılabilmektedir.

2.5.1. Serbest radikal polimerizasyon yöntemi

Serbest radikalik polimerizasyon yönteminde radikaller önemlidir. Polimer zincirlerinde oluşan radikallere monomer eklenmesiyle polimerleşme gerçekleşir. Bu yöntemde polimerleşmenin olması için ısı, ışık, radyasyon ya da fotokimyasal başlatıcılar kullanılabilir (Akar, 1989). Serbest radikalik polimerizasyon tekniği başlama, çoğalma, sonlanma adımlarından oluşur (Mishra ve Yağcı, 1998).

Başlama basamağı:

Bu basamakta ışık etkisi ile homolitik parçalanma meydana gelir ve radikaller oluşur. Oluşan radikaller monomer ile birleşir monomer-radikalleri oluşur.



Şekil 2.16. Serbest radikal oluşumu.

Çoğalma Adımı: Ouşan monomerler öteki monomerler ile tepkimeye girer. Tepkime monomerler ortamda tükenene kadar eydana gelir.

Sonlanma Adımı: Radikallerin birbirine bağlanması ile monmer eklenmesinin durdurılduğu polimerin oluştuğu adımdır.

2.5.2. Katyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon yöntemlerinden biri de katyonik polimerizasyondur. Işık etkisi ile polimerizasyon başlatılırsa başlatıcı olarak onyum tuzu kullanılır. Katyonik polimerizasyonun en önemli avantajı oksijenden etkilenmemesi ve kullanılan monomerlerin toksit etkisinin olmamasıdır.

2.5.3. Anyonik polimerizasyon

Polimerleşme için kullanılan yeni bir yöntemdir. Bu yöntemin geç kullanılmasının sebebi polimerizasyon için gerekli olan fotobaşlatıcıların kolay sentezlenmemesinden kaynaklanır. Bütün zorluklara rağmen anyonik polimerizasyon yöntemi çok önemli ilerleme kaydetmiştir. Anyonik polimerizasyon için en çok kullanılan başlatıcılar piridinyum tuzları, siyanoakrilatlar, elektrofilik vinil monomerlerdir.

2.6. Makrofotobaşlatıcılar

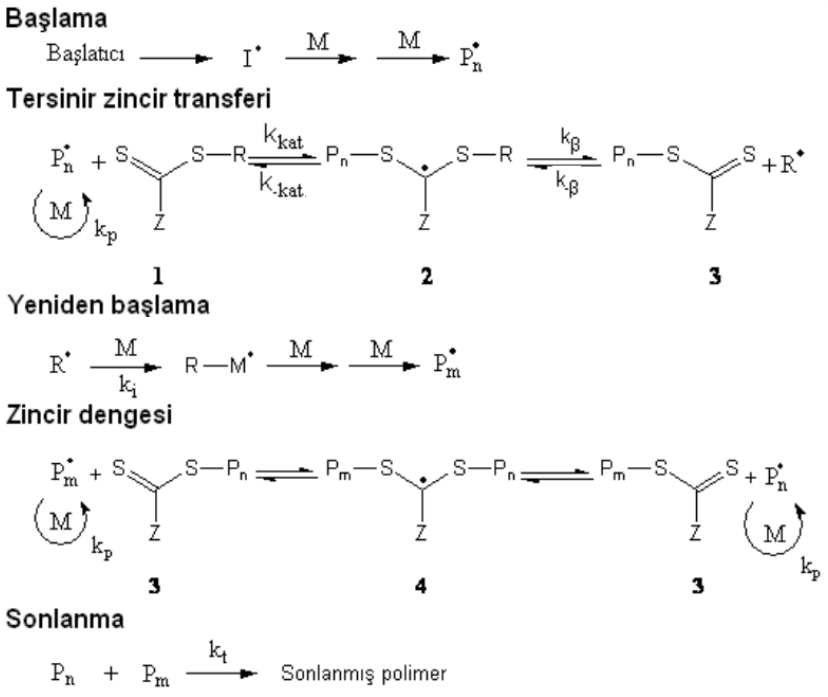
Son yıllarda yapılan çalışmalarda polimer maddelerinin sentezine ve tasarımına çok kıymet biçilmektedir. Bunun sebebi ise sentezlenen polimerlerin çeşitli dallarda ve çeşitli şekillerde kullanılabilmesidir. Fotoaktif uç gruba sahip polimerizasyon tepkimelerini başlatan iyi tanımlanmış makromoleküllere makrofotobaşlatıcılar denir. Makrofotobaşlatıcılar polimer ve fotobaşlatıcı özelliğindedir. Makrofotobaşlatıcıdaki aktif fonksiyonel gruplar tepkimeleri başlatmak için sadece radikallerin yanında ışık altında bırakıldığında koolimer üretilmesini de sağlar.

Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcı kullanımı sentezlenen polimerde farklı yapı değişikliğine sebep olur.Düşük molekül ağılıklı fotobaşlatıcılar kullaıldığında çözünürlük az,uyumlulu olamama,koku,zehirlenme..vb olumsuzluk görülme ihtamali yüksektir.Bu olumsuzlukları gidererimesi makrofotobaşlatıcıar sayesinde giderilebilmekte ayrıca farklı blok kopolimer sentezi için ön polimer olarak kullanılmaktadır.

Makrofotobaşlatıcı sentezi için iki yöntem vardır. Bunlardan birincisi fotoaktif uç grubuna sahip monomerlerin kontrollü polimerizasyon yöntemi ile senezlemek, ikincisi ise fotoaktif uç gruplu monomerin başka bir kotrollü polimerizasyon sonucu oluşan polimer ile kovalent bağlar ile bağlamaktır. Kontrollü polimerizasyon yöntemi istenilen molekül ağırlığında polimer elde edilmesinin yanında iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcı sentezinde de yeni sentez yöntemlerinin gelişirilmesine katkı sağlamıştır. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri olan nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP), atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP), halka açma polimerizasyonu (ROP),tersinir zincir ayrılma-ayışma zincir transferi(RAFT) ile çeşitli makofotobaşlatıcılar elde edilmekte ve ön polimer olarak kullanılabilmektedir.

Sentezlenen bütün makrofotobaşlatıcılar ATRP ya da ROP yöntemi ile sentezlenir. Bu yöntemlerin dışında ATRP ve ROP yöntemlerinin birleştirilmesiyle de makrofotobaşlatıcı sentezlenebilmektedir. Günümüzde ATRP yöntemi ile sentezlenen bazı makrofotoaşlatıcılar poli (ε-kaprolakton),poli (DL-laktid) polistiren ve poli (metil metakrilat) gibi polimerlerdir. Bu polimerlerin yanında benzoin uç gruplu makrofotobaşlatıcı sentezlemek için ROP ve ATRP teknikleri birleştirilerek uygulanmıştır. Sonuç olarak elde edilen makrofotobaşlatıcılardan birbirinden farklı blok kopolimer sentezi yapılabilmesi için ışık etkisi ile polimerleşme yöntemi kullanılmaktadır. Günümüze kadar makrofotobaşlatıcı sentezlemek için RAFT tekniği hiç kullanılmadı.

Kontrollü polimerizasyon yöntemi olan RAFT polimerizasyonu bütün serbest radikallerin polimerleşmesini kontrol altında tutarak gerçekleştiren bir yöntem olup fonksiyonel gruplarda toleranslıdır. RAFT polimerizasyonunun başarılı olması zincir transferini sağlayan zincir transfer ajanı(CTA)'nın yapısına bağlıdır. Aşağıda RAFT polimerizasyonun genel mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.17. RAFT polimerizasyonunun genel reaksiyon mekanizması

RAFT ajanının etkinliği tepkimede kullanılan monomerlere ve R ve Z gruplarına bağlıdır. Z grubu polimerleşme tepkimesinde ekleme ve parçalanmaları kontrol altında tutarken R grubu ise homolitik olarak ayrılmayı sağlayan iyi bir radikal grubu içeren başlatıcı gruptur. RAFT polimerizasyonu ile polimerleşen monomerler iki çeşittir. Bu monomerler 'LAM' ve 'MAM' olarak simgelenirler. LAM lar vinil asetata benzer az aktiviteli monomerlerdir. MAM lar ise stiren gibi aktivitesi daha fazla olan monomerlere denir. LAM ları inhibe olmasını sağlayan gruplar alkil, aril,S-alkil ve Z-grubu RAFT ajanlarıdır.Bu gruplar MAM larda iyise polimerizasyonun kontrollü bir şekilde yapılmasını sağlar.LAM lar için kontrolü ksantat esterler aktifliği az RAFT ajanları üzerinden sağlar.RAFT polimerleşmesinin kontrolü için R grupları seçimi de çok önemlidir çünkü LAM lar için zincir uzamasını sağlayan monomerleri etkin bir şekilde başlatır ve R grubu gerekli monomerlerin yayılmasını sağlar. Bu yayılma tepkimede olan monomere göre uygun Z ve R gurubuna uyumlu bir RAFT ajanı seçilmesi sayesinde başarılı bir RAFT tepkimesi elde edilebilir.

Geçtiğimiz yıllarda RAFT için bütün bu özellikler dikkate alınarak ilk defa yeni fotoaktifksanat olan RAFT ajanı (CTA-PI) oluşturulup sentezi yapıldı. Bu sentezde RAFT polimerizasyonu ile zincir uç fonksiyonlu iyi tanımlanmış polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezlenebileceği raporlaştırıldı. (Sumerlinve ark., 2007)

Stenzel ve ark., ilk olarak azid uçlu poli(vinil asetat)'ın kontrollü polimerizasyonunu sağlamak için RAFT ajanı olarak fonksiyonel azit sentezlemiş olduklarını bildirdiler. Sumerlin ve ark., RAFT ajanı olan iki azido fonksiyonlu raft ajanı sentezledikten sonra stiren ve N, N-dimetilasrilamidini RAFT polimerizasyonunda ara ürün olarak kullandı. Ray ve arkadaşları, sonlandırılan ksanat,bir aklin ve azid maddesini RAFT polimerizasyonda kullanarak azit aklin fonksiyonlu N-vinilpirolidonları (NVP'ler) sentezi yapıldı.Benzoil uç gruplu PSt-PEG-PSt blok kopolimeri, (Cakmak ve ark., 2014) ile RAFT polimerizasyonu için makro-RAFT ajanı kullanılarak sentezi yapıldı. Zhang ve arkadaşları, siklopropenon grubuna sahip ve azid uç gruplu iyi tanımlanmış polimer elde edebilmek için RAFT ajanı olarak özel bir ksanat ajanı sentezlemişlerdir.

Destarac ve ark., ise triblok kopolimer sentezi için RAFT yöntemini kullanmış ve bunun için yeni RAFT ajanı olan yani diksantatla sonlandırılmış poli(butilen tereftalat) sentezini başarılı bir şekilde yapmışlardır.Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda RAFT polimerizasyonu ile sentezlenen fotoaktif uç gruplu zincir transfer ajanı sentezi yapılmamıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler

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

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

- **Irgacure 2959 (PI):** Fotobaşlatıcı, Aldrich firmasından temin edildi. Fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA-PI-CTA) sentezinde kullanıldı.
- **Karbon disülfür (CS_2):** Merck firmasından temin edildi. CTA-PI-CTA sentezinde kullanıldı.
- **Diklormetan (CH_2Cl_2):** Çözücü olarak kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Sodyum hidrür (NaH):** Merck firmasından temin edildi.
- **Dimetilsüloksit (DMSO):** Çözücü olarak kullanıldı. Fluka firmasından temin edildi.

- **Metanol:** Polimerleri çöktürmek için kullanıldı. AK KİMYA firmasından temin edildi.
- **Kloroform:** Çözücü olarak kullanıldı. LAB SCAN firmasından temin edildi.
- **Tetrahidrofuran (THF):** Çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Dimetilsülfoksit (DMSO):** Çözücü olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- **Benzil bromür ($C_6H_5CH_2Br$):** Merck firmasından temin edildi. CTA-PI-CTA sentezinde kullanıldı.
- **Stiren (St):** Makrofotobaşlatıcı (PSt-PI-PSt) sentezi için RAFT yönteminde monomer olarak kullanıldı.
- **Metil metakrilat (MMA):** Blok kopolimer sentezi için fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda monomer olarak kullanıldı.

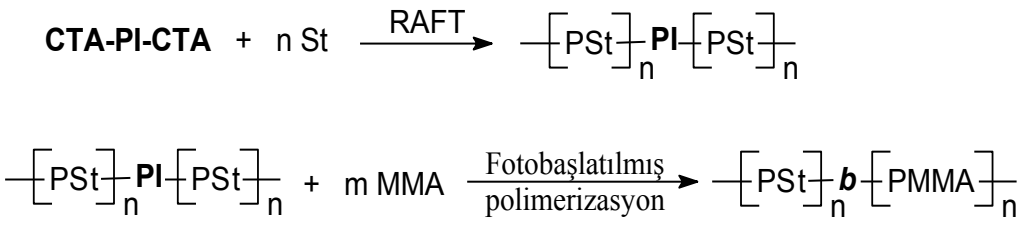
3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- **^{1}H NMR:** ^{1}H NMR spektrumları, standart olarak tetrametilsilan ve çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılarak 400 MHz Agilent spektrometresinde alındı.
- **^{13}C NMR:** ^{13}C NMR spektrumları çözücü olarak $CDCl_3$ kullanılarak 400 MHz Agilent spektrometresinde alındı.
- **FT-IR:** IR ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi kullanıldı.
- **Fotoreaktör:** Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 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.
- **Rotary Evaporator:** Çözücü buharlaştırılmaında 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.
- **Argon 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.
- **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.

3.2. Yöntem

Yapılan bu çalışmada yöntem olarak tersinir katılma-ayrışma zincir transfer (RAFT) polimerizasyonu ve fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemleri kullanıdı. RAFT yöntemi bir PSt makrofotobaşlatıcısı ve sonrasında fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon kullanılarak PSt-PMMA blok koplimeri sentezlendi. Çalışmada kullandığımız yöntemler şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.



PI: Fotobaşlatıcı, 2-hidrosi-2-metil-1-fenilpropan-1-on

RAFT: Tersinir katılma-ayrışma zincir transfer polimerizasyonu

Şekil 3.18. Fotobaşlatıcılar Şematik

3.3. Sentez

3.3.1. Fotoreaktif ksantat türü RAFT ajanı sentezi (CTA-PI-CTA)

İyice temizlenmiş, içerisinde manyetik karıştırcı bulunan ve damlatma hunisi takılı üç boyunlu yuvarlak dipli bir cam balon vakumda iyice kurutuldu. Argon gazı altında ve oda sıcaklığında balona 15 mmol (3.36 g) 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) eklendi ve üzerine kuru 200 mL kuru THF ilave edilerek 10 dk boyunca tamamen çözünmesi sağlandı. Daha sonra bu homojen çözeltiye 60 mmol (1.44 g) NaH ilave edildi ve 2 saat kadar karıştırıldı. Balona takılı damlatma hunisine 9 mL (150 mmol, 11.40 g) CS_2 konuldu ve Ar gazı altında 1 saat boyunca balona damla damla eklendi ve bu şekilde 2 saat kadar karıştırıldı. 2 ssat sonra karışan bu oratama 18.2 mL (150 mmol, 25.65 g) benzil bromür ilave edildi.

Karıştırma işlemine oda sıcaklığında 2 saat kadar daha devam edildi ve TCL'sine bakıldı. Reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldıktan sonra içerisine 35 mL NH_4Cl damla damla damlatılarak reaksiyon durduruldu, balon 0 ^oC'deki su-buz banyosuna alındı. Daha sonra karışım 500 mL'lik bir ayırma hunisine alındı ve diklorometan-su ile birkaç kez ekstrakte edildi. Su fazı atıldı, organik fazın içerisine susuz Na_2SO_4 konularak bir gece bekletildi. Karışım süzüldü, ürün kolon kromatografisi ile silica jel üzerinden hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 7.62 g , % 91.

$C_{28}H_{28}O_4S_4$: (556.78 g/mol) (1)

Hesaplanan. C: % 60.40, H: % 5.07, S: % 23.04 (2)

Bulunan C: % 60.14, H: % 4.98, S: % 22.98 (3)

3.3.2. Zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT polimerizasyonu ile sentezi (PSt-PI-PSt)

İyice temizlenmiş ve vakumda kututulmuş bir Schlenk tüpüne Argon gazı altında 2 mL stiren (17.39 mmol), 242 mg RAFT ajanı (0.435 mmol), 24.38 mg ACVA (0.087 mmol) ve 3 mL kuru DMF konuldu ve karışımın iyice çözülmesi sağlandı. Karışım üç kez freeze-pump-thaw yapıldıktan sonra, Schlenk tüp Argon atmosferi altında kapatıldı. Reaksiyon 70 °C'de Argon atmosfer altında karıştırılmaya bırakıldı. Polimerleşme tepkimesi 12 saat devam etti. 12 saat sonunda tüp yağ banyosundan alındı oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Daha sonra karışım 150-200 mL soğuk metanole damla damla eklenerek çökmesi sağlandı. Elde edilen son karışım bir Gooch krozesinden süzüldü, süzüntü atıldı katı ürün (polimer) 2 gün boyunca vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu.
Verim: 738 mg, % 41, $M_{n\ Teo}$= 2254, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 4730, $M_{n\ GPC}$ = 4400, M_w/M_n = 1.62

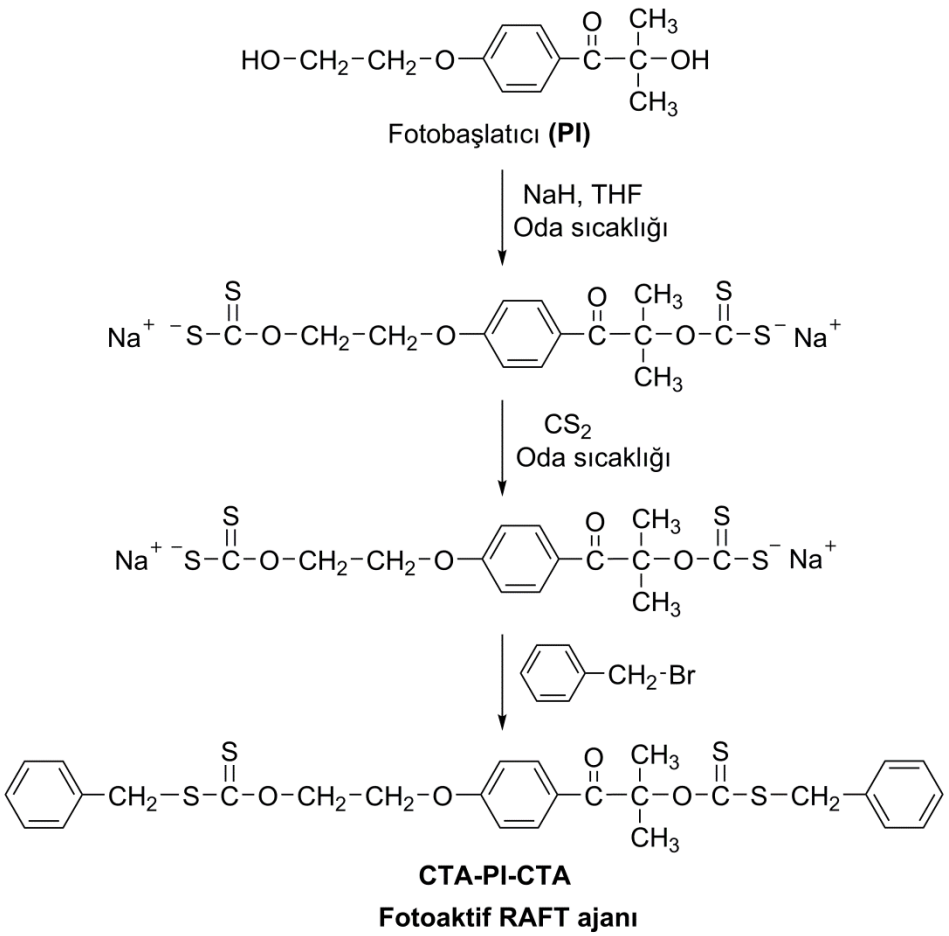
3.3.3. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polistiren-poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin sentezi (PSt-b-PMMA)

Polistiren-poli(metil metakrilat) blok kopolimeri (PLLA-*b*-PMMA) sentezi için fotokimyasal serbest radikali polimerizasyon yöntemi kullanıldı. Fotopolimerizasyon reaksiyonları hem çözücülü ve hemde çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Çözücülü ortam için; İyice temizlenip kurutulmuş bir Pyrex tüpüne azot gazı altında 100 mg makrofotobaşlatıcı (PSt-PI-PSt), 1 mL metil metakrilat (MMA) monomeri ve 1 mL kuru CH_2Cl_2 çözücüsü konuldu, ve karışım 3-4 dakika kadar azot gazı ile degas edildi. Degas işleminden sonar tüp fotoreaktöre yerleştirilerek polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon 90 dk'da tamamlandı. Polimerizasyon sonunda elde edilen vizkoz polimer karışımı CH_2Cl_2 çözücüsü ile seyreltildi ve yaklaşık 200 mL soğuk metanolde çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesi yardımıyla süzüldü. Elde edilen katı kopolimer oda sıcaklığında 3 gün boyunca vakum altında kurutuldu. Verim: 177 mg, % 19, $M_{n\ GPC}$ = 40000, M_w/M_n = 2.00 Çözücüsüz ortam için; İyice temizlenip kurutulmuş bir Pyrex tüpüne azot gazı altında 100 mg makrofotobaşlatıcı (PSt-PI-PSt) ve 1 mL metil metakrilat (MMA) monomeri konuldu, ve karışım 3-4 dakika

kadar azot gazı ile degas edildi. Degas işleminden sonar tüp fotoreaktöre yerleştirilerek polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon 60 dk'da tamamlandı. Polimerizasyon sonunda elde edilen vizkoz polimer karışımı CH_2Cl_2 çözücüsü ile seyreltildi ve yaklaşık 200 mL soğuk metanolde çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesi yardımıyla süzüldü. Elde edilen katı kopolimer oda sıcaklığında 3 gün boyunca vakum altında kurutuldu. Verim: 195 mg, % 21, $M_{n\ GPC}$ = 44000, M_w/M_n = 1.98

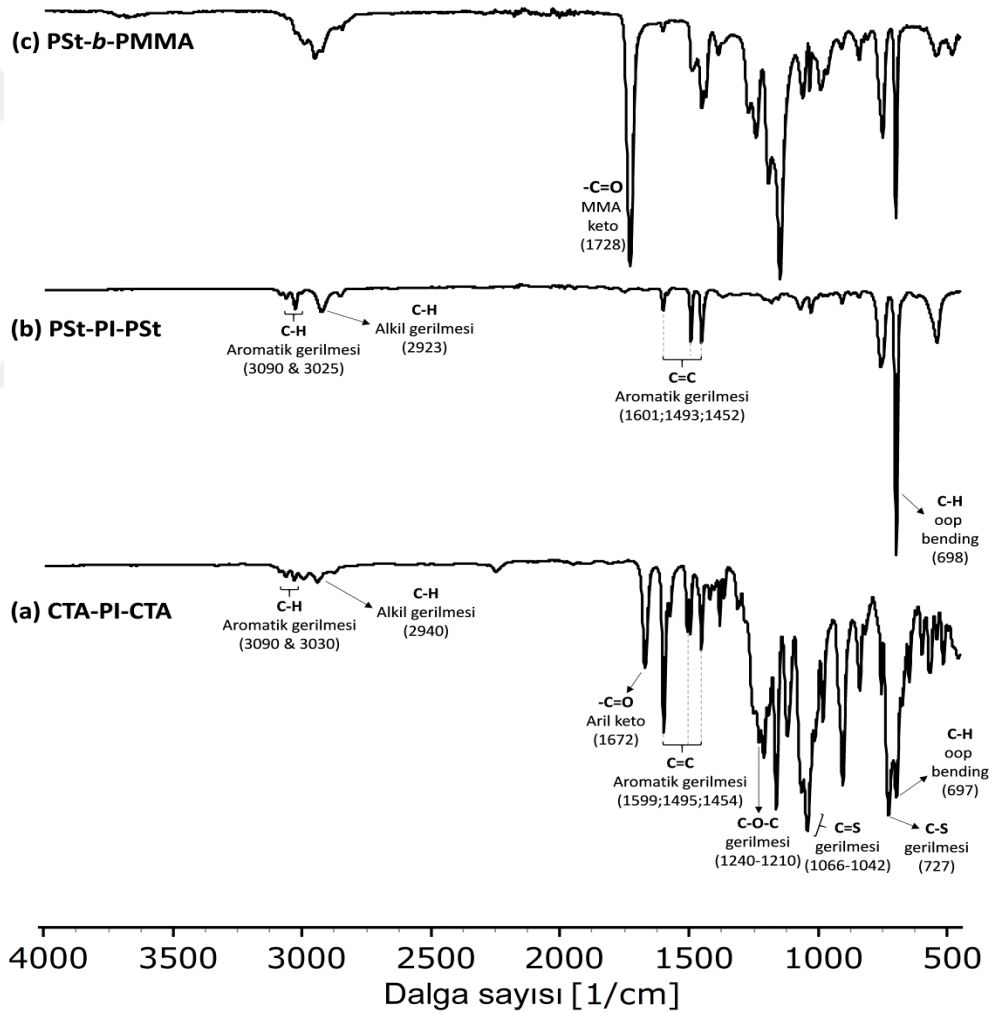
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, zincir ortasında fotoaktif bir grup bulunduran bir polistiren makrofotobaşlatıcısı sentezlemek ve sentezlenen bu makrofotbaşlatıcıyı fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda bir fotobaşlatıcı olarak kullanıp bir blok kopolimer elde etmektir. Çalışma üç aşamada gerçekleştirilerek tamamlandı. Birinci aşamada; 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) bileşiğinin sodyum hidrür (NaH), karbon disülfür (CS_2) ve benzil bromür ($C_6H_5CH_2Br$) ile THF içersinde tepkimesi gerçekleştirilerek yeni bir fotoaktif RAFT ajanı (fotoaktif zincir transfer maddesi (CTA-PI-CTA)) sentezlendi. Ksantat türü CTA-PI-CTA bileşiğinin sentez tepkimesi Şekil 4.1'de verilmiştir.



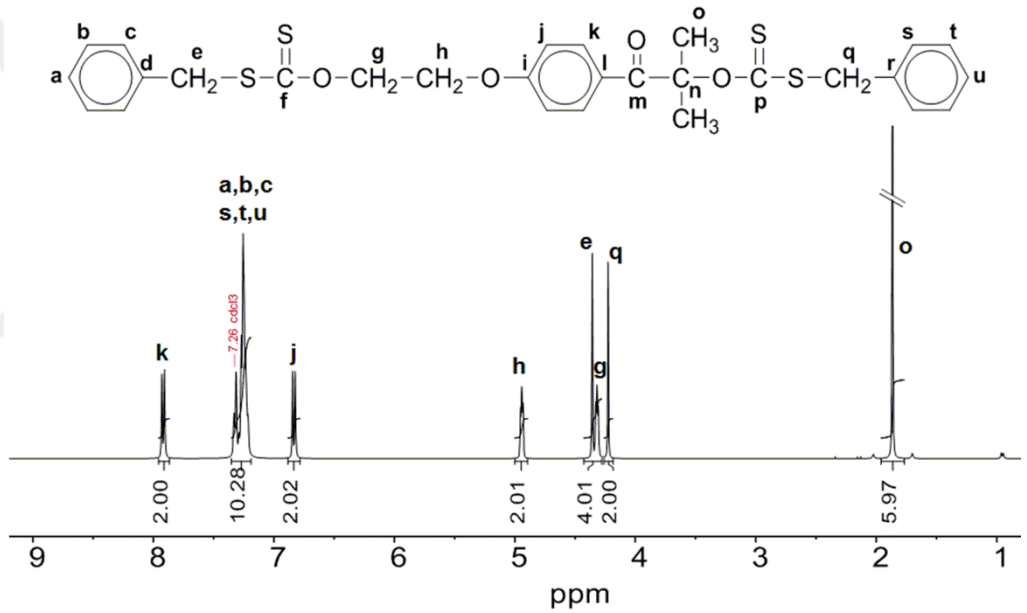
Şekil.4.1. Fotoaktif RAFT ajanı (CTA-PI-CTA) sentezi

Sentezlenen bu yeni RAFT ajanı (CTA-PI-CTA)'ın yapısı, elementel analiz ve spektroskopik analizlerle doğrulandı. CTA-PI-CTA'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.2 (a) da verilmiştir. Spektrumda yapıdaki aromatik C-H gerilmeleri 3090 ve 3030 cm^{-1}'de ve alifatik C-H gerilmesi de 2940 cm^{-1}'de, karbonil grubunun (Ar-C=O keto grubu) tipik piki 1672 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilmeleri 1599, 1495 ve 1454 cm^{-1}'de gözlendi. Spektrum ayrıca ksantat esterlerinin karakteristik piklerini de göstermektedir. C-O-C gerilmesi 1240-1210 cm^{-1}'de, C=S gerilmesi 1066-1042 cm^{-1}'de ve C-S gerilmesi ise 727 cm^{-1}'de gözlendi. Bu değerler literatür verileri ile iyi bir uyum içindedir.



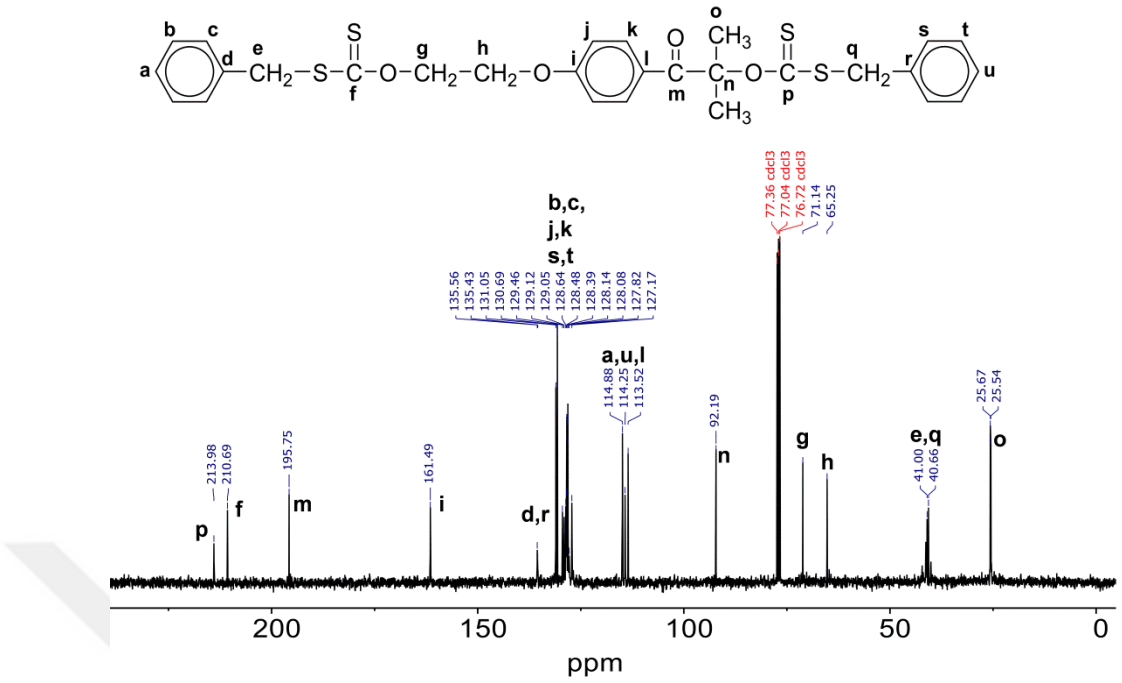
Şekil.4. 2. CTA-PI-CTA (a), PSt-PI-PSt (b) ve PSt-*b*-PMMA (c) 'nin FT-IR spektrumları

CTA-PI-CTA'nın yapısı NMR spektroskopisi ile de karakterize edildi. Dötero asetonda kaydedilen CTA-PI-CTA'nın ^{1}H NMR spektrumu, Şekil 4.3'de verilmiştir. Spektrumda CTA-PI-CTA daki PI' dan gelen aromatik **k** protonları 7.93 ppm ve 7.90 ppm'de iki ve **j** protonları da yine 6.85 ppm ve 6.82 ppm'de olmak üzere iki pik vermiştir. Molekülün geriye kalan aromatik protonları 7.33-7.21 ppm arası gözlemlendi. Spekrumdaki diğer karakteristik protonların pikleri; Ph-CH_2-S- (proton **e**) 4.36 ppm'de, Ph-CH_2-S- (proton **q**) 4.23 ppm'de, -O-CH_2- (proton **g**) 'nin 4.33-4.31 ppm'de Ph-O-CH_2- (proton **h**) 4.95-4.93 ppm'de ve –CH_3 protonları (proton **o**) 1.87 ppm'de gözlendi. CTA-PI-CTA molekülünün yapısı ayrıca ^{13}C NMR spektroskopisi ile de aydınlatıldı.



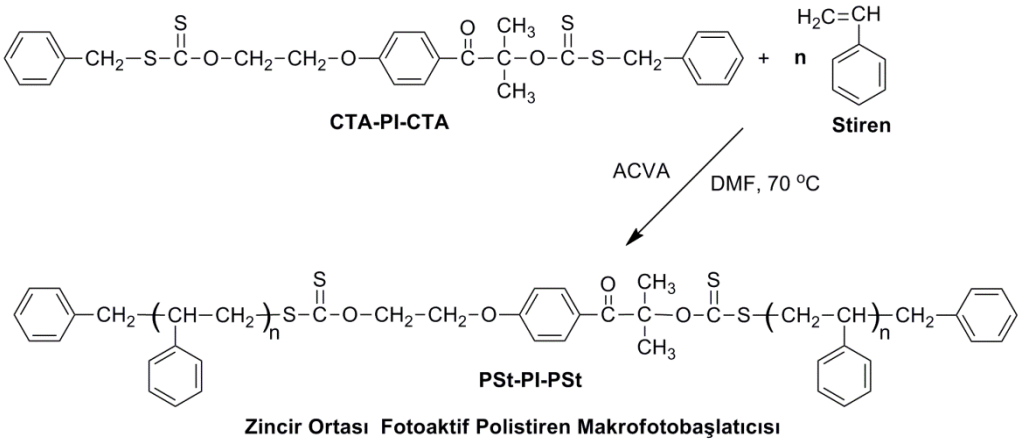
Şekil 4.19. CTA-PI-CTA RAFT ajanının ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü:$CDCl_3$)

CTA-PI-CTA fotoaktif RAFT ajanının ^{13}C NMR spektrumu da alındı. Şekil 4.4'de ^{1}H-NMR ile kanıtlanamayan C=S gruplarının varlığı ^{13}C NMR spektrumunda 213.98 ppm (**p** karbonu) ve 210.69 ppm'de (**f** karbonu); C = O gruplarının varlığı da 195.75 ppm'de (**m** karbonu) çıkan sinyallerle kanıtlandı. Moleküldeki diğer karbonlara ait sinyaller ilgili spektrumdan kolaylıkla görülebilir.



Şekil 4.3. CTA-PI-CAT'nın ^{13}C NMR spektrumu (Çözücü:$CDCl_3$)

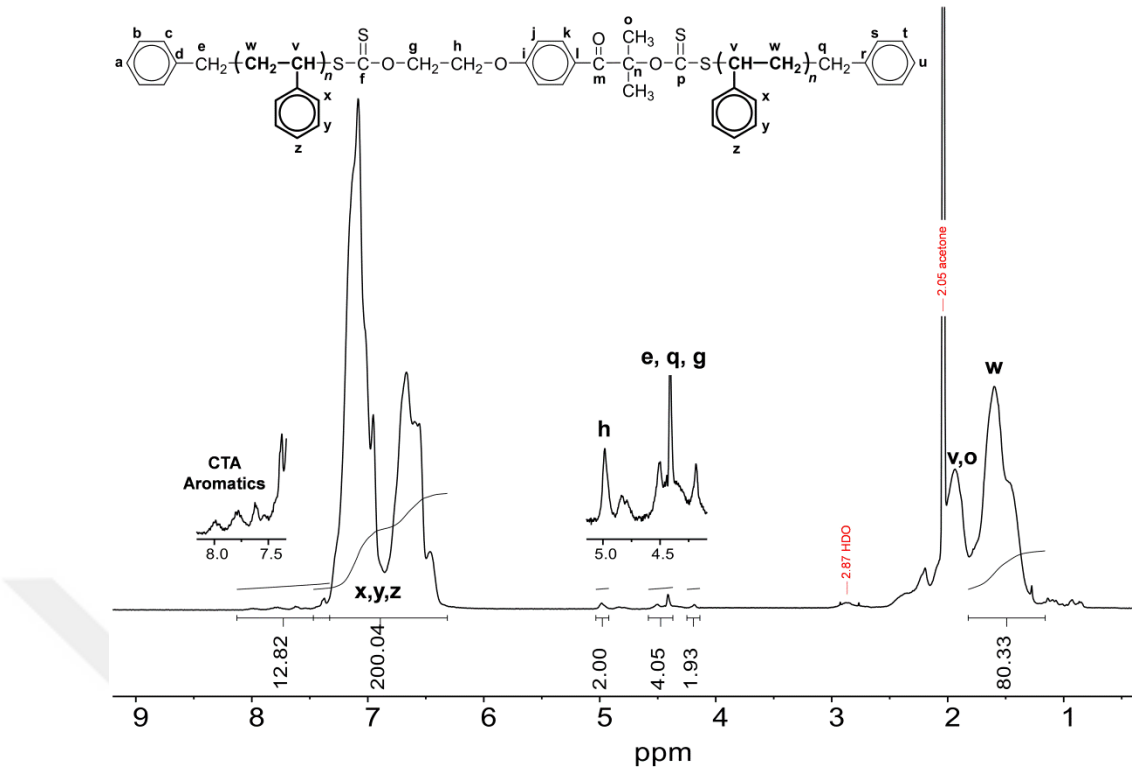
Çalışmanın ikinci aşamasında sentezlenen CTA-PI-CTA molekülü Stiren (St) monomerinin RAFT polimerizasyonunda bir zincir transfer ajanı olarak kullanıldı. St 'nin RAFT/MADIX polimerizasyonu 70 ^oC'de zincir transfer maddesi olarak CTA-PI-CTA molekülü, başlatıcı olarak 4,4-azobis (4-siyanovalerik asit), (ACVA), molekülü ve çözücü olarak DMF varlığında 36 saatte gerçekleştirildi. St 'nin RAFT/MADIX polimerizasyonu için alınan maddelerin mol oranları [St]/[CTA-PI-CTA]/[ACVA]: 200/5/1'lik olarak alınmıştır. İyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-PI-PSt) RAFT polimerizsyon yöntemi ile sentez tepkimesi Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.4.RAFT/MADIX yöntemi ile zincir ortası fotoaktif iyi tanımlanmış polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi

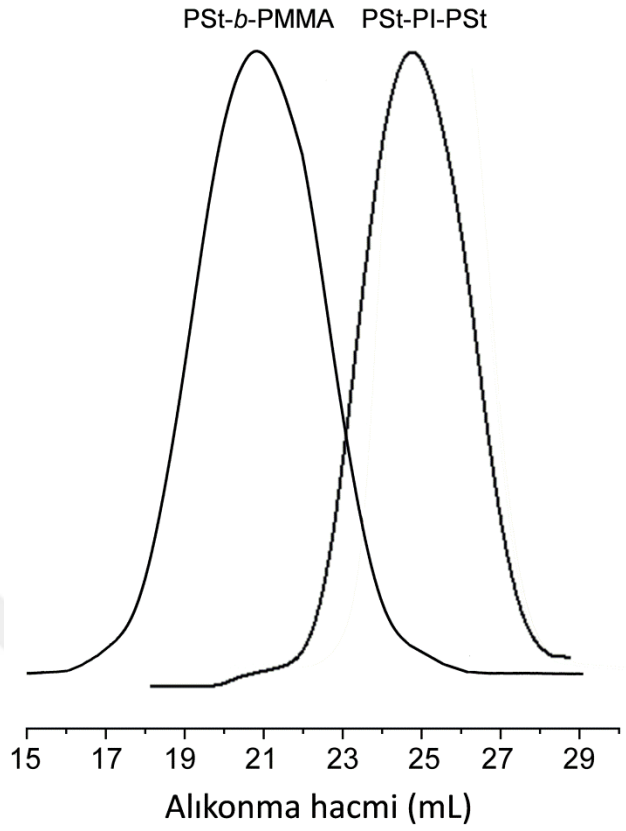
Sentezlenen Polistiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-PI-PSt) yapısı, FT-IR, ^{1}H NMR, GPC, UV-vis ve floresans teknikleri ile karakterize edildi. Makrofotobaşlatıcının FT-IR spektrumu Şekil 4.1 (b)' de verilmiştir. Bu spektrumdan makrofotobaşlatıcıdaki aromatik C-H gerilmeleri 3090 ve 3025 cm^{-1}'de ve alifatik C-H gerilmesi de 2923 cm^{-1}'de, aromatik C=C gerilmeleri 1601, 1493 ve 1452 cm^{-1}'de gözlendi. Fotobaşlatıcıdan gelen 1672 cm^{-1}'deki karakteristik C=O keto bandı, aromatik overton bantları ile üstüste çakıştığından gözlemlenmedi.

PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı ^{1}H NMR ile de karakterize edildi. Şekil 4. 6. da sentezlenen makrofotobaşlatıcının ^{1}H NMR spektrumunu verilmiştir. Bu spektrumda, hem PSt polimerinin tekrarlayan birimlerine ait karakteristik sinyalleri ve hemde fotobaşlatıcıdan ileri gelen grubun spesifik protonlarına ait sinyalleri görmek mümkündür. Örneğin PSt'nin aramatik protonlarına ait pikler 7.09-6.56 ppm'de, PSt'nin zincir ortasındaki fotobaşlatıcıdan gelen fenil aromatik grubunun protonları ise 7.64-7.07 ppm'de rezonansa uğramıştır. Bu bulgular bize makrofotobaşlatıcının RAFT/MADIX yöntemi ile istenilen yapıda sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR spektrumu (Çözücü:Dötero Aseton)

Sentezlenen makrofotobaşlatıcının molekül ağırlığı ($M_{n\ GPC}$) ve molekül ağırlığı dağılımı (polidispersitesi) (M_w/M_n) GPC ölçümleri ile sırasıyla 4400 ve 1,62 olarak belirlendi. Ayrıca GPC analizi bize elde edilen makrofotobaşlatıcının iyi tanımlanmış olup olmadığını da göstermektedir. Şekil 4.7'da verilen PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısına ait GPC kromatogramının tek modüllü ve biraz dar olması RAFT polimerizasyonu sırasında hiçbir yan reaksiyonun meydana gelmediğini ve istenilen yapıda sentezlenmiş olduğunu göstermektedi.



Şekil 4.21. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının ve PSt-PMMA blok kopolimerinin GPC grafği

Bir polimerin (burada makrofotobaşlatıcının) iyi tanımlanmış olup olmadığının bir diğer göstergesi teorik, ^{1}H NMR ve GPC molekül ağırlıklarının birbirine yakın ve uyumlu olmasıdır. Aşağıda verilen formüller kullanılarak PSt-PI-PSt'nin teorik ($M_{n\ Teo}$) ve ^{1}H NMR moleküler ağırlıkları ($M_{n\ H\ NMR}$) sırası ile 2254 ve 4730 olarak, GPC molekül ağırlığı da ($M_{n\ GPC}$) GPC ölçümlerinden 4400 olarak bulunmuştur. Dikkat edileceği gibi ^{1}H NMR'dan bulunan molekül ağırlığı değeri ($M_{n\ H\ NMR}$ = 4730) GPC ölçümlerinden bulunana molekül ağırlığı değeri ($M_{n\ GPC}$ = 4400) ile birbirine yakın ve uyumludur. Ancak teorik olarak bulunan molekül ağırlığı değerinin ($M_{n\ Teo}$= 2254) ^{1}H NMR ve GPC'den bulunan değerden küçük olması polimerizasyon sırasında birtakım küçük mol kütleli oligomerik moleküllerin oluşması ve metanolde çöktürme sırasında bu moleküllerin çözünerek ayrılması şeklinde yorumlanabilir. Bu durum ksantat türü RAFT ajanlarının kullanılması durumunda beklenen bir durumdur.

Çünkü ksantat türü RAFT ajanları diğer normal RAFT ajanları kadar aktivite göstermiyorlar. İkinci bir husus ise ayrılan grubun yapısı ile ilgili olup buradaki ayrılan grubun o kadar iyi ayrılan bir grup olmamasıdır.

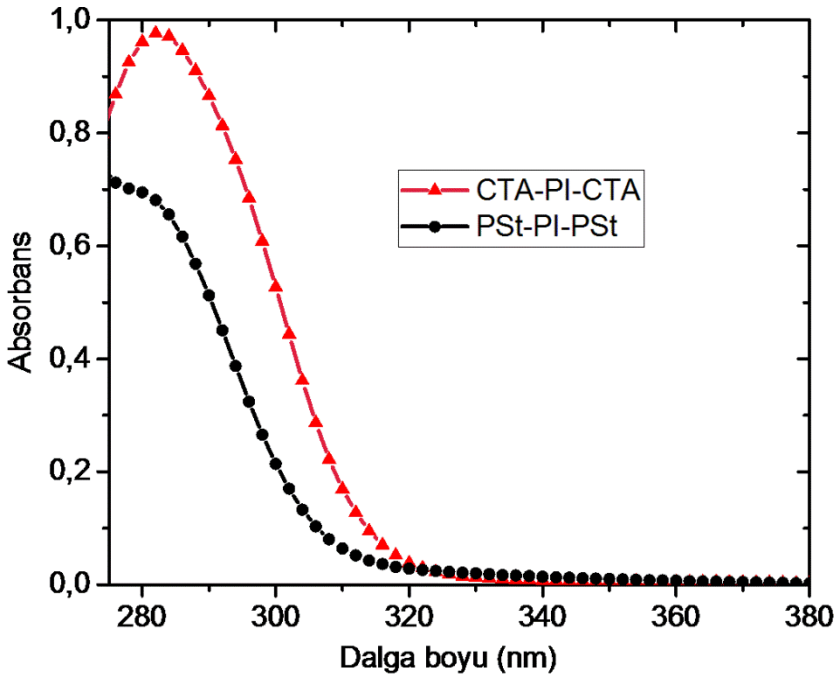
$$M_{n\,Teo} = [M]_0 / [CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0 \times M_m \times \%\ Dönüşüm + M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA} \quad (4)$$

$$M_{n\,H\,NMR} = DP_n \times M_m + M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA} \quad (5)$$

$$DP_n = \frac{2}{5}(I_{Poly} / I_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}) \quad (6)$$

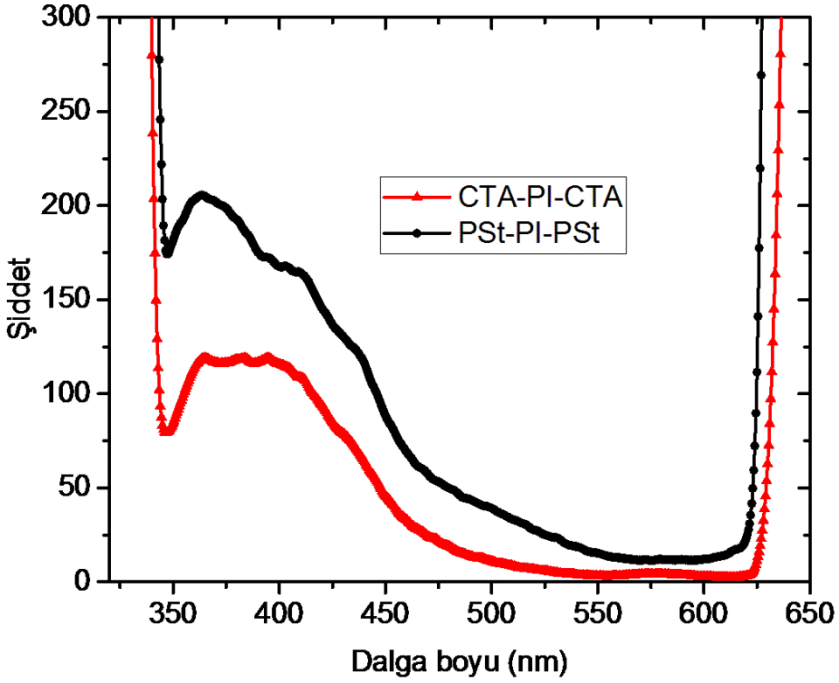
Buradaki $M_{n\,Teo}$ ve $M_{n\,H\,NMR}$ PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının teorik ve ^{1}H NMR moleküler ağırlıklarını, $[M]_0$ ve $[CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0$, monomer (St) ve fotoaktif zincir transfer ajanının başlangıçtaki molar konsantrasyonlarını ve M_m ve $M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$ monomer (St) ve CTA-PI-CTA 'nin moleküler ağırlıklarını DP_n makrofotobaşlatıcının (PSt-PI-PSt) polimerizasyon derecesini göstermektedir. I_{Poly} 7.09-6.56 ppm'de PSt'nin tekrar eden birimlerindeki aromatik protonların (proton **x, y** ve **z**) integral değerini ve $I_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$ ise 5.01-4.97 ppm'de PSt'nin zincir ortasındaki RAFT ajanından gelen Ph-O-CH_2- protonlarının (**h** protonları) integral değerini gösterir.

PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının yapısı ve fotoaktif RAFT/MADIX ajanının (CTA-PI-CTA) polimere bağlanmış olduğu UV absorpsiyon ve floresans ölçümleri ile de kanıtlandı. Şekil 4. 8, CH_2Cl_2 çözücüsünde alınan CTA-PI-CTA ve PSt-PI-PSt moleküllerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Her iki spektrum da 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) foto bileşiğine ait 300-380 nm arasında gözlemlenen karakteristik absorpsiyon bandlarını göstermektedir.



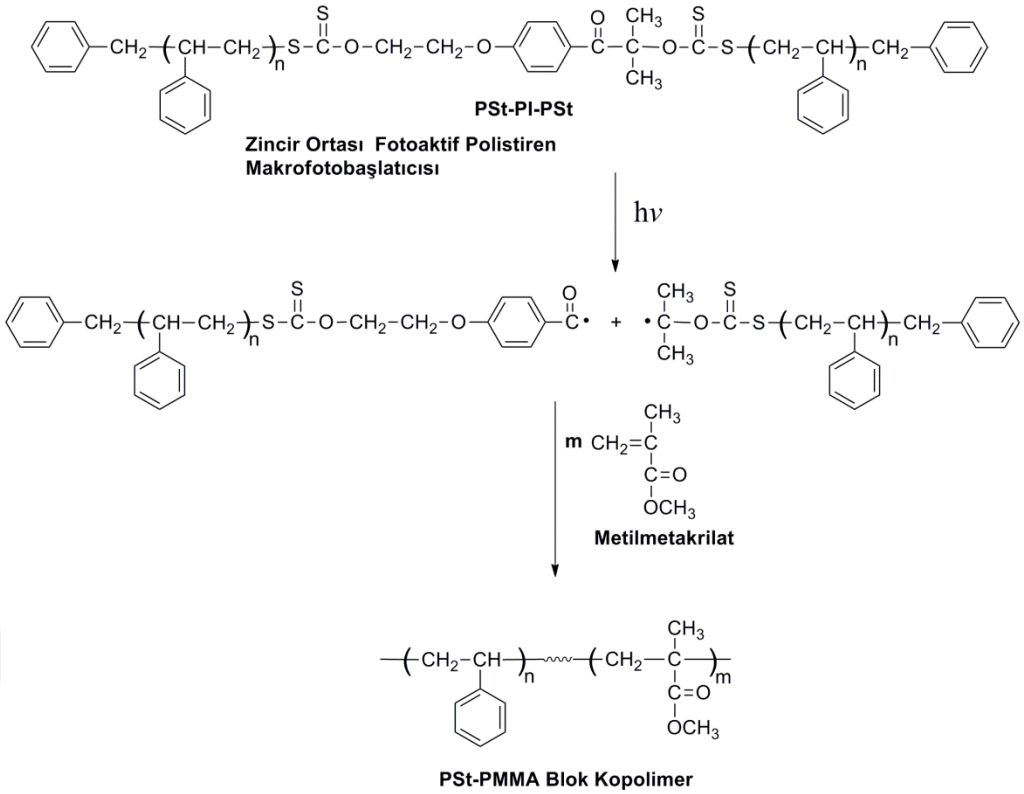
Şekil 4.22. CTA-PI-CTA fotobaşlatıcısı ($2.25x10^{-4}$ M) ve PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının (0.34 g/L) UV-Vis spektrumuları (Çözücü: CH_2Cl_2)

CTA-PI-CTA fotobaşlatıcısı ve PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının floresans emisyon spektrumları ise Şekil 4. 9'da gösterilmiştir. Bu spektrumlardan fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişleri görülmektedir. Tüm bu bulgular PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının RAFT yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve foto kromoforik fenil keton gruplarının RAFT polimerizasyon koşullarından etkilenmediğini ve korunduğunu açıkça göstermektedir.



Şekil 4.23. CTA-PI-CTA fotobaşlatıcısı ($6.74x10^{-4}$ M) ve PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının (0.34 g/L) UV-Vis spektrumuları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc}= 325 nm)

Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında ise sentezlenen PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal polimerizasyonda kullanılması çalışmaları yapıldı. Bu amaçla PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı metil metakrilat (MMA) monomerinin fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon bir ön polimer olarak kullanılarak PSt-PMMA blok kopolimeri sentezlendi. Bu sentez ile ilgili tepkime mekanizması Şekil.4.10'da verilmiştir.

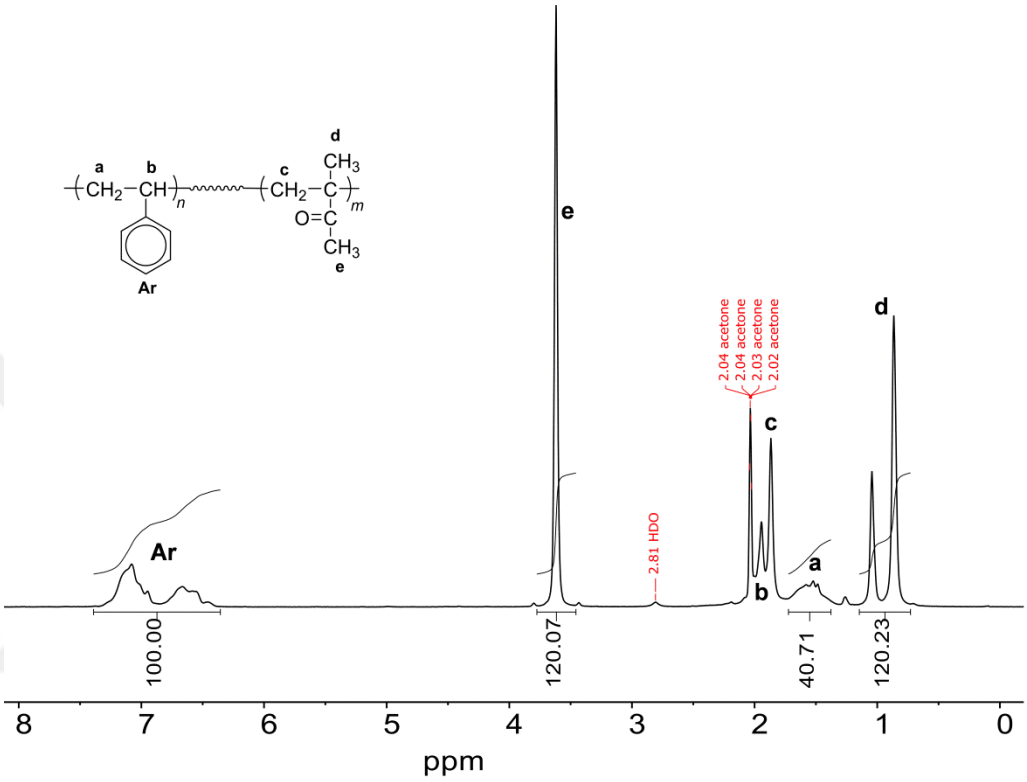


Şekil 4.24. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile PSt-PMMA blok kopolimerinin sentezi

Yukarıdaki reaksiyonda görüleceği gibi PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı $\lambda = 350$ nm'de aydınlatıldığı zaman, α–bölünmesine uğrayarak iki tane polimerik radikal oluşturur. MMA gibi radikalik yolla polimerleşebilen bir monomer varlığında polimerik radikaller MMA'nın blok kopolimerizasyonunu başlatarak polistiren (PSt) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) segmentlerinden oluşan PSt-PMMA blok kopolimeri elde edilir.

Elde edilen blok kopolimerin yapısı FT-IR, ^{1}H NMR ve GPC teknikleri ile karakterize edildi. Şekil 4.1 (c)'de elde edilen PSt-PMMA blok kopolimerinin FT-IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda PSt'den kaynaklanan karakteristik piklerin yanısıra PMMA'dan kaynaklanan piklerde görülmektedir. Örneğin PMMA için karakteristik olan ester (-C=O) grubuna ait pik 1728 cm^{-1}'de gözlemlendi.

Elde edilen PSt-PMMA blok kopolimerinin ^{1}H NMR spekrumu Şekil 4.11'de verilmiştir. Spekrumdan hem PSt hem de PMMA'dan gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir. Bu durum PSt-PMMA blok kopolimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.25. PSt-PMMA blok kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu(Çözücü:Dötero Aseton)

Şekil 4.7'de PSt-PMMA blok kopolimerin GPC kromatogramı verilmiştir. Daha düşük alıkonma zamanında gözlemlenen pik PSt-PMMA blok kopolimerine aittir. Bu grafiğin tek modüllü olması ve herhangi bir omuz vermemesi ortamda PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının kalmadığını ve fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon tepkimesinde tamamen tükendiğini göstermektedir.

Bu durum bize elde edilen makrofotobaşlatıcının fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonundan bir başlatıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada RAFT polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif bir polisitiren makrofotobaşlatıcısının (PSt-PI-PSt) eldesinde alternatif bir sentetik yaklaşım gösterildi. Fotoreaktif yeni bir ksanat zincir transfer ajanı (CTA-PI-CTA) ilk kez sentezlenerek Stiren monomerinin RAFT polimerizasyonunda kullanıldı. CTA-PI-CTA'nin yapısal karakterizasyonunda FT-IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik ve elemental analiz metodları kullanıldı. Spektral ve GPC analizleri, iyi tanımlanmış bir yapıya sahip kısmen dar molekül ağırlığı dağılımlı zincir ortası fotoaktif bir polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezlendiğini gösterdi. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının MMA monomeri ile fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda kullanılması ile PSt-PMMA blok kopolimeri elde edildi.

Bu durun bize, bu tür makrofotobaşlatıcıların ışıkla başlatılmış serbest radikalik polimerizasyonda blok kopolimerlerin sentezlenmesi için önpolimerler olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bilindiği gibi blok tipi kopolimerlerde bloklar birbirine kovalent bağlar üzerinden bağlıdırlar. Her bloğun kimyasal yapısı ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Dolayısıyla bir polimer zincirinde farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip blokların bulunması, malzemeye ilginç üstün ve istenilen özellikler sağlar. Bu üstün özelliklerinden dolayı blok kopolimerler elektrokimyasal, elektrik ve optik alanların yanı sıra biyolojik ve medikal alanlar gibi geniş teknolojik kullanım alanına sahiptir.

KAYNAKLAR

ANSARİ, A. and AKHTAR, M. J., Investigation on electromagnetic characteristics, microwave absorption, thermal and mechanical properties of ferromagnetic cobalt–polystyrene composites in the X-band (8.4–12.4 GHz). RSC Advances 2016, 6 (17):13846-13857.

BACHOFNER, H. E., BERINGER, F. M. and MEITES, L., 1958. Diaryliodonium Salts. TheElectroreduction of DiphenyliodoniumSalts. J. Am. Chem. Soc, 80:4269-4274

BEŞERGİL, B., 2003.Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara, 442s.

BOZTUĞ, A., 1995. Bazı maleik anhidrit terpolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu , Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 70s.

BRAUNECKER, W. A. and Matyjaszewski, K., 2007. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. Prog. Polym. Sci, 32 (1):93-146.

CAMPBELL, I. M., 1994 IntroductiontoSyntheticPolymers, Oxford University Press, Inc, New York, 213p.

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

CHİEFARİ, J., et al. (1998), Livingfree-radicalpolymerizationbyreversibleaddition-fragmentationchain transfer: The RAFT process. Macromolecules. 31(16): 5559-5562.

CHİEFARİ, J., MAYADUNNE, R. T., MOAD, C. L., MOAD, G., RIZZARDO, E., POSTMA, A., SKIDMORE, M. A. and THANG, S. H., 2003. Thiocarbonylthio Compounds (SC (Z) S− R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z. Macromolecules, 36(7): 2273-2283.

CHONG, Y., KRSTINA, J., LE, T. P., MOAD, G., POSTMA, A., RIZZARDO, E. and THANG, S. H., 2003. Thiocarbonylthio compounds [SC (Ph) S− R] in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT Polymerization). Role of the free-radical leaving group (R). Macromolecules 36 (7):2256-2272.

CORRALES, T., CATALİNA, F., PEİNADO, C. and ALLEN, N., 2003. Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 159 (2):103-114.

DEGIRMENCI, M., 2005. SynthesisandCharacterization of NovelWell-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. J. Macromol. Sci. Part. A-Pureand Applied Chemistry, 42:21-30.

DEGIRMENCI, M., BENEK, N. and DURGUN, M., 2017. Synthesis of benzoin end-chain functional macrophotoinitiator of poly (d, l-lactide) homopolymer and poly (ε-caprolactone)-poly (d, l-lactide) diblock copolymer by ROP and their use in photoinduced free radical promoted cationic copolymerization. Polym. Bull. 74 (1):167-181.

DEGIRMENCI, M., CİANGA, I., HIZAL, G. and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, characterization and application of polymeric photoinitiators prepared by atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization. Polymer Preprints (USA), 43(2):22-23.

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

DEGIRMENCI, M. and GENLI, N., 2009. Synthesis of Well Defined Telechelic Macrophotoinitiator of Polystyrene by Combination of ATRP and Click Chemistry. Macromol. Chem. Phys. 210 (19):1617-1623.

DEGIRMENCI, M., GOKKAYA, C. and DURGUN, M., 2016. One-step synthesis of a mid-chain functional macrophotoinitiator of a polystyrene-poly (ε-caprolactone) diblock copolymer via simultaneous ATRP and ROP using a dual-functional photoinitiator. Polym. J. 48 (2):139.

DEGIRMENCI, M., HIZAL, G. and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly (ε-caprolactone) and their use in block copolymerization. Macromolecules 35 (22):8265-8270.

DESTERAC, M., BZDUCHA, W., TATON, D., GAUTHIER, I. and ZARD, S. Z., 2002. Xanthates as Chain Transfer Agents in Controlled Radical Polymerization (MADIX): Structural Effect of the O Alkyl Group. Macromol. Rapid Commun. 23(17):1049-1054.

DURMAZ, Y. Y., TASDELEN, M. A., AYDOGAN, B., KAHVECI, M. U. and YAGCI, Y., 2009. Light induced processes for the synthesis of polymers with complex structures. In New smart materials via metal mediated macromolecular engineering, Springer, 329-341p.

FISCHER, H. and RADOM, L., 2001. Factors Controlling the Addition of Carbon, Centered Radicals to Alkenes. An Experimental and Theoretical Perspective. Angew. Chem. Int. Ed, 40 (8):1340-1371.

GREEN W.A., 2010. Industrial Photoinitiators: A technicalguide. CRC Press, Taylor & Francis Group.

GUNGOR, A., 1987. UV -Isinlari ile Sertlestirilen Polimerik Filmlerin Hazirlanmasi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlari, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 96s.

GONDI, S. R., VOGT, A. P. and SUMERLIN, B. S., 2007. Versatile pathway to functional telechelics via RAFT polymerization and click chemistry. Macromolecules 40 (3):474-481.

JAKUBOWSKI, W. and MATYJASZEWSKI, K., 2006. New SegmentedCopolymersby Combination of Atom Transfer RadicalPolymerizationand Ring OpeningPolymerization. MacromolSymp, 240: 213-223.

JENKINS, A. D., JONES, R. G. and MOAD, G., 2009. Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called controlled radical or living radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). Pure Appl. Chem, 82(2):483-491.

KARTAL, B., YILDIKO, U., OZTURK, S., ATA, A. C. and CAKMAK, I., 2014. Study of Solution Polymerization of Styrene in the Presence of Poly (ethylene glycol)-RAFT Agents Possessing Benzoyl Xanthate Derivatives. Journal of Macromolecular Science, Part A, 51(12):990-998.

KEDDIE, D. J., MOAD, G., RIZZARDO, E. and THANG, S. H., 2012. RAFT agent design and synthesis. Macromolecules 45(13):5321-5342.

KESIM, H., 2002. Poli (N-izopropil-akrilamid/maleik-anhidrit)/polietilen glikol/polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 61s.

KICKELBICK, G., PAIK, H.J. and MATYJASZEWSKI, K., 1999. Immobilization ofthecoppercatalyst in atom transfer radica lpolymerization, Macromolecules, 32(9): 2941-2947.

KOTANI, Y., KAMIGATIO, M. and SAWAMATO, M., 1999. Department of PolymerChemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501.

LANSALOT, M., DAVIS, T., HEUTS, J., 2002. RAFT miniemulsion polymerization Influence of the structure of the RAFT agent, 40s.

LITTLE, L., POLING, G. and LEJA J., 1961. Infrared spectra of xanthate compounds: II. Assignment of vibrational frequencies. Can. J. Chem. 39 (4):745-754.

LOWE, A. B. and MCCORMICK, C. L., 2007. Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co) polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media. Prog. Polym. Sci, 32 (3):283-351.

MARDARE, D. and MATYJASZEWSKI, K., 1994. Livingradicalpolymerization of vinyl-acetate", Macromolecules, 27:645-649.

MATYJASZEWSKI, K., 1998. ControlledRadicalPolymerization, ACSSymposium Series, AmericanChemicalSociety, Washington DC.685p.

MATYJASZEWSKI, K., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. Journal of AmericanChemicalSociety, 7:36-41.

MATYJASZEWSKI, K., 2012. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives. Macromolecules 45(10):4015-4039.

MATYJASZEWSKI, K. and XIA, J., 2001. Atom transfer radicalpolymerization, ChemicalReviews, 101:2921-2990.

MOAD, G., RIZZARDO, E. and THANG S. H., 2005. Living radical polymerization by the RAFT process. Aust. J. Chem, 58(6):379-410

MOAD, G., RIZZARDO, E. and THANG, S. H., Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. In Material Matters, Sigma-Aldrich: The USA, 5:1-8.

NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D. and GIGMES, D., CHARLEUX, B., Nitroxide-mediated polymerization. Prog. Polym. Sci, 38 (1):63-235.

NUYKEN, O. and PASK, S., 2013. Ring-opening polymerization-an introductory review. Polymers 5(2):361-403

PATEL, V. K., VISHWAKARMA, N. K., MISHRA, A. K., BISWAS, C. S., MAITI, P. and RAY, B., 2013. Synthesis of alkyne-terminated xanthate RAFT agents and their uses for the controlled radical polymerization of N-vinylpyrrolidone and the synthesis of its block copolymer using click chemistry. J. Appl. Polym. Sci. 127 (6):4305-4317.

PATEL, V. K., VISHWAKARMA, N. K., SINGH, S., MITRA, K., RAMESH, K., MISHRA, N. and RAY, B., 2016. Synthesis of fluorescence poly (N-vinylpyrrolidone) via click chemistry using azide-terminated xanthate mediator (S)-2-(4-azidobutyl propionate)-(O-ethyl xanthate). International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 65 (6):269-276.

PISKIN, E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitapevi, Ankara.

SAÇAK, M., 2002. Polimer Kimyas, Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.

SAÇAK, M., 2006. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Eylül, 461s.

SANDEAU, A., MAZIERES, S., VERGELATI, C., CORRIOL, C. and DESTARAC, M., 2011. Dixanthate-terminated poly (butylene terephthalate). A novel RAFT/MADIX agent for the synthesis of well-defined triblock copolymers resulting from consecutive step-and chain-growth polymerization processes. Polymer Chemistry 2(11):2490-2499.

SHIM, S., LEE, H. and CHOE, S., 2004. Synthesis Of Functionalized Monodisperse Poly Mrthyl Methacrylate Nanoparticles By a RAFT Agent Carriying Corboxyl End Group, Macromolecules, 571p.

TANG, Q., CHEN, J., ZHAO, Y. and ZHANG, K., 2015. ring-closure method for preparing cyclic polymers from unconjugated vinyl monomers. Polymer Chemistry 6 (37):6659-6663.

TASKIRAN, I., EZDESIR, A., ERBAY, E., YAGCI, M. A., COBEK, M. and BILGIC, T., 1999.Polimerler-1, Pagev Yayınları, 57-71p.

UYAR, Z. and ONCEL, A., 2018. Preparation of a star-type telechelic macrophotoinitiator of poly (ε-caprolactone) and its use in photoinduced free radical promoted cationic polymerization. J. Polym. Res, 25 (11):245.

UYAR, Z. and KAYA, E., 2018. Synthesis of an (AB)4-type Star Block Copolymer of L-lactide and Cyclohexene Oxide from a Tetra-Arm Telechelic Macrophotoinitiator. Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry, 5 (3):1105-1118.

UYAR, Z., DEGIRMENCI, M., GENLI, N. and YILMAZ, A., 2017. Synthesis of well-defined bisbenzoin end-functionalized poly (ε-caprolactone) macrophotoinitiator by combination of ROP and click chemistry and its use in the synthesis of star copolymers by photoinduced free radical promoted cationic polymerization. Designed Monomers and Polymers 20 (1):42-53.

UYAR, Z., DURGUN, M., YAVUZ, M. S., ABACI, M. B., ARSLAN, U. and DEGIRMENCI, M., 2017. Two-arm PCL and PLLA macrophotoinitiators with benzoin end-functional groups by combination of ROP and click chemistry and their use in the synthesis of A2B2 type miktoarm star copolymers. Polymer 123:153-168.

UYAR, Z., GENLI, N., CAY, B., ARSLAN, U., DURGUN, M. and DEGIRMENCI, M., 2019. Synthesis and characterization of an A2B2-type miktoarm star copolymer based on poly(ε-caprolactone) and poly(cyclohexene oxide). Polym. Bull. 76 (2):553-573

VASILIEVA, Y., SCALES, C., THOMAS, D., EZEL R., LOWE, A., AYRES, N. and MCCORMICK, C., 2005. Controled/livingpolymerizationmethacrylamide in aqueousmediaviathe RAFT process, Jounal of polynersciencePart A: polymerChemistry, 43:3141-3152.

QUEMENER, D., DAWIS, T. P., BARNER, K. C. and STENZEL, M.H., 2006. RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers. Chem. Commun, 48:5051-5053.

QUINN, F., RIZZARDO. E. and DAVIS, T., 2001. Ambient Temperature Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization, Chemical Communication, 1044-1045p.

WEN, Y., JIANG, X., LIU, R. And 2009. YIN, J., Amphipathic hyperbranched polymeric thioxanthone photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization. Polymer 50 (16):3917-3923.

WILLARD, K., 2000. UV-EB Curingfor Automati ve Coatings, Rad. Tech. Report, November-December, 18p.

YAGCI, Y., BORBELY, J. and SCHNABEL, W., 1989. On the mechanism of acylphosphine oxide promoted cationic polymerization. Eur. Polym. J. 25 (2):129-131.

YAGCI, Y. and DEGIRMENCI, M., 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerization by Using Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and Ring-Opening Polymerization Methods. In Advances in Controlled/Living Radical Polymerization, American Chemical Society, 854:383-393.

YAGCI, Y., JOCKUSCH, S. and Turro, N.J., 2010. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. Macromolecules, 43(15):6245-6260.

YAGCI, Y., KORNOWSKI, A. and SCHNABEL, W., 1992. N-alkoxy-pyridinium and N-alkoxy-quinolinium salts as initiators for cationic photopolymerizations. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 30 (9):1987-1991.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Özgür EKMEN

Uyruğu : T.C

Doğum Yeri ve Tarihi : GERCÜŞ 02.11.1989

Telefon : 05436009666

E-mail : ekmen19891989@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı,	İlçe,	İl,	BitirmeYılı
Lise	:Batman Gazi Lisesi	Merkez	Batman	2006
Üniversite	:Harran Üniversitesi	Haliliye	Şanlıurfa	2012
Yüksek Lisans	:Harran Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	Haliliye	Şanlıurfa	2019

İŞ DENEYİMLERİ

YIL	KURUM	GÖREVİ
2013-Devam	Şanlıurfa Ağız ve Diş Sağlığı Hastanesi	Bilgi Sistemleri

YABANCI DİLLER

İngilizce