T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ FOTOAKTİFBİR ZİNCİRTRANSFER AJANININ SENTEZİ VE RAFT/MADIX POLİMERİZASYONUNDA KULLANIMI

Ahmet KALKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YENİ FOTOAKTİF BİR ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ VE RAFT/MADIX POLİMERİZASYONUNDA KULLANIMI

Ahmet KALKAN

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Polimerler ve Monomerler 1
1.2. Polimerlerin Yapıları ve Sınıflandırılması 3
1.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması 3
1.2.1.1. Sentetik polimerler 3
1.2.1.2. Yarı- sentetik polimerler 4
1.2.1.3. Doğal polimerler 4
1.2.2. Yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması 4
1.2.2.1. Organik polimerler 4
1.2.2.2. Anorganik polimerler 4
1.2.3. Makromolekül zincir şekline göre polimerlerin sınıflandırılması 5
1.2.3.1. Doğrusal polimerler 5
1.2.3.2. Dallanmış polimerler 5
1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler 6
1.2.4. Sentez mekanizmalarına göre polimerlerin sınıflandırılması 6
1.2.4.1. Basamaklı polimerizasyon (kondenzasyon polimerleri) 6
1.2.4.2. Katılma polimerizasyonu 7
1.2.5. Polimerlerin ısı ve çözücüye karşı davranışlarına göre sınıflandırılması 7
1.2.5.1. Termoplastik polimerler 7
1.2.5.2. Termoset polimerler 8
1.2.6. Monomer çeşitlerine göre polimerlerin sınıflandırılması 8
1.2.6.1. Homopolimerler 8
1.2.6.2. Kopolimerler 8
1.2.7. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması 9
1. 3. Kontrollü/Yaşayan Serbest Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri 10
1.3.1. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 11
1.3.1.1. Monomerler 13
1.3.1.2. Başlatıcılar 13
1.3.1.3. Katalizörler 14
1.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) 15
1.3.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 16
1.4. Fotopolimerizasyon 20
1.4.1. Makrofotobaşlatıcılar 22
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 25
3. MATERYAL ve YÖNTEM 29
3.1. Materyal 29
3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler 29
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler 29
3.1.3. Kullanılan cihazlar 30
3.2. Yöntem 32
3.3. Sentez 32
3.3.1. Fotoreaktif ksantat türü RAFT ajanı sentezi (CTA-PI-CTA) 32
3.3.2. Zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT polimerizasyonu ile sentezi (PSt-PI-PSt) 33

3.3.3. Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile polistiren-poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin sentezi (PSt-b-PMMA) 34
3.3.3.1. Çözücü Ortamında 34
3.3.3.2. Çözücüsüz (bulk) Ortamda 34
3.3.4. Karakterizasyon 35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 36
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 48
KAYNAKLAR 49
ÖZGEÇMİŞ 53

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ FOTOAKTİF BİR ZİNCİR TRANSFER AJANININ SENTEZİ VE RAFT/MADIX POLIMERIZASYONUNDA KULLANIMI

Ahmet KALKAN

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Yıl: 2022, Sayfa:53

Bu tezde, RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılmak üzere tek kapta ve iki aşamalı bir sentez ile ortada bir fotobaşlatıcı (PI) grubu ve molekülün her iki ucunda bir S-alkil ditiyokarbonat grubu (C_6H_5-CH(COOEt)-S-C(S)-O-)taşıyan yeni bir fotoreaktif ksantat tipi zincir transfer ajanı (CTA-PI-CTA) sentezlendi. CTA-PI-CTA'nın eldesitek kapta iki aşamalı bir sentez ile THF çözücüsü içerisinde; önce 2-hidroksi-4′-(2-hidrosietoksi)-2-metilpropiofenon (Irgacure 2959, PI) bileşiğinin NaH varlığında CS_2 ile etkileştiririlmesi ve sonrasında da elde edilen bileşiğin ethyl α-bromofenilasetat ile tepkimeye sokulmasıyla gerçekleştirildi. CTA-PI-CTA'nın yapısı FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektroskopisi ve element analiz teknikleri ile aydınlatıldı. Elde edilen CTA-PI-CTA daha sonra stiren monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir zincir transfer ajanı olarak kullanıldı. Bu zincir transfer ajanı varlığında 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcısı ile başlatılan stirenin RAFT/MADIX polimerizasyonu iyi tanımlanmış zincir ortasında fotofonksiyonel bir grup bulunduran polistiren makrofotobaşlatıcısınu (PSt-PI-PSt) Verdi. Zincirin ortasında istenilen fotobaşlatıcı grubuna sahip düşük polidispersiteli polistirenin sentezlenmiş olduğu GPC, FT-IR, ^{1}H NMR, UV ve floresans teknikleri ile ispatlanmıştır. Son olarak, sentezlenen bu makrofotobaşlatıcı, metil metakrilat (MMA) monomerinin ışıkla başlatılan serbest radikal polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanılarak polistiren-poli(metil metakrilat) (PSt-PMMA) di-blok kopolimeri elde edildi. Bu blok kopolimerin yapısı FT-IR ve ^{1}H-NMR ölçümleri ile karakterize edildi ve molekül ağırlığı ise GPC tekniği ile belirlendi.

ANAHTAR KELİMELER: *Ksantat,* Tersinir katılma bölünme zincir transfer/ *ksantat* değişimi yoluyla makromoleküler tasarım (RAFT/MADIX) *polimerizasyonu*, Macrofotobaşlatıcı, Fotobaşlatılmış serbest radikalik *polimerizasyon,* Blok *kopolimer*

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF A NOVEL PHOTOACTIVE CHAIN TRANSFER AGENT AND ITS USE IN RAFT/MADIX POLYMERIZATION

Ahmet KALKAN

Harran University
Graduate School of Natural andAppliedSciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Year: 2022, Page:53

In this thesis, a novel photoreactive xanthate type chain transfer agent which bear a photoinitiator (PI) group in the middle and an S-alkyl dithiocarbonate group (C_6H_5-CH(COOEt)-S-C(S)-O-) at each of the two ends of the molecule, (CTA-PI-CTA) were prepared with an efficient one-pot, two-step synthesis to be used in RAFT/MADIX polymerization. The synthesis of CTA-PI-CTA was performed in one-pot, two-step synthesis by first reacting 2-hydroxy-4′-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959, PI) with CS_2 in the presence of NaH and then reacting this intermediate with ethyl α-bromophenylacetate, respectively in THF. The structure of CTA-PI-CTA was determined by FT-IR, ^{1}H NMR, and ^{13}C NMR spectroscopy and confirmed by elemental analysis. The obtained CTA-PI-CTA was then used as a chain transfer agent in RAFT/MADIX polymerization styrene monomer. The RAFT/MADIX polymerization of styrene (St) in DMF initiated by 4,4′-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA), using this chain transfer agent, successfully produced well-defined mid-chain functional a macrophotoinitiator of polystyrene (PSt-PI-PSt). The GPC and FT-IR, ^{1}H NMR, UV, and fluorescence spectroscopic studies revealed that low-polydispersity polystyrene with desired photoinitiator functionality in the middle of the chain was obtained. Finally, this macrophotoinitiator was used as a prepolymer in photoinitiated free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) to obtain polystyrene-poly(methyl methacrylate) (PSt-PMMA) di-block copolymer. 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: *Xanthate*, Reversible addition-fragmentation chain transfer/macromolecular design via the interchange of *xanthate* (RAFT/MADIX) *polymerization*, Macrophotoinitiator, Photoinitiated free radical *polymerization*, Block *copolymer*

TEŞEKKÜR

Bu tezin belirlenmesinde, ilk aşamasından tüm çalışmaların yürütülmesinde, çalışmaların tamamlanıp elde edilen sonuç süreçlerinde kısaca tüm aşamalarda ilmi, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, sevgi ve güvenimizi sonsuz derecede kazanan danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye en kalbi duygularımla teşekkürlerimi arz ederim. Tez çalışmalarımda deneyler için tüm bilgi birikimlerini ve enerjisini harcayan, deneylerin tüm aşamalarını, laboratuvar çalışmalarını beraber yürüttüğümüz sayın Doç. Dr. Mustafa DURGUN'a, deneylerin çalışmaların sonuç ve rapor değerlendirilmesindebilgi, yardım ve deneyimlerini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a çok teşekkür ediyorum. Ayrıca çaışmalarımda maddi anlamda destek olan HÜBAP'a teşekkür ediyorum. Tezçalışmalarımın başından sonuna kadar yardımlarını esirgemeyen anneme, babama, eşime, aileme çok teşekkür ederim. Kızlarım Yüsra Beren KALKAN ve Zümra KALKAN ile oğlum İbrahim Taha KALKAN'a ithafen.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Monomerlerin kovalent bağlarla polimer oluşturması gösterimi 1
Şekil 1.2. Etilen ve polietilen moleküllerinin genel bir gösterimi 1
Şekil 1.3. Polimer zincirlerinin kısa gösterimi (örnek olarak polietilen seçilmiştir) 2
Şekil 1.4. Doğrusal, dallanmış, çapraz ve ağ yapılı polimerlerin yapıları 5
Şekil 1.5. Basamaklı ve katılma polimerizasyonun herhangi bir aşamada var olan molekül nispetinde karşılaştırılması 7
Şekil 1.6. Alternatif kopolimerlerin genel gösterimi 8
Şekil 1.7. Rastgele kopolimerlerin genel gösterimi 9
Şekil 1.8. Graft (aşı)kopolimerlerin genel gösterimi 9
Şekil 1.9. İki bloklu kopolimerlerin genel gösterimi 9
Şekil 1.10. Üç bloklukopolimerlerin genel gösterimi 9
Şekil 1.11. ATRP genel reaksiyon mekanizması 12
Şekil 1.12. ATRP ile polimerleşebilen bazı monomerler 13
Şekil 1.13. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar 14
Şekil 1.14. ATRP'de kullanılan önemli azotlu ligandlar örnekleri 15
Şekil 1.15. NMP'nin genel mekanizması 16
Şekil 1.16. RAFT polimerizasyonunun genel mekanizması 16
Şekil 1.17. RAFT ajanı ditiyoester türevi 17
Şekil 1.18. RAFT metodu ile elde edilen polimerin yapısındaki farklı gruplar 18
Şekil 1.19. RAFT polimerizasyonun başlama basamağı 19
Şekil 1.20. RAFT polimerizasyonun çoğalma basamağı 19
Şekil 1.21. RAFT polimerizasyonun katılma-bölünme basamağı 19
Şekil 1.22. RAFT polimerizasyonun tekrar başlama/çoğalma basamağı 19
Şekil 1.23. RAFT polimerizasyonun sonlanma basamağı 20
Şekil 1.24. Unimoleküler tepkime mekanizması 21
Şekil 1.25. Bimoleküler tepkime mekanizması 21
Şekil 1.26. Direkt fotoliz 22
Şekil 1.27. İndirekt (dolaylı) fotoliz 22
Şekil 1.28. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi 23
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan yöntemlerin şematik olarak gösterimi 32
Şekil 4.1. Fotoreaktif ksantat tipi zincir transfer ajanının (CTA-PI-CTA) sentezi 36
Şekil 4.2. CTA-PI-CTA (a), PSt-PI-PSt (b) ve PSt-b-PMMA (c) moleküllerinin FT-IR spektrumları. 37
Şekil 4.3. Döteryumlanmış kloroformda alınan CTA-PI-CTA'nın ^{1}H NMR spekturumu 38
Şekil 4.4. Döteryunlanmış kloroformda alınan CTA-PI-CTA'nın ^{13}C NMR spektrumu 39
Şekil 4.5. RAFT/MADIX metodu ile zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcının eldesi 40
Şekil 4.6. Döteryumlanmış asetonda alınan PSt-PI-PSt'nin H NMR spektrumları 41
Şekil 4.7.PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı ve PSt-PMMA blok kopolimerinin GPC grafikleri 42
Şekil 4.8. CTA-PI-CTA (3.98×10^{-5} M) ve PSt-PI-PSt (1.67 g/ L)'nın UV absorbsiyon spektrumları (çözücü: CH_2Cl_2) 44
Şekil 4.9. CTA-PI-CTA (1.11×10^{-3}) ve PSt-PI-PSt (1.67 g/L) floresans UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} =325 nm) 45
Şekil 4.10.PSt-PMMA blok kopolimerinin fotoindüklenmiş serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentez aşamaları 46
Şekil 4.11.Döteryum asetonda PSt-PMMA blok kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu 47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması……...3
Çizelge 4.1. Stirenin CTA'nın RAFT/MADIX polimerizasyonu için reaksiyon şartları ve sonuçları….42

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

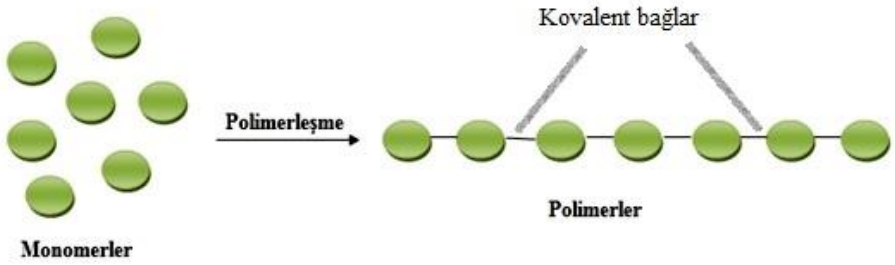
ACVA	4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit)
CH_2CI_2	Diklorometan
CS_2	Karbon disülfür
CTA-PI-CTA	Fotoaktif zincir transfer ajanı
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromotografisi
MMA	Metil metakrilat
NaH	Sodyum hidrür
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PI	Fotobaşlatıcı,2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (ırgacure 2959)
PSt-*b*-PMMA	Polistiren-poli(metil matakrilat) blok kopolimeri
PSt-PI-PSt	Zincir ortası fotoaktif polistiren
St	Striren
C_2H_5OH	Etanol
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole- görünür alan spektroskopisi

1. GİRİŞ

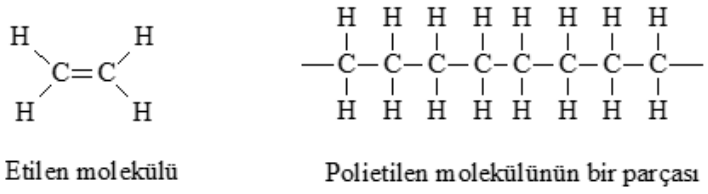
1.1. Polimerler ve Monomerler

Birden fazla monomerin kovalent bağlarla bir araya gelerek bağlanmasıyla oluşan yüksek mol kütleli moleküllere polimer adı verilir. Polimerler için makromolekül terimi de kullamılmaktadır (Saçak, 2018).

Polimerler monomerlerden oluşur. Mer, parçacık, tanecik anlamında; monomer, tek birim, tek tanecik anlamında kullanılır (Değirmenci, 2005). Polimer Latincede çok tanecik anlamında kullanılır. Monomerler kovalent bağlar ile uygun koşullarda birbirine bağlanarak polimerleri oluştururlar (Saçak, 2018). Şekil 1.1. ve Şekil 1.2.'de monomer moleküllerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak bir polimeri nasıl oluşturduğu şematik olarak gösterilmiştir.



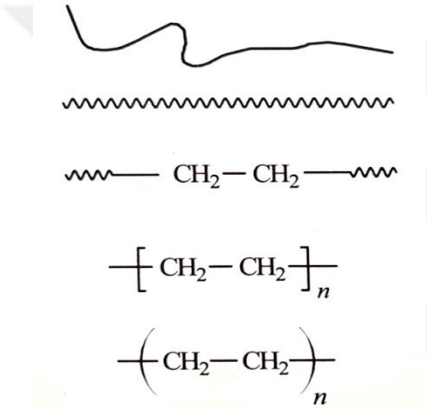
Şekil 1.1. Monomerlerin kovalent bağlarla polimer oluşturması genel gösterimi



Şekil 1.2. Etilen ve polietilen moleküllerinin genel bir gösterimi

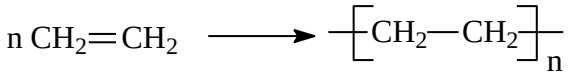
Polimerler yapılarından dolayı çok kolay şekillenebilen, hafif, az maliyetli ve kimyasal değişim göstermeyen bir yapıda olmaları nedeniyle sadece kimya alanında değil fizik, endüstri, makine, mühendislik, tıp gibi alanlarda da yapı malzemesi olarak kullanılma olanağına sahiplerdir (Saçak, 2018).

Bir polimer molekülünde merlerin dizilişi zincire benzediğinden polimerler için "polimer zinciri" terimi de kullanılmaktadır. Polimer zincirlerinin gösterimi, uzun açık formüllerini yazmak yerine pratik olarak Şekil 1.3.'teki gibi gösterilebilir (Saçak, 2018):



Şekil: 1.3. Polimer zincirlerinin kısa gösterimi (örnek olarak polietilen seçilmiştir)

Polimerlerde yinelenen birimler bir polietilen örneği üzerinde denklem 1.1.'deki gibi gösterilebilir (Saçak, 2018):



Etilen Polietilen (1.1)

Polimer zincirinde C atomları doymuş bileşiklerde olduğu gibi sp^3 hibritleşmesi yaptıklarından dolayı tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) geometrisi şeklinde dizilirler (Saçak, 2018).

Zincir konformasyonu; bağ kırılması veya zincire herhangi bir atom eklenmesi olmadan bir molekülün atomlarını tutan bağlar etrafında dönmesiyle oluşan geometrik düzendeki yapılardır (Saçak, 2018).

Zincir konfügürasyonu; molekül atomları arasındaki bağların kırılması ile oluşan geometrik düzendeki yapıdır, dışarıdan herhangi bir atom eklenmesi yoktur (Saçak, 2018).

1.2. Polimerlerin Yapıları ve Sınıflandırılması

Polimerlerin yapısı kullanılan monomere göre değişiklik gösterebilmektedir. Polimerlerin kimyasal yapıları ve özellikleri polimerlerin sınıflandırılmasına neden olur. Polimerler özelliklerine göre sınıflandırılır. Sınıflandırılan bu özellikler polimerlerin kaynağı, sentez aşamaları, polimerleşebilme biçimi, fiziksel yapıları, ısıya dayanıklılıkları, çözücüye karşı davranışları gibi özellikler belirler (Saçak, 2018).

1.2.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Kaynağına göre polimerler Çizelge 1.1'deki gibi sentetik, yarı-sentetik ve doğal polimerler olmak üzere üç grupta incelenir (Saçak, 2018).

Çizelge 1.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılmaları

POLİMERLER		
Sentetik Polimerler	**Yarı Sentetik Polimeler**	**Doğal Polimerler**
Poli(Etilen Terafitalat)	Modifiye Nişasta	Proteinler, DNA, RNA
Poli(vinil Klorür)	Rejenerasyon Selüloz ve Türleri	Selüoz ve Türevleri
Polistiren		Nişasta
Polipropilen		Yün, ipek
Silikon, teflon		Doğal Kauçuk

1.2.1.1. Sentetik polimerler

Sentetik polimerler insan eliyle yapısına göre çıkış maddeleri ile uygun monomerler kullanılarak laboratuvar şartlarında üretilen polimerlerdir. Örnek

olarak polivinil klorür (PVC), polistiren (PSt)…gibi birçok örnek verilebilmektedir (Saçak, 2018).

1.2.1.2. Yarı-sentetik polimerler

Yarı sentetik polimerler modifiye edilen doğal polimerlerdir yani değişme uğratılması ile elde edilen polimerlerdir. Örnek olarak selüloz nitrat, selüloz asetat ve türevleri verilebilir (Saçak, 2018).

1.2.1.3. Doğal polimerler

Genellikle bitkilerde ve hayvanlarda mevcut olan, başka bir ifade ile doğada oluşan insan müdahalesi olmadan meydana gelen polimerlere doğal polimerler denir. Örnek olarak protein, selüloz, DNA, nişasta, reçine gibi verilebilir (Saçak, 2018).

1.2.2. Yapılarına göre polimerlerin sınıflandırılması

1.2.2.1. Organik polimerler

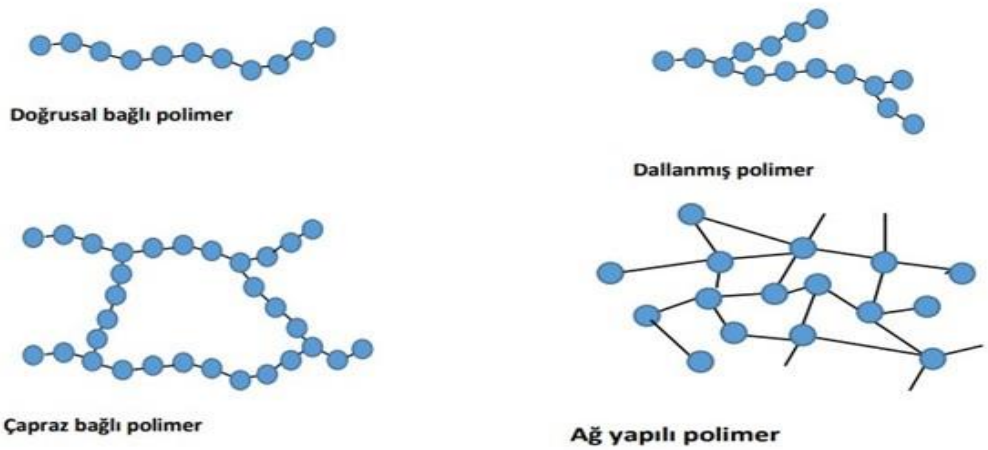
Yapılarında çoğunlukla karbon ve hidrojen barındıran polimerlerdir. Bu tür polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomu bulunur. Doğal ve sentetik polimerler genellikle organik polimerlerden meydana gelmiştir. Polipropilen, doğal kauçuk, selüloz, proteinler, poliamitler gibi polimerler örnek olarak organik polimerlerdir (Saçak, 2018).

1.2.2.2. Anorganik polimerler

Polimerin ana zincirinde karbon (C) atomu bulundurmayan yani S(Kükürt), P(Fosfor) ve Si(Silisyum) gibi başka atomları bulunduran polimerlerdir (Saçak, 2018).

1.2.3. Makromolekül zincir şekline göre polimerlerin sınıflandırılması

Makromolekül zincir şekline göre polimerler üçe ayrılır (Şekil 1.4); doğrusal dallanmış ve çapraz bağlı polimerler (Saçak 2018).



Şekil 1.4. Doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı ve ağ yapılı polimerlerin yapıları

1.2.3.1. Doğrusal polimerler

Polimerin ana zincirine sadece yan grupların bağlı olduğu polimerlerdir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünebilirler, eritilip yeniden şekillendirilebilirler, kolayca kristallenebilen polimerlerdir (Saçak, 2018).

1.2.3.2. Dallanmış polimerler

Polimer ana zincirinin kovalent bağlar ile kendisine eş başka bir zincire bağlanmasıyla oluşan polimerlere dallanmış polimerler nedir. Dallanmış polimerler aslında doğrusal polimerlerin özelliklerini göstermekle beraber çözücülerde daha kolay çözünürler, zor kristallenirler. Ayrıca yoğunluk, ışık saçma, viskozite gibi özellikleri bakımından doğrusal polimerlerden farklı olarak davranırlar (Saçak, 2018).

1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler

Polimerlerin bağlarının çapraz bir şekilde diğer ana zincirlere kovalent bağlar ile bağlanmasıyla oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Doğrusal polimerlerin aksine çözücülerde çözünmezler, şişerler. Şişme dereceleri çapraz bağ oranına göre değişir. Çapraz bağ aralıkları geniş olanlar çok şişer; dar olanlar ise az şişerler. Çapraz bağlı polimerler farklı uzunluk miktarındaki zincirle birbirine kovalent bağlar ile bağlandığından bu yapılar tek bir molekül olarak ele alınabilir. Çapraz bağlanmaları nedeniyle polimer zincirleri hareket edemediklerinden eritilip şekillendirilemezler (Saçak, 2018).

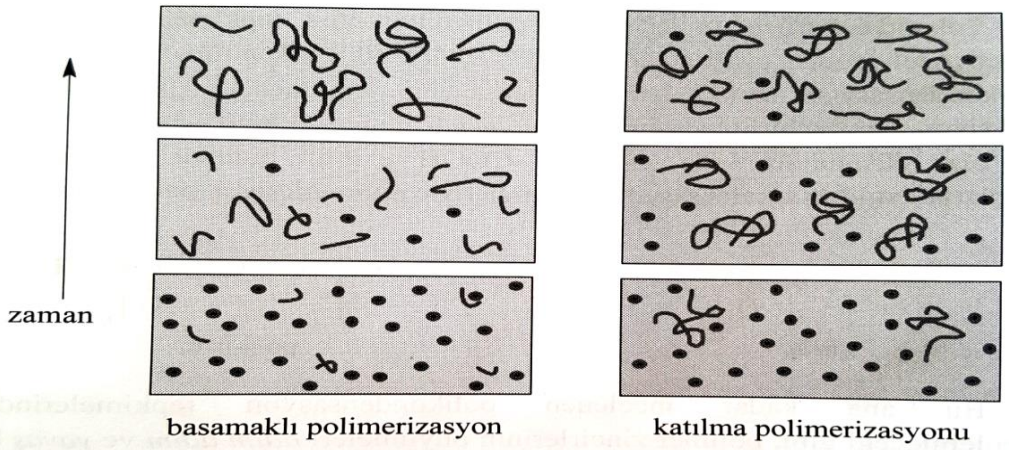
1.2.4. Sentez mekanizmalarına göre polimerlerin sınıflandırılması

1.2.4.1. Basamaklı polimerizasyon (kondensasyon)

Basamaklı polimerler adım adım ilerleyerek yapısında fonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddelerinin birbirine bağlanması ile sentezlenen polimerlerdir. Bu polimerizasyonunun diğer adı da kondensasyon polimerizasyonudur. Kondensasyon tepkimeleri adım adım ilerlediğinden yavaş ve uzun zamanda oluşurlar. İlk önce başlangıçta iki tane monomer, tepkime ile birleşerek bir dimer oluşturur. Ardından bu dimer ortamda bulunan bir monomerle birleşerek bir trimeri meydana getirir. Trimer de yine başka bir monomer ile etkileşerek tetrameri oluşturur ve bu etkileşim devam ederek zincirin büyümesini sürdürür. Kondenzasyon polimerizasyonunda ortamda bulunan her bir molekül birbiriyle reaksiyona girebilir. Kondenzasyon polimerizasyonu yapılarında -OH, -NH_2, -COOH fonksiyonel grupları bulunduran moleküllerle ilerler. Bu polimerizasyonda kondenzasyon tepkimeleri sonucu genellikle su(H_2O) gibi küçük moleküller açığa çıkar. Kondensasyon tepkimeleri birer denge tepkimesi olduklarından tepkimenin sağa yani polimer oluşumu tarafına kaydırılması için suyun tepkime esnasında sürekli olarak sistemden uzaklaştırılması gerekir.H_2O molekülü küçük bir moleküldür, bu yüzden tepkime esnasında ortamdam kolaycauzaklaştırılabilir (Basan, 2013).

1.2.4.2. Katılma polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda monomerler büyüyen aktif zincirlere teker teker ve hızla katılım gösterirler. Bu zincirler hızlı büyüdüğünden polimerizasyon esnasında yüksek mol kütleleri polimer yanında Şekil 1.5.'teki gibi tepkimeye girmemiş monomer de bulunur (Saçak, 2018).



Şekil 1.5. Basamaklı ve katılma polimerizasyonunn herhangibir aşamada ortamda var olan molekül büyüklükleri nispetinde karşılaştırılması

1.2.5. Polimerlerin çözücü ve ısı karşısında gösterdikleri davranışlarına göre sınıflandırılması

Polimerler ısı karşısındaki davranmalarına göre iki grupta incelenir; termoplastik ve termosetler (Basan, 2013).

1.2.5.1. Termoplastik polimerler

Basınç ve ısı varlığında yumuşamakta olan termoplastikler kolaylıkla ve tekrar tekrar yeniden şekillendirilebilirler. Doğrusal yapıda oldukları gibi dallanmış yapıda da olabilirler. Fakat genellikle doğrusal polimerlerdir ve termoplastikler uygun çözücülerde çözünürler (Basan, 2013).

1.2.5.2 Termoset polimer

Termosetler yapılarında çapraz bağ olduğundan dolayı eritilemezler, çözücülerde çözünmezler, eritilip yeniden şekillendirilemezler (Basan, 2013).

1.2.6. Monomer çeşitlerine göre polimerlerin sınıflansırılması

1.2.6.1. Homopolimerler

Tek cins monomerden yola çıkılarak elde edilen polimer yapısına homopolimer denir. Homopolimerler polimerlerin en basit üyeleridir. Homopolimerler doğrusal, dallanmış ve ağ yapılarında olabilirler. Polisitren, poli(vinil klorür) gibi polimerler homopolimerlere örnek olarak verilebilir. (Saçak, 2018)

1.2.6.2. Kopolimerler

Farklı monomerlerin kimyasal yollarla bir araya gelerek oluşturduğu yapıya kopolimer adı verilmektedir. Araç lastiklerinin yapısında mevcut olan stiren-bütadien kopolimeri (SBR) bir kopolimer örneğidir (Saçak, 2018).

Kopolimer türlerini genel olarak 4 grupta incelemek mümkündür (Saçak, 2018)

Monomerler sırası ile ardı ardına dizilirse buna ardışık (alternatif) kopolimer denir (Şekil 1.6.).

—A—B—A—B—A—B—A—B—

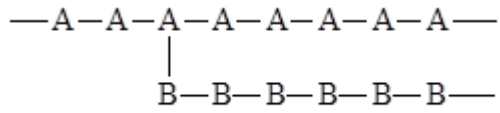
Şekil 1.6. Alternatif kopolimerleringenel gösterimi

Monomerler polimer zincirinde rastgele gelişigüzel bir şekilde dizilimi ile oluşan yapıya rastgele kopolimer denir (Şekil 1.7.).

—A—B—B—B—A—B—A—A—

Şekil 1.7. Rastgele kopolimerlerin genel gösterimi

Farklı kimyasal yapılarda iki tane polimer zincirinin zincir bitimi değil de zincirlerinin farklı noktalarından birbirine bağlanmasıyla oluşan kopolimerlere graft (aşı) kopolimerleri denir. Bağlantı kurdukları yere aşılanma noktası adı verilir (Şekil 1.8.).



Şekil 1.8. Graft (aşı) kopolimerlein genel gösterimi

Kimyasal yapıları aynı olmayan birden fazla polimer zincirlerinin uç uca bağlanarak oluşturdukları yapıya blok kopolimerler denir(Şekil 1.9. ve Şekil 1.10.).

—A—A—A—A—B—B—B—B—

Şekil 1.9. İki bloklu kopolimerlerin genel gösterilişi

—A—A—A—A—B—B—B—B—A—A—A—A—

Şekil 1.10. Üç bloklu kopolimerlerin genel gösterilişi

1.2.7. Polimerlerin fiziksel yapılarına göre sınıflandırılması

Fiziksel özellik bakımından polimerler mol kütlesi küçük olan maddelerden oldukça farklıdır. Polimerler katı, elastomer, yumuşak halde mevcut yapılarıyla üç farklı yapıdadırlar. Zincir büyüklükleri, uzunluk, farklı irilikte ve çok büyük mol kütleli yapıları nedeniyle farklı hallerde bulunurlar (Charmot ve ark., 2000). Küçük mol kütleli maddelerin katı halleri kristal yapılı veya amorf halde bulunur. Polimerler ise bu iki durumu beraber bulundurabilirler fakat farklı orandadırlar. Kristalin,

kristallik oranı büyük olan polimerleredenir; Amorf polimerler ise amorf oranı çok fazla olan polimerlere denir (Saçak, 2018).

1.3. Kontrolü(yaşayan) serbest radikalik polimerizasyon yöntemleri

Kontrollü (yaşayan) polimerizasyon tekniğii polimer zincirlerinin molekül uzunluğunu ve kimyasını kontrol etmede kullanılagelen ve son zamanlarda geliştirilen bir polimerizasyon yöntemidir (Matyjaszewski, 1998). Bu yöntemle istenilen molekül ağırlığına ve değişik fonsiyonel gruplara sahip düşük polidispersiteli polimerler sentezlemek mümkündür. Kontrollü polimerizasyon yöntemi ile aynı zamanda aşı, yıldız, blok polimerler gibi farklı polimerler elde edilebilir (Qiu ve ark., 2001). Böylesi polimerizasyon tepkimelerinin kullanımı blok kopolimerlerin elde edilmesinde oldukça yaygındır. Polimerizasyon tepkimesinin istenilen basamağında farklı monomerler dahil edilerek di- veya tri-blok kopolimerler elde etmek mümkündür. Geçmiş yıllara nazaran günümüzde kontrollü polimerizasyon metotları geliştirilmiştir. Bu içeriğe sahip yöntemlerden bir tanesi de Higashimura aracılığıyla oluşturulan polimerizasyonla HI/I_2 veya ZnI_2 ihtiva eden alkil vinil eterlerinin polimerizasyonudur (Matyjaszewski, 1998).

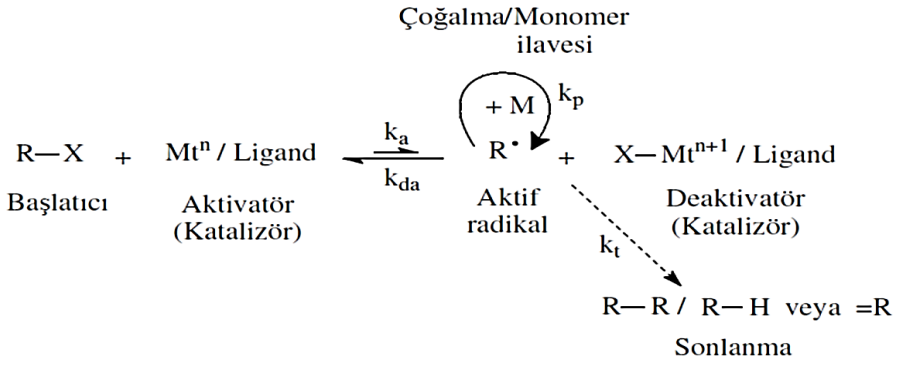
En yaygın kullanılan, kontrollü/yaşayan polimerizasyon teknikleri; "Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Kararlı Serbest Radikal Polimerizasyonu (SFRP) ve Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)"dur. "Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transferi mekanizması" uluslararası literatürde "*Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer"* adıyla bilinmekte ve bu nedenle de RAFT olarak kısaltılmasıdır. ATRP ve SFRP mekanizmalarında tersinir sonlanmayla kontrol edilen polimer zincirinin büyümesi, RAFTmekanizmasında tersinir zincir transferi tepkimesi büyüyen zincirin kontrolünü sağlayan etmendir. RAFT mekanizmasının ATRP ve SFRP'ye nazaran en iyi avantajı birden fazla farklı monomerin polimerizasyonda sarfedilebilmesidir (Ekmen, 2019). RAFT mekanizması ile polimerleşebilen monomerlere örnek olarak; stiren ve türevleri, akrilamit, metakrilamit, metil akrilat, metil metakrilat, bütadien, vinilasetat ve vinilpirolidon gibi monomerler verilebilir. RAFT polimerizasyon yöntemi günümüzde esas olarak

thiocarbonylthio zincir transfer maddeleri ile gerçekleştirilmektedir. (Kartal ve ark., 2014; Bernaerts ve ark., 2006; Chessa ve ark., 2001; Guo ve ark., 2014; Chiefari ve ark., 1998; Yang ve ark., 2006).

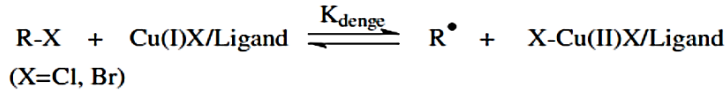
1.3.1. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Son yıllarda kontrollü(yaşayan) polimerizasyon metotları içinde en kullanışlı ve verimli metod, Metal/Amin ligand katalizörlüğünde gerçekleştirilen polimerizasyon tekniği Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)'dur. Etkinliği oldukça yüksek olan bu yöntemde molekül ağırlığının dağılımı 1'e oldukça yakın polimerler elde edilebilir. ATRP'de düşük oksidasyon seviyesindeki metal tuzlarının kullanılması hem maliyeti arttırmakta hem de olası oksidasyonu oldukça erken başlatmaktadır. Bu istenmeyen durum bir dezavantaj oluşturmaktadır. Bu dezavantajı istenilen duruma dönüştürmek için elektron transfer bileşiklerinden metal tuzuna aktarılan elektronlarla oluşturulmaktadır (Wang ve Matyjaszewski 1995; Matyjaszewski ve ark., 2000; Kikelbick ve ark., Kotani ve ark., 1999). Birçok monomere uygun olarak atom transfer radikal polimerizasyon yönteminde başlatıcı genellikle alkil halojenürler (RX), katalizör görevinde Pd, Ru, Ni, Cu benzeri bir geçiş metal bileşiğiyle beraber uyumlu bir ligand (2,2'-bipiridin gibi) sarfedilmektedir (Matyjaszewski and Xia., 2001). ATRP yöntemiyle tepkimeye dahil edilen başlatıcının fonksiyonel gruba bağlı olarak farklı fonksiyonel gruplara sahip polimerler haricinde yıldız tipi, tarak tipi, dentrit, rastegele, ardışık ve aşı kopolimerleri elde edilebilmektedir (Wang and Matyjaszewski., 1995; Gaynor and ark.,1996; Matyjaszewski., 1998; Degirmenci ve Ark., 2002; Degirmenci., 2004). Maliyet ve elde edilme ihtimali yüksek olan bakır (Cu) ve Demir (Fe) ATRP'de yaygın olarak kullanılır. Bakır (Cu) bileşikleri kulllanıldığı zaman ligand olarak bir tersiyer amin tercih edilir. Demir (Fe) bileşiklerinde ise izofitolik asit, iminodiasetik, süksinik asit gibi bileşikler ile polimerizasyon gerçekleştirilmektedir (Durmaz ve ark., 2009).

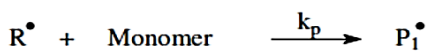
ATRP yöntemiyle metil metakrilat, stiren, akrilamit, akrilonitril gibi monomerler radikaller aracılığı ile polimerleşmektedir. ATRP'nin genel reaksiyon mekanizması Şekil 1.11.'de gösterilmiştir (Yağcı ve ark., 2010):



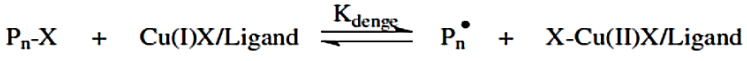
Başlama Adımı:

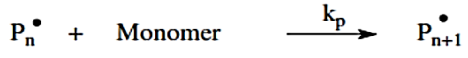


(X=Cl, Br)

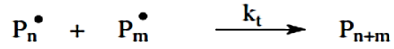


Çoğalma Adımı:





Sonlanma Adımı:

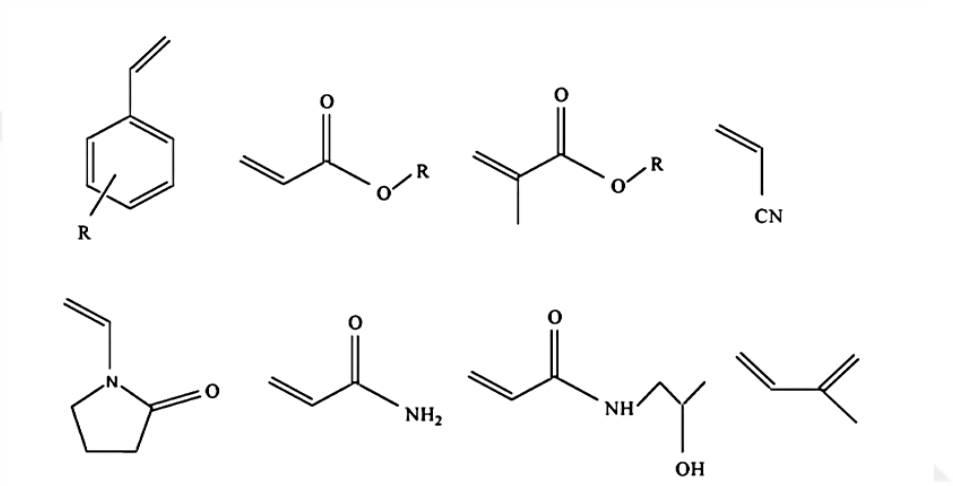


Şekil 1.11. ATRP genel reaksiyon mekanizması

Atom transfer radikal polimerizasyonu genel olarak başlatıcı, monomer ve katalizörden oluşur. Katalizör olarak Metal/ligand (M_t^n/L) kompleksi ayrı ayrı monomerlerin ATRP'de nasıl yürüdüğü yani mekanizması yukarıda şematik olarak gösterilmiştir. ATRP'nin mekanizması incelendiğinde tepkimenin "aktivasyon, monomer dahil etme ve deaktivasyon" basamakları üzerinden monomer tükeninceyekadar devam ettiği görülmektedir. ATRP'de diğer kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinde olduğu gibi sonlanma reaksiyonları yok denecek kadar azdır (Solomon and Moad, 1995).

1.3.1.1. Monomerler

ATRP mekanizmasında farklı monomerlerin polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Genelde kullanılan monomerler, akrilatlar, stirenler, metakrila mitler, metakrilatlar, akrilonitril, gibi irileşen zincirleri dengede tutmak için kullanılan ve sübstitüent barındıran monomerlerdir (Durmaz ve ark., 2009). Monomerler özgün bir biçimde polimerizasyon tepkimesi esnasında polimerleşirler (Şekil 1.12.).



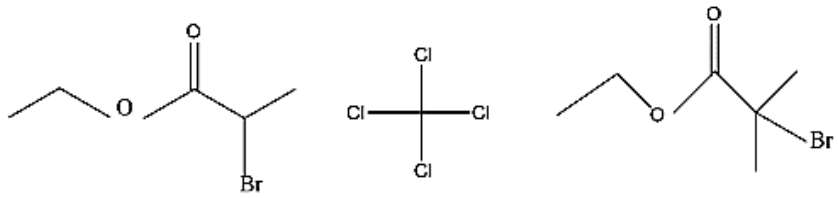
Şekil1.12. ATRP ile polimerleştirilebilen bazımonomerler

1.3.1.2. Başlatıcılar

Atom transfer radikalpolimerizasyonunda başlatıcılar oldukça önemlidir. Çünkü başlatıcılar büyüyen polimer zincirlerinin sayısını belirler. Başlatıcı olarak en uygun ve yaygın olarak kullanılan bieşik grubu alkil halojenürlerdir (Kotani ve ark., 1999).

ATRP'de başlatıcısının seçimi oldukça önemlidir. Çünkü başlatıcı iyi ve uygun tercih edilirse yan ürün ya çok az olur veya hiç oluşmaz (Tang ve ark., 2015). ATRP'de en iyi sonuçlar yapısında brom ve klor bulunduran alkil halojenürler varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonda alınır. Şekil 1.13.'teki gibi İyot (I) ve

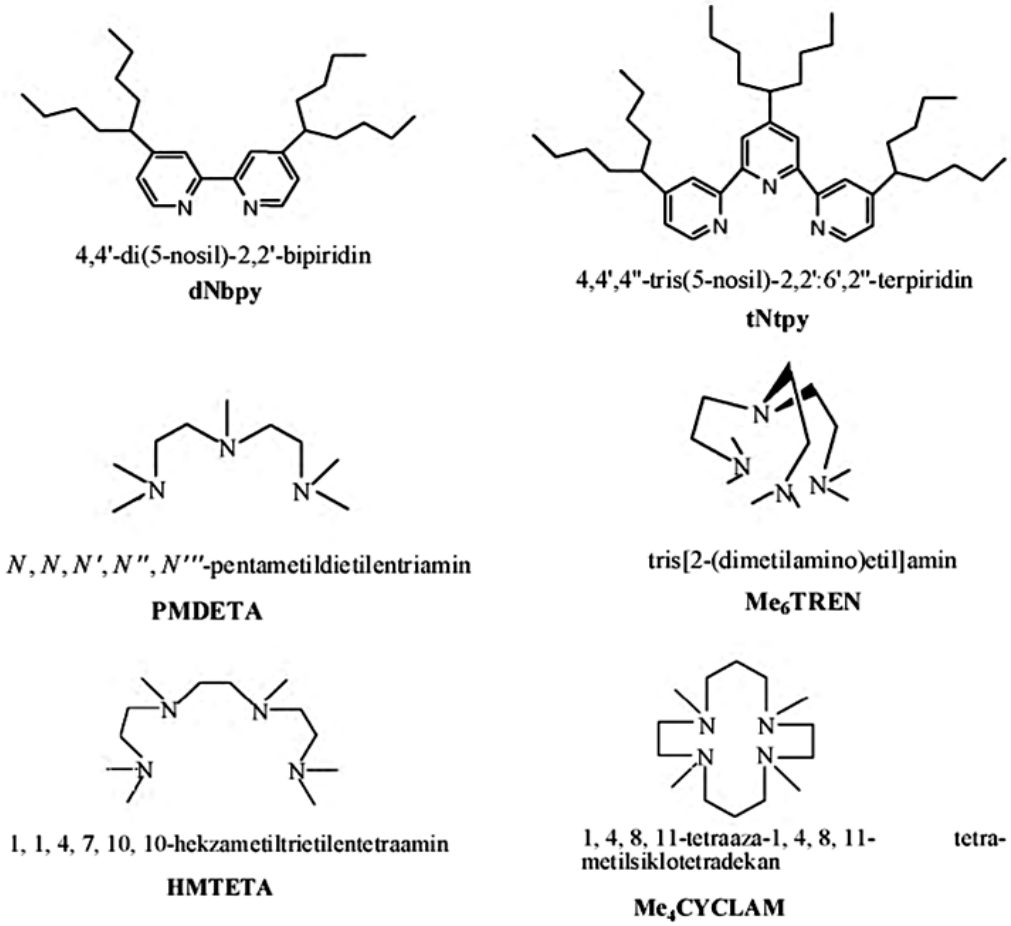
Flor(F) bulunduran alkil halojenürler başlatıcı olarak kullanıldığında ise tepkime tam sonuç vermez (Matyjaszewski ve Xia, 2001).



Şekil 1.13. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar

1.3.1.3. Katalizörler

ATRP'de kullanılan girdiler arasında katalizörlerin ayrı bir yeri vardır. Bunun sebebi katalizörler maddenin aktif ve pasif durumlarındaki atom transfer dengesinin konumunu ve geniş dinamiklerinin tercihini oluşturur. Geçiş metal katalizörlerinden istenen sonuç alabilmek için istenen şartlardan biri metal merkezidir. Bir elektronu kolaylıkla verebildiği iki tane oksidasyon aşamasını taşıması metal merkezdedir. Sonra metalin çevresindeki koordinasyon çemberi oksidasyonun ardından bir halojeni taşıyacak genişliğe gelir. En sonunda ise (Şekil 1.14.) metal arasında oldukça yüksek etkileşimli bir kompleks meydana gelir (Pan ve ark., 2015)

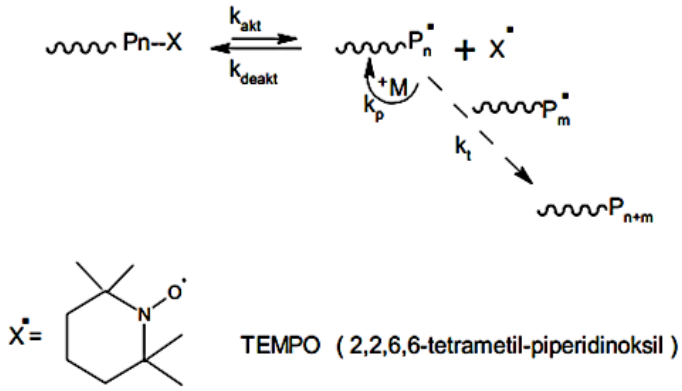


Şekil 1.14. ATRP'de kullanılan azotlu ligandlar örnekleri

1.3.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

SFRP tepkimelerinde nitrositaracılıklı polimerizasyon ismi ile de yaygın olan eşleşme karşılıklı ve tersinir deaktivasyon metodunu uyarlayan bir sentezdir. Serbest radikaller de sıkça başlatıcı veya katalizör ile uygun koşullarda kararlı olmayan moleküllerin parçalanmasıyla meydana gelmektedir. Kararlı Serbest Radikal polimerizasyonunda ise başlatıcı eşliğinde TEMPO adıyla bilinen nitroksit radikal dahil edilir (Corrigan ve ark., 2020). TEMPO polimer zincirlerinin çoğalma basamaklarını kontrol etmede kullanılır. Bu reaksiyon da katalizör görevini nitroksit üstlenir. Oldukça yaygın bir şekilde kullanıma sahip kararlı yapıdaki nitroksit radikali "2,2,6,6- tetrametil piperidinoksi" yani "TEMPO" denilen kararlı haldeki nitroksit radikalidir. Bu radikal tepkime ortamına ilave edilir ve (Şekil 1.15)tepkime neticesinde

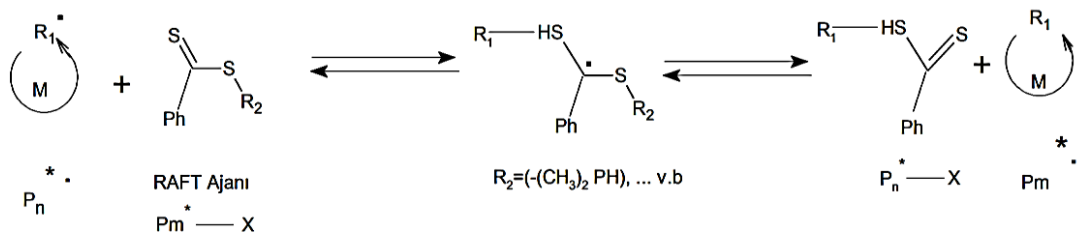
meydana gelen ölü bir tür (Pn-X) yeniden bölünür ve serbest halde radikaller oluşur. Pn Radikali monomerlerlle tepkimeye dahil olur (Bachofner ve ark, 1958).



Şekil 1.15. NMP'nin genelmekanizması

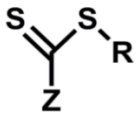
1.3.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

1998 yılında Ezio Rizzardo polimerizasyon çalışmaları neticesinde RAFT polimerizasyonunu keşfetti. Bu yöntemle zincir transfer tepkimeleri polimerizasyon sırasında kontrol edilebilmektedir. RAFT polimerizasyonu sonucunda meydana gelen ve monomer ile reaksiyona girmeyen radikaller RAFT ajanıyla etkileşime girerek bir ara ürün oluşmasını sağlar. Bundan dolayı RAFT'a Radikal radikal birleşme olasılığı oldukça azalır (Şekil 1.16). RAFT polimerizasyon yöntemi aynı zamanda bir radikalik polimerleşme reaksiyonudur (Değirmenci, 2005).



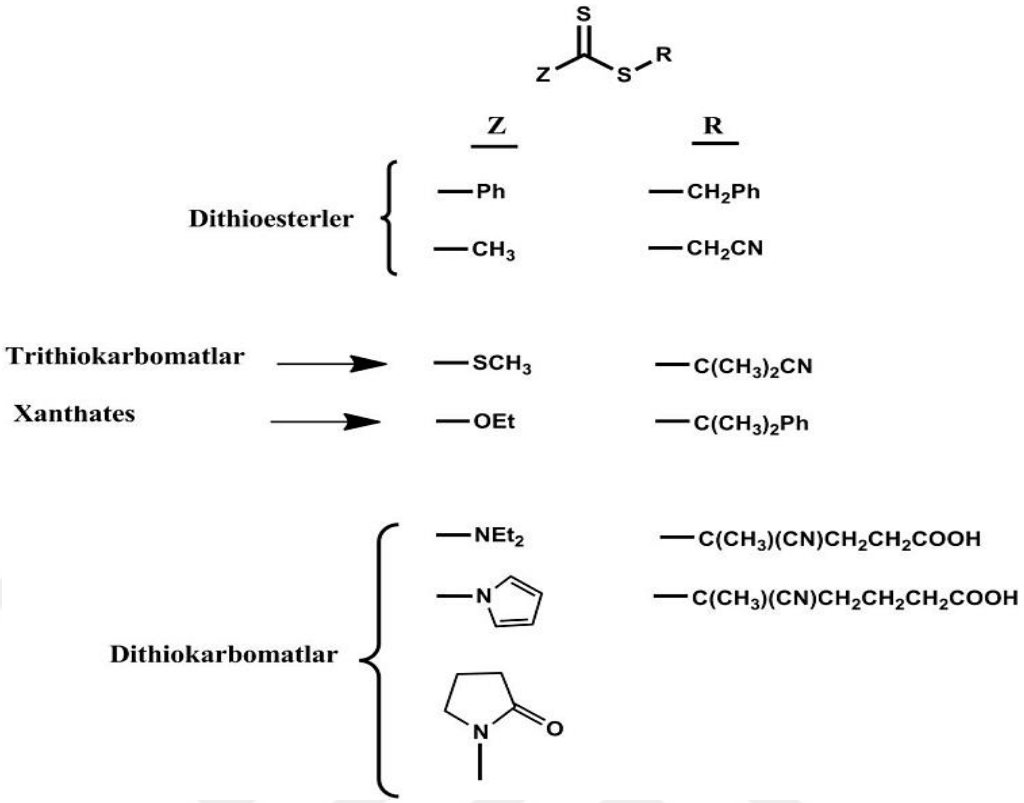
Şekil 1.16.RAFT polimerizsyonunn genel mekanizması

RAFT polimerizasyonu metodunda molekül ağırlığı kontrolü polimerleşme süresince zincir transfer ajanı (CTA) aracılığıyla sağlanır. RAFT metoduyla genellikle kullanılan ajan ditiyoester türevleridir ve Şekil 1.17.'de verilen genel yapı ile gösterilirler (Hawker ve ark., 2001).



Şekil 1.17. RAFT ajanı ditiyoester türevi

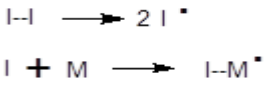
RAFT Metodunda zincir transfer ajanı CTA şeklinde ifade edilir. CTA'lar polimerizasyonda radikalle veya büyümekte olan zincirdeki monomerler ile reaksiyona katılırlar. Bu metot ile RAFT'ın kontrollü bir biçimde ilerlemesini CTA'ların aktivasyon ve deaktivasyon konumundaki değişimi etkili olur. RAFT metodunda sentezlenen makromolekül grupları CTA bünyesinde bulunan R ve Z guruplarına bağlıdır (Keddie ve ark., 2014). Bu polimerleşmedeki gruplar aşağıda Şekil 1.18.'da verilmiştir.



Şekil 1.18. RAFT metodu ile elde edilen polimerin yapısındaki farklı gruplar

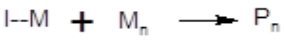
RAFT polimerizasyonu da diğer polimerizasyon sistemlerinde olduğu gibi başlama, çoğalma, katılma/ayrılma ve sonlanma aşamalarından oluşmaktadır. Reaksiyonun birinci basamağında; başlatıcıdan oluşan radikaller ortamdaki monomer ile tepkimeye girerek polimerizasyon reaksiyonunu başlatır. Reaksiyonun ikinci adımında tepkime ortamında çoğaltılmış radikal ($P_n^{\cdot}$) ve zincir geçişini oluşturan ajan tersinir katılma-ayrışma (RAFT) metoduyla makro zincir trnasfer ajanı (CTA) yapısını meydana getirir. Reaksiyonun üçüncü basamağında; oluşmuş serbest radikaller ($R^{\cdot}$) tekrardan monomerler ile reaksiyonu girerek çoğalan radikalleri meydana getirir. Reaksiyonun dördüncü basamağında RAFT ajanları neticesinde oluşan zincir büyümeleri aynı hızda oluşmaktadır. Şekil 1.19., Şekil 1.20., Şekil 1.21., Şekil 1.22 ve Şekil 1.23.'teki gibi polimerizasyonnun son basamağında ise iki aktif polimer zinciri birleşek ölü bir polimer zincirinin oluşumu ile polimerizasyon sonlanmış olur (Vasilieva ve ark., 2005).

Başlama



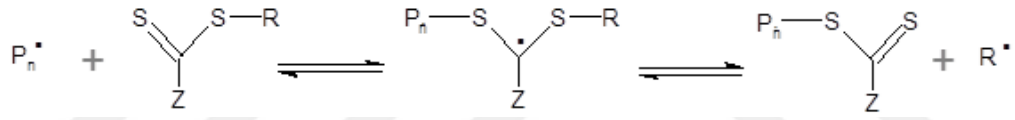
Şekil 1.19. RAFT polimerizasyonun başlama basamağı

Çoğalma



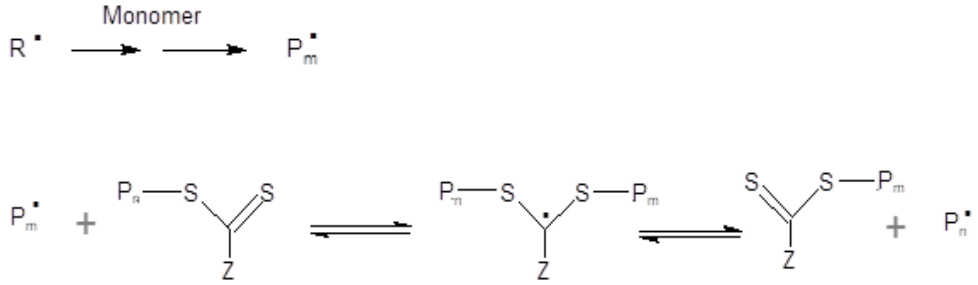
Şekil 1.20. RAFT polimerizasyonun çoğalma basamağı

Katılma-Bölünme



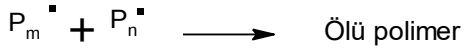
Şekil 1.21. RAFT polimerizasyonun katılma-bölünme basamağı

Tekrar başlama / çoğalma



Şekil 1.22. RAFT polimerizasyonun tekrar başlama/çoğalma basamağı

Sonlanma



Şekil 1.23. RAFT polimerizasyonun sonlanma basamağı

1.4. Fotopolimerizasyon

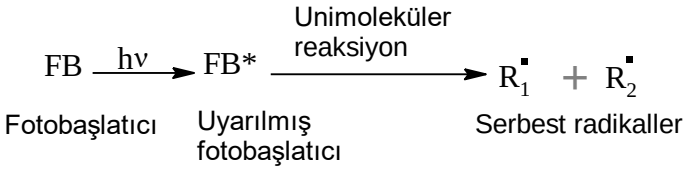
Doğrudan veya bir başlatıcı varlığında ışık altında gerçekleştirilen polimerizasyonyöntemine fotopolimerizasyon denir. Diğer polimerizasyon mekanizmalarında olduğu üzere fotopolimerizasyonda da monomerlerin polimerizasyonu, direkt, başlatıcı veya katalizörler aracılığıyla gerçekleştirilir. Fotopolimerizasyon metodu gün geçtikçe üzerinde araştırma sayıları artmakta ve bu yöntemle çokça ürün elde edilmektedir (Değirmenci, 2005; Değirmenci ve ark., 2002).

Fotokimyasal yöntemle meydana gelen polimerizasyon tepkimelerinde, polimerizasyonu başlatan taneciklerin oluşumasını sağlayan birinci adım, fotokimyasal tepkimedir. Bu nedenle sarfedilen fotobaşlatıcılar, start verdikleri polimerizasyon yönteminin türüne göre Serbest Radikalik, Katyonik ve Anyonik olarak sınıflandırılabilir (Solomon and Moad, 1995).

Fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda genellikle ışığa maruz bırakıldıklarında serbest radikal oluşturabilen moleküller kullanılmaktadır. Bu polimerizasyon yönteminde kullanılan başlatıcılar I. Tip fotobaşlatıcılar (Unimoleküler fotobaşlatıcılar) ve II. Tip fotobaşlatıcılar (Bimoleküler fotobaşlatıcılar) olmak üzere ikiye ayrılır (Moad ve ark., 2005).

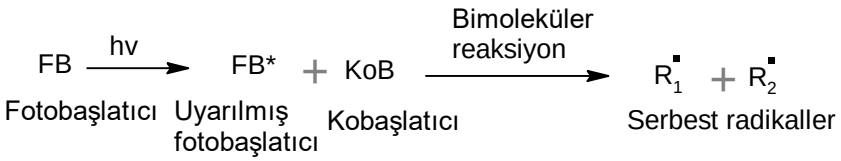
I. Tip fotobaşlatıcılar molekül içi homoloitik olarak bağ kırılmasına uğramış olan fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Benzoin ve türevleri ve Aril alkil ketonlar en

çok kullanılan I. Tip fotobaşlatıcılardır. Bu tür fotobaşlatıcılar unimoleküler bir tepkime sonucunda radikal üretirler. Tepkime şematik olarak Şekil 1.24.'deki gösterilmiştir (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.24. Unimoleküler tepkime mekanizması

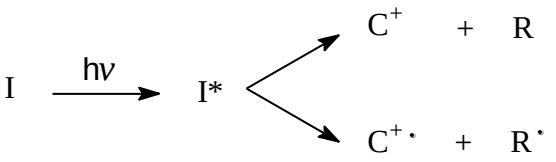
Moleküllerarası hidrojen abstraksiyona dönüşmüş ve sonuçta radikal üreten fotobaşlatıcılar ise II. Tip fotobaşlatıcılar olarak tanımlanır. Benzofenon gibi diaril ketonlar, tioksanton ve türevleri en çok kullanılan II. Tip fotobaşlatıcılardır. Bu tip fotobaşlatıcılar yalnız başlarına değil Alkoller ve aminler gibi bir kobaşlatıcı varlığında kullanılarlar. II. Tip fotobaşlatıcıların (Şekil 1.25) verdikleri tepkime bir bimoleküler tepkimedir (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.25. Bimoleküler tepkime mekanizması

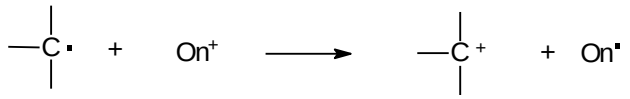
Işık altında bir başlatıcının katyonik taneciklerin meydana gelmesiyle başlayan polimerizasyona fotokimyasal katyonik polimerizasyon denir. Diaril iyodonyum N-alkoksi piridinyum tuzları, triaril sülfonyum, alkil vinil eterlerle siklik eter fotokimyasal katyonik polimerizasyonda etkin olarakk kullanılan başlatıcılardır. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon direk ve indirek (dolaylı) polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Direkt fotolizde; başlatıcı ışığı absorplayarak uyarılır ve

sonrasında heterolitik bağ kırılmasında uğrayarak aktif tanecikler üretir. Bu tür fotoliz şematik olarak Şekil 1.26.'da gösterilmiştir (Yağcı ve ark., 2010).



Şekil 1.26. Direkt fotoliz

Direk fotoliz tepkimeleri 350 nm altındaki dalga boylarında gerçekleştirilmektedir. Bu durum pratik amaçlar ve ekonomik olarak uygun değildir. Fotoliz ve fotopolimerizasyon tepkimelerinin 350 nm üstündeki dalga boylarında gerçekleştirilmesi için indirek (dolaylı) fotoliz tepkimelerinden faydalanılır. İndirek (dolaylı) fotolizde bir fotobaşlatıcı ile birlikte bir fotoduyarlaştırıcı (fotosenssitayzır, PS) kullanılır. Formülasyon uyarıldığı zaman fotobaşlatıcıdan oluşan serbest radikal fotoduyarlaştırıcıya bir elektron vererek bir katyona (genellikle karbokatyon) dönüşür. Oluşan bu karbokatyon fotokimyasal katyonik polimerizasyonunu başlatır. Bu tür fotoliz şematik olarak Şekil 1.27'de gösterilmiştir (Yağcı ve ark., 2010).



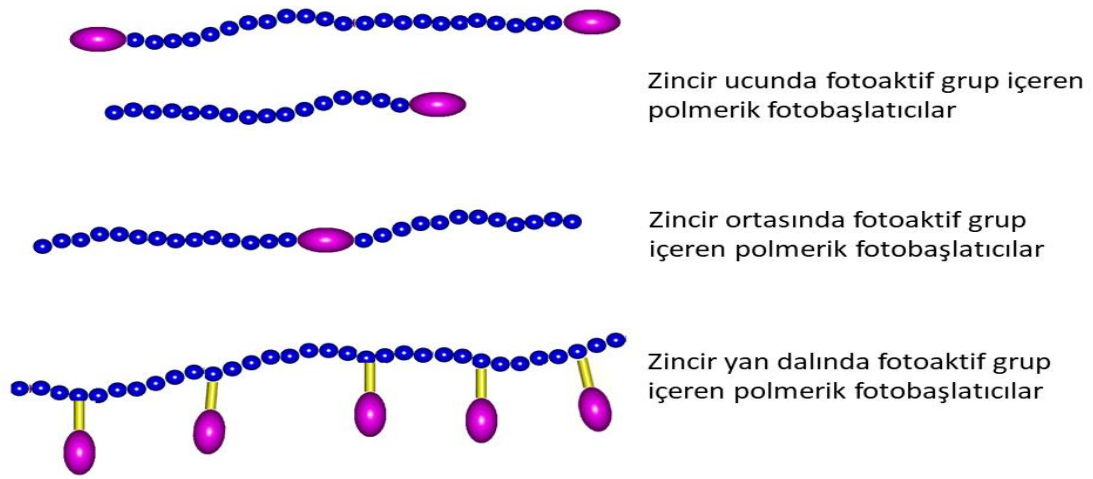
Şekil 1.27. İndirekt (dolaylı) fotoliz

1.4.1. Makrofotobaşlatıcılar

Fotokimyasal polimerizasyon yönteminde kullanılan başlatıcıların (fotobaşlatıcılar) yapısı önemlidir ve nihai polimer üzerinde etkisi vardır. Fotopolimerizasyonda düşük mol kütleli fotobaşlatıcılar ve yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcılar) başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotobaşlatıcıların kullanım alanı oldukça geniştir. Düşük molekül ağırlığına sahip olan

fotobaşlatıcıların bazı özellikleri yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılardan farklıdır. Molekül ağırlığı yüksek olanların uçuculuğu yoktur. Uçuculuk özelliğini kazanabilmeleri için yüksek sıcaklığa getirilmeleri gerekmektedir (Saçak, 2018).

Makrofotobaşlatıcılar, fotobaşlatıcı sistemlerinden büyük oranlarda performans yakalamanın etkili yollarından biridir. Makrofotobaşlatıcı terimiMakromoleküler ve Fotobaşlatıcı terimlerinin kısaltılmış biçimidir. Genellikle makrofotobaşlatıcılar ya ana zincirde ya zincir ucunda ya da zincirin yan dalında (Şekil 1.28) polimerizasyon tepkimelerinin başlatılmasını sağlayan bir fotoreaktif birimihtiva eden makromolekülü tarif eder (Saçak, 2018).



Şekil. 1.28. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi

Son zamanlarda farklı özellik ve yapılara sahip yeni makrofotobaşlatıcıların sentezile alakalı oldukça fazla çalışmalar mevcuttur. Yapılan ilgili çalışmalarda düşük molekül ağırlığına sahip olan fotobaşlatıcılara tercihen iyi uyum içerisinde olma, az oranda göçme, düşük uçuculuk gibi bazı avantajları vardır. (Degirmenci ve ark., 2002; Carlini ve Angiolini, 1995; Degirmenci., 2005; Angiolini ve ark., 2000;). Makrofotobaşlatıcılar değişik alanlarda kullanılabilme özelliklerine sahiplerdir. Yüksek mol ağırlıklı fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcılar), uçucu değillerdir. Bundan dolayı böylesi polimerik fotobaşlatıcı içeriğine sahip formülasyonlar ucucu

olmadığı nedeniyle yüksek sıcaklıklarla karşı karşıya bırakılabilir. Özellikle kaplama proseslerindesarfedilen düşük mol ağırlıklı fotobaşlatıcılarda sıkça gözlemlenen çözünmeme ve biribiri içerisinde dağılmama problemlerine karşın yüksek mol ağırlıklı örneklerinde görülmektedir. Çünkü makrofotobaşlatıcılar son ürün ve sertleşen reçine ile kolaylıkla karışabilmektedir. Tüm bunlara ilaveten makrofotobaşlatıcılar iyi-tanımlanmış blokopolimerlere ulaşımasında da kullanılabilirler (Mishra ve ark., 1998).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son yıllarda, yeni makrofotobaşlatıcılarınsentezlenmesinde ve dizaynında birçok yeni gelişme olmuştur.Düşük molekül ağırlığına sahip bir çok geleneksel fotobaşlatıcı yıllardır gerek laboratuvar uygulamaları ve gerekse sanayide etkili bir şekilde kullanılmış ve bu uygulamalardaoldukça etkili olduğu kanıtlanmıştır (Yağcı ve ark., 2010).Genel olarak, bu türden uygulama ve işlemlerde fotobaşlatıcı bir anahtar role sahiptir.Fakat bu tip düşük mol kütleli fotobaşlatıcılar kötü koku, sararma ve formüllerle zayıf uyum ya da kürlenmiş filmlerden gelen göç gibi dezavantajlar göstermektedir. Bunlar yerine, bir polimerizasyon reaksiyonunu başlatabilecek zincir ucunda veya ortasında bir fotoaktif grup içeren macromoleküler yapıdaki bir makrofotobaşlatıcının kullanımı, düşük mol kütleli molekül göçünü en aza indireceği, böylece büyük oranda bu tip problemleri engelleyeceği açıktır.(Corrales ve ark., 2003; Avcı ve Eren, 2018) Pratik uygulamalar için, makrofotobaşlatıcılar fotopolimerizasyon sistemlerinde bir ön polimer olarak kullanılarak, kompleks yapılı polimerler ile blok kopolimerlerin farklı türlerinin elde edilmesindekullanılmaktadır (Değirmenci ve ark., 2017; Uyar ve Öncel., 2018).

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon metodları, ki bunlar iyi tanımlanmış polimerik materyallerin sentezlenmesinde etkili birşekilde kullanılırlar, makromoleküler yapı ve polimer zincir uzunluğunun kontrolüne izin vermesi sebebiyle çok büyük ilgi görmüştür (Corrigan ve ark., 2020). İyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar, tahmin edilebilir moleküler ağırlığa, düşük molekül ağırlığı dağılımına, ayarlanabilir mimariye ve hem iyi tanımlanmış polimerlerin hem de düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcıların özelliklerini tek yapıda birleştirmeleri nedeniyle büyük bir öneme sahiplerdir. (Uyar ve ark., 2019). İyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar, ya fotoreaktif grup içerenbir başlatıcı varlığında bir monomerin kontrollü/yaşayan polimerizasyon metodlarından birisi ile polimerleştirilmesi ya da kontrollü/yaşayan polimerleşme metodlarından biri ile sentezlenmiş bir polimere fotoreaktif bir molekülün kovalent olarak bağlanması ile sentezlenebilirler. (Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci ve

ark., 2016; Değirmenci ve Genli, 2009). "Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP)" ve "halka açma polimerizasyonu (ROP)" gibi kontrollü-yaşayan polimerizasyon teknikleri kullanılarak çok sayıda ve farklı yapılarda iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar daha önce Değirmenci ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005). Son zamanlarda Değirmenci ve grubu tarafından RAFT/MADIXpolimerizasyon medtodu kullanılarak ilk kez zincir uç grubu fotoaktif iyi tanımlanmış poliakrilonitril ve polisitren polimerleri sentezlenmiştir (Uyar ve ark., 2019). Sentezlenen bu makrofotobaşlatıcılar siklohekzen oksit (CHO) ve bütil vinil eter (BVE) monomerlerinin fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanılmış ve farklı bloklara sahip kopolimerler elde edilmişitr.

RAFT polimerizasyonu iyi tanımlanmış polimerlerin eldesi ve çok farklı yapılardaki bir çok monomere uygulanması bakımından çok yönlü bir tekniktir (Moad ve ark., 2009; Keddie, 2014). Polimerizasyon ditiyoester, ditiyokarbamat, tritiyokarbonat ya da ksantat bileşikleri gibi bir zincir transfer ajanı (CTA) varlığında geçekleştirilir. (Keddie ve ark., 2012). Ksantat bileşikleri zincir transfer ajanı (CTA) olarak kullanıldığı zaman RAFT polimerizasyonu özel olarak MADIX veya RAFT/MADIX polimerizasyonu olarak adlandırılır (Charmot ve ark., 2007).

RAFT/MADIX polimerizasyonu vinil asetat, metal metakrilat ve stiren gibineredeyse tüm serbest radikalik olarak polimerleşebilen monomerlerin polimerleşmesini kontrol etmek için iyi ve çok yönlü bir yöntemdir (Lowe ve McCormick, 2007; Perrier, 2017). Farklı ksantat tipi CTA'lar kullanılarak RAFT/MADIX polimerizasyon metodu ile değişik fonksiyonelgruplara sahip çok sayıda iyi tanımlanmış polimer sentezlenmiş ve farklı uygulamalar için kullanılmıştır (Perrier Sb, 2017; Quiclet-Sire B ve Zard SZ, 2012).

Sumerlin ve arkadaşları (2007) iki azido fonksiyonlu bir RAFT ajanı varlığında stiren ve *N*, *N*-dimethilakrilamit monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunu

gerçekleştirmiş ve azit fonksiyonlu polimerler elde etmişlerdir. Elde etmiş oldukları bu polimerleri değişik alkin bileşikleri ile klik kimyası metodu kullanarak bir dizi telekhelik polimerler sentezlemişlerdir (Gondi ve ark., 2007; Quiclet ve Zard., 2012). V. K. Patel ve arkadaşları azit uç gruplarına sahip ksantat tipi bir RAFT ajanı sentezlemiş ve sentezledikleri bu rafat ajanını*N*-vinilpirrolidon (NVP) monomerinin RAFT/MADIX polimerleşmesinde kullanarak azit-sonlandırılmış PNVP polimerini elde etmişlerdir (Little ve ark., 1961). Zincir uzatma deneyleri başarılı bir şekilde azit-sonlandırılmış PNVP ve alkin-sonlandırılmış PNVP arasında klik reaksiyonu ile yürütülmüştür (Patel ve ark., 2016).

Huang ve arkadaşları (2014) bifonksiyonel haloester-ksantat tipi RAFT ajanlarını kullanarak N-vinilkarbazol monomerinin RAFT/ MADIX'in polimerleşmesini gerçekleştirmiş ve neticede brom ve klor sonlu poli(N-vinilkarbazol) (PNVK)'leri elde etmişlerdir. Halojen sonlandırılmış PNVK'ler metal metakrilat (MMA) ve stiren monomerlerinin ATRP'sinde makrobaşlatıcılar olarak kullanılmış ve PNVK tabanlı blok kopolimerler sentezlemişlerdir (Huang ve ark., 2014). Zhang ve arkadaşları dibenzosiklooktin ve azit son grupları taşıyan iyi tanımlanmış telekelik polimerler oluşturmak adınaRAFT/MADIX polimerleşmesinde kullanılmak üzere yeni bir ksantat tipi RAFT ajanı sentezlemiştir (Tang ve ark., 2015).Çok daha yakın zamanda, Santos ve arkadaşları bir ksantat grubu içeren hidroksil uç fonksiyonlu poli(N-vinilkaprolaktam) (X–PNVCL–OH) polimerini N-vinilkaprolaktam (NVCL)'ınRAFT/MADIX polimerizasyonu sonucunda sentezlemişlerdir.Hidroksil sonlu PNVCL bir makrofotobaşlatıcı olarakε-kaprolakton (ε-CL) monomerinin halka açıması polimerizasyonunda kullanılmış ve sonuçta PNVCL-*b*-PCL blok kopolimerleri elde etmişlerdir (Moraes ve ark., 2020).

Daha önce Değirmenci ve arkadaşları tarafından fotoreaktif benzoin grubu yani S-benzil O-(2-oxo-1,2-difeniletil) karboditioat (CTA-PI) taşıyan yeni bir ksantat ajanı sentezlenmiş ve stirenin RAFT/MADIX polimerleşmesinde iyi tanımlanmış polistirene (PSt-PI) ve poliakrilonitril (PAN-PI). makrofotobaşlatıcılarını elde etmek için bir ajan olarak kullanılmışlardır (Uyar ve ark., 2019). Elde edilen bu

makrofotobaşlatıcılar, (PSt-PI ve PAN-PI), blok kopolimerler elde etmek için fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılmışlardır.

Bu çalışmada, yeni fotoreaktif ksantat tipi bir zincir transfer ajanı (CTA-PI-CTA) sentezlenmiş ve zincir ortasında fotoreaktif grup içeren iyi tanımlanmış polistiren makrofotobaşlatıcısını elde etmek amacıyla stiren monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonundabir RAFT ajanı olarak kullanılmıştır.Elde edilen PST-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı MMA monomerinin (metil metakrilat) ışıkla başlatılan serbest radikal polimerizasyonunda ön polimer olarak kullanılarak polistiren-poli(metil metakrilat) (PSt-PMMA) di-blok kopolimeri elde edilmişir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

Makrofotobaşlatıcının sentezi için kullanılan araç-gereçler, kimyasal maddeler ve cihazlar sırasıyla şöyledir (Ekmen, 2019);

3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler

- Cam araç gereçler, ayırma hunileri, pastör pipeti, damlatma hunileri, huniler, beherler, Schlenk tüpü, erlenmayerler, pyrex tüpü, soğutucular, geri soğutucular, nuçe erlen, farklı boyutlarda balonlar, baget, büretler, nuçe krozesi
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Isıtma işlemleri: termostat, yağ banyosu, manyetik ısıtıcılar,
- 25 mL'ye kadar otomatik pipet ve pipet uçları.
- Argon(Ar) gazı
- Maddeleri tartmak için olarak hasas terazi.
- Sıcaklık ölçümü -30 ^{o}C ve 360 ^{o}C aralığına sahip bir digital termometre
- Gress yağı
- Soğutucu olarak buz-su banyosu.
- Azot(N_2) gazı

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

- **Irgacure 2959 (PI):** Bir foto başlatıcı olarak kullanıldı veAldrich firmasından alındı. CTA-PI-CTA (zincir transfer ajanı) sentezi için sarfedildi.
- **Tetrahidrofuran (THF):**Sigma-Aldrich firmasındanalındı**,** çözücü olarak kullanıldı.

- **ACVA:** Sigma-Aldrich'ten temin edildi. RAFT polimerizasyonunda bir başlatıcı olarak kullanıldı.
- **Stiren (St):** Sigma-Aldrich firmasından temin edilen, makrofotobaşlatıcı, PSt-PI-PSt eldesiçin RAFT polimerizasyonunda monomer niteliğinde kullanıldı,
- **Metil metakrilat (MMA):**Sigma-Aldrich firmasından temin edilen bir monomer olarak blok kopolimer eldesinde fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda kullanıldı.
- **Metanol:** AK KİMYA firmasından alındı, polimerleri çöktürmedekullanıldı.
- **Kloroform:** Çözücü olarak kullanılan kloroform LAB SCAN firmasındn alındı.
- **Sodyum hidrür (NaH):** Merck firmasndanalındı.
- **Karbon disülfür (CS_2):**CTA-PI-CTA sentezinde kullanıldı ve Merck firmasından satın alındı.
- **Diklormetan (CH_2Cl_2):** çözücü olarak kullanılan diklorometan LAB SCAN firmasındanalındı.
- **Dimetilformaid (DMF):**Merck firmasından temin edilen dimetilformaid çözücü olarakullanıldı.

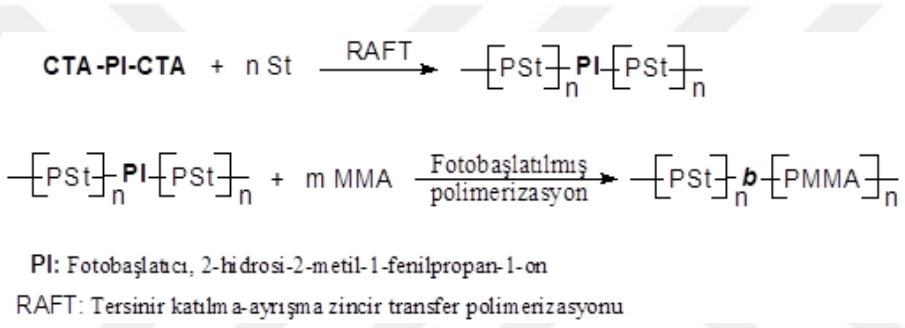
3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **^{1}H-NMR;**^{1}H NMR spektrumları, ölçülü bir şekilde tetrametilsilanla çözücü niteliğinde $CDCl_3$ sarfedilerek 400 MHz Agilent spektrometresnde oluşturuldu.
- **^{13}C-NMR;**^{13}C NMR spektrumları çözücü ölçüsünde $CDCl_3$ kullanılarak 400 MHz Agilent spektrometresnde alındı.
- **FT-IR;** IR ölçümleri yapmak nedeniyle Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresinde kullanıldı.
- **Fotoreaktör;** Fotopolimerizasyon reaksiyonlarıiçin 15 adet Philips 8 W/08 markalı lamba merry-go round özellikli fotoreaktör uygulamandı.

- **Floresans Spektrometresi;**Makrofotobaşlatıcıların floresans spektrumu Perkin Elmer model LS 55 spektrometresiyle alındı.
- **Vakum Pompası;** Vakum işlemleri için Neuberger N022AN,18 markalı pompa kullanıldı.
- **Vakum Etüv;**Oluşan ürün maddesinin kurutulması için Vacrotem-T (J.P. selecta, 0430229) markaya sahip etüv cihazı kullanıldı.
- **Rotary Evaporator;**Çözücünün buharlaştırılması için Heidolph LABORATA 40003-Central markalıcihaz kullanıldı.
- **Argon Tüpü;**RE-VA firmasından alınan tüp tepkimelerin inert ortamda meydana gelmesi amacı ile kullanıldı.
- **UV-görünür Spektrofotometresi;**Sentezlenen makrofotobaşlatıcıların UV-spektumu içinn Perkin Elmer model Lambda 25 spektrofotometresiyle alındı.
- **Etüv;** Nüve FN 500-Safety Termostat aleti kullanldı.
- **Manyetik Karıştırıcı;**Tepkimelerin homojen bir ortamda gerçekleşmesi için için farklı boyutlarda balıktipi karıştırıcılar kullanıldı.
- **GPC (Jel Geçirgenlik Kromotografisi);**Reaksiyon sonucunda oluşan polimerlerin ağırlıkça ortalama molekül kütleleri ve polidispersitelerinin ölçülmesi için kullanıldı.Polimerlerin jel geçirgenlik kromotografilerinde Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler system model cihazı kullanıldı.Ölçümler polistiren standartlarına göre alındı. Ortamın çözücüsü için akışhızı 25 ^{o}C'de 1 ml/dk olacak değerde sabitlenmiş THF sarfedildi.
- **Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı;** Micromagmix Lovango SL 00739-00005 markalı karıştırıcı uygulama için kullanıldı.
- **Hassas Terazi;** Sartorious CP 224S markaya sahip bir terazi kullanıldı.

3.2. Yöntem

Bu çalışmayı gerçekleştirmek için başvurulan yöntemler; normal organik sentez, RAFT/MADIX ve fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon yöntemleridir. Öncelikle RAFT/MADIX polimerizasyonu ile bir PSt makrofotobaşlatıcısı (PSt-PI-PSt) sentezlendi ve ardından fotokimyasal bir serbest radikalık polimerizasyonda MMA monomeri varlığında bir ön polimerolarak sarfedilerek PSt-PMMA blok kopolimeri elde edildi. Genel olarak çalışmamızdaki yöntem aşamalarımız Şekil 3.1.'deki gibi şematize edilebilir (Saçak, 2018).



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan yöntemlerin şematik olarak gösterimi

3.3. Sentez

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

İçerisine manyetik karıştırıcı konulan 500 mL'lik üç boyunlu, damlatma hunisi monteli, yuvarlak tabanlı cam bir balon vakum altında tamamiyle kurutuludu. Sonra 5 dakika boyunca Argon(Ar) gazından geçirildi. Argon gazı altında, 2-hidroksi-1-[4-(2-hidroksietoksi)fenil]-2-metil-1-propanon (Irgacure 2959) (0.300 g, 15 mmol), balona konuldu ve oda sıcaklığında 20 mL kuru THF ilave edilerek yaklaşık 10 dadikada tamamen çözülmesi sağlandı. Daha sonra homojen olan bu çözeltiye NaH (0.20 g, 60 mmol) eklendi ve 2 saat karıştırıldı ve H_2 gazı çıkışı gözlendi. Damlatma hunisindeki CS_2 (0.40 mL, 150 mmol), reaksiyon karışımına 1 saat boyunca Argon gazı altında

damla damla ilavedildi ve reaksiyon 2 saat daha karışması sağlandı. Bundan sonra etil α-bromofenilasetat (1.2 mL, 150 mmol) reaksiyona ilave edilerek oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı ve reaksiyonun ilerleyişi TLC ile izlendi. Reaksiyon durduruldu ve 0 °C'de buzlu su banyosu içerisinde damla damla NH_4CI (35 mL) ilave edilerek sonlandırıldı. Karışım ayırma hunisinde diklorometan-su ile üç defa eksraksiyon yapıldı. Sulu katman atıldı. Ayrılan organik faza susuz Na_2S0_4 konularak bir gece bu faz beklemeye alındı. Karışım ertesi gün süzüldü ve kolon kromotografisine alındı. Ürün heksan-diklorometan (1:1) çözücüsü kullanılarak silica jel içeren kolondan geçirilerek saflaştırılarak hesaplanan, bulunan ve verimi aşağıdaki gibi hesaplandı.

Verim: 0.56 g, 64 %, $C_{34}H_{36}O_8S_4$: (700.13 g/mol)

Hesaplanan C: % 58.26, % H: 5.18, % S: 18.30.

Bulunan C: % 58.01, % H: 4.98, % S: 18.05.

3.3.2. Zincir ortası fototoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentezi (PSt-PI-PSt)

Oldukça temiz ve kuru Schlenk tüpün içerisine Ar (Argon) gazı atmosferialtında 2 mL stiren (17.38 mmol), 305 mg CTA-PI-CTA (0.436 mmol), 24.39 mg ACVA (0.087 mmol) ve 3 mL kuru DMF dahil edilerek karışım sağlandı. Ardından karışımın iyice çözünmesi için üç(3) defa donma-çözme işlemi uygulandıktan sonra Schlenk tüpü Argon gazı atmosferi altında kapatıldı ve yine Argon atmosferinde tepkime 24 saat boyunca 70°C'de yağ banyosunda karıştırıldı. 24 saat süre sonunda karışımın bulunduğu tüp yağ banyosunun içerisinden alınarak oda sıcaklığına erişinceye kadar soğutulması için bırakıldı. Sonra katı ürün çöcücü ile seyreltildi ve karışım soğuk metanole (200 mL) damla damla ilave edilen polimerin çökmesi sağlandı. Oluşan karışım bir Gooch krozesinde süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve katı ürün (makrofotobaşlatıcı) 2 gün boyuncaoda sıcaklığında vakumla kurutuldu. Monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

Verim: 1.23 g, %68, $M_{n\,Teo}$ = 3530, $M_{nH\text{-}NMR}$ = 5037, M_{nGPC} = 4700, M_w/M_n = 1.20

3.3.3. Polistiren-poli(metil metakrilat) blok kopolimerinin fotokimyasal serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile sentezi(PSt-*b*-PMMA)

Polistiren-poli(metil metakrilat) blokkopolimerlerinin (PSt-b-PMMA) sentezini oluşturmak adına ışıkla başlatılan serbest radikalik polimerizasyon yöntemine başvuruldu. Fotopolimerizasyon reaksiyonları hem çözücü ile hem de çözücü olmadan (yani bulk olarak) gerçekleştirildi. Dönüşümler gravimetrik olarak belirlendi.

3.3.3.1. Çözücü ortamında

Temiz ve kurubir Pyrex tüpün içerisine Azot (N_2) gazı varlığında 100 mg makrofotobaşlatıcı olan PSt-PI-PSt, 1 mL metil metakrilat (MMA) monomeri ile 1 mL kuru CH_2Cl_2 çözücüsüilave edildi, 2 - 3 dakika süreyle Azot (N_2) gazından geçirildi. Daha sonra reaksiyon tüpü nominal olarak $\lambda > 300$ nm'de ışık yayan 15 adet Philips 8 W / 06 lamba ve bir soğutma sistemi ile donatılmışmerry-go-round-tipi birfotoreaktöre yerleştirilerek polimerzasyon başlatıldı. 90 dakika boyunca ışınlamadan sonra oluşan viskoz polimer karışımı, CH_2C1_2'yle seyreltilerek soğuk metanol içerisinde çöktürülen karışım Gooch krozesi yardımıyla süzüldü. Oluşan katı polimer (PSt-PMMA blok kopolimeri), yaklaşık üç gün süreyle vakumlanarak oda sıcaklığında kurutuldu.

Verim:198 mg, %21, M_{nGPC} = 44700 M_w/M_n = 1.65

3.3.3.2. Çözücüsüz (bulk) ortamda

Çözücü kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyon ile aynı işlemler burada da uygulandı. Temiz ve iyice kurutulanbir Pyrex tüpü içerisine azot (N_2) gazı altında 100mg PSt-PI-PSt (Makrofotobaşlatcı, önpolimer), 1 mL MMA(Metil metakrilat) monomeri dahil edildi ardından karışım 2 -3 dakika süreyle azot (N_2) gazından geçirildikten sonra reaksiyon tüpü fotoreaktöre konularak polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon 60 dakikada tamamlandı. Oluşan viskoz polimer karışımı CH_2Cl_2

çözücüsü ile seyreltilerek soğuk metanole (200 mL) damla damla ilave dilerek çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesinden süzülerek oluşan katı kopolimer yaklaşık üç gün boyunca, oda sıcaklığında vakum altında kurutldu.

Verim: 120 mg, %13, M_{nGPC} = 68000 M_w/M_n = 1.70

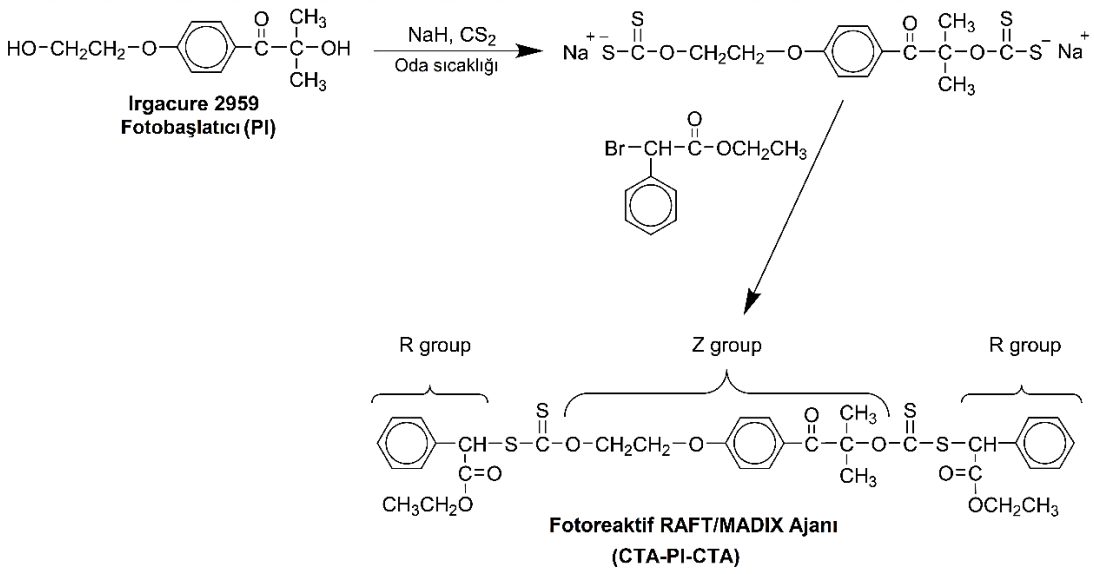
3.3.4. Karakterizasyon

^{1}H NMR ve ^{13}C NMR ölçümleri, ortam sıcaklığında döteryumlanmış çözücüler (aseton veya kloroform) kullanılarak 400 MHz'lik bir NMR spektrometre cihazı ile alındı. Bileşiklerin Fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrumları, bir Perkin-Elmer Spektrum iki FT-IRspektrofotometre kullanılarak alındı. CTA-PI-CTA'ların elementel analizleri CHNS-932 LECO cihazı kullanılarak belirlendi. Polimerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama moleküler ağırlıkları (M_n ve M_w) ve moleküler ağırlık dağılımları (polidispersiteleri, M_w /M_n) bir Viscotek GPCmax VE2001 Autosampler system cihazı ile elde edildi.

UV-vis ile Floresans spektrumlarının alınması, bir Perkin-Elmer model Lambda25 spektrofotometreyle bir Perkin-Elmer model LS55 spektrometre üzerinden sırasıyla kaydedildi.

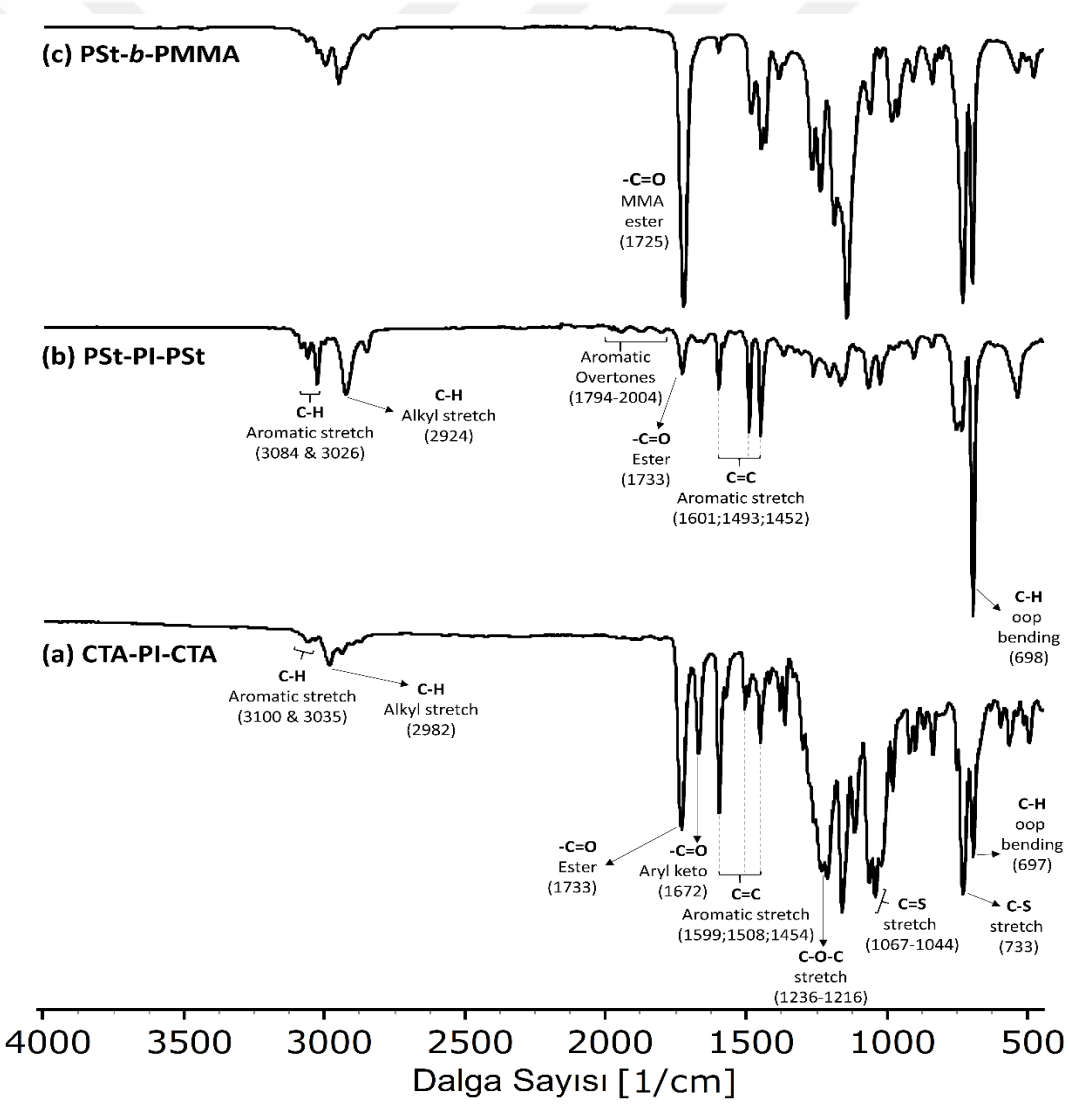
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada ulaşılmak istenen amaç, fotoaktif ksantat tipi yeni bir RAFT ajanı sentezlemek ve sentezlenen bu ajanı stirenin RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanarak zincir ortasında fotoaktif bir grubun var olmasını sağlayan bir polistiren makrofotobaşlatıcısı elde etmek ve elde edilen makrofotbaşlatıcıyı bir blok kopolimer elde etmek için fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda bir fotobaşlatıcı olarak kullanmak. Fotoaktif ksantat tipi RAFT ajanın sentezi şu şekilde geçekleştirildi. Öncelikle, fotobaşlatıcı, 2-hidroksi-4'-(2-hidroksietoksi)-2-metilpropanon (PI) (Irgacure 2959), NaH ve CS_2 ile THF ortamında oda sıcaklığında etkişletirilerek sodyum O-alkil ksantata çevirildi ve sonra reaksiyon ortamında etil α-bromofenilasetat ilave edilerek elde edilen tuz ile etil α-bromofenilasetatın reaksiyonu gerçkleştirilerek fotoreaktif RAFT/MADIX ajanı (CTA-PI-CTA) sentezlendi. CTA-PI-CTA bileşiğinin oluşum tepkimesi adımları Şekil 4.1'de verilmiştir.



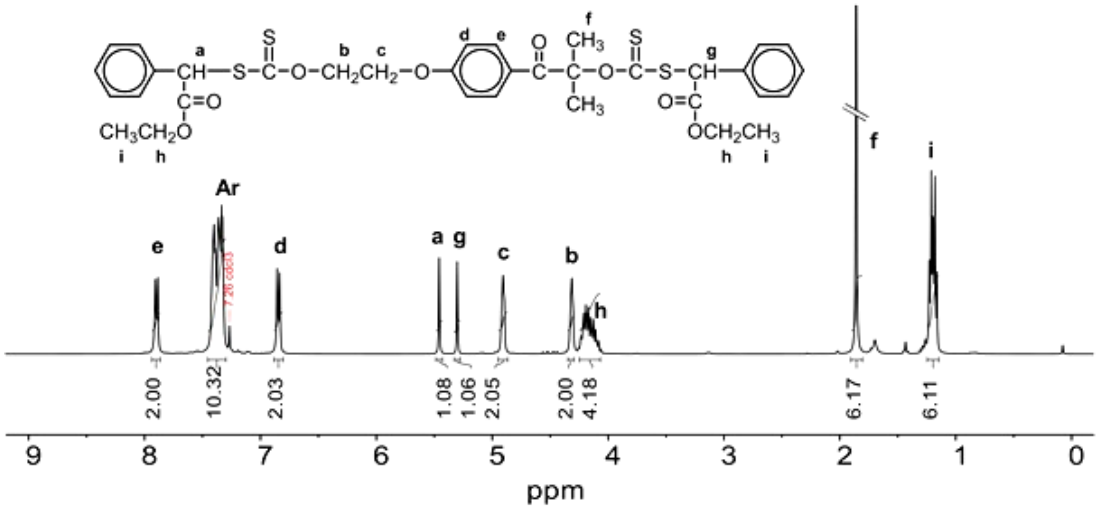
Şekil 4.1. Fotoreaktif ksantat tipi zincir transfer ajanının (CTA-PI-CTA) sentezi

Fotoreaktif RAFT/MADIX ajanının şekli spektroskopik metodlar ve elementalanaliz ile doğrulanmıştır. Şekil 4.2(a)'da verilenRAFT ajanının(CTA-PI-CTA) FT-IR spektrumundafotobaşlatıcıdan gelen tipik aril keto C=O gerilme bantları 1672 cm^{-1}'de gözlemledi. Ayrıca spectrum tüm ksantat esterlerinin karakteristik absorpsiyon bandlarını göstermektedir.CTA-PI-CTA'nın R gruplarındaki ester gruplarının gerilmesi (C=O) 1733cm^{-1}'de görülmektedir. Şekil 4.2(a)'daC-O-C gerilmesine ait bantlar1236-1216cm^{-1}'de, C=S gerilmesine ait bantlar 1067-1044 cm^{-1}'deve C-S gerilmesine ait bant 727 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. Gözlemlenen tüm bulgularliteratür verileri ile uyumludur.



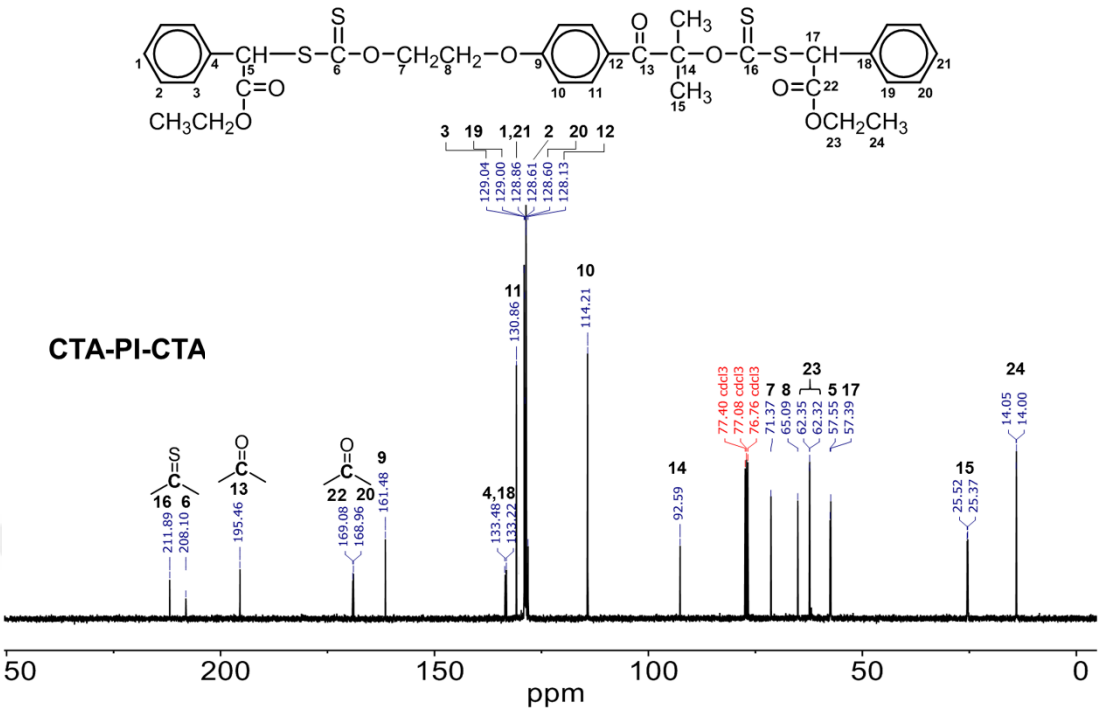
Şekil 4.2. CTA-PI-CTA (a), PSt-PI-PSt (b) ve PSt-*b*-PMMA (c) moleküllerinin FT-IR spektrumları

Sentezlenen RAFT ajanı CTA-PI-CTA'nın yapısı ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopileri ile karakterizedildi. Dötoryumlanmış asetonda kaydedilmiş CTA-PI-CTA'nın ^{1}H NMR spektrumuŞekil 4.3(a)'da verilmiştir. Etoksi gruplarının(CH_3-CH_2-O-C=O) her birinden gelen metilüçlü sinyalleri ve metilen dörtlü sinyalleri ayrı ayrı üst üste bindiğinden sırasyla metil protonları (proton i) 1.19 ppm'deve metilen protonları (proton h) 4.16 ppm'de çoklu pikler vermiştir. CTA-PI-CTA'nın fotoaktif kısmından gelen -O-CH_2-CH_2-O- grubuna ait protonlar (b ve c protonları) sırasıyla 4.31 ppm ve 4.90 ppm' de üçlü pik, tipik -CH_3 protonları (f protonu) 1.86 ppm'de tekli pik ve aromatik protonlar (proton d ve e) 6.84 ppm – 7.86 ppm arasında çoklu pik vermiştir.CTA-PI-CTA'dan terminal fenil halkasının protonları 7.90 ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 4.3. Döteryumlanmış kloroformda alınan CTA-PI-CTA'nın ^{1}H NMR spekturumu

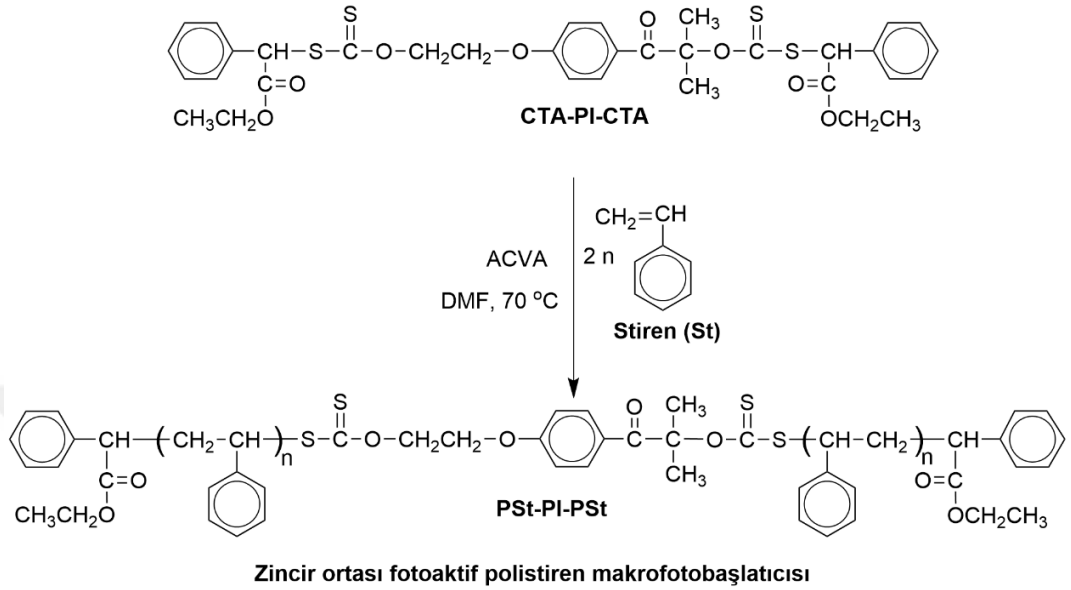
Şekil 4.4.'teki fotoreaktif ksantat tipi RAFT/MADIX ajanının ^{13}C NMR spektrumu^{1}H NMR spektrumunu desteklemekle birlikte ^{1}H NMR ile tespit edilemeyen C=O ve C=S gruplarının varlığını da kanıtlamaktadır. CTA-PI-CTA'daki karakteristik ksantat tipi C=S gruplarınınC atomları (sırasıyla C-16 ve C-6) nispeten düşük alanda sırasıyla211.89 ve 208.10 ppm'de, karakteristik C=O'daki C atomu (C-13) 195 ppm pik vermiştir. CTA-PI-CTA'daki diğer karbon atomlarına ait sinyaller Şekil 4.4.'teki ^{13}C NMR spektrumdan kolaylıkla görülebilir.



Şekil 4.4. Döteryumlanmış kloroformda alınan CTA-PI-CTA'nın ^{13}C NMR spekturumu

Özel olarak tasarlanmış ve sentezlenmiş olan fotoreaktif CTA-PI-CTA bileşiği St(Stiren) monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu dahilinde bir zincir transfer ajanının oluşması için kullanıldı. Stiren monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu zincir transfer ajanı CTA-PI-CTA molekülü varlığında başlatıcı olarak 4,4-azobis (4-siyanovalerik asit(ACVA)), çözücü olarak ise DMF kullanılarak 70 ^{o}C'de gerçekleştirildi. Polimerizasyon tepkimesi 36 saatte tamamlanarak, yüksek verimli zincirortası fotoaktif polistirenmakrofotobaşlatıcısı (PSt-PI-PSt) elde edilmiş oldu. Stirenin RAFT/MADIX polimerizasyonu için kullanılan moleküllerin molar oranları $[St]_0/[CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0/[ACVA]_0$: 200/5/1 olarak alınmıştır.

İyi tanımlanmış PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizsyon metoduyla elde edilme reaksiyonu Şekil 4.5'te verilmiştir.



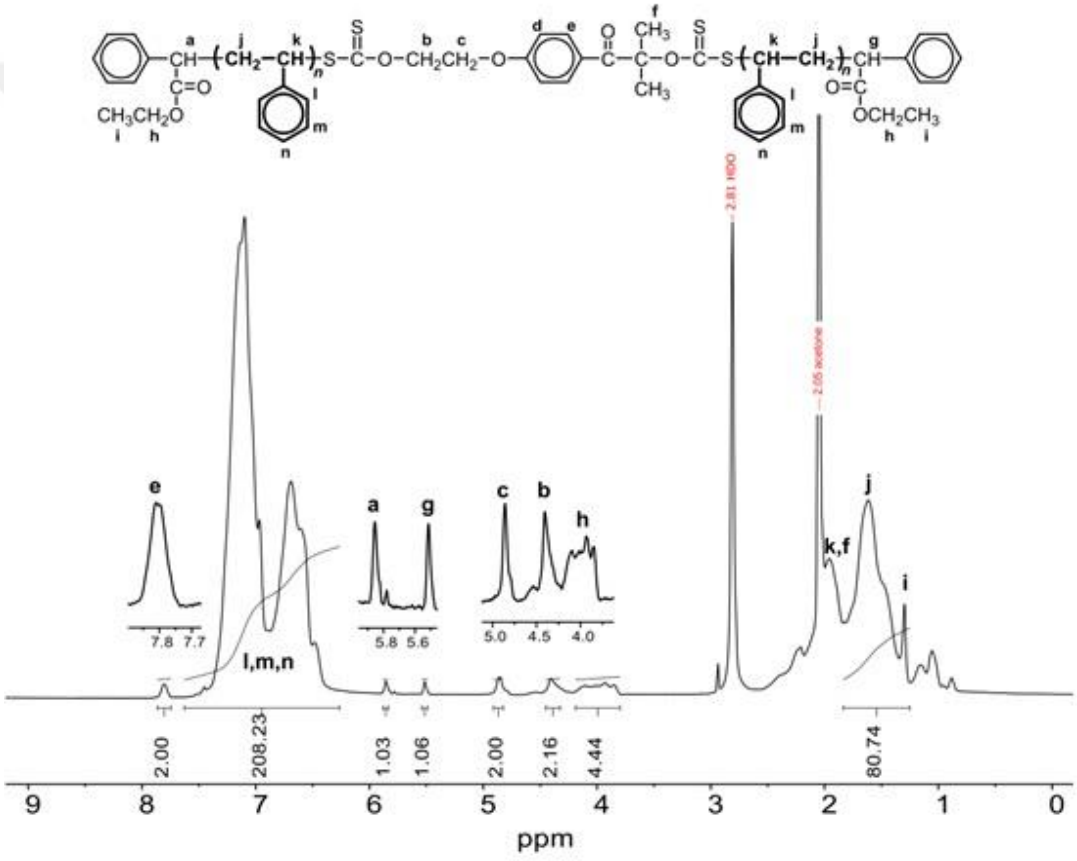
Şekil 4.5.RAFT/MADIX metoduyla zincir ortası fotoaktifpolistiren makrofotobaşlatıcınıneldesi

PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının yapı karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR, GPC, UV-vis ve florasan analizleri ile yapılmıştır. Şekil 4.2 (b)'da verilenPSt-PI-PSt'nin FT-IR spekturumuna göre, 3084 ve 3026 cm^{-1} deki pikler C-H aromatik gerilim bandlarını, 1601, 1493, ve 1452 cm^{-1} C=C aromatik gerilim bandlarını ve 1794-2004 cm^{-1} pikler ise aromatik overton bandlarını göstermektedir.

PSt-PI-PSt zincir uç gruplarında bulunan tipik ester C=O gerilme bantları 1733 cm^{-1} fotobaşlatıcı gruptan gelen karakteristik C=O keto gerilme bandı 1672 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. Bu durum bize polimer zincirinde CTA'dan gelen zincir uç grupları ve fotobaşlatıcıdan kaynaklanan fotoaktif grubun korunduğunu göstermektedir.

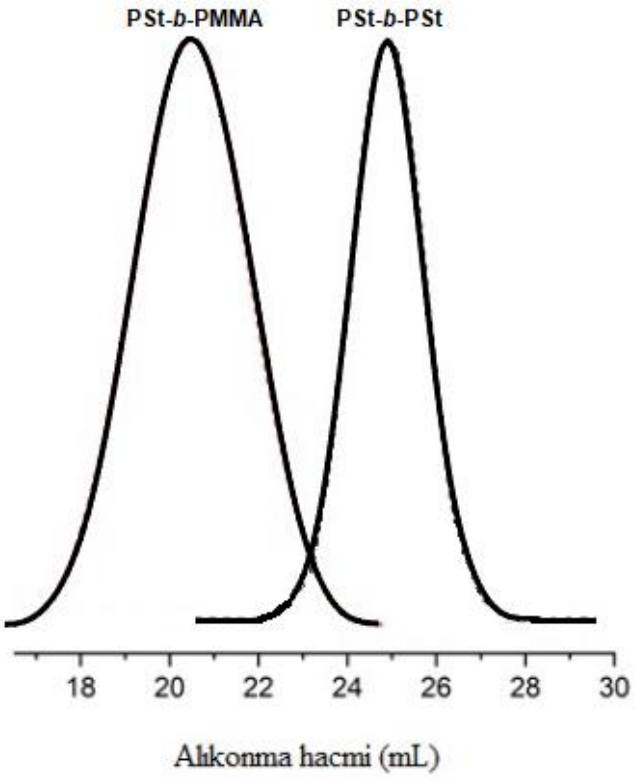
İyi tanımlanmış PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının yapı karakterizasyonu ^{1}H NMR ile de yapıldı. Şekil 4.6'da PSt-PI-PSt'nin ^{1}H NMR spektrumu verilmiştir. İlgili spektrumdan, sadece polistirenin tekrar eden birimlerine ait karakteristik protonlara ait sinyalleri değil aynı zamanda fotobaşlatıcıdan(PI) gelen grubun karakteristik

protonlarına ait sinyalleri de gözlemlemek mümkündür. Mesela PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının aramatik protonlarına ait pikler 6.35 - 7.35 ppm, Polistirenin zincir ortasıfotobaşlatıcıdan gelen fenilaromatik kümesinin protonları (proton e) ise yaklaşık 7.60-7.90 ppm'de rezonansa uğramıştır. Hem ^{1}H-NMR hem de FT-IR spektroskopilerinden alınan veriler bize PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizasyon metodu istediğimiz şekilde ve yapıda sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6.Döteryumlanmış kloroformdaalınan PSt-PI-PSt'nin ^{1}H NMR spektrumları

PSt-PI-PSt makrobaşlatıcının molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı sağılımı GPC'le belirlendi. Şekil 4.7'de sentezlenen makrofotobaşlatıcının GPC kromatogramıgörülmektedir. GPC grafiğinin dar ve monomodal olması RAFT/MADIX polimerizasyonu sırasında herhangi bir yan reaksiyon veya ürünün oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7. PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı ve PSt-PMMA blokkopolimerinin GPC grafikleri

Çizelge 4.1. CTA-PI-CTA varlığında stirenin RAFT/MADIX polimerizasyon reaksiyonu koşulları ve deneysel şartlar aşağıdaki çizelgede verilmiştir. Polimerizasyon70 °C DMF' çözücüsünde gerçekleştirildi. Makrofotobaşlatıcı sentezi için molar oranlar $[St]_0/[CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0/[ACVA]_0 = 200/5/1$ olarak alınmıştır.

Çizelge 4.1. Stirenin CTA'nın RAFT/MADIX polimerizasyonu için reaksiyon şartları ve sonuçları*

Ürün	Zaman (s)	Verim (%)	$M_{n.GPC}$[a] (g/mol)	M_w/M_n	$M_{n\ theo}$[b] (g/mol)	DP_n[b]	$M_{nH\ NMR}$[c] (g/mol)
PSt-PI-PSt	48	68	4700	1.20	3530	41.65	5037

*$[St]_0$ / $[CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0$ / $[ACVA]_0$ = 200/5/1, sıcaklık = 70 ° C, Çözücü DMF
a) PSt standartlarına göre GPC'den belirlendi.
b) ^{1}H-NMR spektrumun hesaplandı.

Makrobaşlatıcının GPC moleküler ağırlığı ($M_{n\ GPC}$) ve molekül ağırlığıçözülümü(M_w/M_n) GPC ölçümlerisırasıyla 4700 ve 1.20 olarak bulunmuştur. Bilindiği gibi, herbir polimer zinciri bir tane RAFT/MADIX ajanı molekülü taşırvarsayımı ile hesaplanmış olan teorik molekül ağırlığı($M_{n\ theo}$)aşağıda verilmiş olan denkleme göre hesaplanmıştır. H-NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\text{-}NMR}$) ise H-NMR spektrumundan aşağıda verilmiş olan denkleme göre hesaplanmıştır. Tabloda görüldüğü makrofotobaşlatıcının teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı ($M_{n\ theo}$)GPC ve H-NMR'dan eldedilen molekül ağırlıklarına ($M_{n\ GPC}$ve $M_{n\ H\text{-}NMR}$)göre biraz düşük çıkmıştır. Bunun nedeni 4.1.'deki denklemdeki gibi, büyük ihitmalle vizkoz polimer karışımının metanolde çöktürülürmesi ve ardından süzülmesi esnasındadüşük molekül ağırlıklı polimer zincirlerin metanolle birlikte gitmiş olmasından kaynaklanmaktadır (Saçak, 2018).

$$M_{n\ teo} = [St]_0 / [CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0 \times Mm \times Dönüşüm + M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$$

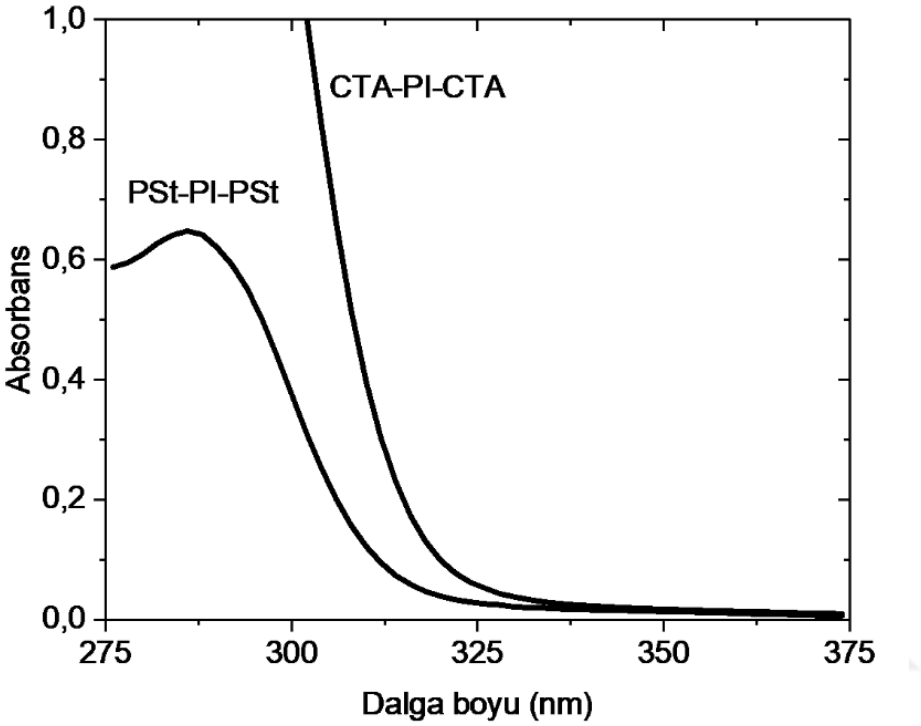
$$M_{nH\ NMR} = DP_n \times M_m + M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$$

$$DP_n = \frac{2}{5}\left(I_{Poly}/I_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}\right) \qquad (4.1.)$$

Burada $M_{n\ theo}$ ve$M_{nH\ NMR}$ sırasıyla makrobaşlatıcıların teorik ve ^{1}H NMR'dan hesaplananmolekül ağırlıklarını; $[St]_0$ ve $[CTA\text{-}PI\text{-}CTA]_0$sırasıyla monomer RAFT ajanının başlangıç molar derişimini; M_m ve $M_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$ stiren ve RAFT ajanınınmolekül ağırlıklarını; I_{Poly}, *6.35-7.35* ppm'dekiPSt'nin tekrar eden birimlerinde bulunan aromatik protonlara ait piklerin integral değerlerini; $I_{CTA\text{-}PI\text{-}CTA}$ 4.98 ppm dekiPh-O-C$\underline{H_2}$- protonlarının (c protonu) integral değerlerini göstermektedir.

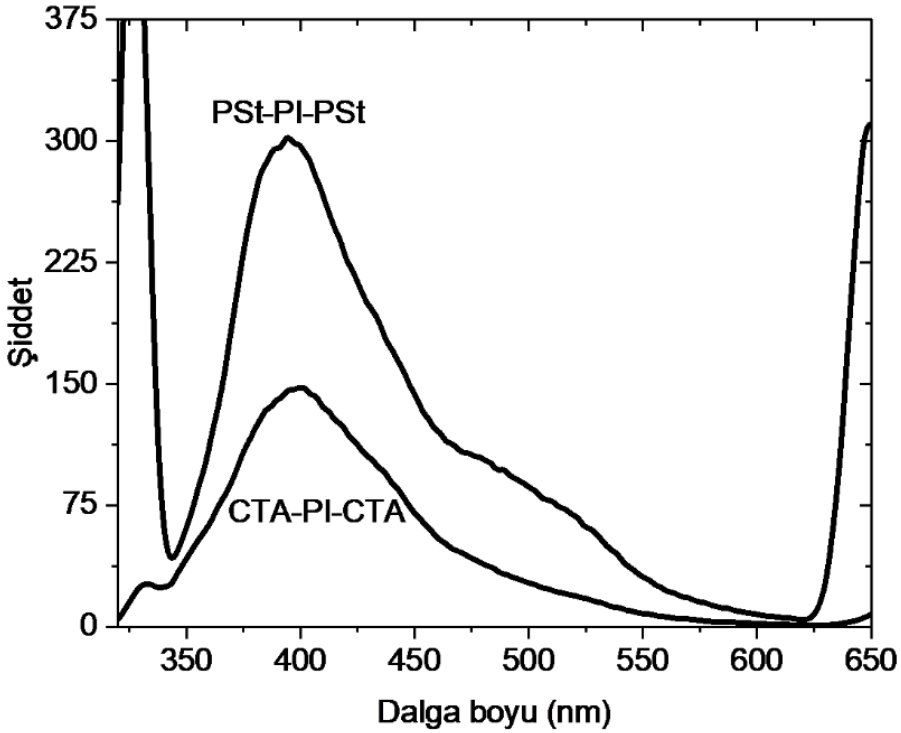
Polistiren makrofotobaşlatıcısın zincir ortasında RAFT ajanından gelen fotoaktif grubu (CTA-PI-CTA) bulundurduğu ayrıca UV-görünürve florosan emisyon ölçümleriyle de kanıtlanmıştır. Şekil 4.8.'de RAFT/MADIX ajanı (CTA-PI-CTA) ve makrofotobaşlatıcı (PSt-PI-PSt)'nınabsorbsiyon spektrumları görülmektedir. Bilindiği gibi benzoil (C_6H_5CO-) kromofor grubu karakteristik olarak UV'de 300-400 nm arası

güçlü bir emilim göstermektedir. Her bir molekülünyapılarındaki benzoil kromoforları nedeniyle bu bölgede absorpsiyon bantları verdiği UV-görünür spektrumladan kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 4.8CTA-PI-CTA (3.98 x 10^{-5} M) ve PSt-PI-PSt (1.67 g/ L)'nın UV absorbsiyon spektrumları (çözücü: CH_2Cl_2)

Makrofotobaşlatıcı (PSt-PI-PSt) ve fotoaktif zincir transfer ajaın (CTA-PI-CTA) moleküllerinin floresans emisyonspektrumları Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu spektrumlardan alkoksi fenil-keton kromoforunu gösteren titreşim bantları gözlemlenmektedir.

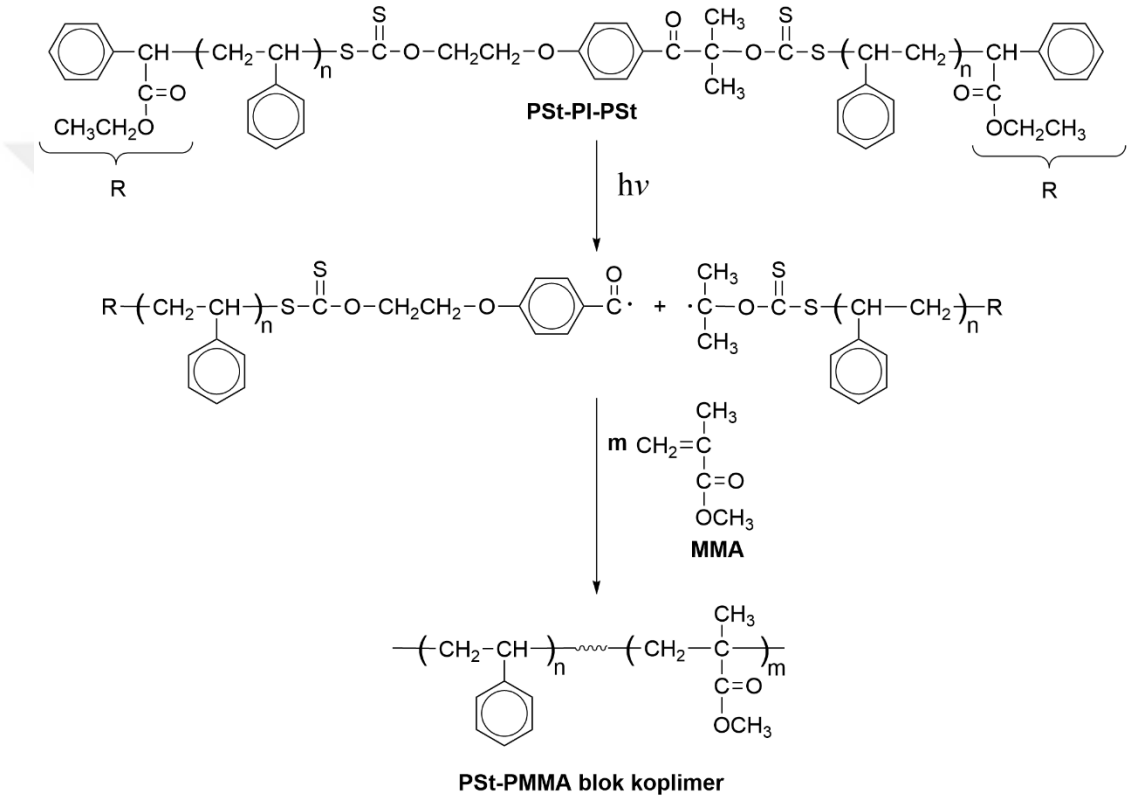


Şekil 4.9. CTA-PI-CTA (1.11 x 10^{-3}) ve PSt-PI-PSt (1,67 g/L) floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325 nm)

Yukarıda sıralanan tüm bulgular bize RAFT/MADIX metodu ile PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının başarılı bir şekilde sentezlenmiş olduğunu fotoaktif grubun RAFT/MADIX polimerizasyonu sırasında korunduğunu ve etkilenmediğinigöstermektedir.

Polimer zinciri ortasında fotoreaktif grubun varlığı, sentezlenen makrofotbaşlatıcının fotokimyasal polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılması ile de ayrıca kanıtlandı. Oda sıcaklığında ve çözücüsüz (bulk) ortamda gerçekleştirilenMMA'nın fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonu % 21 dönüşümle 1 saatte tamamlandı. Oda sıcaklığında çözücü olarak diklorometan kullanılarak gerçekleştirilen MMA'nın fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonu ise % 13 dönüşümle 1.5 saatte tamamlandı. MMA'nın fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyon mekanizması Şekil 4.10 verilmiştir.

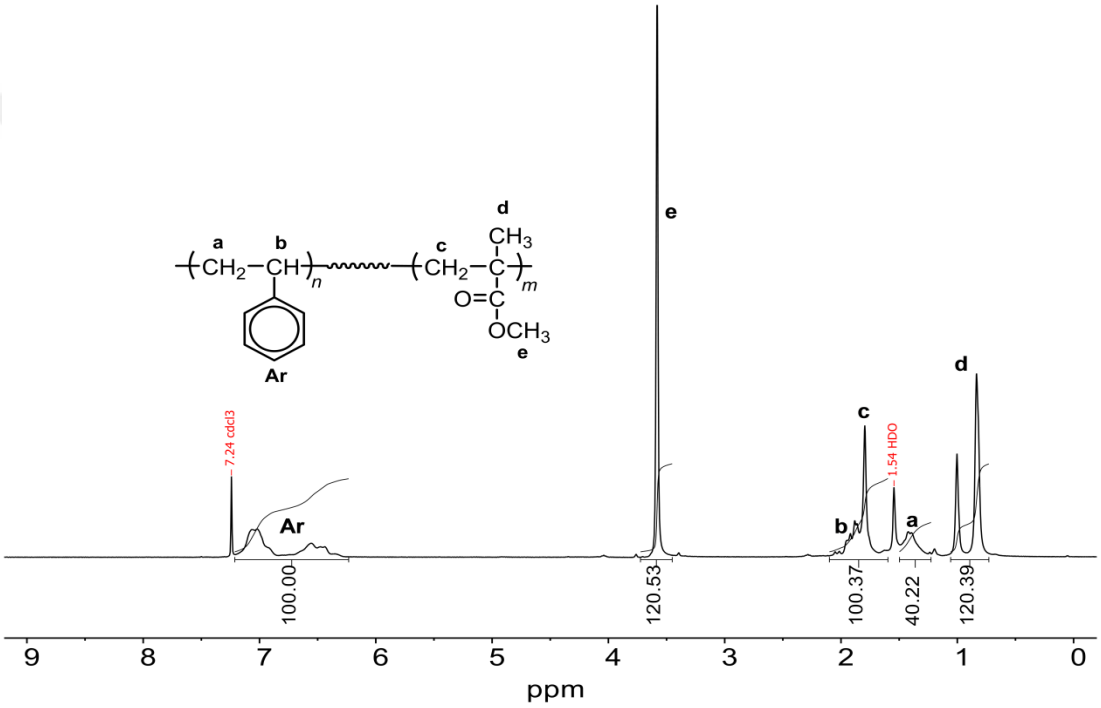
Aşağıda verilen tepkime mekanizmasında görüleceği gibi öncelikle PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısı 350 nm dalga boyundaki ışığa maruz bırakıldığı zaman, homolitik olarak α–bölünmesine uğrayarak iki tane polimerik radikal oluşturur. Daha sonra bu polimerik radikaller metil metakrilat (MMA) monomerinin polimerizasyonunu start vererek polistiren (PSt) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) bloklarından meydana gelen PSt-PMMA blokopolimeri oluşmuştur.



Şekil 4.10.PSt-PMMA blok kopolimerinin fotokimyasal serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle sentez mekanizması

Sentezlenen PSt-b-PMMA kopolimer yapısal analizi FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleriyleyapıldı. PSt-b-PMMA'nın FT-IR spektrumu Şekil 4.2. (c)' de gösterilmiş olup spektrumda polistiren (PSt) segmentinden kaynaklanan karakteristik piklerin yanısıra PMMA'dan gelen karakteristik ester (-C=O) grubuna ait pik 1725 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir.

PSt-PMMA blok kopolimerinin oluşumu ^{1}H-NMR ölçümleriyle de desteklenmiştir. Şekil 4.11' da verilen blok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumunda hem polistiren hem de poli (metil metakrilat) PMMA segmentlerinden gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir. FT-IR ve ^{1}H-NMR'dan elde edilen veriler bize PSt-PMMA blokopolimerin başarılı bir şekilde sentezlenmiş olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.11. Döteryumlanmışklroformdaalınan PSt-PMMA blokopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu

Sentezlenen PSt-PMMA blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve ardı sıra molekül ağırlığı ölçümü GPC'le belirlendi (Şekil 4.7). PSt-PMMA blok kopolimerine ait kromatogram daha düşük alıkonma hacminde gözlemlenmiştir. Ayrıcabu pik'inmonomodal olması, herhangi bir destek vermemesi fotopolimerizasyon sırasında ortamda PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının tamamen tükendiğini göstermektedir. Blok kolpolimer oluşumu ile ilgili yukarıda verilen tüm bulgularPSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyondabir başlatıcı olarak kullanılabileceği verisini sunmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada yeni fotoreaktif ksantat tipi bir zincir transfer ajanı (CTA-PI-CTA) sentezlendi ve karakterize edildi. Spektroskopik ve elementel analizlerden elde edilen veriler, CTA-PI-CTA'nın başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Senezlenen bu zincir transfer ajanı daha sonrastiren monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılarak iyi tanımlanmış zincirortası fotoaktif bir polistiren makrofotobaşlatıcısı (PSt-PI-PSt) sentezlendi. FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve GPCtekniklerinden alınan bulgular PSt-PI-PSt makrofotobaşlatıcısının sentezlendiğini gösterdi. Sentezlenen bu makrofotobaşlatıcının metilmetakrilat monomerinin fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda önpolimer olarak kullanılmasıyla PSt-PMMA diblok kopolimeri eldedildi. Bu durum, böylesi makrofotobaşlatıcıların fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonunda önpolimer olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Blok kopolimerlerde her bir polimer bloğu birbirine zincir uçlarından kovalent bağlarla bağlanmıştır. Her bir bloğun gerek kimyasal yapıları ve gerekse fiziksel özellikleri birbirinden farklıolabilmektedir. Bu durum, sözkonusu bu tür polimerik malzemelere fevkalede üstün ve istenilen özellikler sağlamaktadır. Budan dolayı blok kopolimerler biyolojik, medikal, elektrik, elektronik, optik ve elektrokimyasal alanlar gibi birçok alanda kullanım özellğine sahiplerdir.

KAYNAKLAR

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

AVCI D., and EREN T.N., 2018. Chapter 4 Monomeric and Polymeric Photoinitiators. In: Photopolymerisation Initiating Systems. The Royal Society of Chemistry, pp 131-155. doi:10.1039/9781788013307-00131.

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

BASAN, S., 2013. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi 2. baskı Ankara, 758s.

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

CALLISTER, W.D., and REETHWISCH D. D., 2015, Materials science and engineering. Nobel akademik Yayıncılık 8. basım, ISBN: 978-605-133-418-9, 759s.

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

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

CHARMOT, D., CORPART, P., ADAM, H., ZARD, S., BIADATTI, T., and BOUHADIR, G., 2000. Controlled radical polymerization in dispersed media. In: Macromolecular Symposia. vol 1. Wiley Online Library, pp 23-32.

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.

CORRIGAN N., JUNG K., MOAD G., HAWKER CJ., MATYJASZEWSKI, K., and BOYER, C., 2020. Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. Prog Polym Sci:101311.

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

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.

DEGIRMENCI, M., URUN, T., DURGUN, M., and BARIM, E., 2015. Synthesis of mid-chain functional macrophotoinitiators of poly (D, L-lactide) homopolymer and tetrablock poly (D, L-lactide)-poly (ε-caprolactone) copolymer by ring-opening polymerization. Designed Monomers and Polymers 18 (7):669-677.

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.

EKMEN, Ö., 2019. RAFT polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış zincir ortası fotoaktif polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi ve karakterizasyonu. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 12s.

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.

HAWKER, C. J., and WOOLEY, K. L., 2005. The Convergence of Synthetic Organic and Polymer Chemistries. *Science*. 309, (5738), 1200-1205.

HAWKER, C.J., BOSMAN, A.W., and HARTH, E., 2001. New polimer synthesis by Nitroxide mediated living radical polymerizations. 101(12), 3663.

HUANG, C.F., HSIEH, Y.A., HSU, S.C., and MATYJASZEWSKI, K., 2014. Synthesis of poly (N-vinyl carbazole)-based block copolymers by sequential polymerizations of RAFT–ATRP. Polymer 55 (23):6051-6057.

KEDDIE, D. J., 2014. A guide to the synthesis of block copolymers using reversible-addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization. Chem Soc Rev 43 (2):496-505.

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

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

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.

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

MIYAKE, G. M., 2013. Organocatalyzed Photoredox Mediated Polymerization Using Visible Light. *US Patent Application*. 14, US 14/331,323.

MOAD, G., RIZZARDO, E., and THANG S. H., 2005. Living radical polymerization by the RAFT process. Aust. J. Chem, 62(1):1402-1472.

MORAES, R.M., CARVALHO, L.T., ALVES, G.M., MEDEIROS, S.F., BOURGEAT,L.E., and SANTOS, A.M., 2020. Synthesis and Self-Assembly of Poly (N-Vinylcaprolactam)-b-Poly (ε-Caprolactone) Block Copolymers via the Combination of RAFT/MADIX and Ring-Ope5ning Polymerizations. Polymers 12 (6):1252.

PAN, X., LAMSONS, M., YAN, J., and MATYJASZEWSKI, K., 2005. Photoinduced Metal-Free Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile. *ACS Macro Lett*. 4, (2), 192-196.

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.

PERRIER, SB., 2017. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization・A User Guide. Macromolecules 50 (19):7433-7447.

QIU, J., CHARLEUX, B., and MATYJASZEWSKI, K., 2001. Controlled/Living Radical Polimerization In Aqqeous Media; Homogeneous And Heterogeneous Systems. Prog. Polym. Sci. 26(2001) 2083-2134.

QUICLET-SIRE, B., and ZARD, S.Z., 2012. Some Aspects of the Radical Chemistry of Xanthates. CHIMIA International Journal for Chemistry 66 (6): 404-412.

SAÇAK, M., 2018. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Eylül.

SOLOMON, D. And Moad, G., 1995. The Chemistry of Free Radical Polymerzation. Elsevier Science, Australia, 666s.

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.

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.

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., 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., 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.

UYAR, Z., TURGUT, F., ARSLAN, U., DURGUN, M., and DEGIRMENCI, M., 2019. Synthesis and characterization of well-defined end-chain functional macrophotoinitiators of polystyrene and polyacrylonitrile by RAFT/MADIX polymerization. Eur Polym J 119:102-113.

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.

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