T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İLE BENZOİN UÇ FONKSİYONLU BAZI MAKROFOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğçe YÜCE BOYRAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2022

Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR danışmanlığında, Tuğçe YÜCE BOYRAZ'ın hazırladığı **"RAFT/MADIX Polimerizasyonu ile Benzoin Uç Fonksiyonlu Bazı Makrofotobaşlatıcıların Sentezi ve Karakterizasyonu**" konulu bu çalışma 30/06/2022 tarihinde aşağıdaki juri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

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

Üye : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ...……

Üye :Prof. Dr. Murat KOCA ...……

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK/DPT/TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: 19318

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
1.GİRİŞ 1
1.1.Polimerler 1
1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon 2
1.2.1.Molekül ağırlığına göre sınıflandırılması 2
1.2.2.Doğada bulunup bulunmamasına göre sınıflandırılması 2
1.2.2.1. Doğal polimerler 2
1.2.2.2. Yarı sentetik polimerler 3
1.2.2.3. Sentetik polimerler 4
1.2.3. Organik ve anorganik olmalarına göre sınıflandırılması 4
1.2.3.1. Organik polimerler 4
1.2.3.2. Anorganik polimerler 4
1.2.4. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması 5
1.2.4.1. Doğrusal polimerler 5
1.2.4.2. Dallanmış polimerler 5
1.2.4.3. Çapraz bağlı polimerler 5
1.2.5. Bileşenlerine göre sınıflandırılması 5
1.2.5.1. Homopolimerler 6
1.2.5.2. Kopolimerler 6
1.2.5.2.1. Rastgele kopolimerler 6
1.2.5.2.2. Ardışık kopolimerler 6
1.2.5.2.3. Blok kopolimerler 6
1.2.5.2.3.1. Blok kopolimer elde ediliş yöntemleri 7
1.2.5.2.4. Aşı (graft) kopolimerler 11
1.2.6. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre sınıflandırılması 11
1.2.6.1. Termoplastikler 11
1.2.6.2. Termosetler 11
1.2.7. Polimerleşme şekline göre polimerler 14
1.2.7.1. Katılma polimerleri 14
1.2.7.2. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerler 14
1.3.Polimerizasyon Mekanizmaları 14
1.3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemi (CRP) 15
1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) 17
1.3.2.1. ATRP monomerleri 18
1.3.2.2. ATRP başlatıcıları 20
1.3.2.3. ATRP katalizörleri 21
1.3.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) 22
1.3.4. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 23
1.3.4.1. RAFT Polimerizasyonunun basamakları 27
1.3.4.1.1. Başlama basamağı 27
1.3.4.1.2. Katılma basamağı 28
1.3.4.1.3. Bölünme basamağı 28
1.3.4.1.4. Denge basamağı 29
1.3.4.1.5. Sonlanma basamağı 29
1.3.4.2. RAFT ajanları 30
1.3.4.3. Başlatıcılar 36
1.3.4.4. Monomerler 37

1.3.4.5. RAFT polimerizasyonu koşulları 38
1.3.4.6. RAFT'ın dezavantajları 39
1.3.5. Fotopolimerizasyon 39
1.3.6.1. Tip I fotobaşlatıcılar 40
1.3.6.2. Tip II fotobaşlatıcılar 40
1.3.6. Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar 40
1.3.7. Fotokimyasal polimerizasyon 41
1.3.7.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon 42
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 43
3.MATERYAL ve YÖNTEM 46
3.1. Materyal 46
3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler 46
3.1.1.1. Cam malzemeler 46
3.1.1.2. Araç ve gereçler 46
3.1.2 Kullanılan kimyasallar ve çözeltiler 47
3.1.3. Kullanılan cihazlar 47
3.2. Yöntem 48
3.3. Sentez 49
3.3.1. Benzoin ile fonksiyonelleştirilmiş fotoreaktif RAFT/MADIX ajanının sentezi [B-CTA (1)] 49
3.3.2. RAFT/MADIX polimerizasyonuyla makrofotobaşlatıcıların sentezi için genel prosedür [B-PSt (2) B-PSt (3), B-PMMA (4), B-PMMA (5), B-PVAc (6), B- PVAc (7)] 50
3.3.3. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile iki bloklu kopolimerlerin sentezi [PSt-b-PCHO (8), PMMA-b-PCHO (9), PVAc-b-PCHO (10), PSt-b-PBVE (11), PMMA-b-PBVE (12), PVAc-b-PBVE (13)] 51
3.4. Karakterizasyon 52
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 54
4.1. Fotoreaktif RAFT/MADIX Ajanı Sentezi [B-CTA (1)] 54
4.2. RAFT/MADIX Polimerizasyonu ile Makrofoto Başlatıcıların Sentezi 59
4.3. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile İki Bloklu Kopolimerlerin Sentezi 67
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 78
KAYNAKLAR 79
ÖZGEÇMİŞ 85

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İLE BENZOİN UÇ FONKSİYONLU BAZI MOKROFOTOBAŞLATICILARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tuğçe YÜCE BOYRAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR
YIL: 2022, Sayfa: 85

Bu tez çalışmasında, RAFT/MADIX polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcıların (B-MFB) sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu amaçla öncelikle, benzoin bileşiğinin (Z grubu) NaH, CS_2 ve etil α-bromofenilasetat (R grubu) ile tek kap ve iki basamakta tepkimesi gerçekleştirilerek yeni bir fotoreaktif RAFT vasıtası (B-CTA) sentezlendi. Sentezlenen bu RAFT vasıtasının karakterizasyonu elementel analiz, FT-infrared, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis ve floresans teknikleri ile yapılmıştır. Daha sonra, elde edilen B-CTA stiren (St), metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) (yüksek aktiviteye sahip monomerler) ve vinil asetatın (VAc) (düşük aktiviteye sahip monomer) monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda zincir transfer ajanı olarak kullanıldı. Monomerlerin RAFT/MADIX polimerizasyonları B-CTA ajanı ve 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcısı varlığında 60-80 °C' de gerçekleştirildi. St, MMA ve VAc monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonları, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcılar (B-PSt, B-MMA ve B-PVAc) verirken AN monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu aynı reaksiyon koşulları altında gerçekleşmedi. Elde edilen makrofotobaşlatıcıların karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, GPC, UV-Vis, floresans teknikleri ile yapıldı. Ayrıca makrofotobaşlatıcıların bazı fotokimyasal özellikleri de incelendi. Bu amaçla, elde edilen benzoin uç fonksiyonlu iyi-tanımlanış makrofotobaşlatıcılar, B-PSt, B-PMMA ve PVAc, siklohekzen oksit (CHO) ve bütil vinil eter (BVE) monomerlerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda bir ön-polimer olarak kullanılarak blok kopolimerler sentezlendi. Sentezlenen blok kopolimerlerin karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC teknikleri ile yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Polistiren, Poli(metil metakrilat), Poli(vinil asetat), Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon, Blok Kopolimer

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME BENZOIN END-FUNCTIONALIZED MACROPHOTOINITIATORS BY RAFT/MADIX POLYMERIZATION

Tuğçe YÜCE BOYRAZ

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zafer UYAR
Year: 2022, Page: 85

In this thesis, the synthesis and characterization of well-defined benzoin end-functional macrophotoinitiators (B-MFB) were performed by RAFT/MADIX polymerization. First, a novel photoreactive xanthate-type RAFT/MADIX agent (B-CTA) was synthesized by an efficient two-step one-pot synthesis, in which a reaction between benzoin (B) photoinitiator (Z group) and CS_2 was followed by the introduction of ethyl 2-bromo-2-phenylacetate (R group). FT-IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, and elemental analyses were used to verify the structure of B-CTA. Then, B-CTA was used as the chain transfer agent for the RAFT/MADIX polymerization of styrene (St), methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile (AN) (more activated monomers), and vinyl acetate (VAc) (a less activated monomer). RAFT/MADIX polymerizations of the monomers were carried out in the presence of B-CTA as the agent and 4,4′-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) as the initiator at 60-80 °C. Based on spectral and GPC data, the RAFT/MADIX polymerizations of St, MMA, and VAc monomers produced well-controlled macrophotoinitiators with narrow molecular weight distributions and compatible theoretical and experimental number average molecular weights. However, the RAFT/MADIX polymerization of AN monomer did not occur under the same reaction conditions. Characterizations of the macrophotoinitiators obtained were carried out by using FT-infrared, 1H-NMR, 13C-NMR, GPC, UV-Vis, and fluorescence techniques. In addition, some photochemical properties of the synthesized B-PSt macrophotoinitiators were also investigated. For this purpose, the resulting well-defined macrophotoinitiators with benzoin end-functional group, B-PSt, B-PMMA, and B-PAVc, were used as precursors in photoinduced free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) and butyl vinyl ether (BVE) monomers to obtain corresponding block copolymers. The structures of both the macrophotoinitiators and block copolymers were confirmed by spectroscopic and GPC analyses.

KEY WORDS: Polystyrene, Poly(methyl methacrylate), Poly(vinyl acetate), Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Polymerization, Block Copolymer

TEŞEKKÜR

Tezin konusunun seçiminde, uygulamasında ve çalışmamda yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a, benden değerli bilgilerini esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ ve sayın Doç. Dr. Mustafa DURGUN hocalarıma, tez çalışmamda bana yardımcı olan sevgili arkadaşım doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a, benim bugünlere gelmemi sağlayan, emeklerini esirgemeyen canım annem Songül YÜCE, canım babam Abdulkadir YÜCE'ye, kardeşlerim Esra YÜCE SEZGİN, Ece Dilara YÜCE, Vildan YÜCE'ye ve çalışmalarıma destek olan ve hep sabırla beni destekleyen sevgili eşim Fatih Cemalettin BOYRAZ'a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Polimerizasyon 1
Şekil 1.2. Amino asitlerin oluşturduğu bir polipeptid zinciri 3
Şekil 1.3. Yarı sentetik bir polimer olan selüloz nitratın yapısı 3
Şekil 1.4. Yarı sentetik bir polimer olan selüloztriasetatın yapısı 4
Şekil 1.5. Blok kopolimer 7
Şekil 1.6. İki bloklu kopolimer 7
Şekil 1.7. Üç bloklu kopolimer 7
Şekil 1.8. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi 8
Şekil 1.9. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturması 8
Şekil 1.10. Poli(tetra metilen glikol) 9
Şekil 1.11. Spandex (poliüretan) 9
Şekil 1.12. Stirenin CBr4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması 10
Şekil 1.13. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi 10
Şekil 1.14. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları 12
Şekil 1.15. Bileşenlerine göre sınıflandırılan polimerler 13
Şekil 1.16. Polimerleşme mekanizmaları 15
Şekil 1.17. ATRP reaksiyonunun genel şeması 17
Şekil 1.18. ATRP'de kullanılan monomerlerden stirenler 18
Şekil 1.19. ATRP'de kullanılan monomerlerden metakrilatlar 19
Şekil 1.20. ATRP'de kullanılan monomerlerden akrilatlar 20
Şekil 1.21. ATRP başlatıcıları 21
Şekil 1.22. SFRP mekanizması ve kullanılan başlatıcı olan TEMPO'nun yapısı 22
Şekil 1.23. Polimerik mimariler 24
Şekil 1.24. Şematik RAFT polimerleşmesi 25
Şekil 1.25. Ditiyoester yapısı (RAFT ajanı genel gösterimi) 25
Şekil 1.26. Geleneksel radikal polimerleşmesi ve RAFT polimerleşmesi 26
Şekil 1.27. RAFT polimerizasyonun basamakları 27
Şekil 1.28. RAFT'ta başlama basamağı 28
Şekil 1.29. RAFT'ta katılma basamağı 28
Şekil 1.30. RAFT'ta bölünme basamağı 28
Şekil 1.31. RAFT'ta denge basamağı 29
Şekil 1.32. RAFT'ta sonlanma basamağı 29
Şekil 1.33. RAFT ajanlarının R ve Z gruplarına göre çeşitli sınıflandırılması 31
Şekil 1.34. Çeşitli amaçlar için RAFT ajanı seçim klavuzu 32
Şekil 1.35. LAM ve MAM monomerlerinin polimerleşmesinde kullanılan RAFT maddeleri 32
Şekil 1.36. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ditiyoesterler 33
Şekil 1.37. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ditiyoesterlerin devamı 34
Şekil 1.38. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden tritiyokarbonatlat 35
Şekil 1.39. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ksantatlar ve ditiyokarbamatlar 36
Şekil 1.40. 2.2'-azobisizobütironitril (AIBN) yapısı 36
Şekil 1.41. RAFT'ta kullanılan nötral monomerler 37
Şekil 1.42. RAFT'ta kullanılan anyonik monomerler 38
Şekil 1.43. RAFT'ta kullanılan katyonik monomerler 38
Şekil 1.44. Makrofotobaşlatıcıların şematik gösterimi 41
Şekil 1.45. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması 42
Şekil 2.1. RAFT/MADIX polimerizasyonunun genel süreci 44
Şekil 3.1. Genel olarak çalışmamızdaki yöntem aşamaları şeması 48
Şekil 4.1. Tek kap, iki aşamalı bir sistemde B-CTA (1) sentezi 54

Şekil 4.2. (a) B-CTA (1), (b) B-PSt (2), (c) B-PMMA (4), and (d) B-PVAc (6)'nın FT-IR spektrumları 55
Şekil 4.3. B-CTA (1)'nın ^{13}C NMR spektrumları 56
Şekil 4.4. (a) B-CTA (1), (b) B-PSt (2), (c) B-PMMA (4) ve (d) B-PVAc (6)'ların ^{1}H NMR spektrumları 57
Şekil 4.5. (a) CH2Cl2'deki B-CTA (1) (2.03×10^{-4} mol L^{-1}), B-PSt (2) (0.33 g L^{-1}), B-PMMA (4) (0.50 g L^{-1} g L^{-1}) ve B-PVAc (6) (0.11 g L^{-1})'nın UV spektrumları (b) B-CTA (1) (1.05×10^{-3} mol L^{-1}), B-PSt (2) (0.015 g L^{-1}), B-PMMA (4) (0.33 g L^{-1}) ve B-PVAc (6) (0.037 g L^{-1})'nın Floresans (λ_{exc}= 325 nm) spektrumları 58
Şekil 4.6. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile iyi tanımlanmış benzoin uç işlevli makrofotobaşlatıcıların sentezi 59
Şekil 4.7. B-PSt (3), B-PMMA (5) ve B-PVAc (7)) ^{1}H NMR spektrumu 63
Şekil 4.8. B-PMMA (5) ^{1}H NMR spektrumu 63
Şekil 4.9. B-PVAc (7) ^{1}H NMR spektrumu 64
Şekil 4.10. B-PSt (2), B-PSt (3), PSt-*b*-PCHO (8) ve PSt-*b*-PBVE (11)'nın GPC kromatogramları 65
Şekil 4.11. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon ile iki bloklu kopolimerlerin sentezi 69
Şekil 4.12. Bir bloğu Poli(sikloheksen oksit) olan iki bloklu kopolimerlerin FT-IR spektrumları 71
Şekil 4.13. Bir bloğu Poli(butil vinil eter) olan iki bloklu kopolimerlerin FT-IR spektrumları 72
Şekil 4.14. PSt-b-PBVE (11) kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu 74
Şekil 4.15. PMMA-b-PBVE (12) kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu 74
Şekil 4.16. PVAc-b-PBVE (13) blok kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu 75
Şekil 4.17. $CDCl_3$ içinde (a) PSt-*b*-PCHO (8), (b) PMMA-*b*-PCHO (9), and (c) PVAc-*b*-PCHO (10) iki bloklu kopolimerlerin ^{1}H NMR spektrumları 76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile makrofotobaşlatıcıların sentezi ve deneysel veriler.60
Çizelge 4.2. Fotokimyasal katyonik polimerizasyonu metoduyla iki bloklu kopolimerlerin sentezi...70

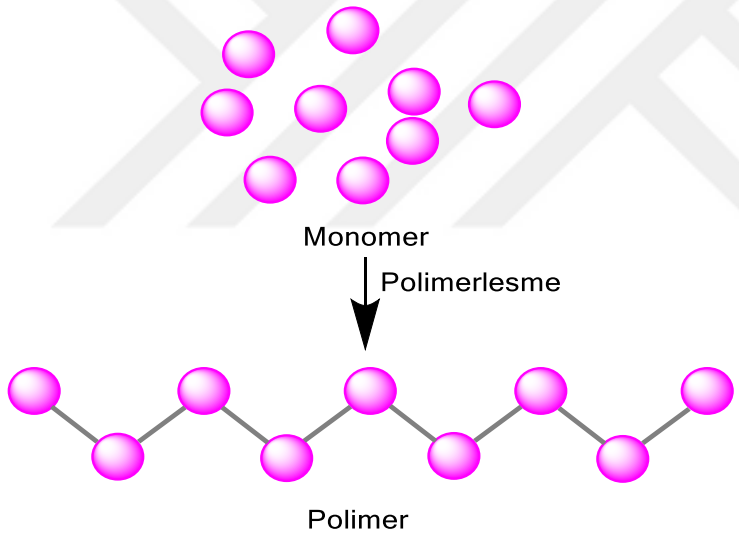
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACVA	Azobis(4-siyanovalerik asit)
AN	Akrilonitril
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
B	Benzoin
B-PMMA	İyi tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu Poli(metil metakrilat)
B-PSt	İyi tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu Polistiren
B-PVAc	İyi tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu Poli(vinil asetat)
BVE	Bütil vinil eter
C_2H_5OH	Etanol
CaH2	Kalsiyum Hidrid
CH_2CI_2	Diklorometan
CHO	Siklohekzen oksit
CRP	Kontrollü/Yaşayan Radikalik polimerizasyon
CS_2	Karbon disülfür
CTA	Zincir transfer ajanı
DCC	Disikloheksilkarbodiimid
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromotografisi
LAM	Düşük aktiviteli monomer
MADIX	Ksantat ile makromoleküler tasarım
MAM	Yüksek aktiviteli monomer
MMA	Metil metakrilat
NaH	Sodyum hidrür
NH_4Cl	Amonyum klorür
NMP	Nitrosit aracılı polimerizasyon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAN	Poliakrilonitril
$PH_2I^+ PF_6^-$	Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PSt	Polistiren
PVAc	Poli(vinil asetat)
RAFT	Tersinir katılma-bölünme zincir trasfer polimerizasyonu
SFRP	Kararlı serbest radikal polimerizasyonu
St	Stiren
TEMPO	2,2,6,6-tetra metil-1-piperidin oksit
THF	Tetrahidrofura
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi
VAc	Vinil asetat

1.GİRİŞ

1.1.Polimerler

Uygun şartlarda farklı birimler birleşerek polimer adı verilen büyük molekülleri oluştururlar. Bu büyük molekülleri oluşturan, fonksiyonel grup barındıran bileşiklere monomer denilmektedir. Monomerlerin bir araya gelmesi polimerleri oluşturur. Bu bir araya gelişin tepkimelerine polimerleşme tepkimeleri veya polimerizasyon denir. Tepkime gerçekleşirken monomerler kovalent bağlarla bağlanır. Polimer molekülünü oluşturan monomer sayısı en az ikiden başlayıp sonsuza kadar devam eder (Saçak, 2018).



Şekil 1.1. Polimerizasyon (Seçkin, 2015)

Bilinen polimerlerle ilgili ilk görüşler Staudinger ve Marvel tarafından ortaya atılmış ve plastik adıyla pek çok malzeme üretilmiştir. Çok sonraları bu görüşler bilimsel anlamda kabul görmüş ve polimer teknolojisi hızlı bir şekilde ilerlemiştir (Seçkin, 2015).

Gelişen teknoloji ile birlikte oluşan yeni ihtiyaçlar ve gereksinimler için klasik malzeme anlayışı değişmiş, kolay şekillenen, hafif ve ucuz malzemeler olan

polimerler neredeyse dokunduğumuz her şeyde karşımıza çıkmaktadır. Bu teknolojik gereksinimler polimerik malzeme tasarımlarında ciddi gelişmelere neden olmuş ve molekül mimarları çok önemli hale gelmiştir. Kıyafetten, cep telefonlarına, bilgisayarlardan, araçların iç aksamlarına, oyuncaklardan, yapay organlara kadar her yerde karşımıza çıkmaktadır (Seçkin, 2015).

1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması ve Polimerizasyon

1.2.1.Molekül ağırlığına göre sınıflandırılması

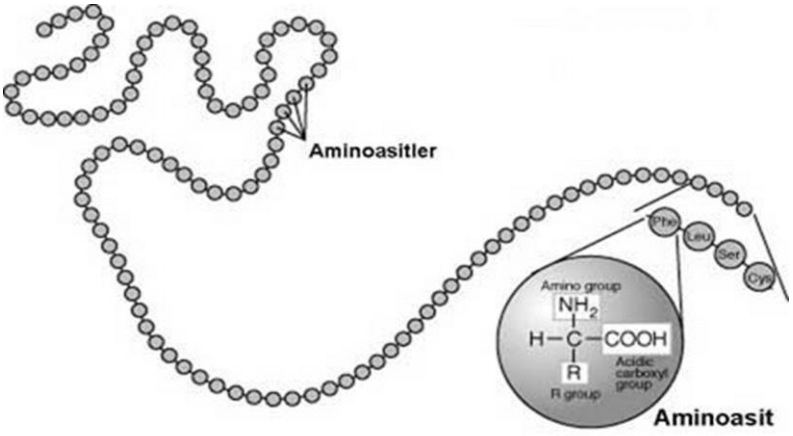
Molekül ağırlığına göre polimerler; makromoleküller, oligomerler olarak sınıflandırılabilir. Polimer molekülündeki küçük birim olan merlerin sayısının 10^2-10^5 sınırının alt sınırında bulunan küçük molekül ağırlıklı yapılarına oligomer denir. Yapısal olarak düzenli polimerler makromolekül olarak adlandırılır.

1.2.2. Doğada bulunup bulunmamasına göre sınıflandırılması

Doğada bulunup bulunmamasına göre polimerler; doğal polimerler, sentetik polimerler ve yarı sentetik polimerler olarak sınıflandırılabilir.

1.2.2.1. Doğal polimerler

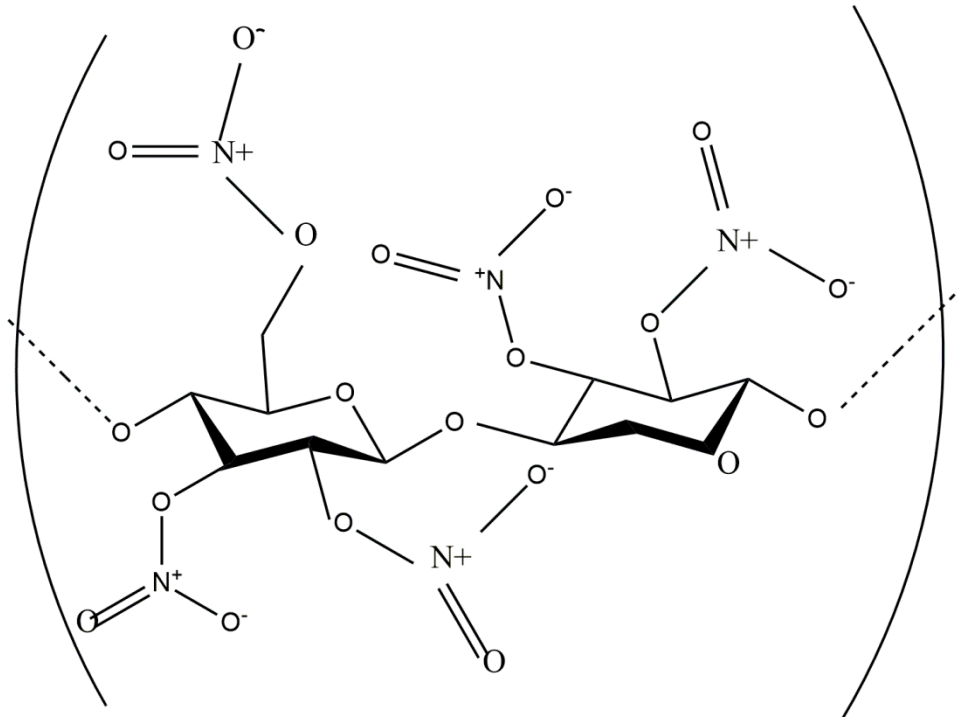
Doğada var olan ve kendiliğinden oluşan polimerlerdir. Kağıdın ana bileşeni selüloz, doğal kauçuk (poliizopren), kenevir, saç, tırnak, gomalak, yün doğal polimerlere örnek verilebilir.



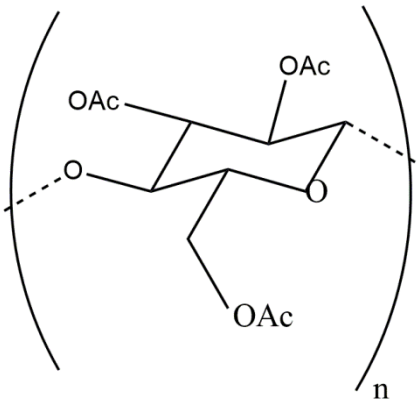
Şekil 1.2. Amino asitlerin oluşturduğu bir polipeptid zinciri (Gıda Teknolojisi, Proteinler, 2016)

1.2.2.2. Yarı sentetik polimerler

Doğal polimerlerden yola çıkarak ve bazı kimyasal işlemler sayesinde elde edilen polimerlerdir. Selüloz nitrat ve selüloz triasetat örnek verilebilir.



Şekil 1.3. Yarı sentetik bir polimer olan selüloz nitratın yapısı (Seçkin, 2015)



Şekil 1.4. Yarı sentetik bir polimer olan selüloztriasetatın yapısı (Seçkin, 2015)

1.2.2.3. Sentetik polimerler

İnsan eliyle üretilen polimerlerdir. Polietilen, naylon 6-6, sentetik kauçuk, silikon örnek verilebilir.

1.2.3. Organik ve anorganik olmasına göre sınıflandırılması

1.2.3.1. Organik polimerler

Yapısında karbon ve hidrojen gibi atomlar barındıran polimerlere organik polimerler denir. Bu tip polimerlerin genellikle ana zincirlerinde karbon atomu bulunur. Bazılarında ise karbon yer almazken fosfor, sülfür, silisyum gibi atomlar bulunabilir.

1.2.3.2. Anorganik polimerler

Ana zincirlerinde karbon atomu barındırmayan polimerlere anorganik polimerler denir. Bu tip polimerlerin yan grupları organik olabilir. Örnek verilecek olursa poli(dimetilsiloksan), polifosfazenler örnek verilebilir.

1.2.4. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması

Zincirlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre doğrusal polimerler, dallanmış polimerler ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere sınıflandırılabilirler.

1.2.4.1. Doğrusal polimerler

Yapısında uzun ve düz zincirler içerip, ana zincirinde de sadece yan grup bulunduran polimerlere denir. Yapısal olarak yumuşak yapıdadırlar. Uygun çözücülerde eritilip tekrar tekrar kullanılabilirlerken ısıtıldıklarında ise yumuşayabilir belirli çözücülerde de çözünebilirler. En yaygın örneği ise PVC'dir.

1.2.4.2. Dallanmış polimerler

Polimerlerin ana zincirlerine benzer zincirlerin kovalent bağ ile bağlandığı polimerlere dallanmış polimerler denir. Doğrusal polimerlerden yoğunluk, viskozite ve ışığa karşı gösterdikleri ışığı saçma gibi özelliklerle ayrışırlar.

1.2.4.3. Çapraz bağlı polimerler

Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler. Sadece belirli çözücülerde şişerler. Şişme durumları çapraz bağlarına bağlıdır. Bağ aralıklarına bağlı olarak geniş aralıkta çok, dar aralıkta az şişerler.

1.2.5. Bileşenlerine göre polimerlerin sınıflandırılması

Bileşenlerine göre polimerler; homopolimerler ve kopolimerler olarak sınıflandırılabilirler.

1.2.5.1. Homopolimerler

Tek tür monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Homopolimerler doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı olabilirler.

1.2.5.2. Kopolimerler

Zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler rastgele kopolimer, ardışık kopolimer, blok kopolimer ve aşı (graft) kopolimer olmak üzere dörde ayrılmaktadır.

1.2.5.2.1. Rastgele kopolimerler

Rastgele kopolimerlerin zincirini oluşturan monomerleri sıralanırken belirli bir düzen izlemezler. Bu nedenle özellikleri hem kendini oluşturan polimerlerin özelliklerini gösterebilirken hem de farklı davranışlarda gösterebilirler.

1.2.5.2.2. Ardışık kopolimerler

Ardışık kopolimerleri oluşturan monomerleri A ve B olarak kabul edersek, monomer birimleri polimer zincirini oluştururken bir A, bir B şeklinde sıralanan polimerlere denir. Maleik anhidrit, stiren örnek verilebilir.

1.2.5.2.3. Blok kopolimerler

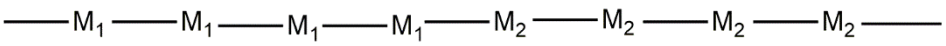
Kimyasal yapı olarak iki farklı homopolimerin zincir uçlarının birbirine bağlanması ile oluşan polimerlere blok kopolimerler denir (Saçak, 2018).

1.2.5.2.3.1. Blok kopolimerlerin elde ediliş yöntemleri

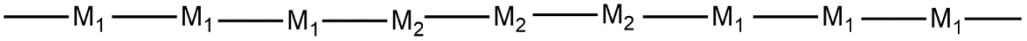
Blok kopolimerlerle ilgili ilk çalışmayı Winnik ve Barrent yapmıştır. Blok kopolimerler diğer kopolimerlerin aksine fiziksel özellik açısından kendini oluşturan homopolimerlerin özellikleri arasındadır.



Şekil 1.5. Blok kopolimer (Saçak, 2018)

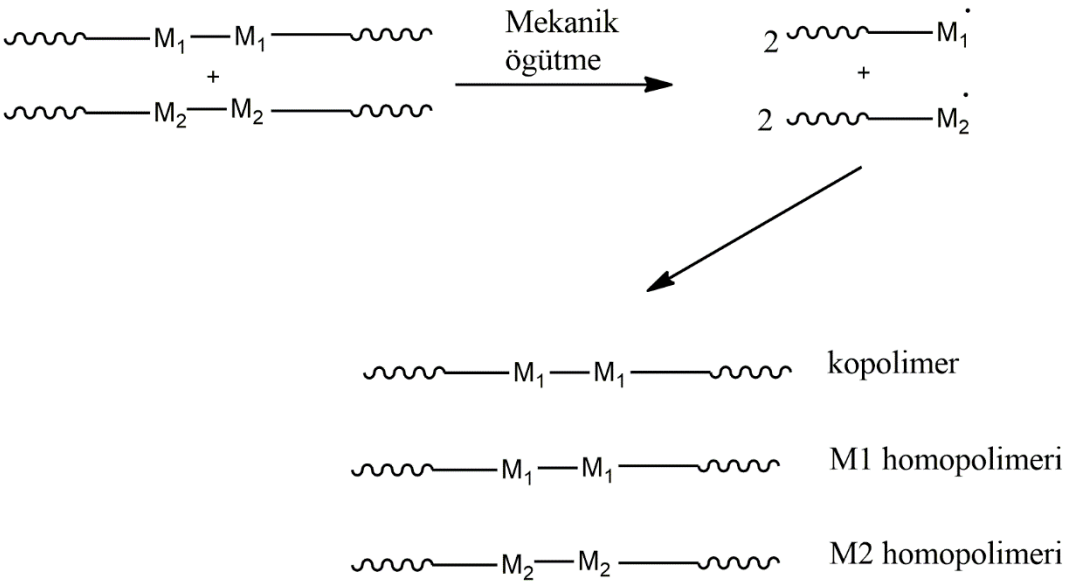


Şekil 1.6. İki bloklu kopolimer (Saçak, 2018)



Şekil 1.7. Üç bloklu kopolimer (Saçak, 2018)

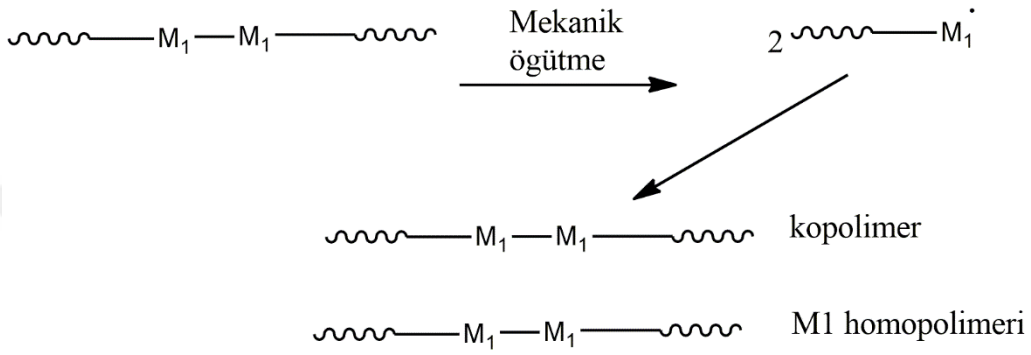
Polimer mekanik öğütüldüğünde kovalent bağlar homolitik olarak kırılır ve ana zincir etkilenir. Bu durum iki farklı homopolimer için birlikte uygulandığında yine zincir kırılır ve iki farklı aktif polimer zinciri birleşir blok kopolimer oluşturur.



Şekil 1.8. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi (Saçak, 2018)

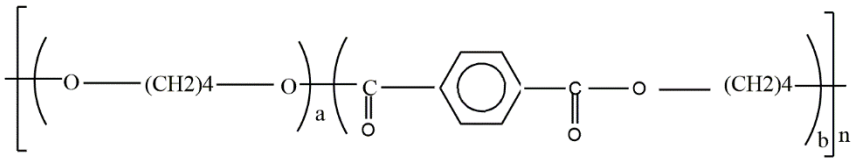
Kimyasal olarak yapıları farklı iki homopolimer UV ışınları veya iyonlaştırıcı başka ışınlara maruz bırakıldığında zincir kırılması şeklinde bozunan polimerler homopolimer oluşturur.

Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturabilir.

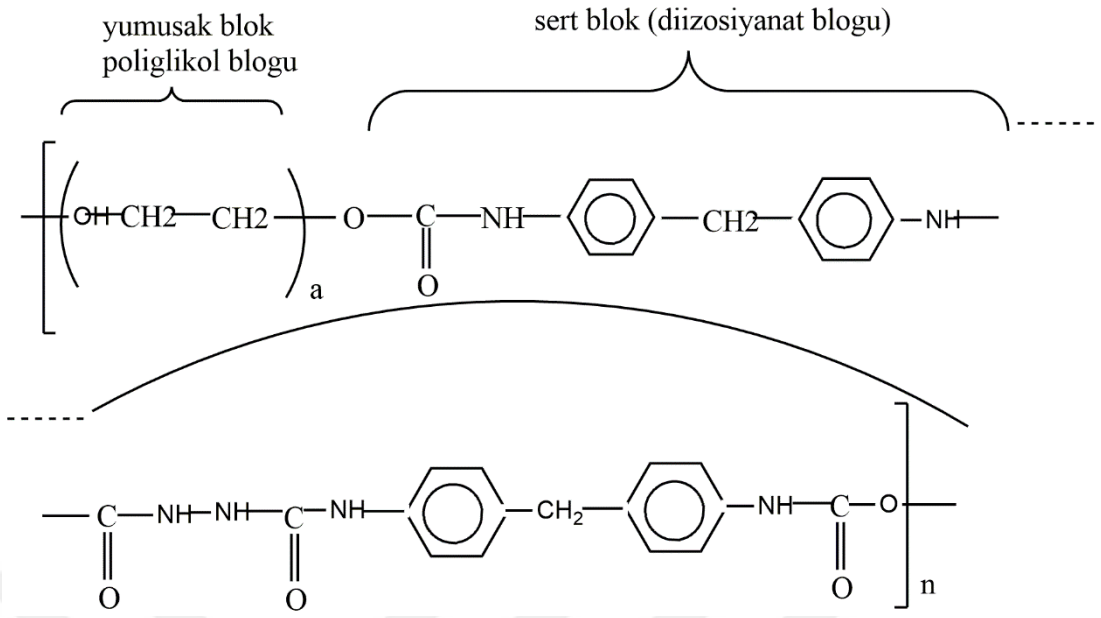


Şekil 1.9. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturması (Saçak, 2018)

Basamaklı polimerizasyon ile blokopolimer sentezlenir. Spandex, Hytrel bu yöntemle elde edilir.

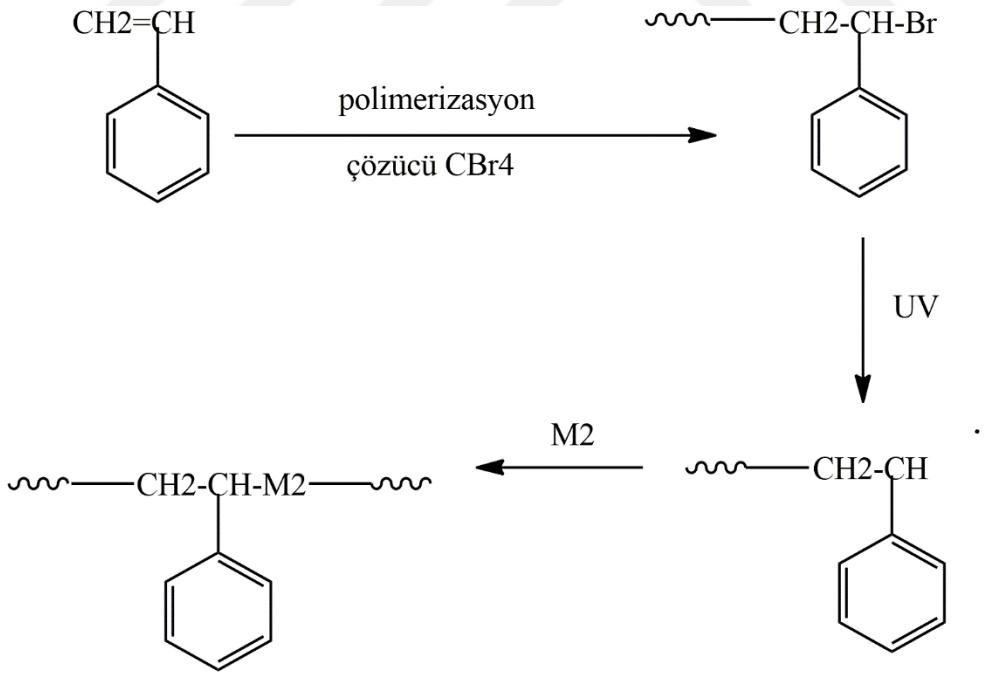


Şekil 1.10. poli(tetra metilen glikol) (Saçak, 2018)



Şekil 1.11. Spandex (poliüretan) (Saçak, 2018)

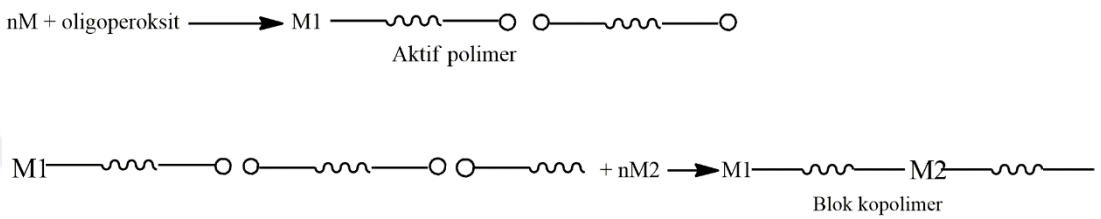
Polimerlerin bazılarının zincirin uçlarında kolay kırılabilen bağlar bulunabilir. Bu tip polimerlerden yararlanarak da blok kopolimer oluşturulabilir.



Şekil 1.12. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması (Saçak, 2018)

Canlı polimer sistemleri anyonik polimerizasyon ile blok kopolimer elde edilir. Burada yeni bir polimerizasyon zinciri ilave edilir.

Oligoperoksitlerden yararlanarak blok kopolimer sentezi gerçekleştirmek için birinci adım da oligoperoksit ve vinil monomerler polimerleştirilir. Böylece ayrışmamış peroksijen gruplu aktif polimerler oluşur. İkinci adımda bu elde edilen aktif polimerler başka monomer ile polimerleştirilerek blok kopolimer elde edilir.



Şekil 1.13. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi (Matyjaszewski ve ark., 1998)

Dallanmış blok kopolimerler makrobaşlatıcılar ile makromonomerlerin polimerleştirilmesi ile elde edilir.

Blok kopolimerlerin eldesi ile ilgili son zamanlarda tek basamakta gerçekleştirilen RAFT ve ROP polimerleşmeleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Blok kopolimer eldesi için son zamanlara kadar kullanılan radikalik polimerizasyonlarla molekül ağırlığı ve zincir uzunluğu kontrol edilemediği için kontrollü polimerizasyon teknikleri sıklıkla kullanılmaya (NMP, ATRP ve RAFT) başlanmıştır.

1.2.5.2.4 Aşı (graft) kopolimerler

Kimyasal yapı açısından birbirinden farklı iki polimer zincirinin zincir sonları dışında başka bir noktadan birbirine bağlanması ile oluşan polimerlere aşı (graft) polimerler denir. Bu bağlanma noktası ya da noktalarına aşılanma noktası denir.

1.2.6. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre sınıflandırılması

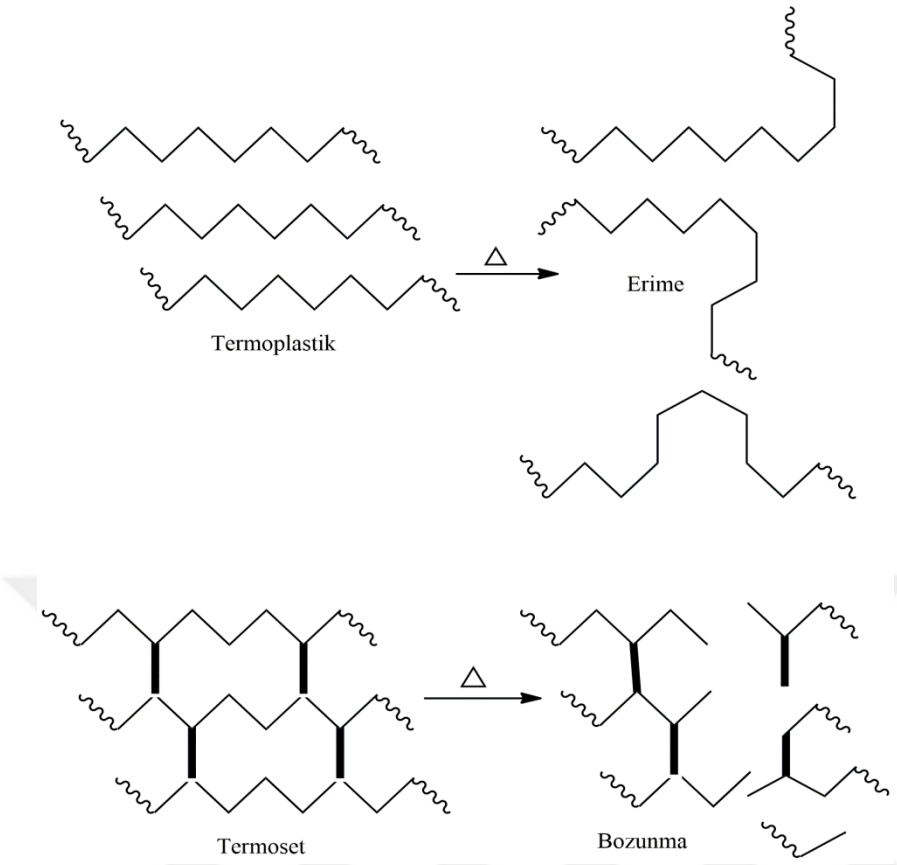
Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler termoplastik ve termoset olarak sınıflandırılabilirler.

1.2.6.1. Termoplastikler

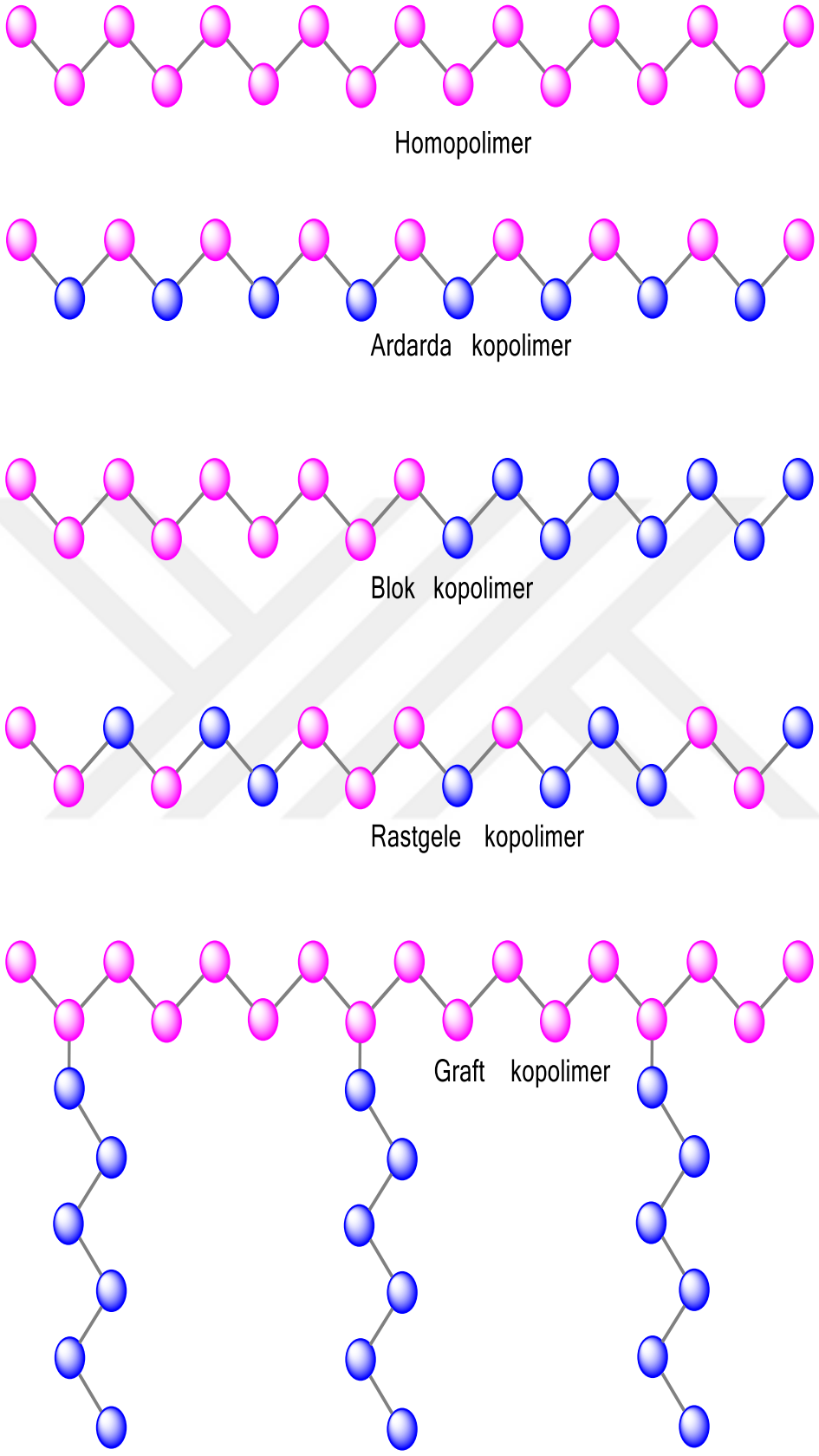
Yeniden şekillendirilmek amacı ile ısı ile eritilebilen polimerlere termoplastikler denir. Termoplastiklerden bazıları polietilen, PVC, polistiren, poli(hegzametilenadipamit), poli(etilen teraftalat) şeklinde örneklendirilebilir.

1.2.6.2. Termosetler

Zincirleri arasında çözücülerde çözünmemelerini ve sertliklerini sağlayan çapraz bağların bulunduğu ısı ile eritilemeyen polimerlere denir. Melamin-formaldehit polimerler, üre-formaldehit polimerleri örnek verilebilir.



Şekil 1.14. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları (Seçkin, 2015)



Şekil 1.15. Bileşenlerine göre sınıflandırılan polimerler (Saçak, 2018)

1.2.7. Polimerleşme şekline göre polimerler

Polimerleşme şekline göre polimerler katılma polimerleri ve kondenzasyon (basamaklı) polimerler olarak sınıflandırılır.

1.2.7.1. Katılma polimerleri

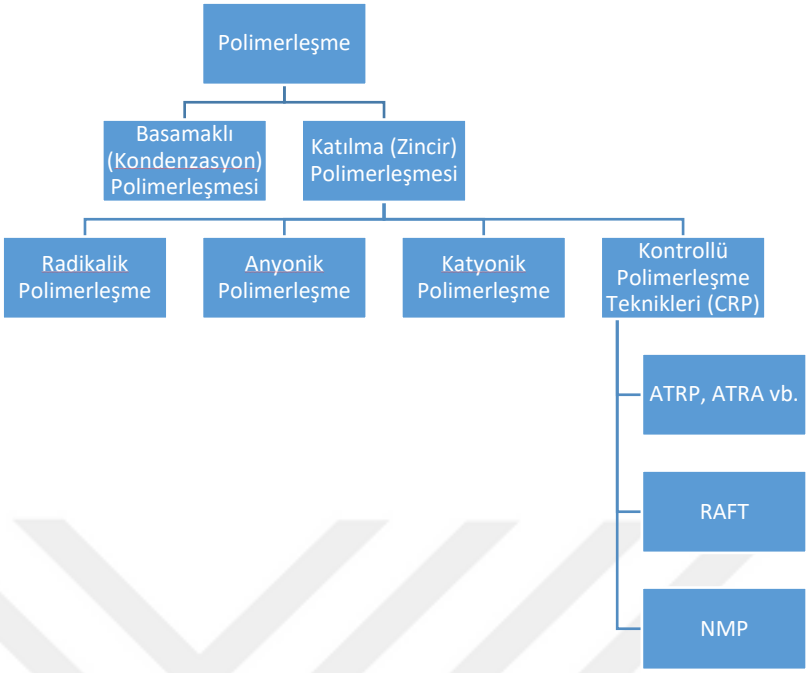
Polimerlerin yapısında ikili ve üçlü bağı barındıran monomerlerin polimerizasyonu ile oluşan polimerlere katılma polimerleri denir. PVC, polietilen, polipropilen, polistiren gibi önemli polimerler katılma polimerizasyonu ile üretilir. Katılma polimerleri radikalik veya iyonik mekanizma üzerinden yürür (Saçak, 2018).

1.2.7.2. Kondenzasyon (basamaklı) polimerler

Bi-fonksiyonel veya tri-fonksiyonel gibi çok fonksiyonlu monomerlerden kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşurken su ve alkol gibi küçük grupların eliminasyonu sonucu oluşan polimerlerdir (Saçak, 2018).

1.3. Polimerizasyon Mekanizmaları

Polimerler dokunduğumuz neredeyse her şey olduğu için onları elde etmek de biz kimyagerler için çok önemli bir konu haline gelmiştir. En ucuz ve en verimli şekilde polimerler elde etmek için pek çok sayıda yöntem kullanılmaktadır. Bir polimerin kullanım alanı en son ürünün özelliklerine bağlıdır. Bu ürünün özellikleri ise bileşenlerinin farklılıklarına ve polimerleşmenin mekanizmasına bağlıdır. Polimerleşmeyi sınıflandırırken genellikle katılma ve basamaklı polimerizasyon şeklinde iki sınıftan bahsedilir. Bu iki sınıfın tepkime kinetiklerine bakıldığında basamaklı -kondenzasyon- polimerizasyonunda polimerleşme basamaklı ilerlerken, katılma polimerizasyonunda zincir kinetiği şeklinde ilerlemektedir. Bu nedenle her iki tepkimenin başlama, ilerleme ve sonlanması farklı olduğundan bu iki tepkimeye ayrı bakılmalı ve değerlendirilmelidir.



Şekil 1.16. Polimerleşme mekanizmaları (Seçkin, 2015)

1.3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemi (CRP)

Radikalik polimerizasyon, monomerlerin kolayca radikale dönüşebildiği oksijenin kullanılmadığı yüksek mol kütleli polimerlerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kontrollü radikalik polimerleşme birçok araştırmaya konu olmuştur. Kontrollü polimerleşme ile makrofotobaşlatıcılar, blok, yıldız, aşı gibi polimerler sentezlenebilmektedir. Kontrollü polimerizasyon tekniklerinde araştırmacı molekül ağırlığı ve zincir uzunluğuna karar verebiliyorken serbest polimerizasyon tekniklerinde araştırmacı molekül ağırlığı ve zincir uzunluğunu kontrol edemez (Gregory, 2012).

Günümüzde neredeyse dokunduğumuz her şeyin polimerik mimariler olduğunu biliyoruz. Bu bakış açısıyla bakarsak çok geniş bir çerçevede, farklı ve çeşit çeşit özelliklere sahip mimarilerin ihtiyacı doğduğunu görebiliriz. İstenilen özelliklere sahip polimer mimarileri elde etmek çok önem kazanmıştır. Bu kolaylığı sağlayan en önemli tekniğin kontrollü/'yaşayan' radikal polimerizasyonu olduğu, bize sunduğu;

- Tüm monomerler tükenmiş olsa dahi üretilmiş olan polimer zincirleri aktif uçlar içerirken monomer ilavesi ile polimerleşmenin yeniden başlayabilmesi,
- Molekül ağırlığının doğrusal olarak artışı,
- Üretilen polimerin molekül ağırlığının kontrol edilmesi,
- Dar molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilmesi,
- İkinci bir monomer ilavesiyle blok kopolimer elde edilmesi,

avantajları ile açıktır (Quirk, 1992).

Kontrollü yaşayan polimerizasyonda molekül ağırlığı ve polimer zincir uzunluğunun kontrollü, mekanizmasındaki başlama ve sonlanma basamaklarının kontrollü şekilde yapılmasıyla gerçekleşirken elde edilmek istenen polimerin fiziksel özelliğinin belirlenmesinde zincir sonuna eklenecek fonksiyonel gruplar kullanılır (Qu, 2013).

Kontrollü yaşayan polimerizasyon tekniklerinde polimer zincirinin kontrolünün sağlanması serbest radikal polimerizasyonundan kendisini ayırırken, zincirlerin ortalama yaşam süresi dikkate alındığında serbest radikal polimerizasyonu kısa sürede oluşup, çoğalıp, sonlandığını, kontrollü yaşayan polimerizasyonda ise zincir büyüme süresinin uzun olduğu ve bu sayede polimer zincirinin kontrolünün sağlandığı görülür.

Tepkimenin kontrolünün daha iyi olması için molekül ağırlık dağılımının (PDI) değeri 1'e yakın alınarak dar molekül ağırlığı dağılımı elde etmek amaçlanır. Dar aralıklı molar kütle dağılımı elde edebilmek için;

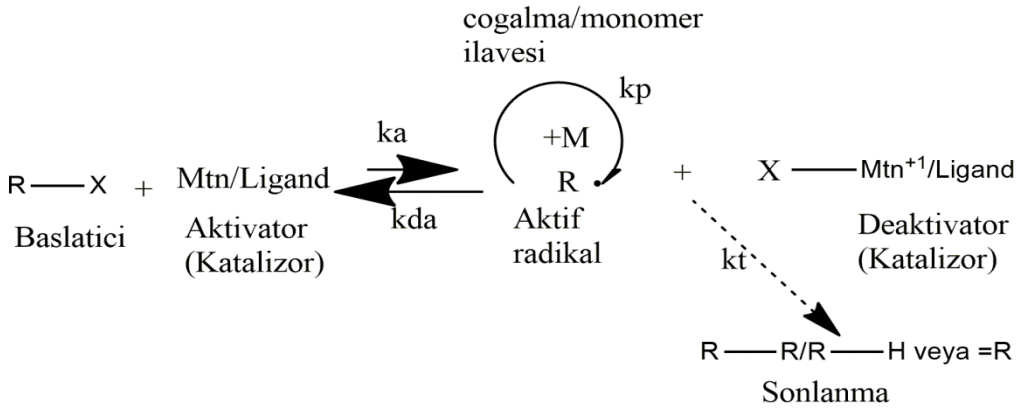
- ✓ Başlama hızı > büyüme hızı olmalı. Böylece polimerin zincirlerinin büyümesi aynı anda olur.
- ✓ Büyüme hızına göre farklı etkinlikteki gruplar arasındaki değişim hızlı olmalıdır.
- ✓ Zincir transfer tepkimesi ve sonlanması ihmal edilebilir boyutta olmalıdır
- ✓ Tekrar büyüme hızının, büyüme hızından daha düşük olması gerekir (Seçkin, 2015).

1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Kontrollü radikal polimerleşmesinde sıklıkla kullanılan yöntem ATRP'dir. Bunun nedeni polimer kimyasındaki önemli bir isteği karşılamasıdır. Bu istek monomerlerin istenilen parçalarının bir araya getirilerek istenilen özellik ve karakterde polimerlerin elde edilebilmesidir. Bunun gerçekleşebilmesi de oluşan polimerin ucundaki fonksiyonelliktir. Bu fonksiyonellik farklı uygulamalar için kolaylık sağlamaktadır. Makromoleküller elde edilirken çok sayıda farklı tipte polimer elde edildiğinden ATRP'den önce kontrol sağlanamıyordu.

ATRP yönteminde geçiş metallerinin (Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru) uygun ligantlarla oluşturduğu kompleksler ile bir halojen ve bir alkil halojenürün veya makrofotobaşlatıcının kullanıldığı bir yöntemdir. ATRP yönteminde yaygın olarak maliyetinden dolayı Cu ve Fe kullanılmaktadır (Matyjaszewski, 2001).

ATRP çeşitli alanlarda kullanılan geniş yelpazesi olan bir polimerizasyon yöntemidir. Otomotiv parçaları, inkjet pigment dağıtıcıları, kardiyovasküler stentler, optoelektronik malzemeler, kozmetik malzemeler, kemik kaynaşmasında kullanılan ağ yapıcı malzemeler, kromatografi dolguları, biyobozunur polimerler, yapıştırıcılar, antibakteriyel yüzeyler, ilaç salınım sistemleri birkaç önemli örneğidir (Matyjaszewski, 2012).

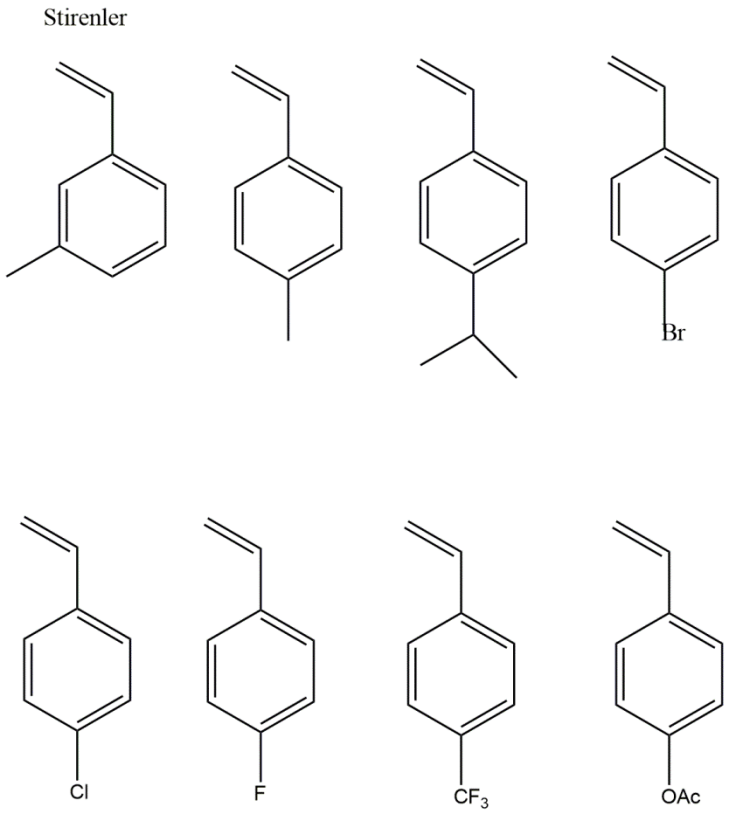


Şekil 1.17. ATRP reaksiyonunun genel şeması (Matyjaszewski ve ark., 2012)

ATRP yönteminin polimerizasyon mekanizması incelendiği takdirde, tepkime reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile gerçekleşmektedir. Polimer zincirinin büyümesi klasik bir radikal polimerizasyonuna benzerlik gösterir ve monomerlerin eklenmesiyle çoğalma hız sabiti k_p artar. Sonlanma (k_t) ise radikallerin birbirine bağlanması ile gerçekleşir (Matyjaszewski, 1998).

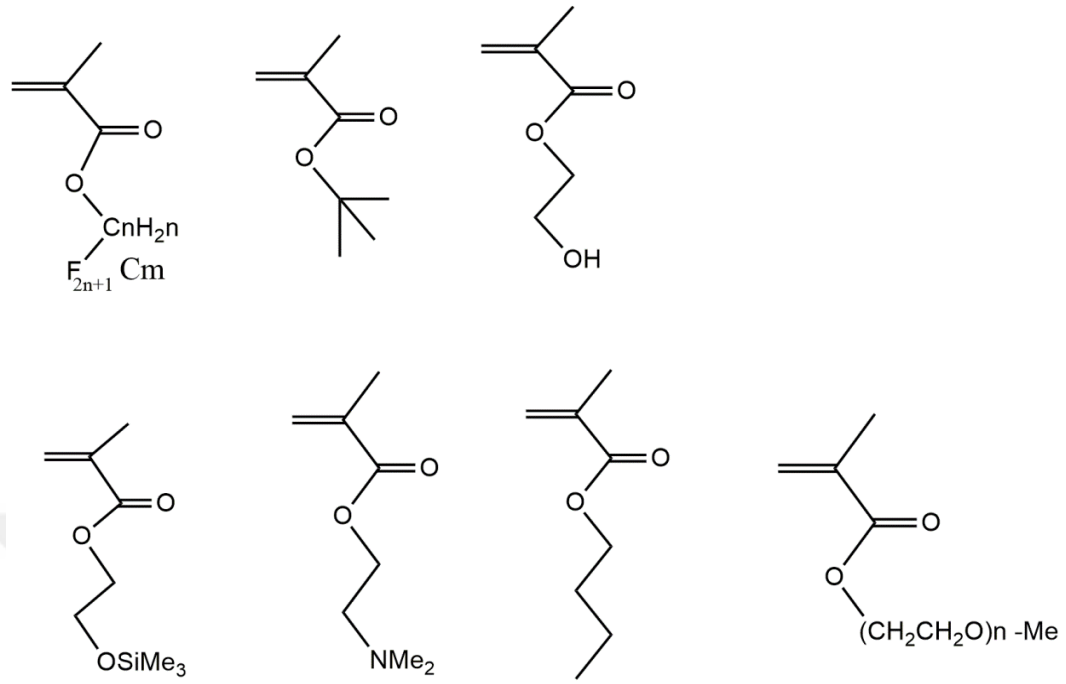
1.3.2.1. ATRP monomerleri

ATRP'de kullanılan monomerler; stirenler, metakrilatlar, akrilatlar, metakrilamitler ve akrilonitrillerdir (Coessens ve ark., 2001).

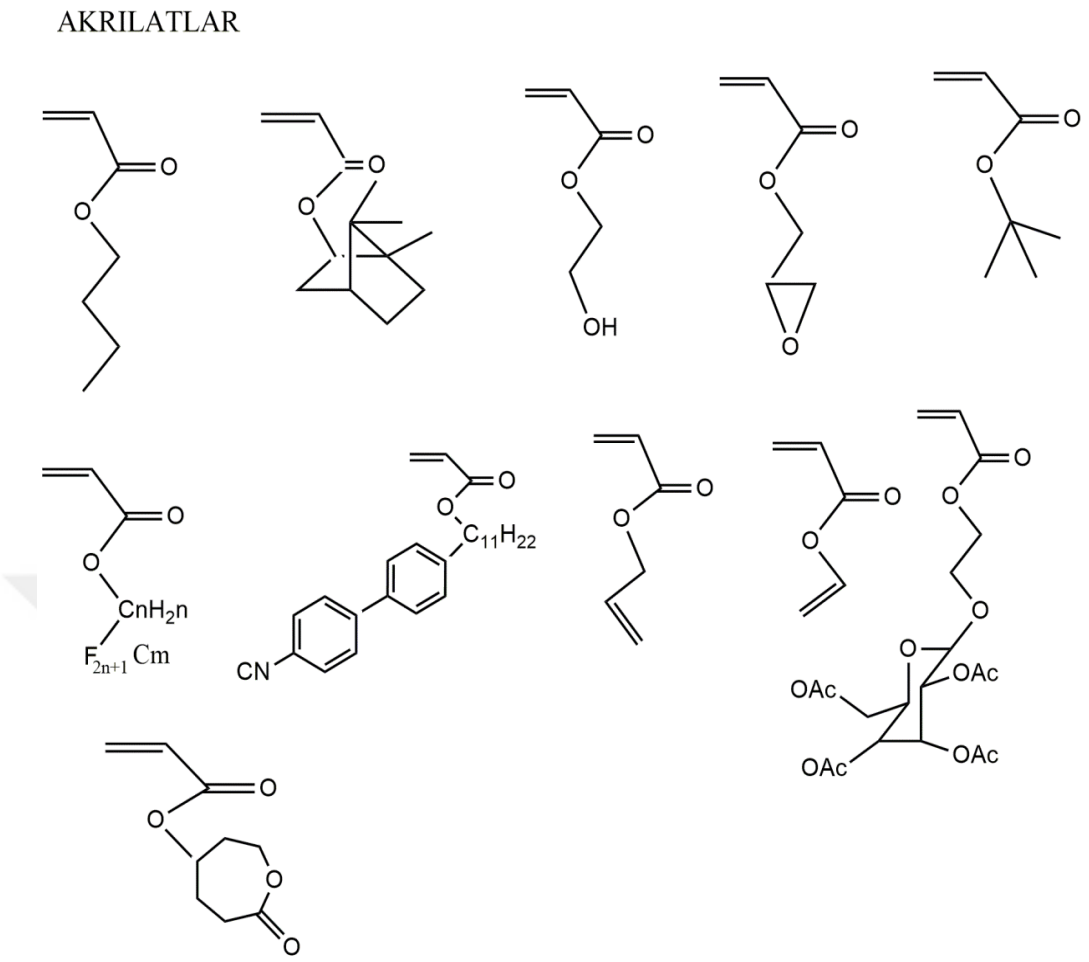


Şekil 1.18. ATRP'de kullanılan monomerlerden stirenler (Coessens ve ark., 2001)

METAKRILATLAR



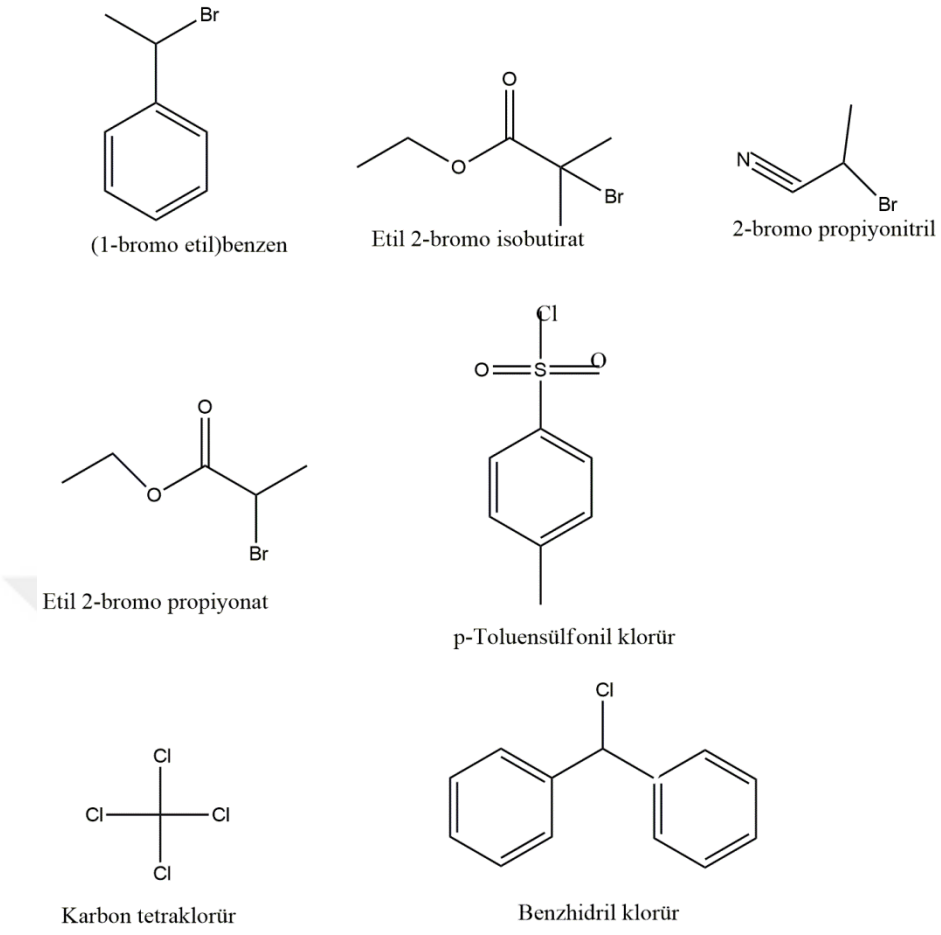
Şekil 1.19. ATRP'de kullanılan monomerlerden metakrilatlar (Coessens ve ark., 2001)



Şekil 1.20. ATRP'de kullanılan monomerlerden akrilatlar (Coessens ve ark., 2001)

1.3.2.2. ATRP başlatıcıları

ATRP'de polimerin zincir sayısı başlatıcıya bağlı olduğundan başlatıcı seçimi önemlidir. Genellikle alkil halojenürler kullanılmaktadır (Matyjaszewski ve ark., 2001).



Şekil 1.21. ATRP başlatıcıları (Matyjaszewski ve ark., 2001)

1.3.2.3. ATRP'de katalizörler

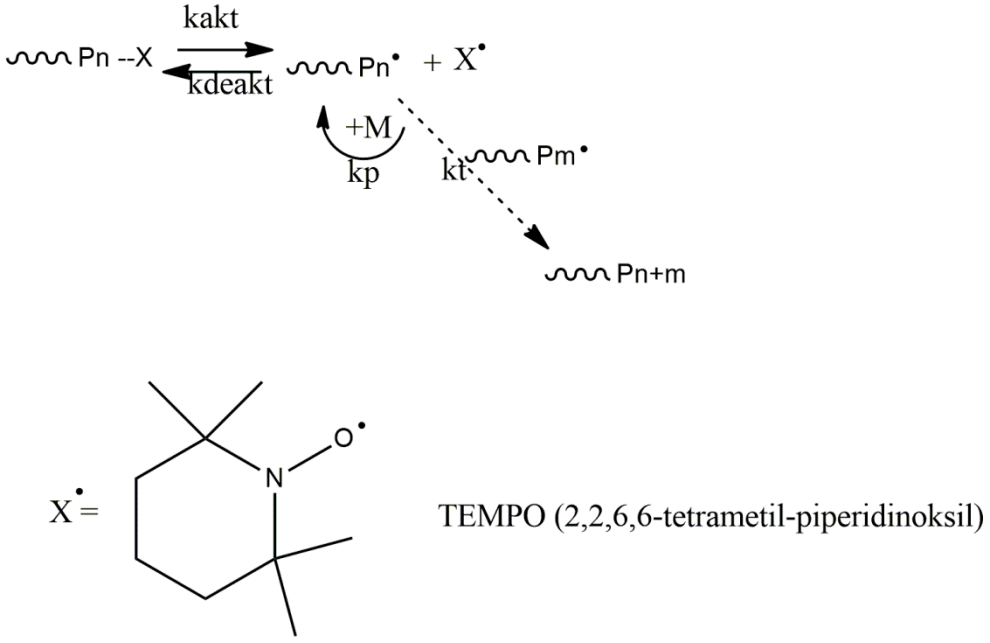
ATRP'de aktif ve uyuyan birimler arasındaki denge çok önemlidir. Bu denge ile denge sabiti ve polimerleşme hızı belirlendiğinden ATRP'de katalizör en önemli bileşendir.

ATRP'de katalizörün etkili olabilmesi için koordinasyon sayısını arttırabilmeli, en az iki ayrı oksidasyon basamağına sahip olmalı, metal ve ligant arasındaki karşı tepkinliğin yeterli olması gerekmektedir (Matyjaszewski ve ark., 2001).

1.3.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)

Nitrosit aracılıklı polimerizasyon (NMP) olarak da isimlendirilmektedir. Eşleşme ile tersinir deaktivasyon mekanizması ile dar molekül ağırlığındaki polimerlerin sentezlenebilmesinde kullanılmaktadır. Polimerizasyon derecesi tahmini olarak ayarlanabilmektedir.

Mekanizmasında başlatıcının yanında TEMPO (2,2,6,6-tetra metil-1-piperidin-oksit) denilen kararlı nitroksit radikali kullanılır. Kararlı radikaller (X) ile çoğalan türlerin (P_n) reaksiyonu sonucunda ölü tür (P_n-X) oluşur. Bu ölü tür tekrar bölünerek serbest radikaller oluşturabilirler. P_n radikali monomerlerle reaksiyona girer ve çoğalırlar (Lee ve ark., 2010).



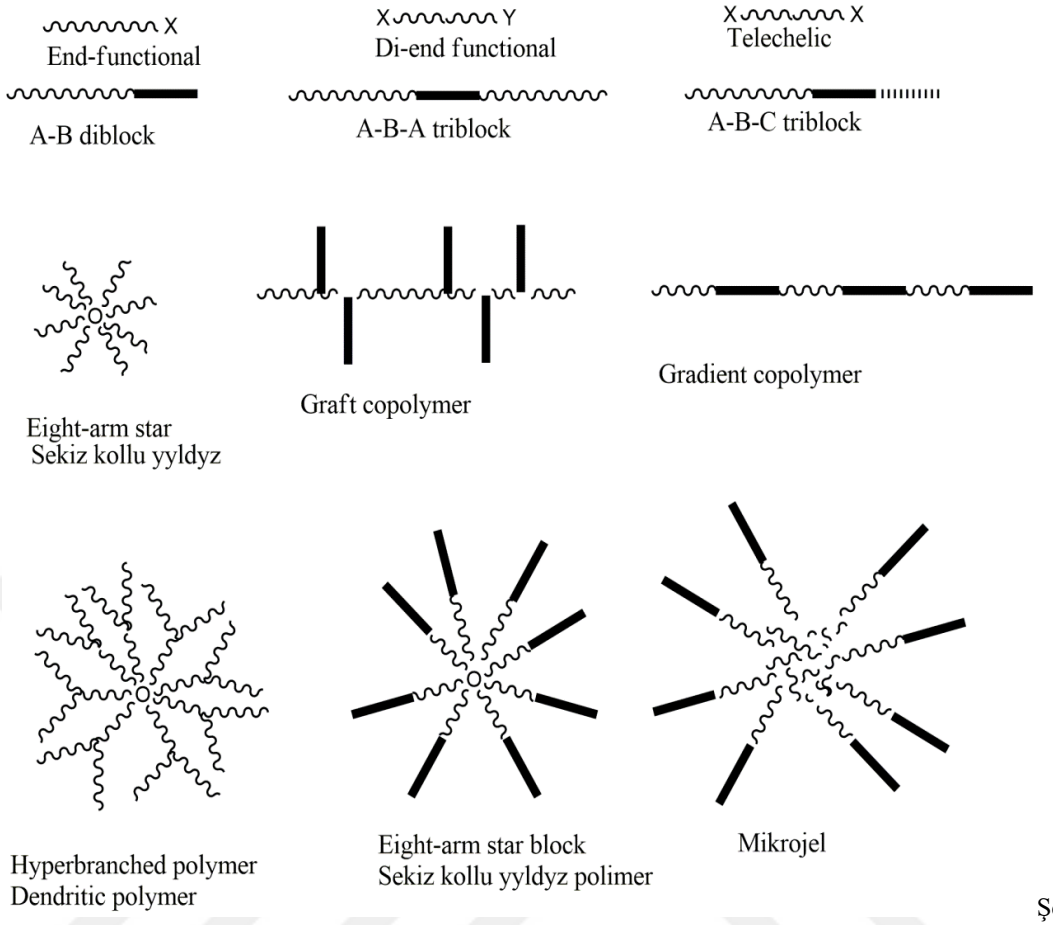
Şekil 1.22. SFRP mekanizması ve kullanılan başlatıcı olan TEMPO'nun yapısı (Lee ve ark., 2010)

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

RAFT açılımı Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization iken Türkçe'ye Tersinir Katılma-Bölünme Zincir Transfer Polimerizasyonu şeklinde çevrilebilir.

RAFT yöntemi Avusturalya Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Kuruluşu (CSIRO Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) tarafından bulunan bir polimerizasyon yöntemidir. 1998'deki ilk raporundan bu yana güçlü ve çok yönlü polimerizasyonlardan biri olarak karmaşık polimerik mimarilerin sentezi için kullanılan bir tekniktir. Yaklaşık yirmi yıl sonra RAFT süreci artık sentetik polimer kimyagerlerinden, biyomühendisler ve malzeme mühendisleri gibi geniş bir topluluk tarafından benimsenmiştir (Moad ve ark., 2005).

RAFT canlı veya kontrollü polimerizasyon olarak da bilinen tersinir bir deaktivasyon radikal polimerizasyonudur. Polimerizasyon süreci bir radikalin çok yönlülüğünden yararlanırken, yaşam özelliğini yakından taklit eden bir süreç oluşturur. Tersinir deaktivasyon radikal polimerizasyonu, öngörülebilir moleküler ağırlık, düşük molar kütle sergilemeyen dağılım, yüksek son grup bağlanması ve devam eden zincir büyümesi ile bize geniş bir malzeme yelpazesi sunar. Bunlara blok, yıldız, dallanmış, hiper dallanmış, uyarıcıya duyarlı yüzey aşılı kopolimerler, nanopartiküller, nanokompozitler, yeşil ve sürdürülebilir malzeme ile biyolojik uygulamalar örnek verilebilir.



Şekil 1.23. Polimerik mimariler (Moad ve ark., 2005)

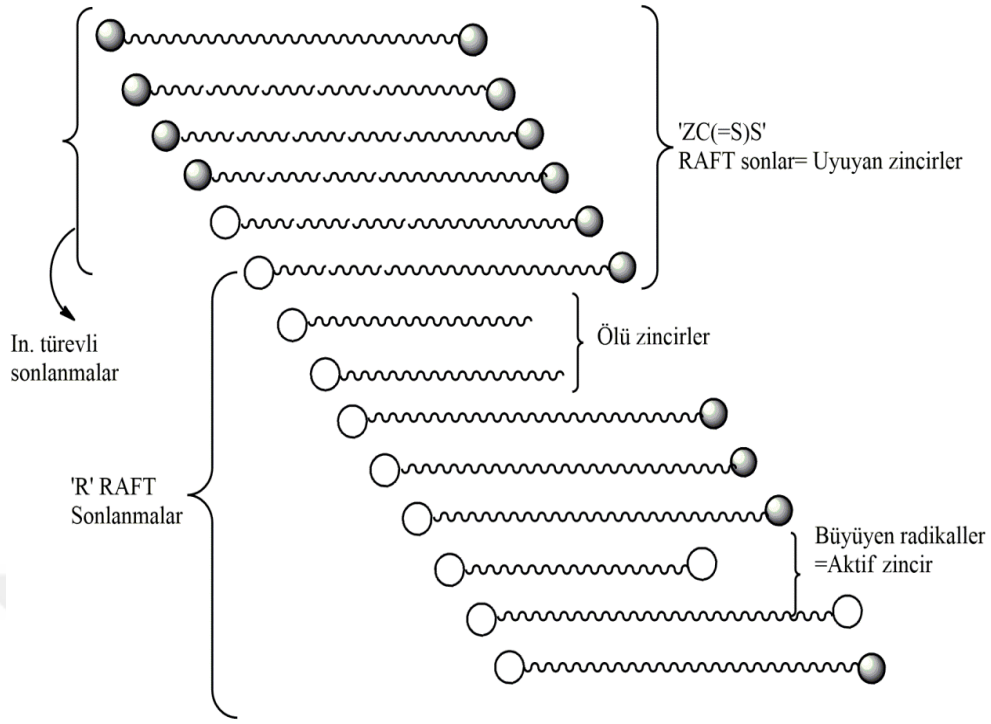
Polimerleşmenin en büyük problemi polimer kütlesinin kontrol edilememesidir ve RAFT bize bu kontrolü sağlar. RAFT polimerizasyonun avantajları şu şekilde sıralanabilir:

i. Pek çok monomer için radikal polimerleşmesinin kontrol edilebilmesi (Bunlar arasında metakrilatlar, metakrilamitler, aktilonitril, stirenler, dienler, vinil monomerler vardır.)

ii. Korunmasız fonksiyonel gruba karşı tolerans (OH, NR_2, COOH, $CONR_2$, SO_3H) Polimerleşme sulu veya protik ortamda yapılabilir.

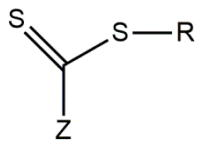
iii. Reaksiyon koşullarına uyumluluk (örneğin; emülsiyon, süspansiyon, organik veya sulu çözelti ve yığın polimerleşmesine uygunluk)

iv. Uygulama kolaylığı ve ekonomik olması (Moad ve ark., 2005)



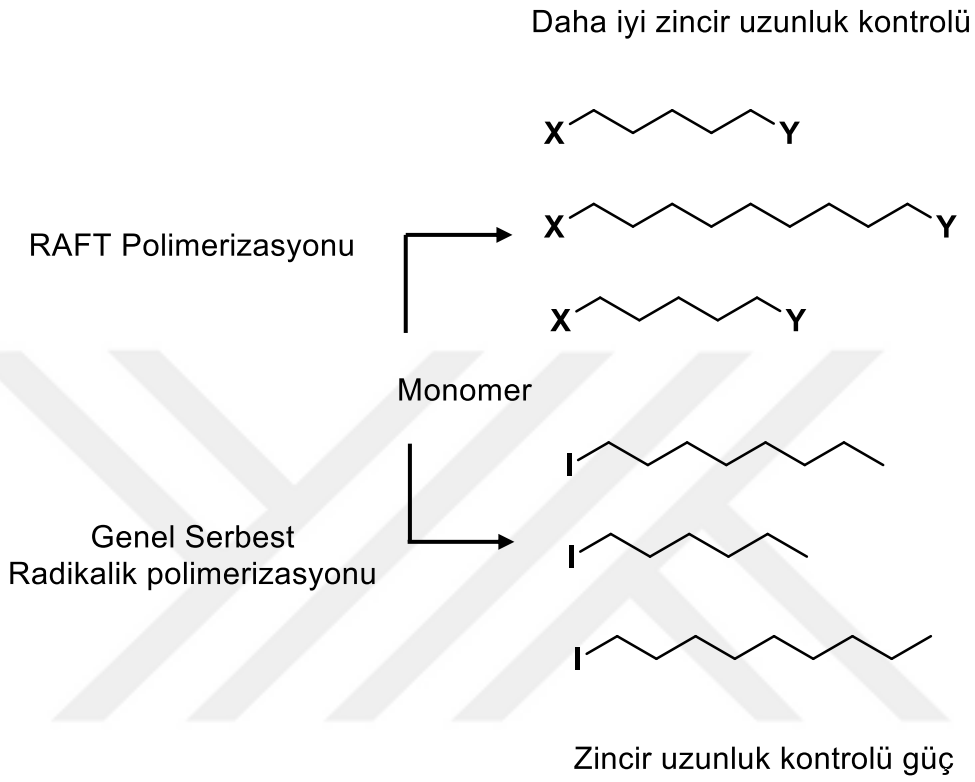
Şekil 1.24. Şematik RAFT polimerleşmesi (Moad ve ark., 2005)

Radikalik polimerleşmelerde tüm zincirler aktif değilken RAFT'ta tersinir deaktivasyondan dolayı zincirlerin büyük çoğunluğu durağan konumdadır. Durağan konum ile aktif konum arasındaki denge zincirlerin eşdeğer büyümesini sağlar. RAFT polimerizasyonunda ditiyoesterler, ditiyokarbamatlar, tritiyokarbonatlar ve ksantat gibi zincir transfer ajanları (CTA, chain transfer agent) kullanılarak zincir transfer mekanizması başlatılır. Ksantatın RAFT ajanı olarak kullanıldığında MADIX (ksantat ile makromoleküler tasarım) şeklinde isimlendirilir. RAFT'ta kullanılan CTA'lar ticari olarak çok fazla bulunmadığından genellikle sentezlenmektedirler (Le, Moad, Rizzardo ve Thang, 1998).



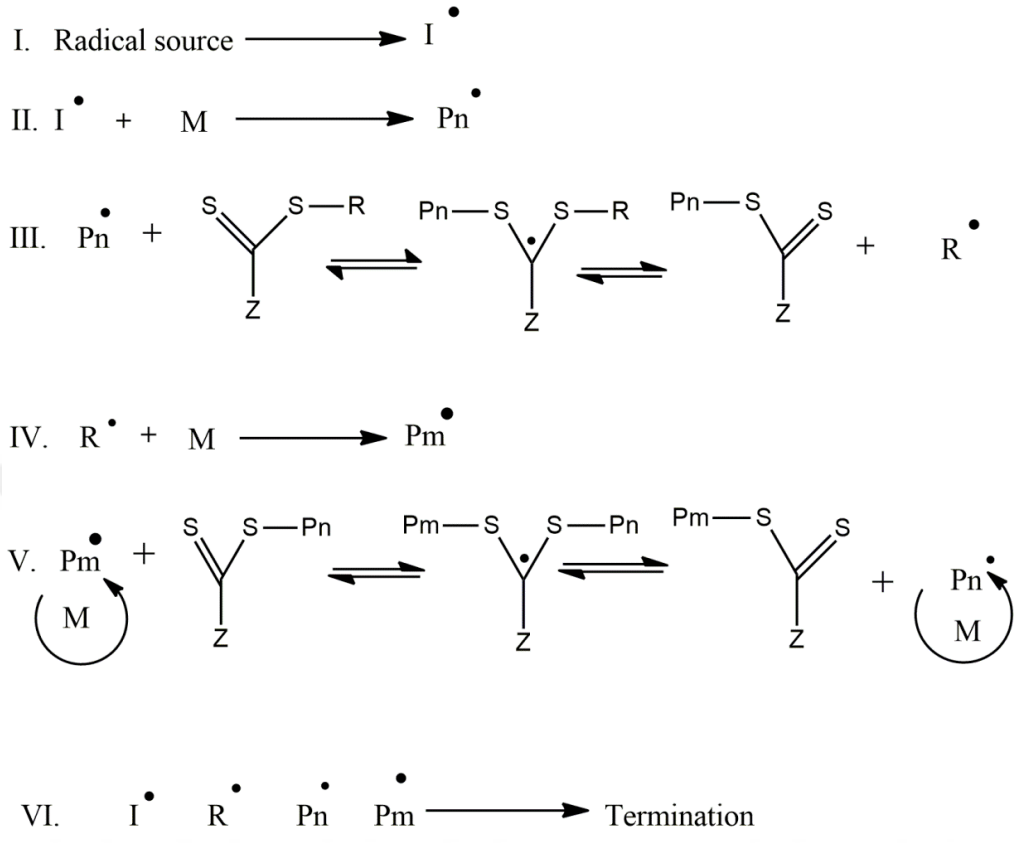
Şekil 1.25. Ditiyoester yapısı (RAFT ajanı genel gösterimi) (Le, Moad, Rizzardo ve Thang, 1998)

Ditiyoester yapısında polimer zincirinin hem –R fonksiyonel grubundan, hem de –Z fonksiyonel grubundan eklenebileceğini görebiliriz. Bu durum RAFT'ın çok yönlü kullanılmasının bir kanıtıdır.



Şekil 1.26. Geleneksel radikal polimerleşmesi ve RAFT polimerleşmesi (Seçkin, 2015)

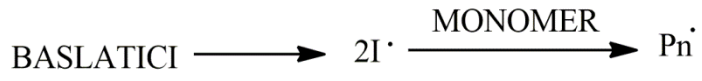
1.3.4.1. RAFT Polimerizasyonunun basamakları



Şekil 1.27. RAFT polimerizasyonun basamakları (Moad ve ark., 2005)

1.3.4.1.1. Başlama basamağı

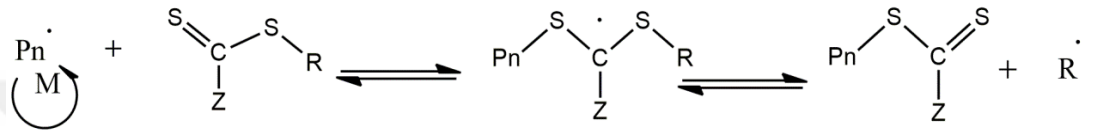
Şekil 1.28.'te görüldüğü gibi başlama adımında varolan diğer radikalik polimerizasyonlarında nasıl gerçekleşiyorsa RAFT'ta da başlatıcı ile reaksiyon başlatılır ve başlatıcı monomer ile reaksiyona girerek radikal oluşturur. Böylece aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır. RAFT'ta kullanılan başlatıcıların derişimleri diğer radikalik polimerizasyon yöntemlerinde kullanılan başlatıcıların derişimlerine göre daha düşüktür. Bunun nedeni kullanılan CTA'ların derişimlerinin düşük olmasıdır. Başlama basamağı çok yavaş gerçekleşir (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.28. RAFT'ta başlama basamağı (Moad ve ark., 2005)

1.3.4.1.2. Katılma basamağı

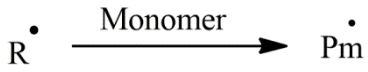
Aktif polimer zinciri RAFT ajanı ile tepkimeye girerek geçiş radikallerini oluştururken RAFT ajanının kolay ayrılan –R grubu yapıdan ayrılır. Yapıdaki –Z grubunun işlevi radikal gruplarının C=S bağına kolayca bağlanmasını sağlarken –R grubunun kolay ayrılan bir grup olması S-R bağı arasına yeni monomerler ekleyip yeni polimer zincirlerinin başlatılmasını sağlar. İstenmeyen durumların yaşanmaması için -R radikalini oluşturacak gruplar iyi seçilmelidir (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.29. RAFT'ta katılma basamağı (Moad ve ark., 2005)

1.3.4.1.3. Bölünme basamağı

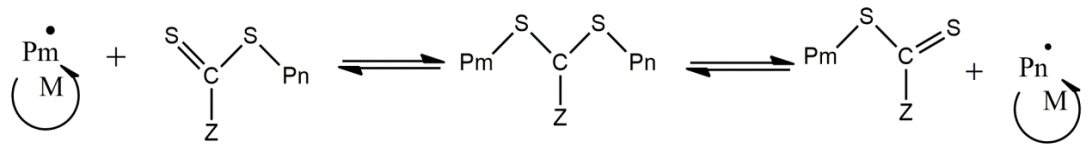
Katılma adımında RAFT ajanından ayrılan –R radikali ortamdaki monomerle reaksiyona girerek yeni bir aktif polimer zincirinin oluşmasını sağlar. –R radikali büyüyen radikallere göre kararlı ise RAFT ajanı inhibitör gibi davranır (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.30. RAFT'ta bölünme basamağı (Moad ve ark., 2005)

1.3.4.1.4. Denge basamağı

Büyüyen polimer zincirleri tiyokarbonil bileşikler tarafından yakalanarak bir polimer zinciri hareketsiz olarak RAFT ajanına bağlıyken diğer polimer zinciri aktif olarak polimerizasyondadır. Polimerizasyonun canlı olmasının nedeni oluşan polimerizasyon zincirinde aktif ve aktif olmayan adımlar arasında dengede bulunmasındandır (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.31. RAFT'ta denge basamağı (Moad ve ark., 2005)

1.3.4.1.5. Sonlanma basamağı

RAFT' ta sonlanmanın gerçekleşebilmesi için dışarıdan müdahale olmalıdır. Bunlara radikal derişiminin azaltılması ve aktif grupların izole edilmesi örnek olarak verilebilir (Moad ve ark., 2005).



Şekil 1.32. RAFT'ta sonlanma basamağı (Moad ve ark., 2005)

Özetleyecek olursak; RAFT' ın başarısı CTA' nın seçimine bağlıdır. Bir RAFT ajanına bakıldığında Z grubu C=S çift bağını aktifleştirerek katılma ve bölünmenin çoğalmadan daha hızlı olmasını sağlarken kolay ayrılan R grubu tekrar başlama ile polimerizasyonu ilerletmektedir.

1.3.4.2. RAFT ajanları

RAFT ajanları polimerizasyonda en önemli görev olan zincir transferini sağlar. RAFT ajanları S, R ve Z gruplarından oluşur. R serbest radikal şeklinde ayrılır ve S-R bağı kırılır monomer arasına eklenir. Böylece yeni polimer zinciri başlar Z grubu aktifleştirici gruptur. Ara radikal oluştururken dengeleyici bir grup görevi görür. Z grubu RAFT ajanının aktifliğini belirler.

RAFT ajanları R ve Z gruplarına göre çok çeşitli olabilmektedirler:

i. Ditiyoesterler (Z=Aril ya da Alkil)

Transfer sabiti yüksek ve hidrolize olabilirler. Yüksek derişimlerde gecikmeye neden olabilirler.

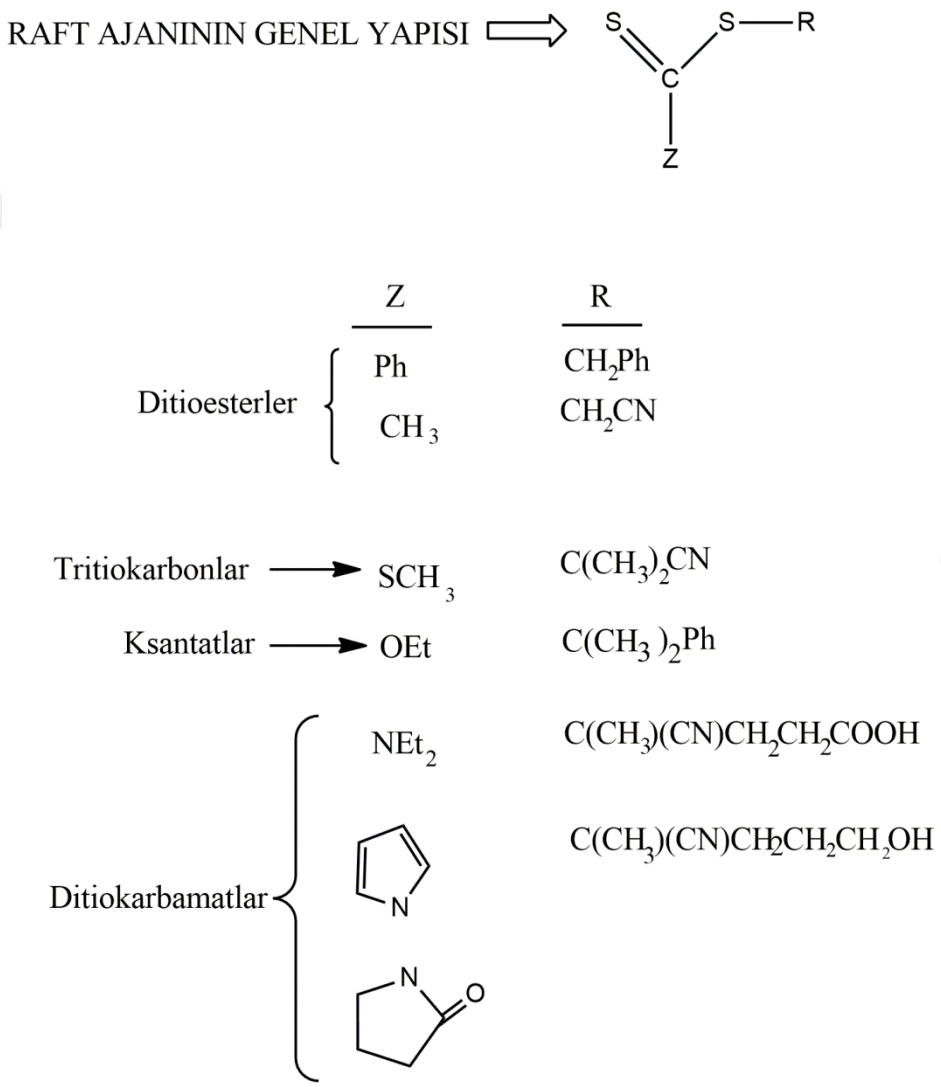
ii. Tritiyokarbonatlar (Z=Takılı Kükürt)

Hidrolitik daha kararlıdırlar. Transfer sabitleri yoktur. Daha az gecikmeye neden olurlar.

iii. Ditiyokarbamatlar (Z=Takılı Azot)

Aktive N-süpsitüentine bağlıdır. Elektronca zengin monomerlerde etkilidir.

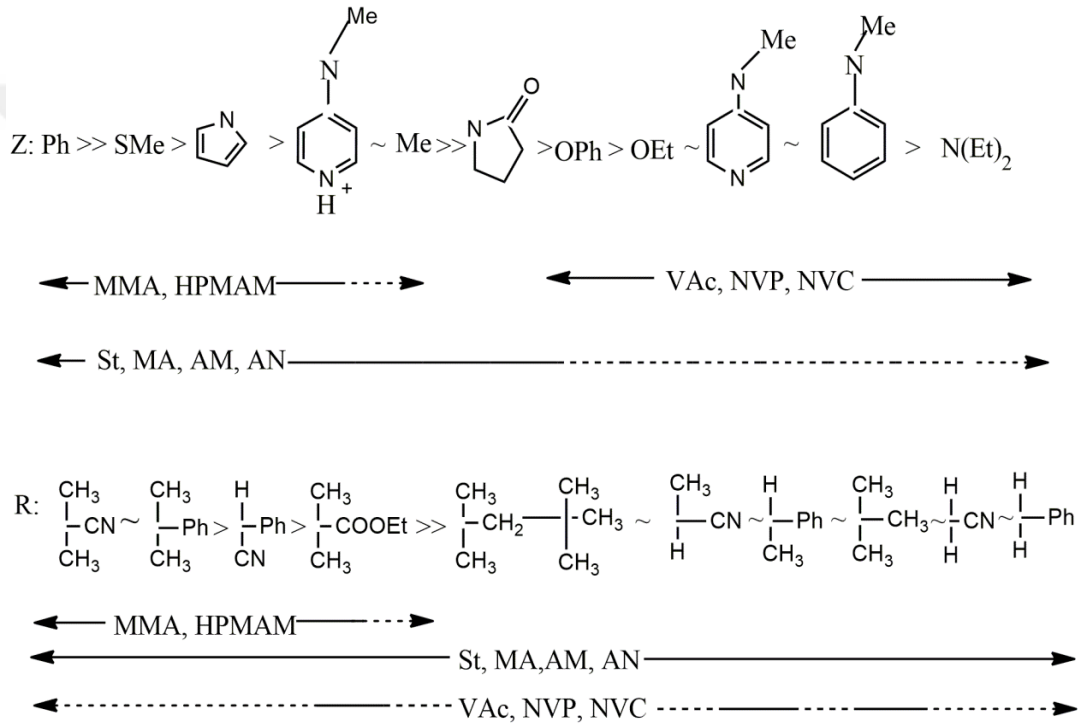
iv. Ditiyokanbonatlar (Ksantatlar) (Z=Takılı Oksijen) (Seçkin, 2015)



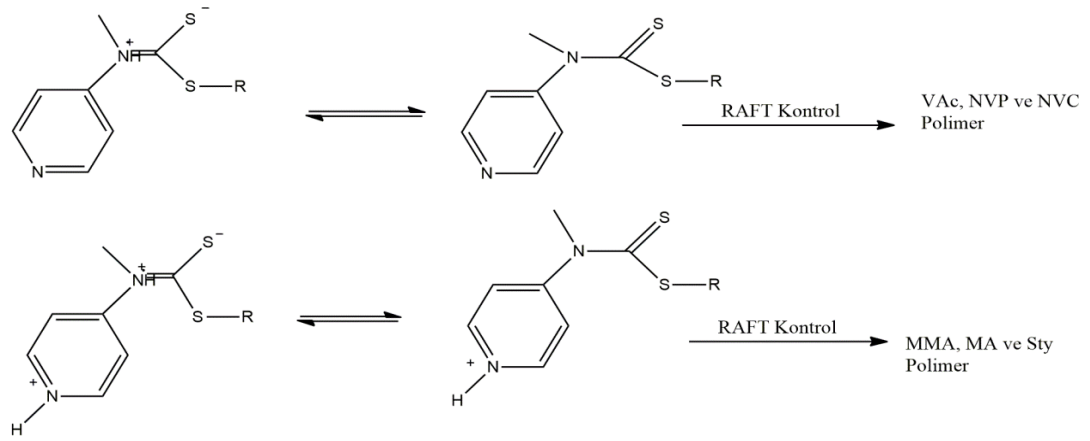
Şekil 1.33. RAFT ajanlarının R ve Z gruplarına göre çeşitli sınıflandırılması (Seçkin, 2015)

RAFT polimerizasyonun başarısı için koşullar çok önemlidir. RAFT ajanlarının etkinliği R ve Z ikame edicileri tarafından belirlenir ve seçim için kılavuzlar önerilmiştir. Çoğu monomerin polimerizasyonunu sağlamak için minimum gecikme ve yüksek canlı zincir oranı için RAFT ajanları iki gruba

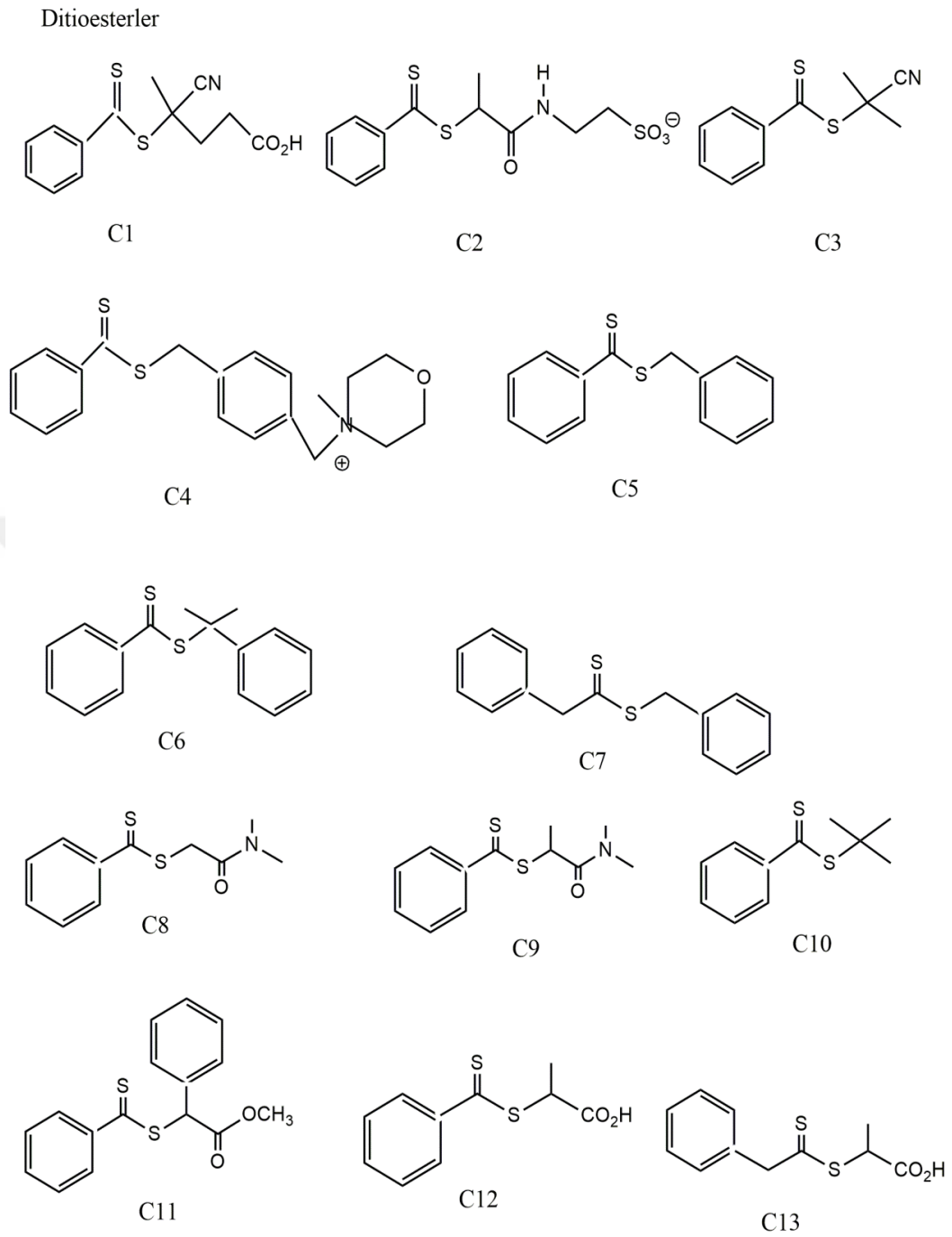
ayrılmıştır. Monomerleri daha aktif hale getirmek için yüksek aktiviteli monomerler birinci sınıftaki RAFT ajanları metakrilik yapıda; örneğin metil metakrilat (MMA), metakrilik asit (MAA), hidroksipropil metakrilamit (HPMAM), akrilik yapıda; örneğin metil akrilat (MA), akrilik asit (AA), akrilamid (AM), akrilonitril (AN), stiren kullanılır. Daha düşük aktiviteye (less activated monomers, LAM) sahip monomerleri aktifleştirmek için ikinci gruptaki RAFT ajanları, vinil asetat (VAc), N-vinilpirolidon (NVP) vd N-vinil karbazol (NVC) örnek verilebilir (Şekil1.21) (Moad ve ark., 2005; Moad ve ark., 2008).



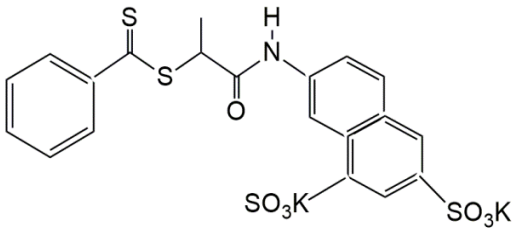
Şekil 1.34. Çeşitli amaçlar için RAFT ajanı seçim kılavuzu, soldan sağa gidildikçe; Z için ekleme oranları, transfer sabitleri azalır ve parçalanma oranları artar. R için parçalanma oranları azalır. Kesikli çizgi sınırlı kontrolü gösterir (örn, gecikme, yüksek dağılma olasılığı) (Moad ve ark., 2005; Moad ve ark., 2003)



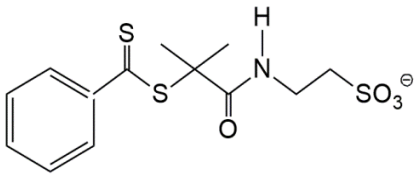
Şekil 1.35. LAM ve MAM monomerlerinin polimerleşmesinde kullanılan RAFT maddeleri (Moad ve ark. 2010)



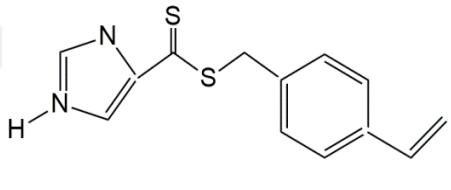
Şekil 1.36. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ditiyoesterler (Lowe ve ark., 2007)



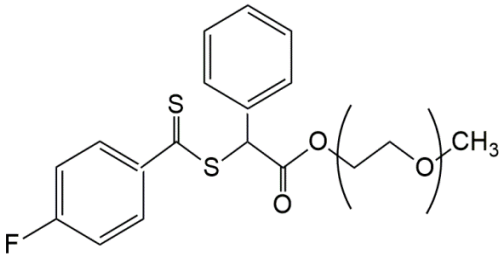
C14



C15



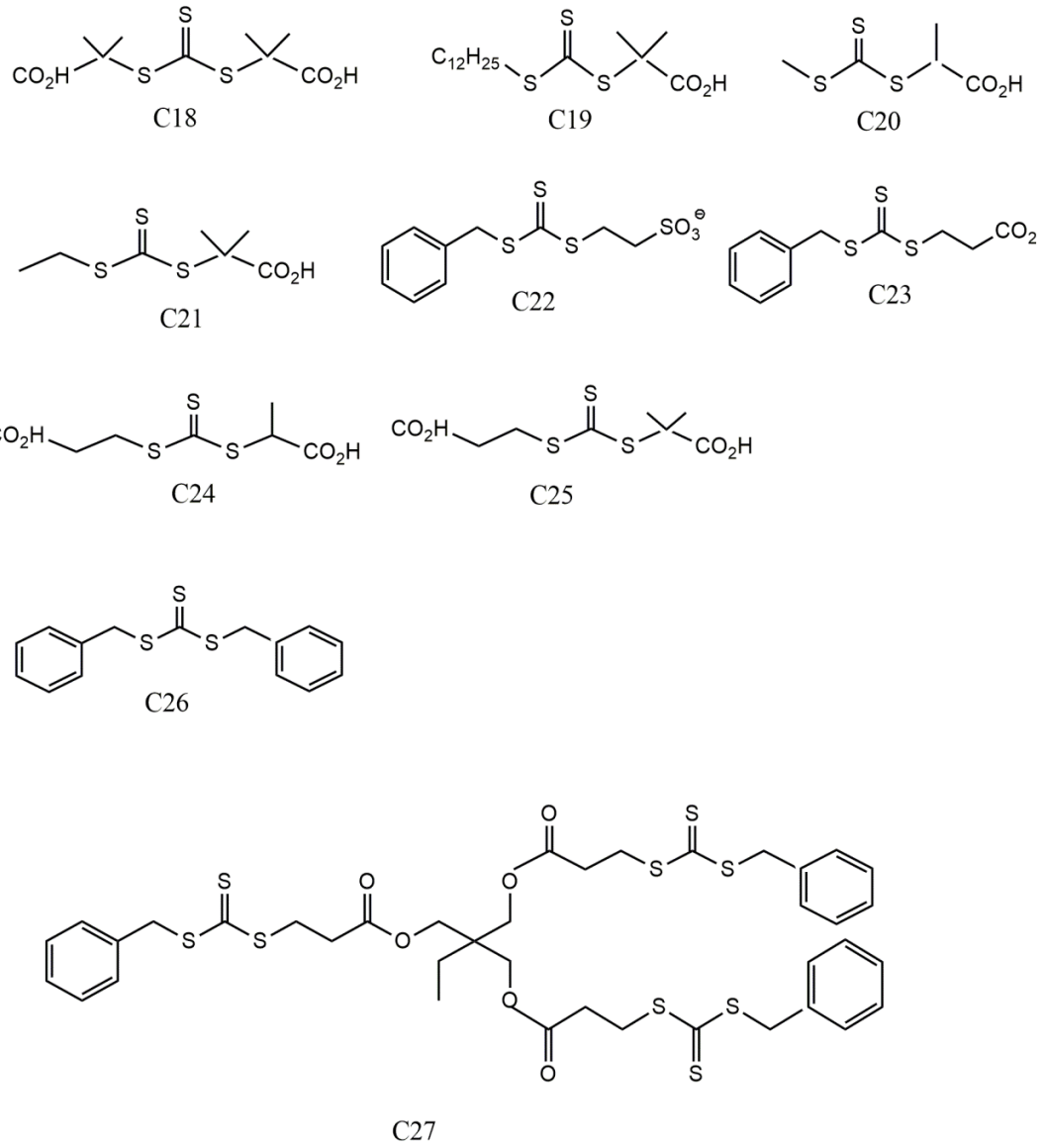
C16



C17

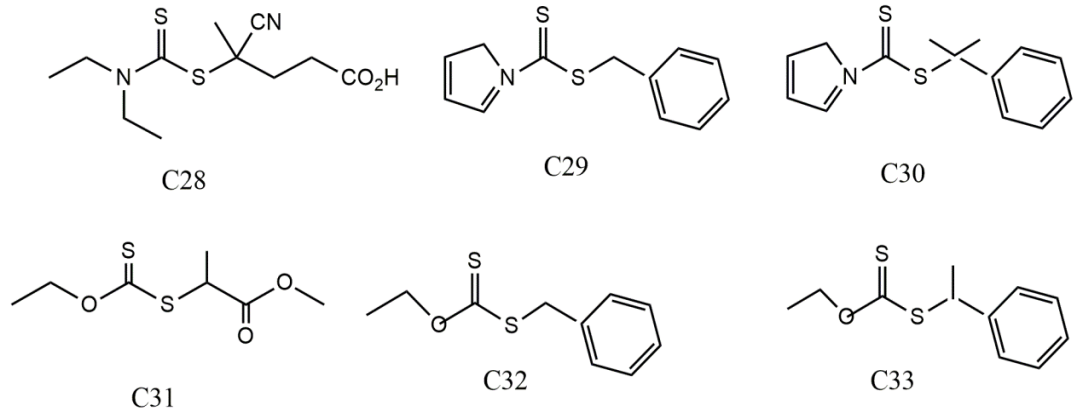
Şekil 1.37. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ditiyoesterlerin devamı (Lowe ve ark., 2007)

TRITIOKARBONATLAR



Şekil 1.38. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden tritiyokarbonatlat (Lowe ve ark., 2007)

KSANTATLAR VE DITIOKARBAMATLAR

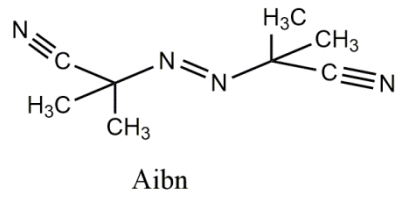


Şekil 1.39. Suda çözünür (ko)polimerlerin sentezi için kullanılmış olan RAFT zincir transfer ajanı örneklerinden ksantatlar ve ditiyokarbamatlar (Lowe ve ark, 2007)

1.3.4.3. Başlatıcılar

Birçok serbest radikal başlatıcı, 2.2'-azobisizobütironitril (AIBN), 4,4'-azobis (4-siyanopentanoik asit) (ACPA) ve dibenzilperoksit kullanılabilirken UV, gama-ışınları ve plazma da başlatıcı olarak kullanılır.

RAFT polimerizasyonunda genellikle RAFT ajanı derişimi düşüktür. Bu nedenle başlatıcı derişimi de diğer radikalik polimerizasyonlara göre daha düşüktür (Lowe ve ark, 2007).



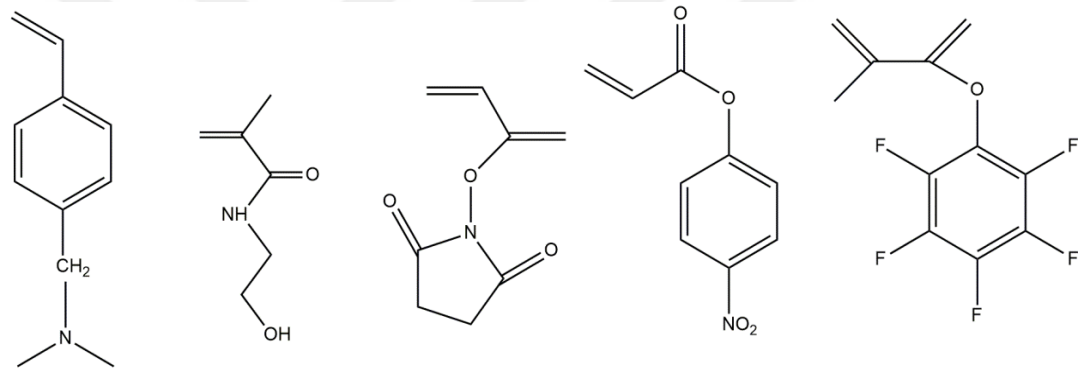
Şekil 1.40. 2.2'-azobisizobütironitril (AIBN) yapısı (Lowe ve ark., 2007)

1.3.4.4. Monomerler

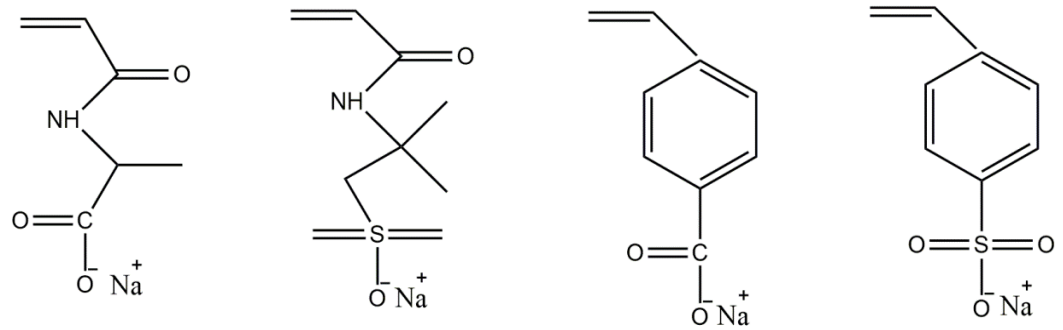
Karboksilik asitler, karboksilik asit tuzları, amitler, tersiyeraminler, hidroksil gruplar kullanılabilir. RAFT'ta kullanılan monomerlerin iki temel gruba ayıracak

olursak; çok aktif monomerler (MAM) (Örn: Stiren), az aktif monomerler (LAM) (Örn: Vinil asetat) şeklinde ayırabiliriz.

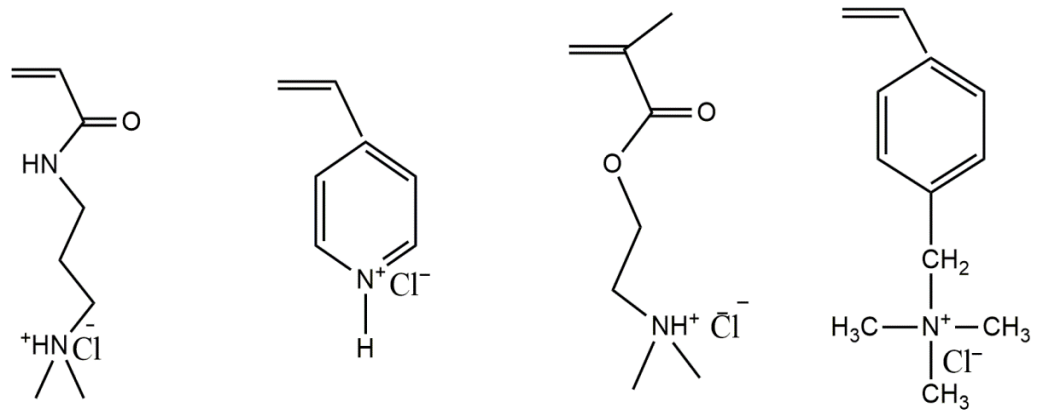
Z grubu alkil, aril vb. olan aktif RAFT ajanları, az aktif monomerlerin (LAM) polimerizasyonunu inhibe ederken, çok aktif monomerlerin (MAM) polimerizasyonunda iyi kontrol sağlar. Az aktif RAFT ajanlarından ksantat esterler az aktif monomerler (LAM) üzerinde iyi polimerizasyon sağlarlar. Burada R seçimi çok önemlidir. Az aktif monomerler (LAM) yüksek büyüme hızına sahip olduklarından bu hızla yarışabilecek ve monomerlerini hızlı bir şekilde ekleyerek yeni polimer zincirlerini verimli bir şekilde başlatabilecek uygun R gruplarına ihtiyaç duyarlar (Lowe ve ark., 2007).



Şekil 1.41. RAFT'ta kullanılan nötral monomerler (Lowe ve ark., 2007)



Şekil 1.42. RAFT'ta kullanılan anyonik monomerler (Lowe ve ark., 2007)



Şekil 1.43. RAFT'ta kullanılan katyonik monomerler (Lowe ve ark., 2007)

1.3.4.5. RAFT polimerizasyonu koşulları

RAFT polimerizasyonu 25°C-140°C arasında geniş sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilebilmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkarken polimerizasyon hızını arttırabilir seçiciliği azaltırız. Aynı şekilde RAFT polimerizasyonu yüksek basınçlarda gerçekleşebilirken, reaksiyon hızı artmakta, radikal-radikal sonlanması yavaşlamakta ve yüksek molekül ağırlıkları gözlenmektedir.

RAFT polimerizasyonu çözücü noktasında diğer radikalik polimerizasyonlardan pek farklılık göstermemektedir. Organik çözücülerin pek çoğunda, protik çözücüler, iyonik sıvılar, süper kritik CO_2 çözücü olarak kullanılabilmektedir. RAFT ajanının çözünmesi ise çok önemlidir.

RAFT polimerizasyonunda monomer konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı artarken, viskozite, sonlanma basamağı gibi difüzyon kontrollü basamakları yavaşlatır (Vasilieva, 2004; Moad, 2005; Wang, 2007).

1.3.4.6. RAFT'ın dezavantajları

RAFT' ın en sınırlayıcı özelliği oluşan ürünlerin pembe ve pembe tonlarında veya sarı renkte olmasıdır. Bunun nedeni ditiyoesterler, tiyokarbonatlar ve ksantatların zincir transfer maddesi olarak kullanılmasıdır. Uç gruplar uzaklaştırılarak bu durum giderilebilir. Bu uzaklaştırma ısıtma veya hidroliz ile

gerçekleştirilebilir. Bir diğer dezavantajı ise 1^0 ve 2^0 amin barındıran bazı monomerler RAFT ajanı ile bazı yan reaksiyonlar verebilmektedirler. Bu reaksiyonlar istenen reaksiyonlar olmadığından RAFT polimerleşmesi gerçekleşememektedir. Tabi RAFT ajanlarının ticari olarak bulunamaması ve sentezlerinin zor olması da bir dezavantaj sağlamaktadır (Moad ve ark., 2005).

1.3.5. Fotopolimerizasyon

Polimerizasyonlar çeşitli şekillerde başlatılabilir. Ultraviyole ışınları veya görünür bölge ışınları gibi ışınların yardımı ile monomerlerin polimerleştirildiği polimerizasyonlara fotopolimerizasyon denir. Fotopolimerizasyona uğrayabilen monomerlerden bazıları vinil bromür, akril amit, stiren, metil metakrilat ve vinil alkil ketonlar örnek verilebilir. Fotokimyasal başlama ile bir polimerizasyon başlatılacaksa deneysel çalışmanın 250-500 nm aralığındaki dalga boyundaki ışınlarla gerçekleştirilebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü ışınların absorblandığı ve polimerleşebildiği monomer sayısı sınırlıdır (Matyjaszewski ve ark., 1998).

Fotopolimerizasyon yönteminin tercih edilmesinin en önemli nedeni ekonomik olmasıdır. Fotopolimerizasyon uygulama süresinin kontrol edilmesi açısından da avantajlıdır. Ayrıca oda sıcaklıklarında gerçekleştirilebilen bir yöntemdir. İki tip fotobaşlatıcı tanımlanmıştır:

1.3.5.1. Tip I fotobaşlatıcılar

Radikal türleri oluştururken doğrudan ışığın absorblanması ile parçalanan başlatıcılardır. Molekül içi bir parçalanma gözlemlenir. Bu tip fotobaşlatıcılara aromatik karbonil bileşikler örnek verilebilir.

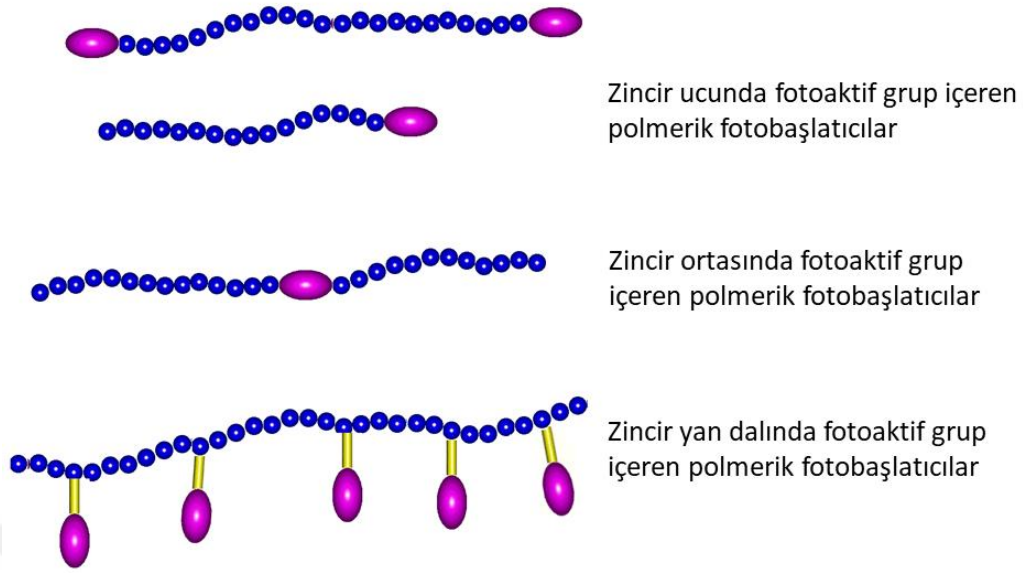
1.3.5.2. Tip II fotobaşlatıcılar

Uyarılma enerjisinin bağı kırmak için yetersiz olduğu durumlarda ışığın absorblanması ile bimoleküler bir reaksiyon ile parçalanan başlatıcılardır.

1.3.6. Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar kimyasal tepkimeleri başlatırken enerjisini ışıktan alan başlatıcılardır. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında hem düşük mol kütleli fotobaşlatıcılar hemde yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılar (polimerik fotobaşlatıcı, makrofotobaşlatıcılar) birer başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcıların yapıları ve hedef polimer üzerindeki etkileri önemlidir. Fotobaşlatıcılar geniş bir kullanım alanına sahiplerdir. Düşük mol kütleli fotobaşlatıcıların bazı özellikleri yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılardan farklıdır. Makrofotobaşlatıcıların çeşitli avantajları vardır. Örneğin yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılar uçucu değillerdir. Uçuculuk özelliğini kazanabilmeleri için çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları gerekir.

Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili yollarından biri makrofotobaşlatıcıları kullanmaktır. Terminolojik olarak Makrofotobaşlatıcı terimi **Makromoleküler** ve **fotobaşlatıcı** kavramlarının kısaltılmış şeklidir. Genel olarak makrofotobaşlatıcılar ana-zincirde ya da zincir-ucunda veya zincir-yan dalında (Şekil 1.44) polimerizasyon tepkimelerinin başlatılmasını sağlayan bir fotoreaktif birim içeren makromoleküllere makrofotobaşlatıcılar denilmektedir (Matyjaszewski ve ark., 1998).



Şekil 1.44. Makrofotobaşlatıcıların şematik gösterimi (Değirmenci, 2003)

1.3.7. Fotokimyasal polimerizasyon

Işık polimerler üzerinde hem yapıcı hem de yıkıcı etkiler sergiler. Örneğin pek çok ticari plastik oksijenli ortamda UV ışığına maruz kalınca renksizleşir veya mekanik kuvveti azalır. Plastikler fotoyükseltgenir ya da fotobozunurlar. Bu durum plastiklerin kolay yok olmasını sağladığı için atıkların ayrıştırılmasında kullanılır. Yapıcı etkilerini düşünürsek fotopolimerizasyon ile çapraz bağlı polimerler elde edilir ve kaplamalarda kullanılır.

Fotokimyasal reaksiyon,

- Fotokimyasal radikalik polimerizasyon
- Fotokimyasal katyonik polimerizasyon
- Fotokimyasal anyonik polimerizasyon

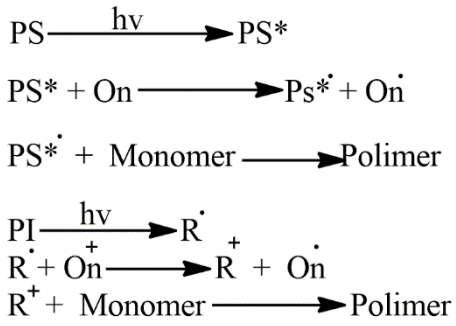
olmak üzere üçe ayrılır. Biz burada fotokimyasal katyonik polimerizasyondan bahsedeceğiz.

1.3.7.1. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon ısısal ve fotokimyasal olarak onyum tuzları ile gerçekleştirilirken ışık altında başlatıcının serbest radikal ya da katyonik tanecik oluşturması ile başlar.

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon alkil vinil eter ve siklik eterlerin polimerleştirilmesi için N-alkoksi piridinyum, diaril iyodonyum ve triaril sülfonyum tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonik polimerizasyonu doğrudan veya dolaylı olarak başlatabilmeleri için absorpsiyon dalga boylarının ışığın dalga boyu ile uygunluğu göz önüne alınır.

Kullanılan tuzların etkinlikleri spektral duyarlılıklarının uzun dalga boylarına kaydırılarak kazandırılması için fotouyarıcılar ile fotobaşlatıcılar kullanılır (Matyjaszewski ve ark., 1998).



Şekil 1.45. Fotobaşlatıcıların fotouyarılma mekanizması (Matyjaszewski ve ark., 1998)

Fotokimyasal katyonik polimerizasyonun avantjları;

- Polimerizasyon zamanının ayarlanabilmesi (kaplama teknolojisinde sertleştirme işleminin sonra yapılabilmesi)
- Büyüyen zincir sayısının sıcaklık veya ışık yoğunluğu ile ayarlanması (polimerizasyon hızının kontrolü)

şeklindedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Zincir ortası veya zincir uç grubunda kovalent olarak bağlı fotobaşlatıcı grup(lar) içeren polimerik moleküller olarak kabul edilen Makrofotobaşlatıcılar,

i. UV ile kürlenebilen kaplamalardaki uygulamaları,

ii. Büyük moleküllerin özelliklerini küçük fotobaşlatıcılarla birleştirmek,

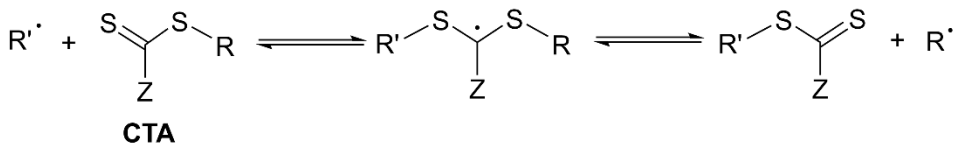
iii. Blok veya aşı kopolimer sentezleri için öncül olarak kullanımları,

nedeniyle bilimsel ve teknolojik ilgi görmüştür. (Yağcı ve ark., 2010; Corrales ve ark.,2003) Özellikle UV kürleme sistemlerinde, düşük moleküler ağırlıklı benzerleri yerine makrofotobaşlatıcılar kullanıldığında, yapıdaki polimerik zincir sayesinde formülasyona uyumsuzluk ve film yüzeyine göç etme gibi sorunlar en aza indirgenir. Dahası büyük moleküllerin uçucu olmaması nedeniyle toksisite ve koku sorunları oluşmaz. (Kreutzer ve ark., 2017; Li ve ark., 2020; Wen ve ark., 2009) İyi-tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar, bir fotopolimerizasyon reaksiyonunu başlatabilen fotofonksiyonel grup(lar)a, düşük polidispersiteler ve önceden belirlenmiş moleküler ağırlıklarına sahip polimerlerdir (Yağcı ve ark., 2003; Uyar ve ark., 2017).

Özellikle kontrollü/yaşayan polimerizasyon tekniklerinin gelişmesiyle, iyi-tanımlanmış polimerlerin sentezlenmesine yönelik yeni yöntemler geliştirilmiş ve geleneksel serbest radikal polimerizasyonunda gözlenen sınırlamalar, molekül ağırlık üzerinde zayıf kontrol, molekül ağırlığı dağılımı ve makromoleküler mimari gibi durumlar ortadan kaldırılmıştır (Grubbs ve ark., 2017; Matyjaszewski ve ark., 2012; Stridsberg ve ark., 2002). Ksantatların değişimi yoluyla geri dönüşümlü katılma ayrılma zincir transferi/makromoleküler tasarım (Destarac ve ark., 2002; Zard ve ark., 2020; Uyar ve ark., 2021) (RAFT/MADIX) polimerizasyonu, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip makrofotobaşlatıcılar da dahil olmak üzere homo-, dallanmış veya yıldız polimerlerden blok ve aşı kopolimerlerine kadar birçok kontrollü mimari, önceden belirlenmiş moleküler ağırlığa sahip bir dizi fonksiyonel polimerin sentezine olanak sağlayan kontrollü/yaşayan bir polimerizasyon tekniğidir. Kolay uygulanabilirliği, çok yönlülüğü ve yalnızca daha fazla aktifleştirilmiş monomerler (MAM'ler) değil, aynı zamanda daha az aktifleştirilmiş monomerler

(LAM'ler) dahil olmak üzere geniş bir fonksiyonel monomer ailesine uyumluluğu nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmüştür (Destarac ve ark., 2002; Stenzel ve ark., 2003). Özellikle, ksantat tipi zincir transfer ajanları (CTA) durumunda, PNVP (Nakabayashi ve ark., 2013; Guinaudeau ve ark., 2013; Nguyen ve ark., 2006; Patel ve ark., 2016) ve PVAc (Stenzel ve ark., 2003; Congdon ve ark., 2015) gibi iyi tanımlanmış poli(LAM'ler) (Nakabayashi ve ark., 2013) RAFT/MADIX yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Literatürde, farklı fonksiyonel gruplara ve iyi tanımlanmış yapılara sahip polimerler hazırlamak için farklı monomerlerin RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılan çeşitli ksantat tipi zincir transfer ajanları (CTA) bulunabilir (Patel ve ark., 2016; Fleet ve ark., 2007; Chen ve ark., 2008; Huang ve ark., 2014; Moraes ve ark., 2020; Yıldıko ve ark., 2021).

Bir RAFT ajanının yapısı (zincir transfer ajanı olarak da bilinir, CTA genel yapı Z−(CS)−SR, (Şekil 2.1.) polimerizasyonda kullanılan monomere bağlı olarak başarılı ve kontrollü bir RAFT/MADIX polimerizasyonu için büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.1. RAFT/MADIX polimerizasyonunun genel süreci (Patel ve ark., 2016)

Burada, CTA'daki R ve Z gruplarının yapısı, RAFT/MADIX polimerizasyonu sürecinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Z grubu radikal ara ürünün stabilitesini etkilerken ve polimerizasyon sırasında ekleme ve parçalanma oranlarını değiştirirken, R grubu, büyüyen polimerik zincire kıyasla iyi bir homolitik ayrılan grup ve kullanılan monomere karşı iyi bir yeniden başlatıcı tür olmalıdır. Yavaş bir ayrılma, ara ürünlerin yan reaksiyonlarda tüketilmesiyle sonuçlanırken, yeniden başlatma hızını düşürmekte, gecikmeye veya inhibisyona (durmaya) neden olur. Bu nedenle, R grubunun yapısı, ayrılmadan sonra radikali stabilize etmek için sterik etkiye sahip olan ancak monomerlerin hızlı eklenmesini engellemeyen sübstitüentler içerecek şekilde titizlikle tasarlanmalıdır (Perrier ve ark., 2017; Moad ve ark., 2005).

Çok çeşitli monomerlerle hem fotopolimerizasyon ve hem de RAFT polimerizasyonuna izin veren ksantat tipi fotoreaktif bir CTA (Z grubu olarak fotoreaktif benzoin ve R grubu olarak benzil (−CH_2−Ph)) bir CTA sentezlenmiş ve stiren (St), metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve vinil asetat (VAc) monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılmıştır (Uyar ve ark., 2019). Bu CTA, stiren ve akrilonitrilin RAFT/MADIX polimerizasyonunda mükemmel sonuçlar vermesine rağmen, metil metakrilat ve vinil asetatın RAFT/MADIX polimerizasyonunda farklı sonuçlar vermiştir. VAc ile elde edilen sonuç özellikle şaşırtıcıydı çünkü ksantat Z gruplarına sahip CTA'lar genellikle VAc gibi daha az aktifleştirilmiş monomerlerin RAFT polimerizasyonunda etkili olduğu bilinmektedir. Bu CTA'nın VAc'ye karşı etkili olmaması, yavaş ayrılma veya yeniden başlatma hızını düşürmesi gibi yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı yapıdaki R grubundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Genel olarak −CH(Ph)−COOEt yapısında R grubuna sahip CTA'ların −CH_2−Ph yapısındaki R grubuna sahip CTA'lara göre daha yüksek transfer katsayılarına ve ayrılma hızına sahip olduğu ve MMA ile oluşan polimerin mol kütlesi üzerinde daha iyi kontrolünü sağladığı bildirilmiştir (Perrier ve ark., 2017; Keddie ve ark., 2012; Moad ve ark., 2005). Yukarıda bahsedilen sebepler ışığında, bu çalışmada aynı fotoreaktif Z grubu (benzoin) içeren ancak potansiyel olarak daha iyi bir ayrılan R grubuna (−CH(Ph)−COOEt) sahip yeni bir CTA sentezlemeyi amaçladık. Sentezlediğimiz ksantat tipi bu fotoreaktif CTA, stiren (St), Metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve vinil asetat monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonuda bir ajan olarak kullanılmıştır. Belirtilen monomerlerden St, MMA ve VAc'ın RAFT/MADIX polimerizasyonu iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcılar (B-PSt, B-PMMA ve B-PVAc)'ın sentezi ile sonuçlanırken, AN monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu aynı reaksiyon koşulları altında gerçekleşmedi. Elde edilen benzoin uç fonksiyonlu iyi-tanımlanış makrofotobaşlatıcılar, B-PSt, B-PMMA ve PVAc, siklohekzen oksit (CHO) ve bütil vinil eter (BVE) monomerlerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda bir ön-polimer olarak kullanıldı ve blok kopolimerler sentezlendi.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler

3.1.1.1. Cam malzemeler

- Balon jojeler
- Şilenk tüpü
- Pyrex tüpü
- Beherler
- Huniler
- Ayırma hunileri
- Geri soğutucular
- Soğutucular
- Nuçe erleni
- Erlenmayerler
- Gooch krozesi
- Damlatma hunileri
- Bagetler
- Büretler
- Pastör pipetleri

3.1.1.2. Araç ve gereçler

- Hassas terazi
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Manyetik balıklar
- Manyetik ısıtıcılar
- Yağ banyosu
- Termostat
- 1 ile 25 mL arasındaki otomatik pipetler ve uçları
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ˚C arasını gösteren dijital termometre
- Soğutucu olarak buz-su banyosu

- Sıvı azot
- Silikajel
- Gres
- Azot gazı
- Argon gazı

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler

- Stiren (St)
- Akrilonitril (AN)
- Metil metakrilat (MMA)
- Vinil asetat (VAc)
- Siklohekzen oksit (CHO) monomerler
- N,N-dimetilformamid (DMF)
- Diklorometan (CH_2Cl_2)
- Kalsiyum hidrit (CaH_2)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Bütil vinil eter (BE)
- Benzoin
- Karbon disülfit (CS_2) (anhydrous, ≥99%)
- Etil 2-bromo-2-fenilasetat (%97)
- 4,4'-azobis (4-siyanovalerik asit) (ACVA)
- Difeniliyodonyum hegzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$)
- Sodyum hidrit (NaH)

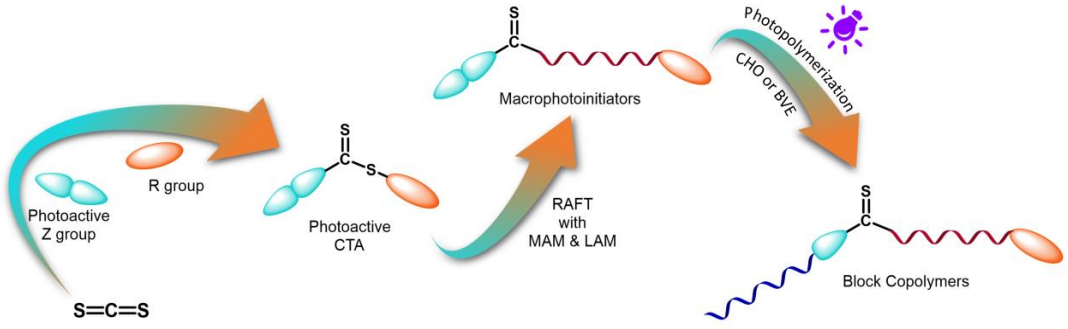
3.1.3. Kullanılan cihazlar

Tartım için, AW 320 SHIMADZU marka hassas terazi kullanılmıştır. Yapı aydınlatması amacıyla, Agilent 400 MHz NMR spektrometresi, ^1H NMR için 400 MHz ve ^{13}C NMR 100 MHz frekansta NMR cihazı, Infrared ölçümleri için Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi, Perkin-Elmer model Lamba 25 UV-Vis spektrofotometresi, Floresans ölçümleri için bir Perkin–Elmer model LS 55 spektrometresi kullanılmıştır. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında 15 adet Philips

TL 8W/08 BLB lambaya sahip silindir tipinde (merry-go-round) bir fotoreaktör kullanılmıştır. Polimerlerin molekül ağırlıklarının ölçümündeViscotek VE 3580 kırılma indisi (RI) dedektörülü bir Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler system Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılmıştır. Etüv için Memmert UN 110 kullanılmıştır. Kromatografi için TLC Siligacel 60 F254 (Merck 5554) hazır plakalar ince tabaka kromatografisi için kullanılmıştır. Son olarak Rotary Evaprator, Heidolph- Hei-VAP Advantage ve ısıtmalı manyetik karıştırıcı olarak Heidolph-MR Hei-End kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntemler; temel organik sentezler, RAFT/MADIX polimerizasyonu ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemleridir. Çalışmamızda öncelikle RAFT/MADIX polimerizasyonu metodu ile iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu B-PSt, B-PMMA ve B-PAVc makrofotobaşlatıcıları sentezlendi ve daha sonra fotokimyasal katyonik polimerizasyonda CHO ve BVE monomerleri varlığında birer ön polimer olarak kullanılarak blok kopolimer elde edildi. Genel olarak çalışmamızdaki yöntem aşamalarımız aşağıda şematize edilmiştir.



Şekil 3.1. Genel olarak çalışmamızdaki yöntem aşamaları şeması

3.3. Sentez

3.3.1. Benzoin fonksiyonlu fotoreaktif RAFT/MADIX ajanının sentezi [B-CTA(1)]

İçerisinde manyetik karıştırıcı bulunan, bir boynuna üç yollu musluğa bağlı vakum ve argon gazı hattı takılı iki boyunlu 250 mL'lik bir cam balona Sodyum hidrür (NaH) (483 mg, 12.09 mmol) argon gazı alında konuldu ve balonun ağzı kauçuk bir septum ile kapatıldı. Daha sonra bir şırınga yardımıyla balona kuru THF (80 mL) ilave edildi. Argon gazı altında başka bir balonda hazırlanan 60 mL THF içindeki benzoin (1.82 g, 8.57 mmol) çözeltisi, bir şırınga ile 30 dakika boyunca reaksiyon balonuna damla damla ilave edildi. Karışımın rengi ilk önce kül rengine döndü ve ekleme sırasında karardı. Bu koyu karışım, H_2 gazı oluşumundan kaynaklanan kabarcıklanma durana kadar argon gazı altında oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı ve daha sonra 5 dakika boyunca bir şırınga ile damla damla CS_2 (0.79 mL, 997 mg, 13.10 mmol) ilave edildi. Çözeltinin rengi, ekleme sırasında yavaş yavaş siyahtan açık kahverengiye döndü. Reaksiyon, oda sıcaklığında bir saat daha karıştırıldıktan sonra, bir şırınga ile reaksiyon karışımına yavaş yavaş etil 2-bromo-2-fenilasetat (1.5 mL, 2.08 g, 8.57 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımının rengi hızla açık turuncu oldu ve karışım 3 saat daha karıştırıldı. Reaksiyonun takibi TLC ile yapıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra cam balon bir buz-su banyosunda soğutuldu. Karışım dietil eter ile seyreltildi ve üzerine dikkatli bir şekilde doymuş sulu NH_4CI ilave edildi. Karışım, bir ayırma hunisine alındı ve organik faz dietil eter ile üç kez ekstrakte edildi. Birleştirilen organik katman, suyla yıkandı, susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve süzüldü. Katı kısım atıldı, Organik kısımdaki çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı ve geriye açık turuncu renkli yapışkan bir madde kaldı. Elde edilen bu fotoreaktif RAFT ajanı, çözücü olarak heksan:etil asetat (9:1, v/v) kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı (Rf. 0.3). Verim: 2.48 g, %64.

$C_{25}H_{22}O_4S_2$: (450.57) Hesaplanan: C: 66.64%, H: 4.92%, S:14.23%; Bulunan: C: 66.52%, H: 4.79%, S:14.10%

3.3.2. RAFT/MADIX polimerizasyonuyla makrofotobaşlatıcıların [B-PSt (2), B-PSt (3), B-PMMA (4), B-PMMA (5), B-PVAc (6), B- PVAc (7)] sentezi için genel prosedür

İyice temizlenmiş kuru bir Schlenk tüpüne Ar (Argon) gazı altında aşağıda her bir makrofotobaşlatıcı sentezi için belirtilen miktarlarda fotoreaktif zincir transfer ajanı (B-CTA1), ACVA, monomer ve kuru DMF konuldu. Ardından karışımın içerisinde hava kalmaması için üç defa donma-pompa-çözme (freeze-pump-thaw) işlemi uygulandıktan sonra Schlenk tüpü Ar gazı atmosferi altında kapatıldı. Argon atmosferinde polimerizasyon reaksiyonu, reaksiyon karışımı viskoz hale gelene kadar 70°C'de karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına soğumaya bırakıldı.

Viskoz karışım dikolorometan ile seyreltildi ve soğuk metanolde (dikolorometan ile seyreltilen viskoz karışımın yaklaşık on katı kadar) çöktürüldü. Yalnız poli(vinil asetat) soğuk heksanda çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesinde süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve beyaz katı kısım (makrofotobaşlatıcı) 3 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Monomer dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

B-PSt (2): ($[St]_0:[CTA]_0:[ACVA]_0$ = 20:1:0.2) St (1 mL, 906 mg, 8.70 mmol), P-CTA (196 mg, 0.435 mmol), ACVA (24.4 mg, 0.087 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 16 h, dönüşüm: 425 mg (54%), $M_{n\ theo}$ = 1575, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 2430, $M_{n\ GPC}$ = 2400, M_w/M_n = 1.22

B-PSt (3): ($[St]_0:[CTA]_0:[ACVA]_0$ = 40:1:0.2) St (1 mL, 906 mg, 8.70 mmol), P-CTA (98 mg, 0.218 mmol), ACVA (12.2 mg, 0.044 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 20 h, dönüşüm: 466 mg (65%), $M_{n\ theo}$ = 3160, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 4510, $M_{n\ GPC}$ = 4600, M_w/M_n = 1.30

B-PMMA (4): ($[MMA]_0:[CTA]_0:[ACVA]_0$ = 20:1:0.2) MMA (1 mL, 936 mg, 9.32 mmol), P-CTA (210 mg, 0.466 mmol), ACVA (26.1 mg, 0.093 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 3 h, dönüşüm: 767 mg (82%), $M_{n\ theo}$ = 2100, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 2450, $M_{n\ GPC}$ = 2500, M_w/M_n = 1.20

B-PMMA (5): ($[MMA]_0:[CTA]_0:[ACVA]_0$ = 40:1:0.2) MMA (1 mL, 936 mg,

9.32 mmol), P-CTA (105 mg, 0.234 mmol), ACVA (13.1 mg, 0.046 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 7 h, dönüşüm: 657 mg (70%), $M_{n\ theo}$ = 3260, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 4460, $M_{n\ GPC}$ = 4300, M_w/M_n = 1.29

B-PVAc (6): ($[VAc]_0$:$[CTA]_0$:$[ACVA]_0$ = 20:1:0.2) VAc (1 mL, 934 mg, 10.85 mmol), P-CTA (244 mg, 0.542 mmol), ACVA (30 mg, 0.108 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 52 h, dönüşüm: 871 mg (74%) $M_{n\ theo}$ = 1535, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 1915, $M_{n\ GPC}$ = 2100, M_w/M_n = 1.12

B-PVAc (7): ($[VAc]_0$:$[CTA]_0$:$[ACVA]_0$ = 40:1:0.2) VAc (1 mL, 934 mg, 10.85 mmol), P-CTA (122 mg, 0.271 mmol), ACVA (15 mg, 0.054 mmol), DMF (1 mL). Reaksiyon süresi: 52 h, dönüşüm: 824 mg (78%) $M_{n\ theo}$ = 3140, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 3890, $M_{n\ GPC}$ = 4000, M_w/M_n = 1.18

3.3.3. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile iki bloklu kopolimerlerin sentezi [PSt-b-PCHO (8), PMMA-b-PCHO (9), PVAc-b-PCHO (10), PSt-b-PBVE (11), , PMMA-b-PBVE (12), PVAc-b-PBVE (13)]

Makrofotobaşlatıcılar (B-PSt (2) veya B-PMMA (4) veya B-PVAc (6)) (50 mg), onyum tuzu ($Ph_2I^+PF_6^-$) (5×10^{-3} M, 3 mg) ve kuru 1 mL sikloheksen oksit (970 mg) (CHO) azot gazı altında iyi kurutulmuş bir Pyrex tüpüne konuldu ve daha sonra tüm katı reaktanların çözülmesi sağlandı. Şeffaf reaksiyon karışımının 5 dakika süreyle N_2 gazından geçirildikten sonra, tüp sıkıca kapatıldı ve nominal olarak 350 nm'de ışık yayan 15 lambaya (Philips 8W/08) sahip atlıkarınca (merry-go-round) tipi bir fotoreaktöre yerleştirildi. Reaksiyonun oda sıcaklığında belirli bir süre ışınlanmasından sonra (bakınız Çizelge 4.2), şeffaf ve berrak toplu çözelti viskoz bir karışım haline geldi. Tüp daha sonra reaktörden çıkarıldı ve ürün diklorometan ile seyreltildi ve soğuk metanol (120 mL) içerisine damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesinde süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve katı kısım (blok kopolimer) 3 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Monomer (CHO) dönüşümleri gravimetrik olarak hesaplandı.

Bütil vinil eter (BVE) monomerinin fotopolimerizasyonunda, 50 mg

makrofotobaşlatıcı, 1 mL (774 mg) BVE monomeri, 4.5 mg $Ph_2I^+PF_6^-$ (5 x 10^{-3} M) ve 0,5 mL diklorometan kullanılarak yukarıda açıklanan prosedürün aynısı izlendi. Makrofotobaşlatıcıların butil vinil eter içindeki çözünürlük probleminin üstesinden gelmek için reaksiyon karışımına biraz diklorometan ilave edildi. Her iki monomerle yapılan deneylerde, makrofotobaşlatıcı içermeyen sadece onyum tuzu $Ph_2I^+PF_6^-$ ve monomer içeren bir kontrol deneyi de aynı miktar ve aynı reaksiyon koşulları altında gerçekleştirildi. Kontrol deneyleri, yalnızca ihmal edilebilir miktarda polimerler verdi.

PSt-*b*-PCHO (**8**): Dönüşüm: 378 mg, 37%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 36800, $M_{n\ GPC}$ = 12200, M_w/M_n = 1.98

PMMA-*b*-PCHO (**9**): Dönüşüm: 273 mg, 28%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 34400 $M_{n\ GPC}$ = 10800, M_w/M_n = 2.10

PVAc-*b*-PCHO (**10**): Dönüşüm: 400 mg, 41%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 37250, $M_{n\ GPC}$ = 11300, M_w/M_n = 2.11

PSt-*b*-PBVE (**11**): Dönüşüm: 358 mg, 46%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 23000, $M_{n\ GPC}$ = 8600, M_w/M_n = 1.98

PMMA-*b*-PBVE (**12**): Dönüşüm: 325 mg, 42%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 20200, $M_{n\ GPC}$ = 8200, M_w/M_n = 1.96

PVAc-*b*-PBVE (**13**): Dönüşüm: 340 mg, 44%, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 23450, $M_{n\ GPC}$ = 9100, M_w/M_n = 2.09

3.4. Karakterizasyon

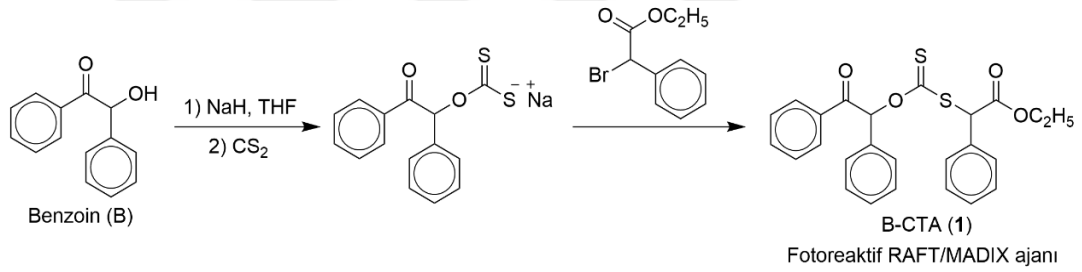
FT-IR spektrumları, bir Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresine kaydedildi. NMR analizleri, ortam sıcaklığında bir Agilent 400 MHz NMR spektrometresi üzerinde döteryumlu çözücülerde ^1H NMR için 400 MHz'de ve ^{13}C NMR deneyleri için 100 MHz'de kaydedildi. Veriler MesReNova yazılımı ile işlendi. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri, bir pompa, üç ViscoGEL GPC kolonu (G2000HHR, G3000HHR ve G4000HHR), bir Viscotek UV dedektörü ve 30 °C'de dakikada 1.0 mL THF akış hızına sahip bir Viscotek diferansiyel kırılma indisi dedektöründen oluşan bir Viscotek GPCmax Otomatik

Örnekleyici sisteminde gerçekleştirilmiştir. Dedektörler, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polistiren standartlarıyla kalibre edilmiştir. Veriler, Viscotek OmniSEC Omni-01 yazılımı kullanılarak analiz edildi. UV görünür spektrumları, bir Perkin-Elmer model Lambda 25 spektrofotometresine kaydedildi. Floresans spektrumları, bir Perkin-Elmer model LS 55 spektrometresine kaydedildi. B-CTA'nın elementel analiz sonuçları, bir CHNS-932 LECO cihazında gerçekleştirildi.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

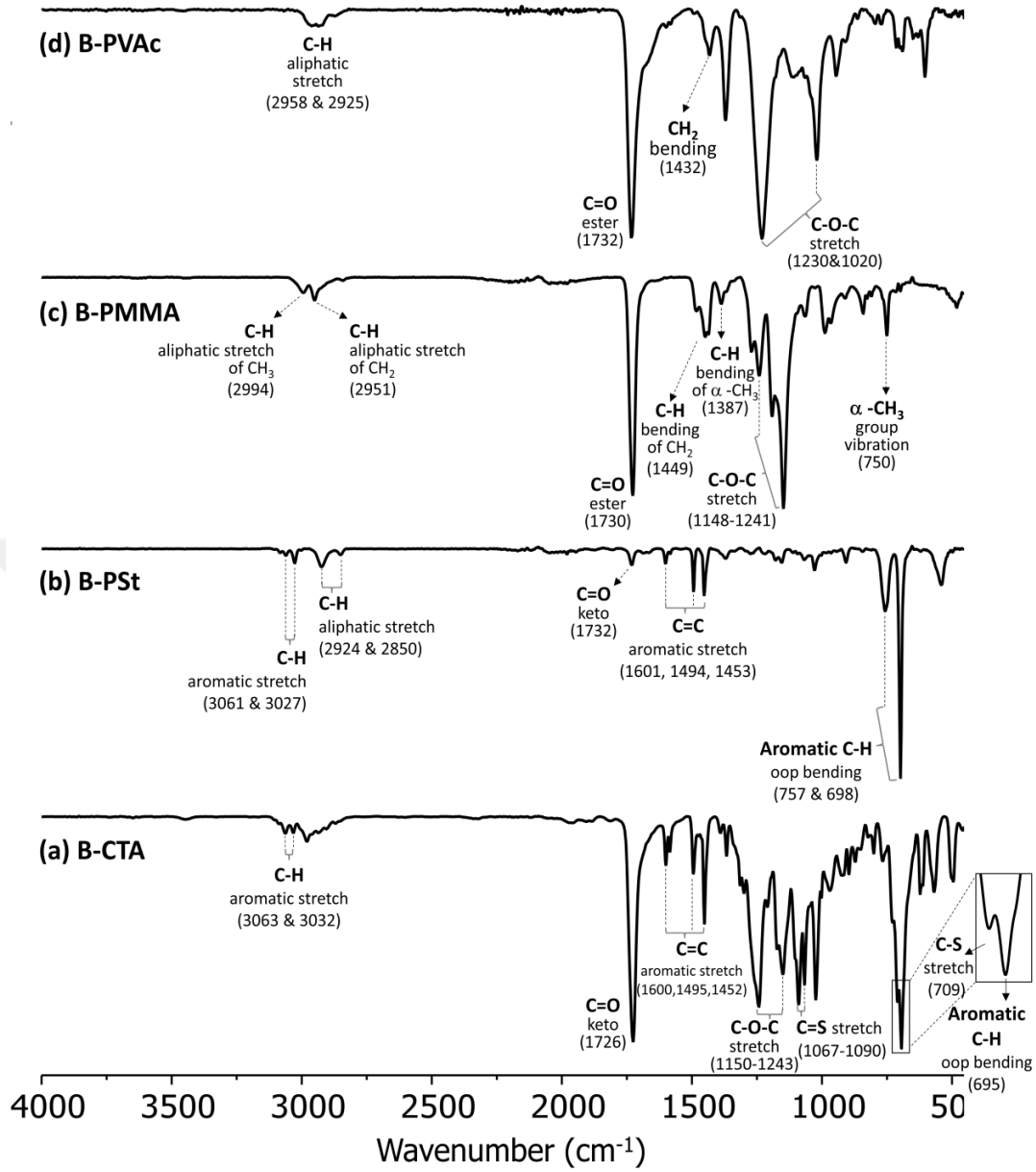
4.1. Fotoreaktif RAFT/MADIX Ajanı Sentezi [B-CTA (1)]

Fotoreaktif benzoin fonksiyonel grubuna sahip RAFT/MADIX ajanı, B-CTA (1), Uyar ve ark. tarafından açıklanan prosedüre göre tek kap iki aşamalı sistemde sentezlendi (Uyar ve ark., 2019). İlk basamakta, sodyum O-(2-okso-1,2-difeniletil)karbonoditioat, benzoinin NaH ve CS_2 ile THF içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla sentezlendi. İkinci basamakta, bu karışıma etil 2-bromo-2-fenilasetat ilave edilerek hedef ksantat molekülü olan B-CTA(1) sentezlendi. (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1. Tek kap, iki aşamalı bir sistemde B-CTA (1) sentezi

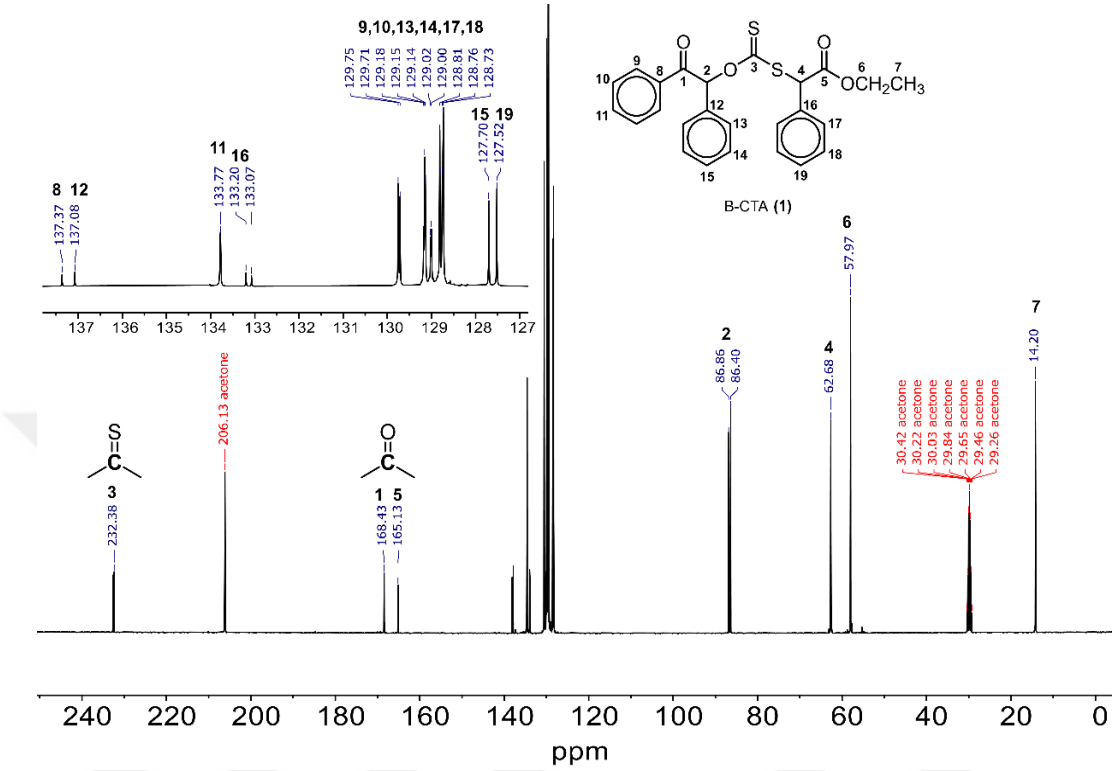
Element analizi ve spektroskopik ölçümler, B-CTA(1) 'nın yapısını doğruladı. Şekil 4.2.(a)'da gösterilen ürünün B-CTA (**1**)'in FT-IR spektrumu, benzoin kısmının C=O keto grubu için 1726 cm^{-1}'de, C−O−C gerilmesi için 1150-1243 cm^{-1}'de ve C=S germe titreşimleri için 1067-1090 cm^{-1}'de güçlü absorbanslar verdi. B-CTA (1)'in diğer karakteristik absorpsiyon pikleri, Şekil 4.2.(a)'daki IR spektrumunda gösterilmektedir.



Şekil 4.2. (a) B-CTA (**1**), (b) B-PSt (**2**), (c) B-PMMA (**4**), and (d) B-PVAc (**6**)'nın FT-IR spektrumları

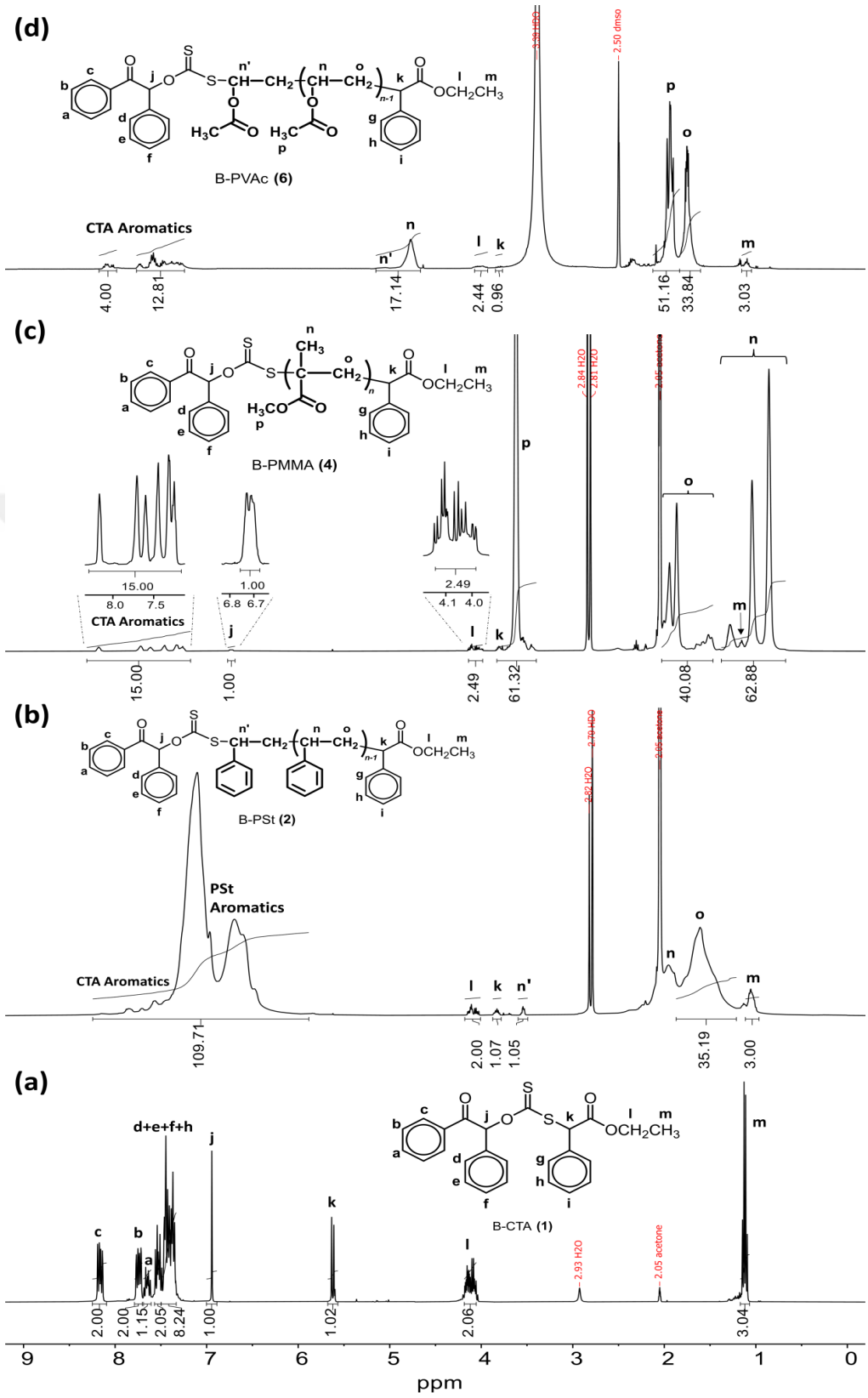
Şekil 4.3.'de B-CTA (1)'in ^{13}C NMR spektrumu C atamaları ile birlikte gösterilmiştir. Bir C=S ve iki C=O pikinin mevcudiyeti ^{13}C NMR analizi ile teyit edildi. −O−(C=S)−S'nin tiyoketon karbonu (C-3) 232.38 ppm'de bitişik elektronegatif O ve S atomlarının koruyucu etkisinden dolayı, 168.43 ve 165.13 ppm'deki keto karbonlara (C-1 ve C-5) kıyasla nispeten daha düşük bir alanda rezonansa girmiştir. Aromatik karbonlar 127 ile 138 ppm aralığında görülürken, alifatik karbonlar yukarı alan bölgesinde 13 ppm ile 87 ppm arasında sinyaller verdi. Beklenildiği gibi, metin karbonları (C-2 ve C-4), komşu elektronegatif atomlar ve

aromatik pi elektronları tarafından yüksek düzeyde antiperdeleme ortamları nedeniyle güçlü aşağı alan kaymaları yaşar.



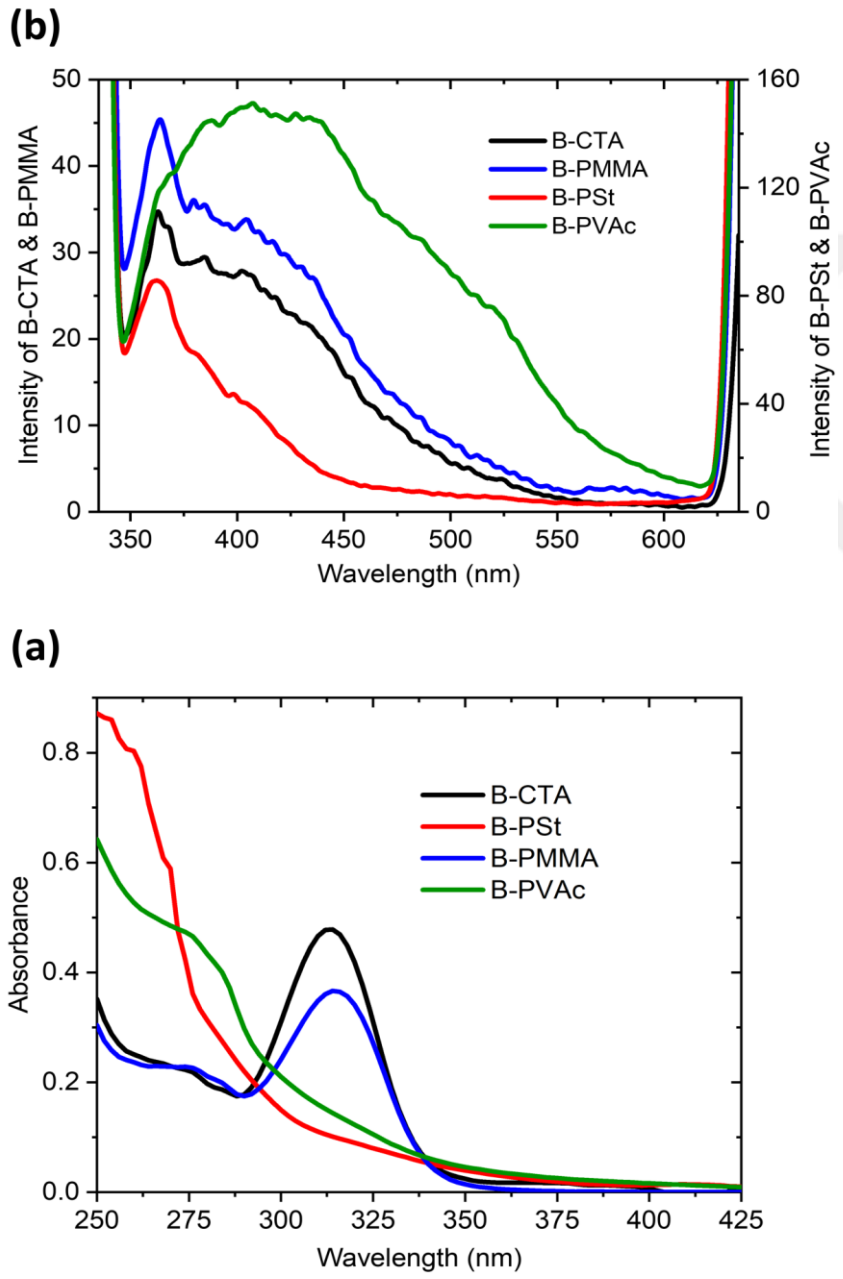
Şekil 4.3. B-CTA (1)'nın ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 4.4.(a)'da kapsamlı atamalarla gösterilen B-CTA (1)'nın ^{1}H NMR spektrumunda; aromatik protonlar 7.30-8.25 ppm'de, −OCH− (proton j) 6.94 ppm'de, −SCH− (proton k) 5,62 ppm'de, $-OCH_2-$ (proton l) 4,04-4,20 ppm'de ve $-CH_3$ (proton m) 1,12 ppm'de karakteristik sinyaller verdiği görülmektedir.



Şekil 4.4. (a) B-CTA (**1**), (b) B-PSt (**2**), (c) B-PMMA (**4**) ve (d) B-PVAc (**6**)'ların ^{1}H NMR spektrumları

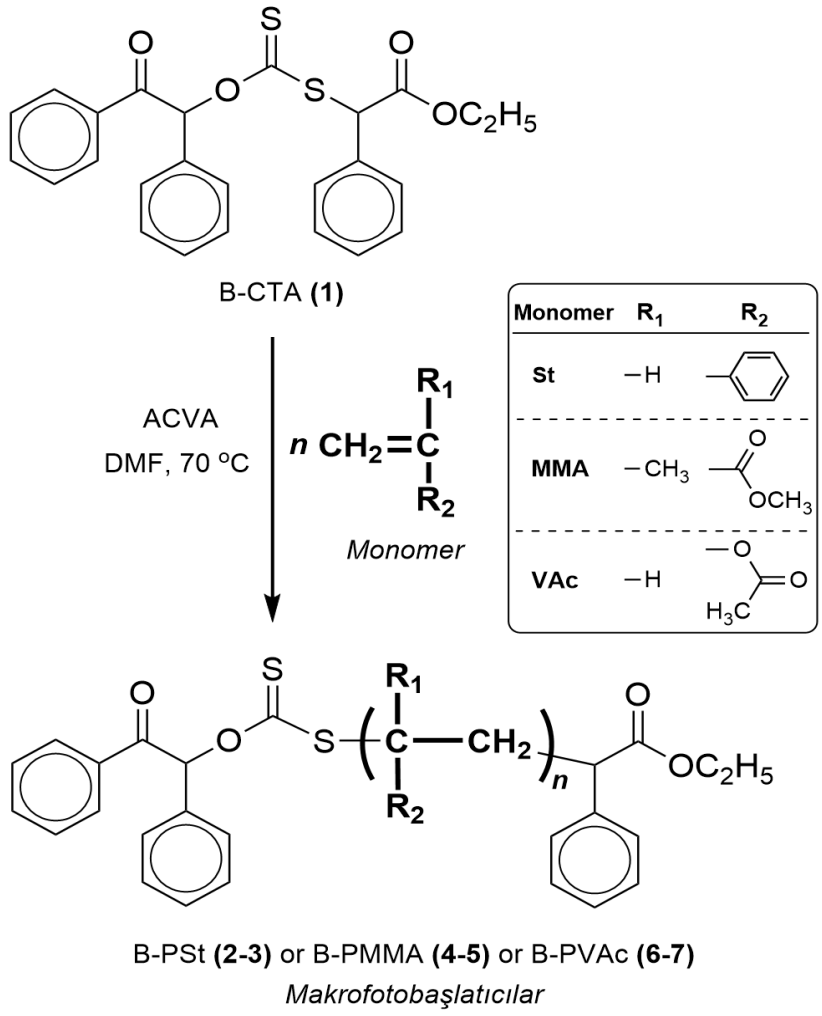
Ayrıca, B-CTA (1)'in yapısı, sırasıyla Şekil 4.5.(a) ve 4.5.(b)'de gösterilen UV absorpsiyon ve floresans emisyon ölçümleri ile doğrulanmıştır. RAFT/MADIX ajanının UV spektrumunda, 290 ve 400 nm aralığında benzoin türevlerinin tipik absorpsiyon bandı görülmektedir. Floresans emisyon spektrumunda ise 365 nm'de benzoin grubunun fenil keton kromoforunun titreşim bandı görülmektedir.



Şekil 4.5. **(a)** CH_2Cl_2'deki B-CTA (**1**) (2.03×10^{-4} mol L^{-1})**,** B-PSt (**2**) (0.33 g L^{-1}), B-PMMA (**4**) (0.50 g L^{-1} g L^{-1}) ve B-PVAc (**6**) (0.11 g L^{-1})'nın UV spektrumları. **(b)** B-CTA (**1**) (1.05×10^{-3} mol L^{-1})**,** B-PSt (**2**) (0.015 g L^{-1}), B-PMMA (**4**) (0.33 g L^{-1}) ve B-PVAc (**6**) (0.037 g L^{-1})'nın Floresans (λ_{exc}= 325 nm) spektrumları

4.2. RAFT/MADIX Polimerizasyonu ile Makrofotobaşlatıcıların Sentezi

CTA'deki R ayrılan grubun RAFT/MADIX polimerizasyonundaki etkinliğini incelemek için daha önce Uyar ve arkadaşları tarafından RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentezlenen makrofotobaşlatıcıların sentezinde uygulanan koşulların aynısı burada da uygulandı. (Uyar ve ark., 2019) Bu amaçla stiren (St), metil metakrilat (MMA), akrilonitril (AN) ve vinil asetat (VAc) monomer olarak kullanıldı. Bu çalışmada daha iyi bir karşılaştırma için daha önce gerçekleştirilen RAFT/MADIX polimerizasyon koşulları burada da uygulandı. Aşağıda Şekil 4.6.'da RAFT/MADIX polimerizasyonu ile elde edilen iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcıların sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 4.6. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcıların sentezi

Farklı [monomer]:[B-CTA (**1**)]:[ACVA] oranlarında iki sentez gerçekleştirldi. Birinci sentezde; [monomer]:[B-CTA (**1**)]:[ACVA] = 20:1:0.2 olarak ve ikinci sentezde ise [monomer]:[B-CTA (**1**)]:[ACVA] = 40:1:0.2 olarak alındı. Makrofotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili reaksiyon koşulları ve sonuçları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. RAFT/MADIX polimerizasyonu ile makrofotobaşlatıcıların sentezi ve deneysel veriler

Makro fotobaşlatıcı	Monomer	Süre (h)	Dönş. (%)	$M_{n\ theo}$ (g/mol)	DP_n[d]	$M_{n\ H\ NMR}$[d] (g/mol)	$M_{n.GPC}$[e] (g/mol)	M_w/M_n[e] *(Đ)*
B-PSt (**2**)[a]	St	16	54	1575	19	2430	2400	1.22
B-PSt (**3**)[b]	St	20	65	3160	39	4510	4600	1.30
B-PMMA (**4**)[a]	MMA	3	82	2100	20	2450	2500	1.20
B-PMMA (**5**)[b]	MMA	7	70	3260	40	4460	4300	1.29
B-PVAc (**6**)[a]	VAc	36	74	1535	17	1915	2100	1.12
B-PVAc (**7**)[b]	VAc	36	78	3140	40	3890	4000	1.18
B-PAN[a,b]	AN	90[c]	-	-	-	-	-	-

[a] Polimerizasyon koşulları; [Monomer]:[CTA-PI]:[ACVA] = 20:1:0.2, DMF, 70 °C.[b] Polimerizasyon koşulları; [Monomer]:[CTA-PI]:[ACVA] = 40:1:0.2, DMF, 70 °C.[c]4 gün geçmesine rağmen polimer oluşmadığı için polimerizasyon reaksiyonu durdurulmuştur.[d] Makrofotobaşlatıcıların ^{1}H-NMR spektrumlarından hesaplanmıştır.[e] PSt standartlarına göre GPC tarafından belirlendi.

Sentezlenen makrofotobaşlatıcılarını karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR, GPC, UV-vis ve floresans teknikleri ile yapıldı. B-PSt, B-PMMA ve B-PVAc'nin fonksiyonel gruplarını belirlemek için FT-IR spektroskopisi kullanıldı ve bunların spektrumları sırasıyla Şekil 4.2.(b), 4.2.(c) ve 4.2.(d)'de verilmiştir. Şekil 4.2.(b)'deki B-PSt spektrumunda, 1732 cm^{-1}'deki bant, CTA'daki keto karbonil pikinin karakteristik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Beklendiği gibi, bu pik, Şekil 4.2.(c) ve 4.2.(d)'deki diğer polimerlerin karbonil piklerine kıyasla nispeten küçüktür, çünkü diğerlerinden farklı olarak, bu karbonil tekrar eden bir birim değildir. Sadece aromatikler ve olefinler 3000 cm^{-1} üzerinde C−H gerilme bantları gösterdiğinden, 3061 ve 3027 cm^{-1}'deki iki bant, aromatik =C−H gerilme titreşimi absorpsiyonlarına aittir. 1601, 1494 ve 1453 cm^{-1}'deki üç bant, aromatik C=C gerilme titreşimi absorpsiyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu bantlar (=C-H ve C=C) aromatik halkaların varlığını doğrulamaktadır. 757 ve 698 cm^{-1}'deki pikler, C-H düzlem dışı

bükülme titreşimi absorpsiyonuna karşılık gelmaktedir, bu da tek sübsitüentli bir benzen yapısını doğrulamaktadır. 2924 ve 2850 cm^{-1}'deki absorpsiyon bantları, B-PSt'nin alifatik −C−H gerilmelerine aittir (Fang ve ark., 2010). Şekil 4.2.(c)'deki B-PMMA'nın FT-IR spektrumundan, PMMA'nın sırasıyla -CH_3 ve -CH_2- gruplarından kaynaklanan 2994 ve 2951 cm^{-1}'de iki alkil C-H gerilme titreşimi absorpsiyonu görülebilir. 1730 cm^{-1}'deki yoğun pik, esas olarak PMMA'nın tekrar eden akrilat karboksil biriminin C=O karbonil gerilme titreşim bandına ait olup CTA grubunun daha az yoğun karbonil gerilme bantlarını örtmüştür. 1148 ve 1241 cm^{-1}'deki iki ayırt edici bant, PMMA'nın C−O−C germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1387 ve 750 cm^{-1}'deki absorpsiyonlar, α-metil grubu titreşimlerine aittir ve 1449 cm^{-1}'deki bant, -CH_2 grubunun C-H bağlarının bükülme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Duan ve ark., 2008). Şekil 4.2.(d)'deki B-PVAc'nin FT-IR spektrumunda görüleceği gibi alifatik C−H gerilmeleri 2958 ve 2925 cm^{-1}'de, -CH_2 bükülmesi 1432 cm^{-1}'de ve C−O−C gerilme titreşimleri de 1230-&1020 cm^{-1}'de karakteristik bantlar vermiştir (Açık ve ark., 2019). 1732 cm^{-1}'deki yoğun bant PVAc ester gruplarının tipik karbonil −C=O gerilme titreşimlerine ait olup CTA karbonillerinin −C=O zayıf gerilme bantlarını örtmüştür.Yukarıda tartışılan B-PSt, B-PMMA, B-PVAc polimerlerinin FT-IR sonuçlarından göre, bu makrofotobaşlatıcıların istenildiği gibi sentezlendiği anlaşılmaktadır.

^{1}H-NMR spektroskopisi, makrofotobaşlatıcıların karakterizasyonu için daha sağlam kanıtlar sağlamaktadır. Şekil 4.4.'de CTA bileşiğiile birlikte B-PSt (**2**), B-PMMA (**4**) ve B-PVAc (**6**) makrofotobaşlatıcıların ^{1}H NMR spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlar, aşağıda detaylı olarak açıklanacağı gibi, polimer zincirlerinin tekrar eden birimlerine ve CTA'dan gelen hem Z grubu (benzoin) ve hem de R grubu (etil 2-bromo-2-fenilasetat) fragmanlarına ait olan tüm karakteristik proton rezonanslarını açıkça göstermektedir.

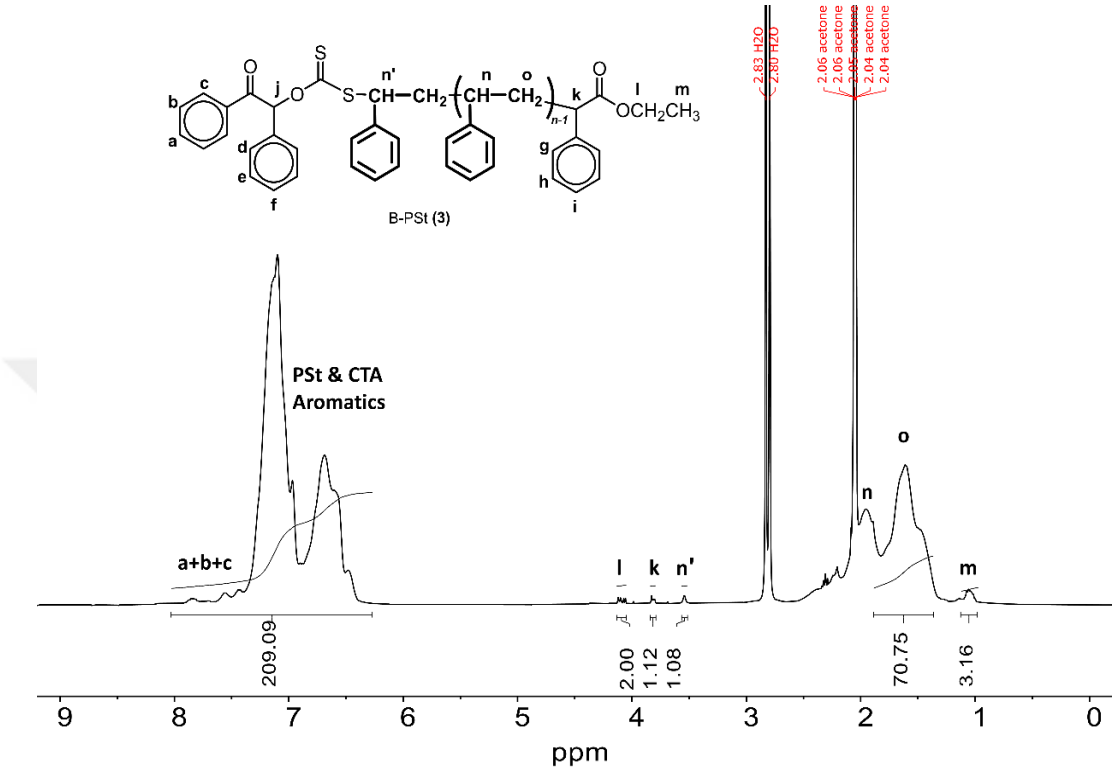
Şekil 4.4.(b)'deki B-PSt (**2**)'nin ^{1}H NMR spektrumu, hem CTA hem de PSt segmentlerinin aromatik protonların 6.00-8.20 ppm arasında sinyallerverdiği açıkça görülmektedir. Şekil 4.4.(a)'daki CTA spektrumu ile karşılaştırıldığında, CTA segmentlerinin aromatik proton sinyallerinin PSt aromatik proton sinyallerine göre biraz daha aşağı alan bölgesinde yer almakta ve bu nedenle birbirinden kolayca ayırt

edilebilmektedir. Bu durum bize piklerin hangi segmentlere ait olduğu hakkında görsel olarak kesin bilgi verse de, bu örtüşen bölgeden polimerizasyon derecesini güvenilir bir şekilde hesaplamak kolay değildir. Çünkü her segmentin integrasyon değerini ayrı ayrı hesaplamak zor görünmektedir. Neyse ki, CTA'nın bazı alifatik protonları, çok net ve karakteristik bireysel sinyaller vererek bu sorunu ortadan kaldırmaktadır. CTA ünitesinin metilenoksi (−OCH_2−) (proton l), metin (Ph−CH−CO) (proton k) ve metil (−CH_3) (proton m) protonları sırasıyla 4.08 ppm, 3.82 ppm ve 1,06 'de ayrı ayrı ve yalnız pikler vererek rezonansa girmiştir. Dolayısıyla bu piklerden polimerizasyon derecesini hesaplamak daha kolaydır. PSt'nin tekrar eden birimlerine ait diğer karakteristik protonlar, –CH– (proton n) ve –CH_2– (proton o), sırasıyla 1.92 ve 1.60 ppm'de gözlenmiştir. PSt biriminin elektronegatif S atomuna bağlı terminal (uç) (S–CH–) (proton n') metin protonu, PSt'nin tekrar eden metin protonlarından (–CH–) (proton n) daha düşük alanda, 3.54 ppm'de gözlenmiştir.

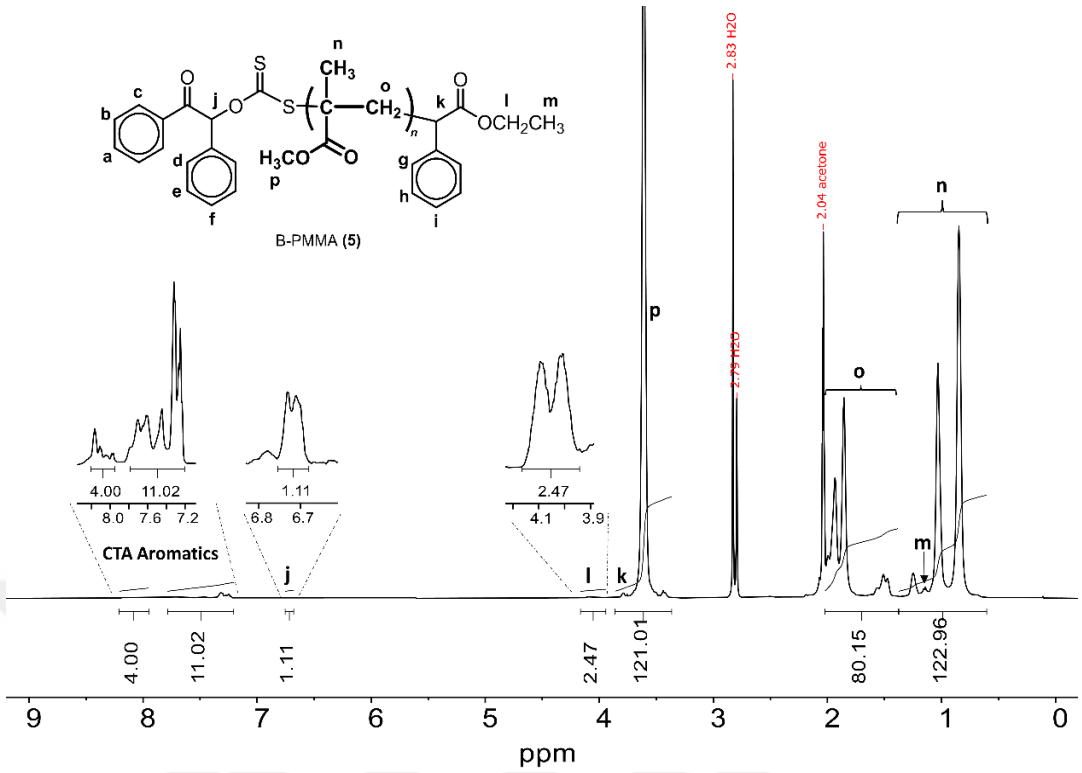
B-PMMA (**4**)'ün ^{1}H NMR spektrumu Şekil 4.4.(c)'de verilmiştir. 7.20-8.22 ppm'deki sinyaller, polimer zincirinin her iki ucundaki CTA segmentlerinin aromatik protonlarının rezonansını göstermektedir. 6.74, 4.08, 3.80 ve 1.15 ppm'deki pikler, sırasıyla CTA fragmanlarının metinoksi (−OCH−) (proton j), metilenoksi (−OCH_2−) (proton l), metine (−CH−) (proton k) ve metil (−CH_3) (proton m) protonlarının siyallerini göstermektedir. 3,62 ppm, 2,02-1,45 ppm ve 1,36-0,76 ppm'deki yoğun pikler, sırasıyla PMMA'nın tekrar eden birimlerindeki metoksi (−OCH3) (proton p), metilen (−CH_2−) (proton o) ve metilin (−CH_3) (proton n) protonlarının karakteristik rezonans sinyalleridir.

Şekil 4.4.(d)'deki B-PVAc (6)'nın ^{1}H NMR spektrumu verilmiştir. 8.18-7.20 ppm'deki pikler CTA kısmının aromatik protonlarının sinyallerini göstermektedir. 4.02 ppm, 3.80 ppm ve 1.09 ppm'deki üç küçük pik CTA'nın metilenoksi (−OCH_2−) (proton 1), metin (−CH−) (proton k) ve metil (−CH_3) (proton m) protonlarına aittir. 4.77 ppm, 1.93 ppm ve 1.74 ppm'deki daha şiddetli pikler, PVAc'da tekrar eden birimlerin tipik metin (proton n), metil (proton p) ve metilen (proton o) protonlarına

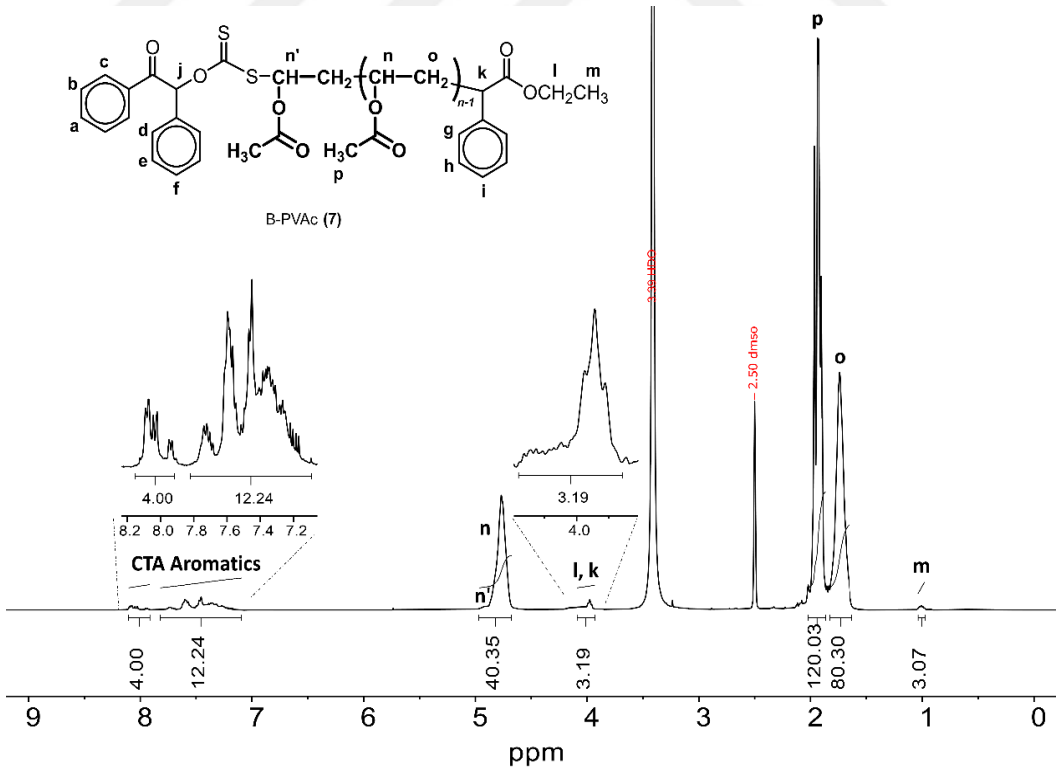
aittir. Daha uzun polimer zincirlerine sahip olan aynı makrofotobaşlatıcıların, (B-PSt (**3**), B-PMMA (**5**) ve B-PVAc (**7**)) ^{1}H NMR spektrumları, sırasıyla Şekil 4.7., 4.8. ve 4.9.'da verilmiştir.



Şekil 4.7. B-PSt (**3**), B-PMMA (**5**) ve B-PVAc (**7**)) ^{1}H NMR spektrumu

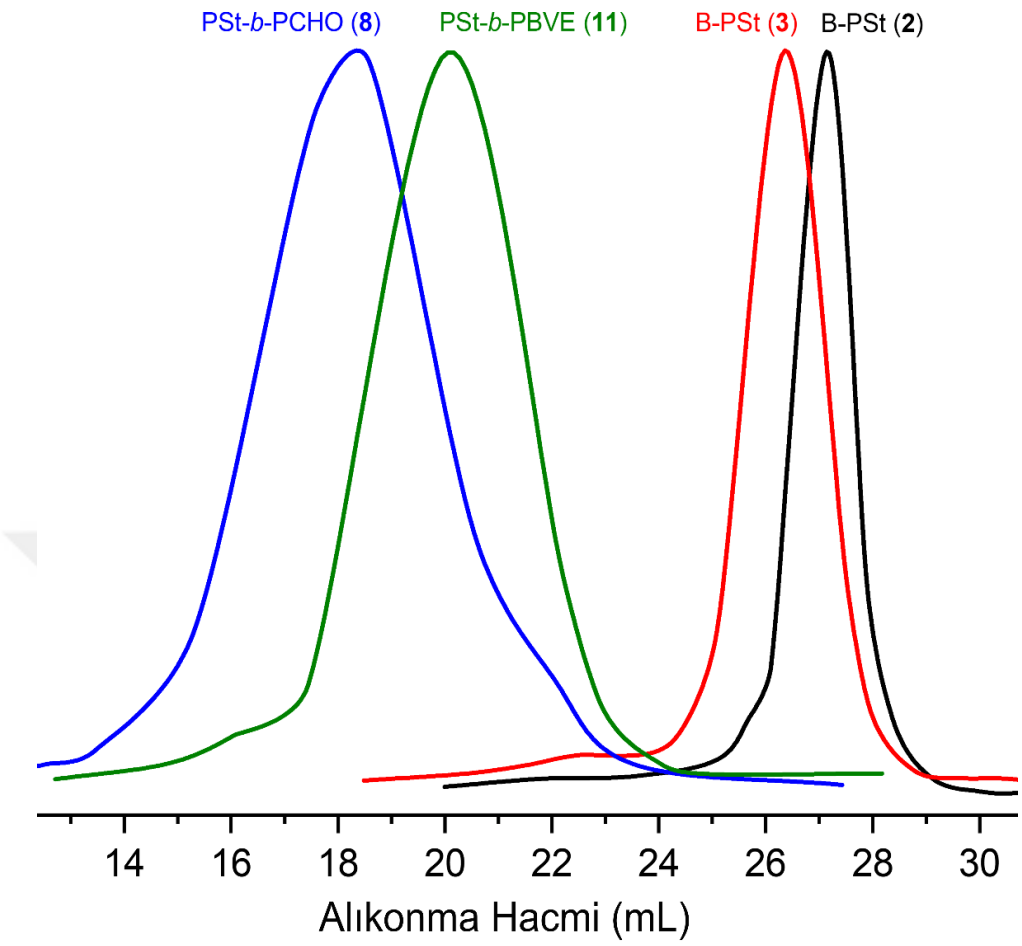


Şekil 4.8. B-PMMA (**5**) ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.9. B-PVAc (**7**) ^{1}H NMR spektrumu

Sentezlenen polimerlerin polidispersite (Đ) ve molekül ağırlığı dağılımları jel permeasyon kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Birer örnek olarak B-PSt (**2**) ve B-PSt (**3**)'ün GPC kromatogramları, Şekil 4.10.'da verilmiştir. Makrofotobaşlatıcıların simetrik ve tek modlu GPC eğrileri bize kontrollü bir RAFT/MADIX polimerizasyonunun gerçekleştiğini, yan reaksiyonların olmadığını ve dar molekül ağırlığı dağılımlarına sahip iyi-tanımlanmış makrofotobaşlatıcıların sentezlendiğni göstermektedir. B-PSt (**2**) ile karşılaştırıldığında, B-PSt (**3**)'ün GPC kromatogramı daha düşük alıkonma hacmine doğru kaydığı dolayısıla mol kütlesi arttığı halde hala dar ve tek modlu olması burada da RAFT/MADIX polimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstemektedir. B-PSt (2) (20:1) ve B-PSt (3) (40:1)'in [monomer]:[CTA] molar oranları dikkate alındığında, başlangıç monomer konsantrasyonu iki kat arttırıldığında, polimerlerin molekül ağırlığı da kontrollü/yaşayanı bir polimerizasyon reaksiyonundan beklendiği gibi yaklaşık iki kat artmıştır.



Şekil 4.10. B-PSt (**2**), B-PSt (**3**), PSt-*b*-PCHO (**8**) ve PSt-*b*-PBVE (**11**)'nın GPC kromatogramları

Ayrıntılı RAFT/MADIX polimerizasyon koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir. Çizelgedeki hem GPC hem de ^{1}H NMR verileri, kalan iki değişken (başlangıçtaki B-CTA ve ACVA konsantrasyonları) sabit tutulurken monomerin başlangıç konsantrasyonu arttığında, beklendiği gibi makrofotobaşlatıcının molekül ağırlığının da arttığını göstermektedir. Ayrıca, GPC ($M_{n\ GPC}$), ^{1}H NMR ($M_{n\ H\ NMR}$) ve teorik olarak hesaplanan ($M_{n\ theo}$) ile uyum halindedir, bu durum bize herbir B -CTA (1) molekülünün yaklaşık olarak bir polimer zincirini başlattığını ve bir ucunda benzoin grubu ve diğer ucunda ksantil grubu bulunduran iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcıların sentezlendiğini göstermektedir.

Makrofotobaşlatıcıların teorik molekül ağırlıkları ($M_{n\ theo}$), monomer dönüşümlerine ve monomerlerin B-CTA konsantrasyon oranına dayalı olarak aşağıdaki denkleme göre hesaplandı.

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

Burada $M_{n\ theo}$ makrofotobaşlatıcıların teorik moleküler ağırlığını, $[M]_0$ ve $[B\text{-}CTA]_0$ sırasıyla monomerlerin (St, MMA veya VAc) ve zincir transfer ajanının başlangıç molar konsantrasyonlarını; M_m ve $M_{B\text{-}CTA}$ ise sırasıyla monomerlerin (St, MMA veya VAc) ve zincir transfer ajanının molekül ağırlıklarını göstermektedir.

Şekil 4.5.(a)'da, polimerizasyonda kullanılan fotoreaktif RAFT/MADIX ajanı (B-CTA) ile birlikte elde edilen makrofotobaşlatıcıların UV-vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Görüldüğü gibi, herbir molekül, benzoil kromoforların uzak UV'de güçlü bir şekilde absorplama yaptığı ve 325 nm civarında $n\rightarrow\pi$ geçişlerinin maksimum absorpsiyonuna sahip olduğu bölgede absorbansa sahiptir, bu da CTA'nın fotokromoforik grubunun sentezlenen makromoleküllerde korunduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu tür başlatıcılar bu bölgede güçlü absorpsiyonu olmayan formülasyonlarda kullanılmaya uygun başlatıcılardır. Polimerlerin zincir uç gruplarına benzoin grubunun başarılı bir şekilde bağlandığı floresans emisyon ölçümleriyle ayrıca doğrulandı. Şekil 4.5.(b) B-CTA ve sentezlenen makrofotobaşlatıcıların floresans emisyon spektrumlarını göstermektedir. Herbir spektrumdan benzoin grubuna ait fenil keton kromoforunun titreşimsel yapısından dolayı yaklaşık 370 nm'de maksimum emisyon yaptığı açıkça görülmektedir. Tüm bu kromatografik ve spektroskopik veriler, iyi-tanımlanmış ve zincir uç grubunda benzoin içeren polimerlerin sentezlenmiş olduğunu doğrulamaktadır.

St, MMA ve VAc monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu, iyi tanımlanmış ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcılar, polistiren (B-PSt), poli(metil metakrilat) (B-PMMA) ve poli(vinil asetat) (B-PAVc), verirken, aynı reaksiyon koşulları altında AN monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu gerçekleşmedi. Modifiye edilmiş reaksiyon koşulları altında AN monomeri ile birkaç RAFT/MADIX polimerizasyon

denemesi de hedeflenen B-PAN makrofotobaşlatıcısı ile sonuçlanmadı. Uyar ve arkadaşları tarafında yapılan önceki çalışmada, St ve AN monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonları, PSt ve PAN'ın iyi tanımlanmış makrofotobaşlatıcıları verirken, MMA ve VAc monomerlerininki başarısız oldu (Uyar ve ark., 2019). Bunu göz önünde bulundurarak, yeni R grubunun CTA'ya dahil edilmesi, MMA ve VAc monomerlerinin RAFT polimerizasyonu ile daha önce karşılaşılan sorunların bu çalışmada üstesinde gelindiği ve dolayısıyla CTA'nın verimliliğinin önemli ölçüde arttığı söylenebilir.

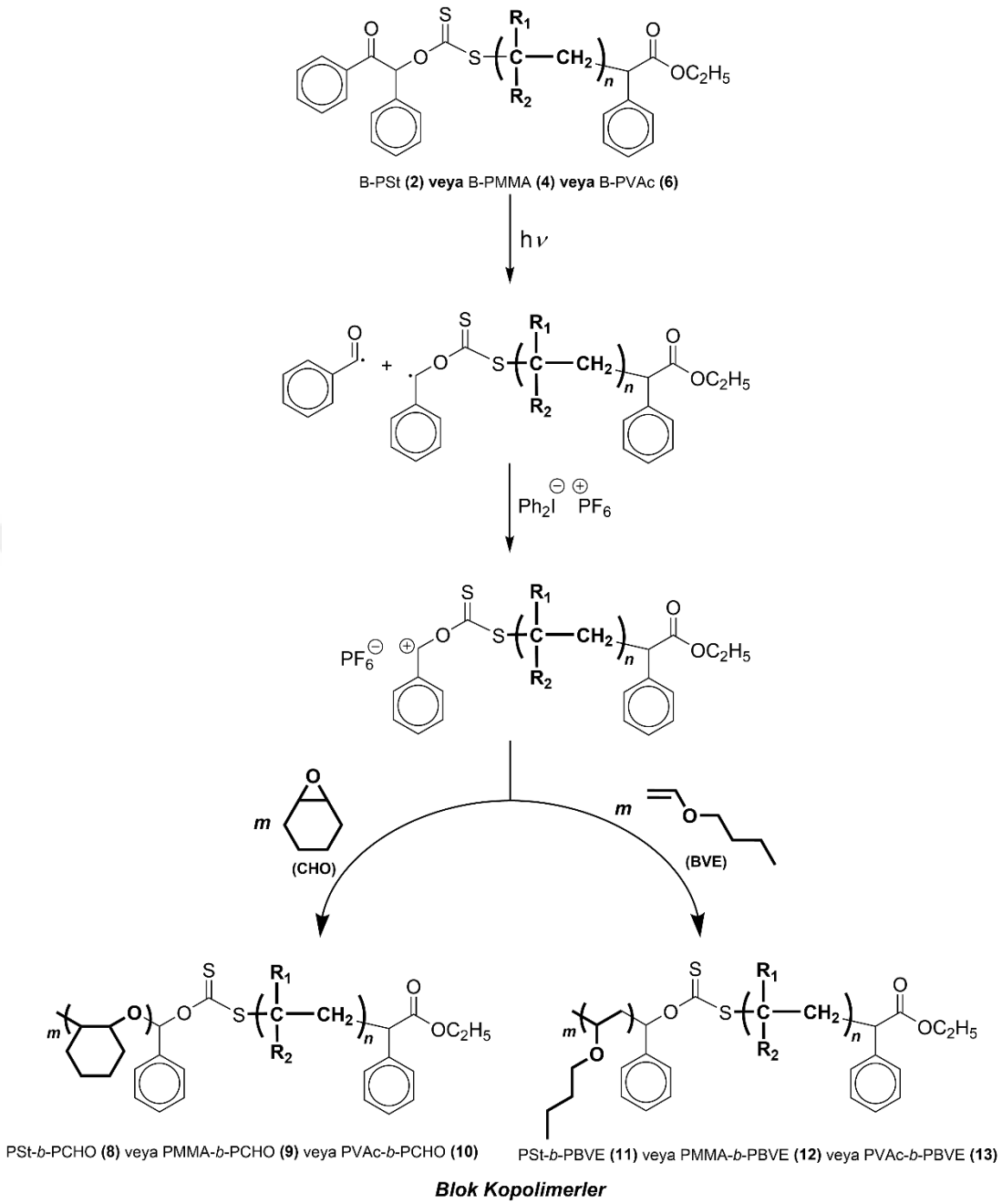
Bu çalışmada VAc'nin başarılı RAFT/MADIX polimerizasyonu özellikle önemlidir, çünkü bildiğimiz kadarıyla literatürde PVAc makrofotobaşlatıcısının bu şekilde sentezlenmesine yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Literatürde ilk kez bu çalışma ile RAFT/MADIX polimerizasyonu metodu kullanılarak PVAc makrofotobaşlatıcısının sentezi gerçekleştirilmiştir. Vinil asetat monomerinin MADIX polimerizasyonunun ksantat bazlı bir fotoreaktif CTA kullanılmasına rağmen Uyar ve arkadaşları tarafından yapılan önceki çalışmada başarısız olduğu göz önüne alındığında, LAM'ların başarılı MADIX polimerizasyonu için tek başına ksantat bazlı bir Z grubunun kullanılmasının yeterli olmayabileceği açıktır. İdeal bir zincir transfer ajanı tasarlanırken Z ve R grupları arasında bir ince ayar vardır. Fotoreaktif CTA'mızda $-CH_2-Ph$ yerine R grubu olarak $-CH(Ph)-COOEt$'nin dahil edilmesi, bu hassas dengeyi polimerizasyon lehine çevirmiş ve VAc gibi bir LAM'ın başarılı MADIX polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

4.3. Fotokimyasal Katyonik Polimerizasyon Yöntemi ile İki Bloklu Kopolimerlerin Sentezi

İki bloklu kopolimerlerin sentezi için fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu kullanıldı. Bu adımda, her bir makrofotobaşlatıcı (B-PSt (2), B-PMMA (4) veya B-PAVc (6)), hem sikloheksen oksit (CHO) hem de butil vinil eter (BVE) monomerleri ile fotopolimerizasyon reaksiyonuna tabi tutuldu. Böylece, üçü sikloheksen oksit monomeri ile, PSt-b-PCHO (8), PMMA-b-PCHO (9), PVAc-b-PCHO (10) ve üçü de bütil vinil eter monomeri ile, PSt-b-PBVE (11), PMMA-b-

PBVE (12), PVAc-b-PBVE (13) olmak üzere toplam altı diblok kopolimer elde edildi. Sikloheksen oksit (CHO) veya butil vinil eter (BVE) monomerinin fotokimyasl katyonik polimerizasyonu, oksidasyon ajanı olarak bir onyum tuzu, difeniliyodonyum heksaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$) ve önpolimer olarak makrofotobaşlatıcıların kullanılmasıyla gerçekleştirildi. Bu adım, elde ettiğimiz makrofotobaşlatıcıların fotoreaktif gruplarının aktivitesinin belirlenmesi ve fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir önpolimer olarak kullanılıp kullanılamayacağı açısından önemlidir.

Makrofotobaşlatıcılar UV ışınına maruz bırakıldıklarında aşağıda Şekil 4.11.'de gösterildiği gibi α-bölünmesine uğrayarak bir benzoil radikali (elektron çekici) ve bir polimerik radikal (elektron verici) verir. $Ph_2I^+PF_6^-$ ile yalnızca elektron veren radikaller katyonik türlere oksitlenebildiğinden, polimerik radikal bir polimerik karbokatyona yükseltgenir. Oluşan bu karbokatyon da daha sonra iki bloklu kopolimerler oluşturmak üzere CHO veya BVE monomerlerinin katyonik polimerizasyonunu başlattır.



Şekil 4.11. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon ile iki bloklu kopolimerlerin sentezi

Makrofotobaşlatıcıların bir ön polimer olarak kllanıldığı CHO ve BVE monomerlerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonu koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Bu çizelgeden görülebileceği gibi, monomer dönüşümleri orta düzeydedir ve polimerizasyon reaksiyonları, tipik bir fotopolimerizasyon reaksiyonundan beklenen şekilde oldukça hızlıdır.

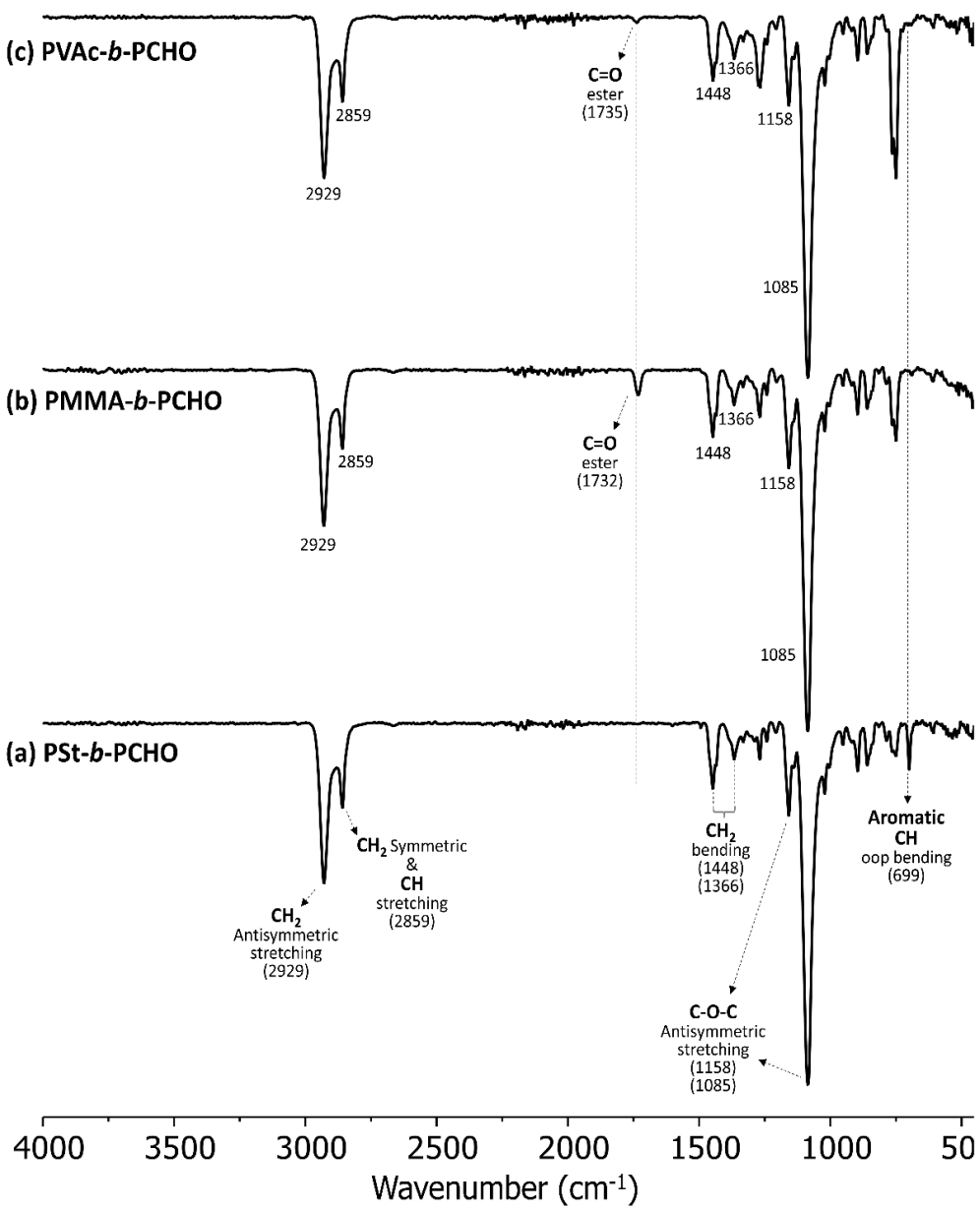
Makrofotobaşlatıcılar olmadan aynı reaksiyon koşulları ve süre altında gerçekleştirilen kontrol deneyleri, yalnızca ihmal edilebilir miktarda polimer verdi.

Çizelge 4.2. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu iki bloklu kopolimerlerin sentezi *

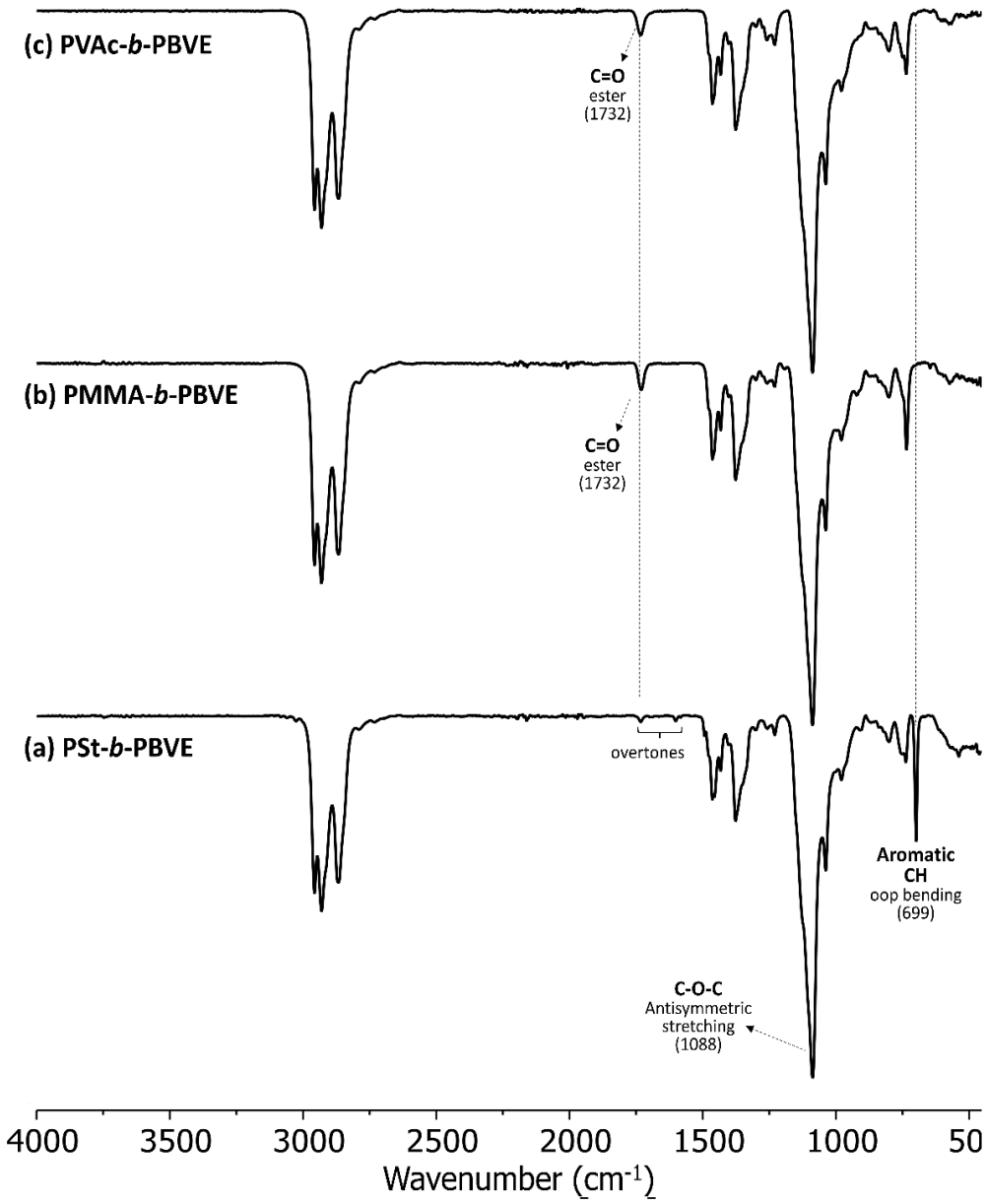
Blok Kopolimer	Önpolimer	Monomer	Süre (dk)	Ürün (%)	DP_n [a]	DP_n [b]	$M_{n\ NMR}$ [c] (g/mol)	$M_{n\ GPC}$ [d] (g/mol)	M_w/M_n [d]
PSt-PCHO (**8**)	B-PSt (**2**)	CHO	30	37	19	351	36800	12200	1.98
PMMA-PCHO (**9**)	B-PMMA (**4**)	CHO	30	28	20	326	34400	10800	2.10
PVAc-PCHO (**10**)	B-PVAc (**6**)	CHO	15	41	17	360	37250	11300	2.11
PSt-PBVE (**11**)	B-PSt (**2**)	BVE	20	46	19	206	23000	8600	1.98
PMMA-PBVE (**12**)	B-PMMA (**4**)	BVE	7	42	20	177	20200	8200	1.96
PVAc-PBVE (**13**)	B-PVAc (**6**)	BVE	7	44	17	215	23450	9100	2.09

*[CHO] = 9.88 mol L^{-1} (bulk), [BVE] = 3.89 mol L^{-1} (0.5 mL CH_2Cl_2 de), [Makrofotobaşlatıcı] = 50 mg, [$Ph_2I^+PF_6^-$] = 5 x 10^{-3} mol L^{-1}, λ_{inc}= 350 nm oda sıcaklığında,[a] ^{1}H NMR ölçümleriyle belirlenen birinci bloğun DP_n si.,[b] ^{1}H NMR ölçümleriyle belirlenen ikinci bloğun DP_n si..[c]^{1}H NMR ölçümleriyle belirlendi. [d]PSt standartlarına göre GPC tarafından belirlenir.

İki bloklu kopolimerlerin karakterizasyonları FT-IR, ^{1}H NMR ve GPC analizleri gerçekleştirildi. Poli(sikloheksen oksit) (PCHO) ve poli(butil vinil eter) (PBVE) ile blok kopolimerlerin karakteristik fonksiyonel grupları, sırasıyla Şekil 4.12. ve Şekil 4.13.'de FT-IR spektrumlarından görülebilir. Şekil 4.12.'de, CHO kullanılarak sentezlenen tüm kopolimerler için PCHO bloğu nedeniyle 1085 ve 1158 cm^{-1}'de C−O−C antisimetrik gerilme titreşimleri görülmektedir.



Şekil 4.12. Bir bloğu Poli(sikloheksen oksit) olan iki boklu kopolimerlerin FT-IR spektrumları

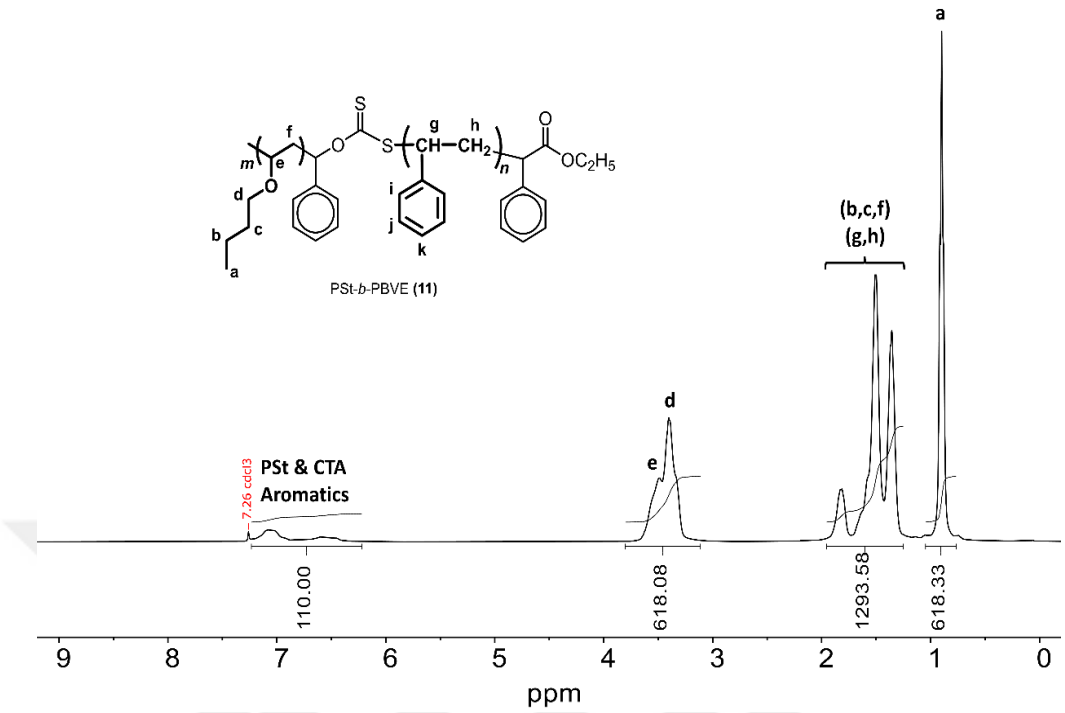


Şekil 4.13. Bir bloğu Poli(butil vinil eter) olan iki bloklu kopolimerlerin FT-IR spektrumları

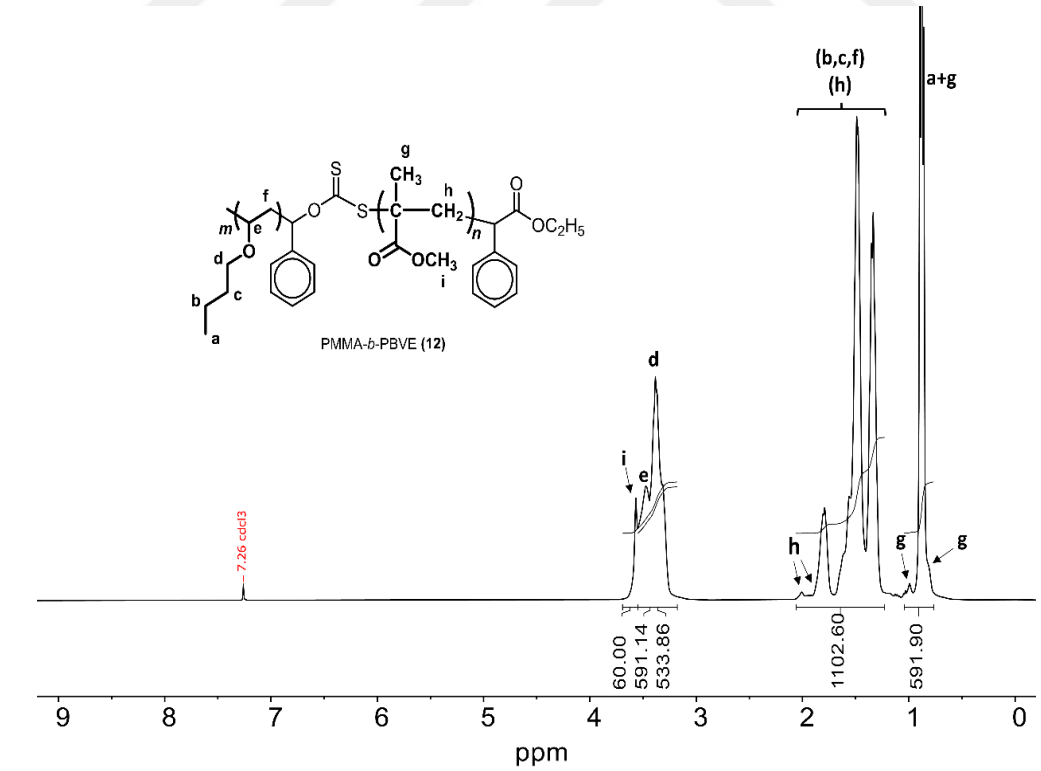
Bu spektrumlarda, PSt, PMMA ve PVAc bloklarının karakteristik titreşim bandlarını da görmek mümkündür. Örneğin PSt bloğu için aromatik C-H opp bükülmesi 699 cm^{-1}'de, PMMA bloğu için ester karbonilin C=O gerilmesinin karakteristik titreşim bandı 1732 cm^{-1} de ve PVAc bloğu için ester karbonilin C=O gerilmesinin karakteristik titreşim bandı da 1735 cm^{-1} ortaya çıkmıştır. Şekil 4.13.'de gösterilen butil vinil eterli blok kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında da benzer bir karakteristik bandlar gözlendi. PBVE bloğunun hem güçlü C−O−C germe titreşim bantları hem de PSt, PMMA ve PVAc'nin karakteristik fonksiyonel grup titreşim

bandları şekilde ayrıntılı olarak görülebilir. Yukarıda tartışılan veriler, iki bloklu kopolimerlerin hedeflendiği gibi sentezlendiğine işaret etmektedir.

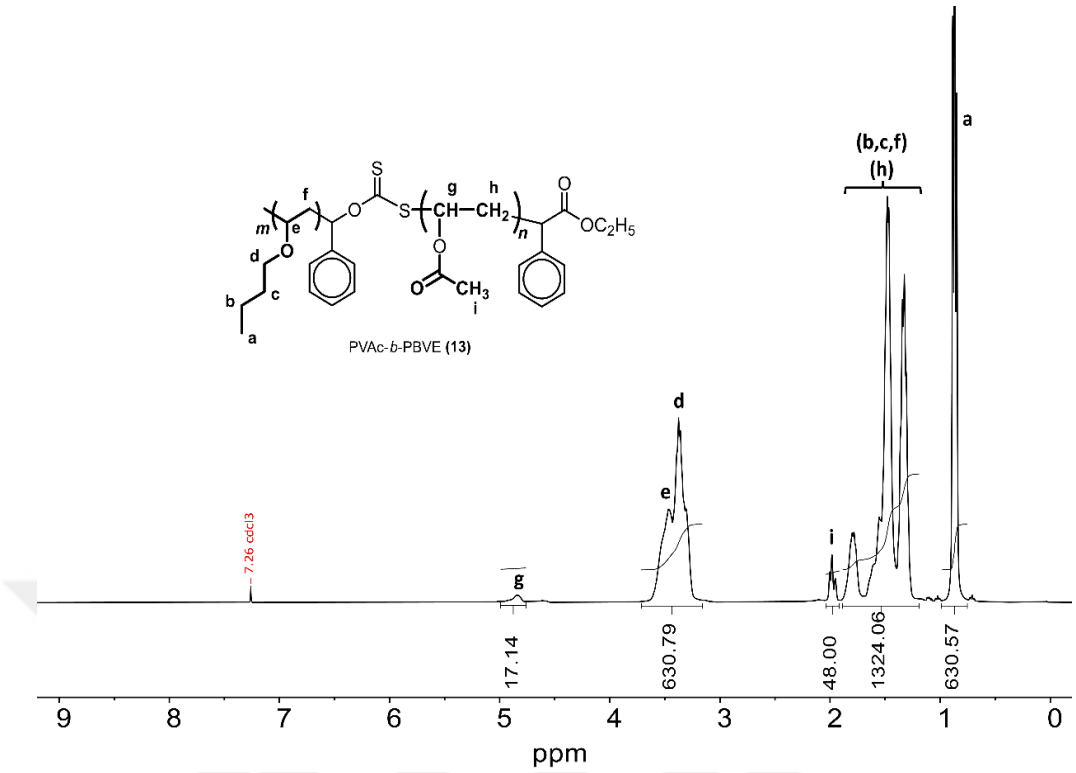
İki bloklu kopolimerlerin oluşumları ayrıca ^{1}H NMR analizleri ile de kanıtlanmıştır. PSt-*b*-PCHO (**8**), PMMA-*b*-PCHO (**9**) ve PVAc-*b*-PCHO (**10**) ikili blok kopolimerlerinin ^{1}H NMR spektrumları Şekil 4.17.'de verilmiştir. Tüm iki bloklu kopolimerlerin ^{1}H NMR spektrumları, şekillerde ayrıntılı olarak gösterildiği gibi her iki bloğun protonlarına ait tipik rezonansları göstermektedir. PCHO bloğunun ^{1}H-NMR rezonansları, her üç blok kopolimerde de iki O–C*H*–C*H*–O metin grubu (proton a ve b) için 3.43 ppm'de ve –CH_2– metilen grupları (proton c ve d) için 1.02 ile 2.16 ppm arasında gözlenmiştir. Diğer blokların karakteristik sinyalleri ise şu şekilde karşımıza çıkıyor; PSt bloğunun aromatik protonları 6.22-7.22 ppm'de [Şekil 4.17 (a)], PMMA bloğunun –OCH_3 metoksi protonları (proton g) 3.60 ppm'de [Şekil 4.17'da (b)] ve PVAc bloğunun S–C*H*–O metin protonları (proton e) 4.77-5.20 ppm'de [Şekil 4.17 (c)] ortaya çıkmıştır. PBVE kopolimerlerinin ^{1}H NMR spektrumlarında, PCHO kopolimerlerininkine benzer karakteristik protonların rezonanslar gözlemlendi. PSt-*b*-PBVE (**11**), PMMA-*b*-PBVE (**12**) ve PVAc-*b*-PBVE (**13**) ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumları, sırasıyla Şekil 4.14., 4.15. ve 4.16.'da verilmiştir. Bu verilere dayanarak, PCHO ve PBVE'nin diblok kopolimerlerinin, fotokimyasal katyonik polimerizasyon yoluyla sentezlendiğini göstermektedir.



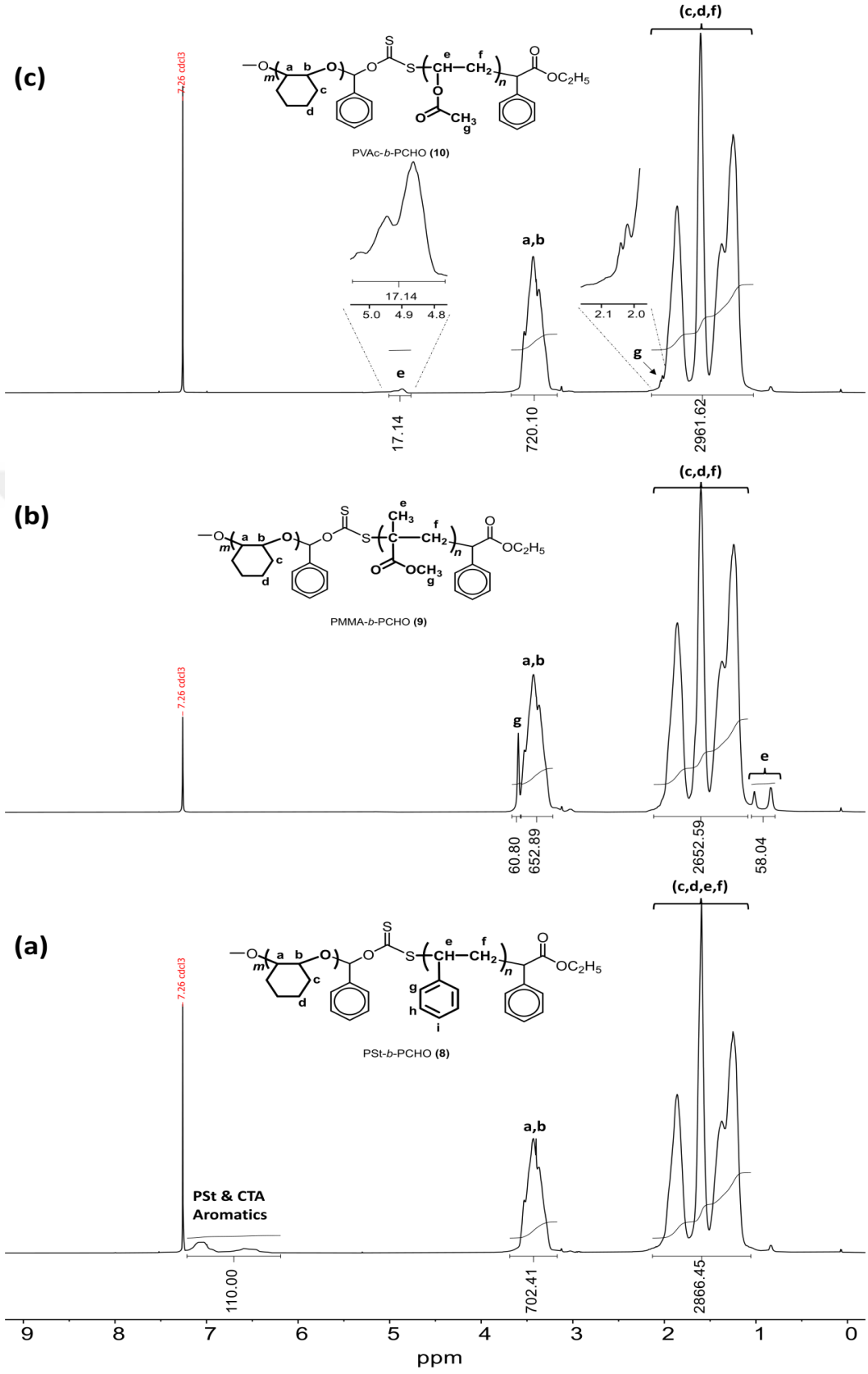
Şekil 4.14. PSt-b-PBVE (**11**) kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.15. PMMA-*b*-PBVE (12) kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.16. PVAc-*b*-PBVE (**13**) blok kopolimerinin ayrıntılı ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 4.17. $CDCl_3$ içinde (a) PSt-*b*-PCHO (**8**), (b) PMMA-*b*-PCHO (**9**), and (c) PVAc-*b*-PCHO (**10**) iki bloklu kopolimerlerin ^1H NMR spektrumları

Blok kopolimerleri ayrıca GPC analizleri ile de karakterize edildi. PSt-*b*-PCHO ve PSt-b-PBVE'nin GPC kromatogramları, farklı zincir uzunluklarına sahip iki tane B-PSt ön polimeriyle kolayca karşılaştırılabilmesi için Şekil 4.10.'da basitçe verilmiştir. Blok kopolimerlerin GPC piklerinin prepolimerlere kıyasla daha düşük alıkonma hacimlerine kayması ve simetrik tek modlu eğrileri, daha yüksek molekül ağırlıklara sahip blok kopolimerlerin sentezinin gerçekleştirildiğini göstermektedir. Ön polimere ait kromatogramların kaybolması, fotopolimerizasyon reaksiyonunda tüm makrofotobaşlatıcıların tüketildiği anlamına gelir. Bu ayrıca, RAFT/MADIX polimerizasyonu tarafından üretilen yaklaşık olarak her polimer zincirinin bir fotoreaktif CTA molekülüne bağlı olduğunu doğrulamaktadır

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sonuç olarak;

- RAFT/MADIX polimerizasyonu için fotoreaktif benzoin fonksiyonel grubuna sahip yeni bir zincir transfer ajanı, B-CTA (1), sentezlendi.
- St, MMA, VAc ve AN monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunu fotoaktif B-CTA (1) varlığında gerçekleştirildi.
- St, MMA ve VAc monomerlerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunu iyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu makrofotobaşlatıcıların sentezi ile sonuçlanırken, aynı reaksiyon koşullarında AN monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonun gerçekleşmedi.
- Burada elde edilen sonuçlar bize R ayrılan grubun herhangi bir monomerin RAFT/MADIX yolu ile olan polierizasyonunda önemli bir rol oynadığını göstermektedir.
- Literatürde bildiğimiz kadarıyla bu çalışma, bir PVAc makrofotobaşlatıcının MADIX işlemiyle sentezini ve fatokimyasal katyonik polimerizasyonda bir önpolimer olarak kullanılıp blok kopolimerler eldesini içeren ilk çalışmadır.
- Sentezlenen iyi-tanımlanmış makrofotobaşlatıcılar, B-PSt, B-PMMA ve B-PVAc, iki bloklu kopolimerler elde etmek için CHO ve BVE monomerlerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda birer ön polimerler olarak kullanıldı.
- Sentezlenen tüm moleküllerin karakterizasyonu yapıldı.

KAYNAKLAR

ACİK, G., CANSOY, C. E. and KAMACİ, M., 2019. Effect of flow rate on wetting and optical properties of electrospun poly (vinyl acetate) micro-fibers. *Colloid. Polym. Sci.*, 297 (1), 77-83.

BOYER, C., STENZEL, M. H. and DAVIS, T. P., 2010. Building Nanostructures Using RAFT Polymerization. Published Online 8 December 2010 in Wiley Online Library.

CHEN, F., CHENG, Z., ZHU, J., ZHANG, W. and ZHU, X., 2008. Synthesis of poly (vinyl acetate) with fluorescence via a combination of RAFT/MADIX and "click" chemistry. Eur. Polym. J., 44 (6), 1789-1795.

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

COESSENS, V., PINTAUNER, T. and MATYJASZEWSKI, K., 2001. Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, Prog. Polymer. Sci, 26, 337-377.

CONGDON, T., SHAW, P. and GIBSON, M. I., 2015. THERMORESPONSIVE, well-defined, poly (vinyl alcohol) co-polymers. Polymer Chemistry, 6 (26), 4749-4757.

COOTE, M. L. and RADOM, L., 2004. Substituent effects in xanthate-mediated polymerization of vinyl acetate: Ab initio evidence for an alternative fragmentation pathway. Macromolecules, 37 (2), 590-596.

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

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. Polym. Prep., 43: 22-29.

DEGIRMENCI, M., 2003. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined Macrophotoinitiators Preperad by ARTP and ROP Methods andTheir Use in Block Copolymerization. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 163s.

DESTARAC, M., BZDUCHA, W., TATON, D., GAUTHIER-GILLAIZEAU, 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.

DUAN, G., ZHANG, C., LI, A., YANG, X., LU, L. and WANG, X., 2008. Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template. Nanoscale research letters, 3 (3), 118-122.

FANG, J., XUAN, Y. and LI, Q., 2010. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. Science China Technological Sciences, 53 (11), 3088-3093

FLEET, R., MCLEARY, J., GRUMEL, V., WEBER, W., MATAHVA, H. and SANDERSON, R., 2007. In Preparation of new multiarmed RAFT agents for the mediation of vinyl acetate polymerization, Macromol. Symp., Wiley Online Library, pp 8-19.

GREGORY, A. And Stenzel, M. H., 2012. Complex Polymer Architectures Via RAFT Polymerization: From Fundamental Process To Extending The Scope Using Click Chemistry And Nature's Building Blocks. Progress in Polymer Science. 37, 38-105.

GUINAUDEAU, A., MAZIERES, S., WILSON, D. J. and DESTARAC, M. AQUEOUS, 2012. RAFT/MADIX polymerisation of N-vinyl pyrrolidone at ambient temperature. Polymer Chemistry, 3 (1), 81-84.

GRUBBS, R. B. and GRUBBS, R. H., 2017. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization Emphasizing the Molecule in Macromolecules. Macromolecules, 50 (18), 6979-6997.

HAZER, B., ERDEM, B. and LENZ, R.W., 1994. Styrene Polymerization with Some New Macro or Macromonomeric Azoinitiators Having PEG Units. Journal Polymer Science Part A-Polym Chemstry, 32: 1739-1746.

HILL, M. R., CHARMEAN, R.N. and SUMERLIN, B. S., 2015. Expanding the Scope of RAFT Polimerization: Recent Advantances and New Horizons. Macromolecules. 2015,48,5459-5469.

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

KREUTZER, J., KAYA, K. and YAGCI, Y., 2017. Poly (propylene oxide)-thioxanthone as one-component Type II polymeric photoinitiator for free radical polymerization with low migration behavior. Eur. Polym. J., 95, 71-81.

LEE, N., S. and WOOLEY, K., L., 2010. Block Copolymer Synthesis Using a Commercially Available Nitroxide-Mediated Radical Polymerization (NMP) İnitiater. Material Matters, Vol. 5, Num. 1, 9-15.

LI, T., SU, Z., XU, H., MA, X., YIN, J. and JIANG, X., 2020. A supramolecular polymeric photoinitiator with enhanced dispersion in photo-curing systems. Polymer Chemistry, 11 (11), 1885-1893.

LOWE, A.B. and MCCORMICK, C. L., 2007. Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-Souble (Co)polymers Under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media. Prog. Polym. Sci. 32. 283-351.

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

MATYJASZEWSKI, K. and XIA, J., 2001. Atom transfer radical polymerization. Chem. Rew., 101, 2921-2990.

MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A.D. and WANG, J., 1998. Synthesis of Acrylate and Mathacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. Macromolecules. 31: 8005-8011.

MAYADUNNE, R.T.A., JEFFERY, J., MOAD, G. and RIZZARDO, E., 2003. Living FREE Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation

Chain Transfer (RAFT Polimerization):Approaches to Star Polymers. Macromolecules. 36,1505-1513.

McCORMICK, C.,L. and LOWE, B. A., 2004. Aqueous RAFT Polymerization: Recent Development in Synthesis of Functional Watir-Structures. ACC. Chem. Res., 37,312-325.

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

MOAD, G., RIZZARDO, E. ve THANG, S. H., 2010. Reversible Addition Fragmention Chain Transfer (RAFT) Polymerization. Material Matters. Volume 5, Number 1. S2-15.

MOAD, G., CHIEFARI, J., CHONG, B., KRISESTINA, J., MAYADUNNE, R., POSTMA, A., RIZZARDO, E. and THANG, S.,H., 2000. Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer (the life of RAFT). Polymer International. 49:993-1001.

MORAES, R. M., CARVALHO, L. T., ALVES, G. M., MEDEIROS, S. F., BOURGEAT-LAMI, 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-Opening Polymerizations. Polymers, 12 (6), 1252.

NAKABAYASHI, K. and MORI, H., 2013. Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers. Eur. Polym. J., 49 (10), 2808-2838.

NGUYEN, T. U., EAGLES, K., DAVIS, T. P., BARNER-KOWOLLIK, C. and STENZEL, M. H., 2006. Investigation of the influence of the architectures of poly (vinyl pyrrolidone) polymers made via the reversible addition–fragmentation chain transfer/macromolecular design via the interchange of xanthates mechanism on the stabilization of suspension polymerizations. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 44 (15), 4372-4383.

ÖZTÜRK, T., M., GÖKTAŞ and B, HAZER., 2011. Syntehesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate-block ethylene glycol-block-methyl methacrylate) Block Copolymers by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization. Journal of Macromolecular Science Part A, 48: 65–72.

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, S., 2017. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization-A User Guide. Macromolecules. 2017,50,7433-7447.

QU, Z., HU, F., CHEN, K., DUAN, Z., GU, Z. And HONG, X., 2013. A Facile Route to The Synthesis Of Spherical Poly(acrylic acid) Brushes Via RAFT Polymerization For High-Capacity Protein İmmobilization. Journal of Colloid and Interface Science. 398, 82-87.

QUİRK, R.P., LEE, B., 1992. Experimental Criterial for Living Polymerization. Polymer Int., 27, 359-360.

SACAK, M., 2018. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.

SCHILL, C. M., ZHANG, M., RIZZARDO, E., THANG, S. H., CHONG, B. Y. K., EDWARDS, K., KARSSON, G. and MULLER, A. E., 2002. A New Double-

Responsive Bloc Copolymer Synthesized via RAFT Polymerization: Poly(N-isopropylacrylamide). Macromolecules,37,7861-7866.
SECKIN, T., 2015, Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları. Seçkin Yayıcılık San. Ve Tic. A.Ş., No:42, Ankara, s.21-122.
SMITH, A. E., XU, X. and McCORMICK, C.L. 2010. Stimuli- Responsive Amphiphilic (co)polymers via RAFT Polimerization. Progression Polymer Science. 35(2010)45-93.
SPRONG, E., LESWIN, J.S.K., LAMB, D.J., FERGUSON, C.J., HAWKETT, B.S., PHAM, B.T.T., NGUYEN, D., SUCH, C.H., SERELIS, A.K. and GILBERT, R.G.,2006. Molecular Watchmaking: ab İnitio Emulsion Polymerization by RAFT- Controlled Self- Assembly. Macromolecules, 231,84-93
STENZEL, M. H., CUMMINS, L., ROBERTS, G. E., DAVIS, T. P., VANA, P. and Barner-Kowollik, C., 2003. Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: a systematic variation in MADIX/RAFT agent structure. Macromolecular Chemistry and Physics, 204 (9), 1160-1168.
STRIDSBERG, K. M., RYNER, M. and ALBERTSSON, A.-C., 2002. Controlled ring-opening polymerization: polymers with designed macromolecular architecture. Degradable aliphatic polyesters, 41-65.
T.C. MİLLİ EĞİTİM BAKANLIĞI, Gıda Teknolojisi, Proteinler, 2016.
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.
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., EKMEN, O., KALKAN, A., ARSLAN, U. DURGUN, M. and DEGIRMENCI, M., 2021. Synthesis of novel photoreactive bis (dithiocarbonate) type xanthates as chain transfer agents and their use in MADIX polymerization of styrene. Polym. Bull., 1-20.
VASİLİEVA, Y.A., THOMAS, D.B., SCALES, C.W. and MCCORMİCK, C.L., 2004. Direct controlled polymerization of a cationicmethacrylamidomonomer in aqueous media via the RAFT process. Macromolecules. 37: 2728-2737.
WANG, R. and LOWE, A.B., 2007. RAFT polymerization of styrenic-based phosphonium monomers and a new family of well-defined statistical and block polyampholytes, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 45: 2468-2483.
WEN, Y., JIANG, X., LIU, R. and YIN, J., 2009. Amphipathic hyperbranched polymeric thioxanthone photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization. Polymer, 50 (16), 3917-3923.
WI,Y., LEE, K., LEE, B., H. and CHOE, S., 2008. Soap-Free Emulsion Polymerization of Styrene Using Poly(methacrylic acid) Macro –RAFT Agent. Polymer. 49(2008) 5626-5635.
YAGCI, Y. and DEGIRMENCI, M., 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerization by Using Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and Ring-Opening Polymerization Methods. In Advances in

Controlled/Living Radical Polymerization, American Chemical Society, Vol. 854, pp 383-393.

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

YILDIKO, U., ATA, A. C., CAKMAK, İ. and TANRIVERDI, A. A., 2021. The polyethylene glycol xanthate-mediated synthesis of block copolymers via novel MADIX agents containing azo initiator: Effect of PEG chain length on molecular properties. Polym. Bull., 1-19.

ZARD, S. Z., 2020. Discovery of the RAFT/MADIX Process: Mechanistic Insights and Polymer Chemistry Implications. Macromolecules, 53 (19), 8144-8159.

ZHOU, J., ALLONAS, X., IBRAHIM, A. and LIU, X., 2019. Progress in the development of polymeric and multifunctional photoinitiators. Prog. Polym. Sci., 99, 101165.