T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İLE İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK POLİAKRİLONİTRİL MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Rama HAMADE

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İLE İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK POLİAKRİLONİTRİL MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Rama HAMADE

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET……i
ABSTRACT……ii
TEŞEKKÜR……...iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……iv
ÇİZELGELER DİZİNİ……...……v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ……vi
1. GİRİŞ……...1
1.1. Polimerler…… …..……...1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması……...1
1.2.1. Doğada bulunup bulunmamasına göre sınıflandırılması…….....1
1.2.1.1. Doğal polimerler……...…….....1
1.2.1.2. Yarı sentetik polimerler……..2
1.2.1.3. Sentetik polimerler……2
1.2.2. Polimerin kimyasal yapısına göre sınıflandırma……2
1.2.2.1. Organik polimerler……2
1.2.2.2. Anorganik polimerler……2
1.2.3. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması……..3
1.2.3.1. Doğrusal polimerler……...……3
1.2.3.2. Dallanmış polimerler…… ……3
1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler……3
1.2.4. Bileşenlerine göre bölümlendirme ……..……4
1.2.4.1. Homopolimerler……4
1.2.4.2. Kopolimerler……..……4
1.2.4.2.1. Rastgele kopolimerler……4
1.2.4.2.2. Ardışık kopolimerler……...4
1.2.4.2.3. Blok kopolimerler…….....5
1.2.4.2.4 Aşı (graft) kopolimerler…….....5
1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre sınıflandırılması……5
1.2.5.1. Termoplastikler……..……5
1.2.5.2. Termosetler……6
1.2.6. Polimerleşme şekline göre polimerler……6
1.2.6.1. Katılma polimerleri……6
1.2.6.2. Kondenzasyon (basamaklı) polimerler…… …..……7
1.3. Polimerizasyon Mekanizmaları…… ……7
1.3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri (CRP)……..……8
1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)… ……...……...……10
1.3.2.1. ATRP monomerleri……..……11
1.3.2.2. ATRP başlatıcıları …… ……..……12
1.3.2.3. ATRP'de katalizörler……...……14
1.3.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)……..……15
1.3.4. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)…….……16
1.3.4.1. RAFT Polimerizasyonunun basamakları……..……19
1.3.4.1.1. Başlama basamağı……..……19
1.3.4.1.2. Katılma basamağı……..……...……19
1.3.4.1.3. Bölünme basamağı……20
1.3.4.1.4. Denge basamağı……20
1.3.4.1.5. Sonlanma basamağı…… …..……20
1.3.4.2. RAFT ajanları…….. ……21
1.3.4.3. Başlatıcılar……...…22
1.3.4.4. Monomerler……..……...……23
1.3.4.5. RAFT polimerizasyonu koşulları…… ……24
1.3.4.6. RAFT'ın dezavantajları……... ……25
1.3.5. Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar……..……25

1.3.5.1. Tip I fotobaşlatıcılar……26
1.3.5.2. Tip II fotobaşlatıcılar……26
1.3.6. Fotopolimerizasyon……27
1.3.7. Fotokimyasal polimerizasyon……28
1.3.7.1. Fotokimyasal katyonik ve radikalik polimerizasyon……28
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……29
3. MATERYAL ve YÖNTEM……32
3.1. Materyal……32
3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler……32
3.1.1.1. Cam malzemeler……32
3.1.1.2. Araç ve gereçler……32
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler……33
3.1.3. Kullanılan cihazlar……33
3.2. Yöntem……34
3.3. Sentez……34
3.3.1. Brom uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının sentezi (B-Br)……34
3.3.2. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı sentezi (CTA)……35
3.3.3. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının (B-PAN-B)……36
3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi blok kopolimer sentezi (PCHO-PAN-PCHO)……37
3.3.5. Karakterizasyon……37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……38
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……49
KAYNAKLAR……50
ÖZGEÇMİŞ……55

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İLE İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK POLİAKRİLONİTRİL MAKROFOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Rama HAMADE

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR
Yıl: 2023, Sayfa: 55

Bu tez çalışmasında, RAFT/MADIX polimerizasyon yöntemi kullanılarak iyi-tanımlanmış telekelik poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısı sentezlendi ve karakterize edildi. Bu amaçla öncelikle RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanılmak üzere yeni bir telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezlendi. CTA molekülü, benzoin bileşiğinin 2-bromopropaniol bromür ile tepkimesinden elde edilen brom uç fonksiyonlu bromo benzoin (B-Br) fotobaşlatıcısının sodyum O-(2-okso-1,2-difeniletil) karbonditiyoat (bu bileşik benzoin bileşiğinin CS_2 ile NaH varlığındaki tepkimesinden elde edildi) ile tepkimesinden elde edildi. Sentezlenen bu yeni ksantat türü CTA ve 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcısı varlığında 60-70 ºC'de gerçekleştirilen Akrilonitril (AN) monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonu sonucunda zincirin her iki ucunda bir benzoin fotoreaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış bir poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı (telekelik PAN makrofotobaşlatıcısı, B-PAN-B) elde edildi. Elde edilen PAN makrofotobaşlatıcısının karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis ve floresans teknikleri ile gerçekleştirildi. İlave olarak, sentezlenen bu PAN makrofotobaşlatıcısı siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimerler olarak kullanılması ile ABA tipi bir blok kopolimer (PCHO-PAN-PCHO) elde edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Poliakrilonitril, telekelik, makrofotobaşlatıcı, zincir transfer ajanı (CTA), RAFT/MADIX polimerizasyonu

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WELL-DEFINED TELECHELIC POLYACRYLONITRILE MACROPHOTOINITIATOR BY RAFT/MADIX POLYMERIZATION

Rama HAMADE

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zafer UYAR
Year: 2023, Page: 55

In this thesis, a well-defined telechelic poly(acrylonitrile) (PAN) macrophotoinitiator was synthesized using the RAFT/MADIX polymerization method and characterized. For this purpose, firstly, a new telechelic photoactive chain transfer agent (CTA) was synthesized to be used in RAFT/MADIX polymerization. CTA molecule was obtained from the reaction of bromine end-functionalized bromo benzoin (B-Br) photoinitiator, which was obtained by the reaction of benzoin compound with 2- bromopropaniol bromide, and sodium *O*-(2-oxo-1,2-diphenylethyl) carbodithioate (this compound was obtained from the reaction of benzoin compound with CS_2 in the presence of NaH). As a result of RAFT/MADIX polymerization of Acrylonitrile (AN) monomer at 60-70 ^{o}C in the presence of 4,4′-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) initiator and this new xanthate type CTA, a well-defined polyacrylonitrile macrophotoinitiator, which has a benzoin photoreactive group at each of both ends of the chain, (telechelic PAN macrophotoinitiator, B-PAN-B) was obtained. The characterization of the obtained PAN macrophotoinitiator was performed by FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis, and fluorescence techniques. In addition, the synthesized PAN macrophotoinitiators was used as a prepolymer in photoinduced free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer to obtain ABA type a block copolymer (PCHP-PAN-PCHO).

KEY WORDS: Polyacrylonitrile, telechelic, macrophotoinitiator, chain transfer agent (CTA), RAFT/MADIX polymerization

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında ve her aşamasında gerekli destek ve yardımlarını gördüğüm danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a çalışmalarımda bana yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye, deney aşamasında bana yardımcı olan doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a, eğitimimle ilgilenen hayatım boyunca dualarını ve desteklerini esirgemeyen sevgili annem Frıyal ŞAHAB, canım babam Abdülmecid HAMADE'ye ve güç veren güzel aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Stirenin polimerizasyonu ……1
Şekil 1.2. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları……..……..……..6
Şekil 1.3. Polimerleşme mekanizmaları……...7
Şekil 1.4. CRP ile elde edilebilecek çeşitli makromoleküler mimariler ……..…...8
Şekil 1.5. "Yaşayan" polimerizasyon tekniklerinin sentezleyebileceği çeşitli polimer ve kopolimer mimarileri……...……9
Şekil 1.6. ATRP için basitleştirilmiş bir genel mekanizma……11
Şekil 1.7. ATRP ile polimerize edilen çeşitli stirenler……11
Şekil 1.8. ATRP ile polimerize edilen çeşitli akrilatlar……..12
Şekil 1.9. ATRP ile polimerize edilen monomer türleri…..……12
Şekil 1.10. ATRP'de başlatıcı örnekleri……..……...13
Şekil 1.11. ATRP için fonksiyonelleştirilmiş alkil halojenür başlatıcı örnekleri……...13
Şekil 1.12. Polimerik yıldızlar veren ATRP başlatıcı örnekleri ……..14
Şekil 1.13. ATRP katalizörleri olarak kullanılan Molibden (V) kompleksleri……15
Şekil 1.14. Rutenyum kompleksleri ATRP katalizörleri olarak kullanılır……...……...15
Şekil 1.15. Genel NMP mekanizması……..……16
Şekil 1.16. Ksantatların kimyasal yapıları……..……17
Şekil 1.17. RAFT ajanının örneği (kümil ditiyobenzoat)……..……..……17
Şekil 1.18. RAFT mekanizması……..……19
Şekil 1.19. RAFT ajanının temel yapısı……...……21
Şekil 1.20. RAFT ajanlarının ana sınıfları……..……22
Şekil 1.21. 2.2'-azobisizobütironitril (AIBN) ve tertrametil süksinonitril (TMSN) yapısı……23
Şekil 1.22. Nötral monomer örnekleri……24
Şekil 1.23. Anyonik monomer örnekleri……24
Şekil 1.24. Katyonik monomer örnekleri……...24
Şekil 1.25. Yan-zincir benzoin tipi makrofotobaşlatıcıbaşlatıcıların gösterimi……..27
Şekil 1.26. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon ……..……..28
Şekil 4.1. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezi……38
Şekil 4.2. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PAN makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimeri (c)'nin FT-IR spektrumları……..…39
Şekil 4.3. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PAN makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimeri (c)'nin 1H-NMR spektrumları..……..40
Şekil 4.4. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin 13C-NMR spektrumu……41
Şekil 4.5. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının (B-PAN-B) sentezi……..42
Şekil 4.6. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı (B-PAN-B) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin GPC kromatogramları……...43
Şekil 4.7. B-Br (a) (5.23 x 10^{-4} M), Telekelik fotoaktif CTA (b), (1.45 x 10^{-5} M) ve B-PAn-B (c) (0.0125 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)……..45
Şekil 4.8. B-Br (5.85 x 10^{-4} M), telekelik fotoaktif CTA (1.45 x 10^{-5} M) ve B-PAN-B (0.0125 g/L) moleküllerinin floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325 nm)……..……..46
Şekil 4.9. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin sentezi……. ……47

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. B-PAN-B makrofotobaşlatıcının sentezi ile ilgili deneyse koşullar ve elde edilen veriler…….....44

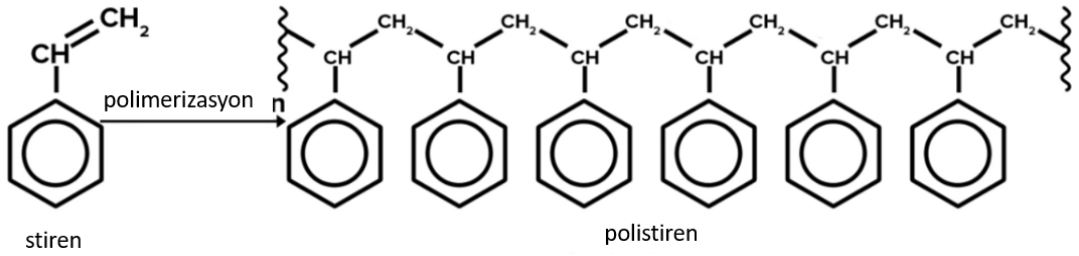
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACVA	Azobis(4-siyano valerik asit)
AN	Akrilonitril
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
B	Benzoin
B-CTA-B	Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı
B-PAN-B	İyi tanımlanmış telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısı
C_2H_5OH	Etanol
CaH_2	Kalsiyum Hidrür
CH_2CI_2	Diklorometan
CHO	Siklohekzen oksit
CRP	Kontrollü/Yaşayan Radikalik polimerizasyon
CS_2	Karbon disülfür
CTA	Zincir transfer ajanı
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromotografisi
LAM	Düşük aktiviteli monomer
MADIX	Ksantat ile makromoleküler tasarım
MAM	Yüksek aktiviteli monomer
NaH	Sodyum hidrür
NMP	Nitrosit aracılı polimerizasyon
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PAN	Poliakrilonitiril
PCHO-PAN-PCHO	Poli(siklohekzen oksit)-polistiren- Poli(siklohekzen oksit) blok kopolimeri
$PH_2I^+ PF_6^-$	Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat
RAFT	Tersinir katılma-bölünme zincir trasfer polimerizasyonu
SFRP	Kararlı serbest radikal polimerizasyonu
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler

Bir polimer, küçük, basit kimyasal birimlerin tekrarlanmasıyla oluşan büyük bir moleküldür. Bazı durumlarda, tekrar doğrusaldır, diğer durumlarda zincirler üç boyutlu ağlar oluşturmak için dallanır veya birbirine bağlanır. Polimer zincirinin uzunluğu, zincirdeki tekrar birimlerinin sayısı ile belirlenir. Buna polimerizasyon derecesi (DP) denir. Polimerin moleküler ağırlığı, tekrar biriminin moleküler ağırlığının ve DP'nin çarpımı ile bulunur. Örnek olarak poli (vinil klorür) kullanıldığında, DP 1000 polimerinin moleküler ağırlığı 63 x 1000 = 63.000 olarak bulunur. Plastikler, kauçuklar veya lifler için yararlı olan çoğu yüksek polimerin moleküler ağırlıkları 10.000 ile 1.000.000 arasındadır (Jr,1984).



Şekil 1.1. Stirenin polimerizasyonu (Fried, 2014)

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

1.2.1. Doğada bulunup bulunmamasına göre sınıflandırılması

1.2.1.1. Doğal polimerler

Bu polimerler doğada bulunur ve ayrıca doğadan çıkarılabilir. Örnek olarak proteinler, selüloz, nişasta, reçineler ve kauçuk.

1.2.1.2. Yarı sentetik polimerler

Doğal polimerlerin bazı kimyasal işlemlere değiştirildiği polimerler. Selüloz asetat (rayon) ve selüloz nitrat, vb. gibi selüloz türevleri bu alt sınıfın olağan örnekleridir.

1.2.1.3. Sentetik polimerler

Farklı sınıflardan oluşan çok sayıda sentetik (insan yapımı) polimer vardır: lifler, elastomerler, plastikler, yapıştırıcılar, vb. Her sınıfın kendi alt grupları vardır.

1.2.2. Polimerin kimyasal yapısına göre sınıflandırma

Polimerler organik veya inorganik olmalarına göre iki ana ayrılır.

1.2.2.1. Organik polimerler

Bu polimerler organik bileşiklerden hazırlanır veya organik bir kaynaktan elde edilirler ve bunlar endüstrideki en önemli polimerlerdir.

1.2.2.2. Anorganik polimerler

Bu polimerler genellikle inorganik bileşiklerden oluşur. Bu tür polimerler, ısıya ve kimyasalların etkisine karşı yüksek dirençleri ile karakterize edilir. Fosfor, kükürt, silikon ve bor bileşiklerinden hazırlanan bu polimerlerden çok sayıda bulunmaktadır. Bu polimerlerin endüstriyel kullanımları şu anda sınırlıdır. Cam elyaf üretiminde kullanılan silikon polimerler ve poli silikatlar, poli silikon oksit (cam), vb. (Fried, 2014).

1.2.3. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması

Polimerler, polimerik moleküllerin yapısal şekline göre üç ana sınıfa ayrılır. Fiziksel ve mekanik özelliklerinde ve kullanımlarında farklılık gösterirler.

1.2.3.1. Doğrusal polimerler

Bu polimerler, sürekli doğrusal bir şekilde birbirine bağlı yapısal birimlerdir ve özel yöntemlerle hazırlanır. Doğrusal polimerler diğer polimerik sınıflara göre daha kristalleşebilir ve istenilen mekanik özelliklere sahiptir. Bu tür polimerlerin örneği, yüksek yoğunluklu polietilendir.

1.2.3.2. Dallanmış polimerler

Dallanmış polimerler ya çok işlevli monomerlerin kullanılması ya da bazı yan reaksiyonların oluşması nedeniyle oluşur, polimer molekülü dallanır veya bazı yan reaksiyonların oluşması nedeniyle polimer molekülü dallanır ve dallanma terimlere göre değişir. Yan dalın uzunluğuna ve polimer zincir üzerindeki konumuna bağlı olarak, bu dallar ana zincir üzerinde haç şeklinde veya tarak veya merdiven şeklinde düzenlenebilir. Bu dalların, kristalleşme yeteneği, erime noktası, cam geçiş derecesi ve çeşitli mekanik özellikleri gibi polimerin fiziksel özellikleri üzerinde büyük etkisi vardır. Bu polimerlerin bir örneği, Düşük Yoğunluklu Polietilendir (Saçak, 2020).

1.2.3.3. Çapraz bağlı polimerler

Bu polimer sınıfındaki polimerik zincirler birbirine dolanmıştır ve birbirine zincirlerin birden fazla yerinden bağlıdır. Çapraz bağlanma derecesi polimerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Çapraz bağlanma derecesi arttıkça kauçuk özellikleri azalır ve erime noktası yükselir. Çapraz bağlanma derecesi yüksek olduğunda, polimer çözünmez, iletken olmayan, elektriği ve ısıyı iletmez. Bu sınıf, üre-formaldehit, fenol-formaldehit ve diğerleri gibi ısıyla sertleşen reçinelerdir (Saçak, 2020).

1.2.4. Bileşenlerine göre bölümlendirme

1.2.4.1. Homopolimerler

Bir polimer aynı monomerlerden oluşuyorsa buna homopolimer denir. Örneğin, polietilen.

1.2.4.2. Kopolimerler

Kopolimer, eğer bir polimer kimyasal yapıya sahip ikiden fazla farklı monomer içeriyorsa buna kopolimer deriz. Örneğin, naylon (6,6). Kopolimerlerde, monomerik birimler rasgele (rastgele kopolimer), aşı (graft) kopolimer, ardışık kopolimer ve bloklar halinde (blok kopolimer) dağıtılabilir.

1.2.4.2.1. Rastgele kopolimerler

Zincirler, en az iki farklı monomer alt birimi öngörülemeyen bir şekilde birbirine bağlandığında oluşur.

-A-A-B-A-B-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B- gibi.

1.2.4.2.2. Ardışık kopolimerler

Polimer zinciri boyunca dönüşümlü olarak iki farklı monomer alt biriminin dönüşümlü ve tekrarlı bir şekilde birbirine bağlanmasıyla oluşur.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-

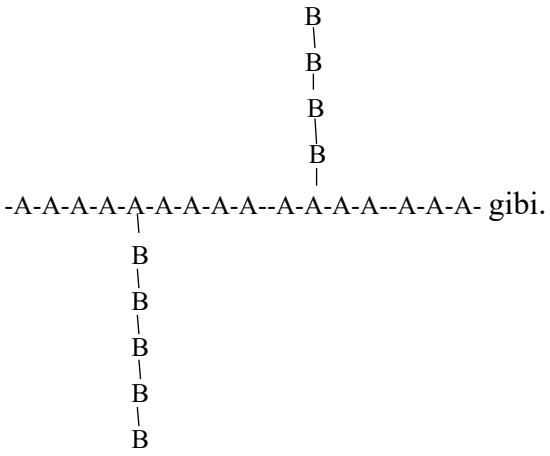
1.2.4.2.3. Blok kopolimerler

Zincir nispeten uzun dizilerden (bloklardan) oluşur Bir homopolimer başka bir homopolimere bağlandığında, bir blok kopolimer oluşturur.

-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A- gibi.

1.2.4.2.4 Aşı (graft) kopolimerler

Aşı kopolimerleri, farklı yapı ve özelliklere sahip iki veya daha fazla makromolekülün kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan yani yan dalları olan polimerik bir ana zincirden oluşur kopolimerlerdir.



1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre sınıflandırılması

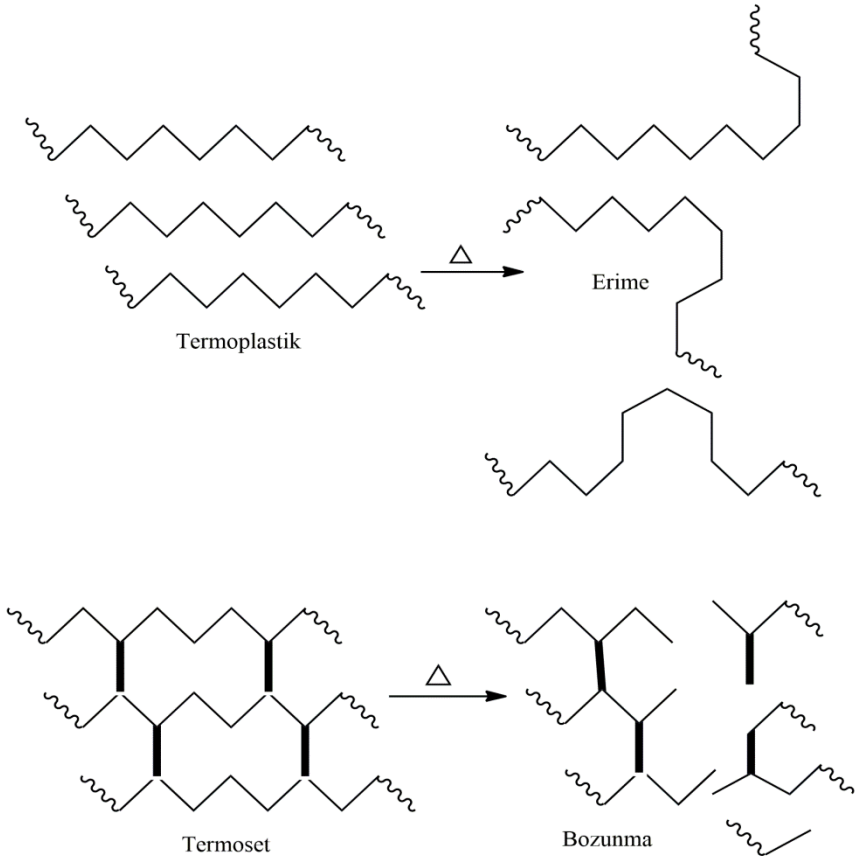
Polimerlerin termal davranışlarındaki farklılıklara göre termoplastikler ve termosetler olarak sınıflandırılır.

1.2.5.1. Termoplastikler

Isıtıldığında tekrar tekrar kolayca yumuşayabilen, soğutulduğunda özelliklerinde çok az değişiklikle sertleşebilen ve istenilen şekillerde kolayca şekillendirebilir polimerlerdir. Polietilen, polivinil klorür, polipropilen ve polistiren termoplastiklere örnektir.

1.2.5.2. Termosetler

Bu polimer serttir, ısıyla sertleşen bir polimer ısıtıldığında sertleşir. Bunlar basınç altında ısıtıldığında yumuşak değildir (çapraz bağlı polimerlerdir) ve yeniden şekillendirmezler. Örneğin, bakalit.



Şekil 1.2. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları (Seçkin, 2015)

1.2.6. Polimerleşme şekline göre polimerler

Katılma ve kondenzasyon (basamaklı) polimerlere ayrılırlar.

1.2.6.1. Katılma polimerleri

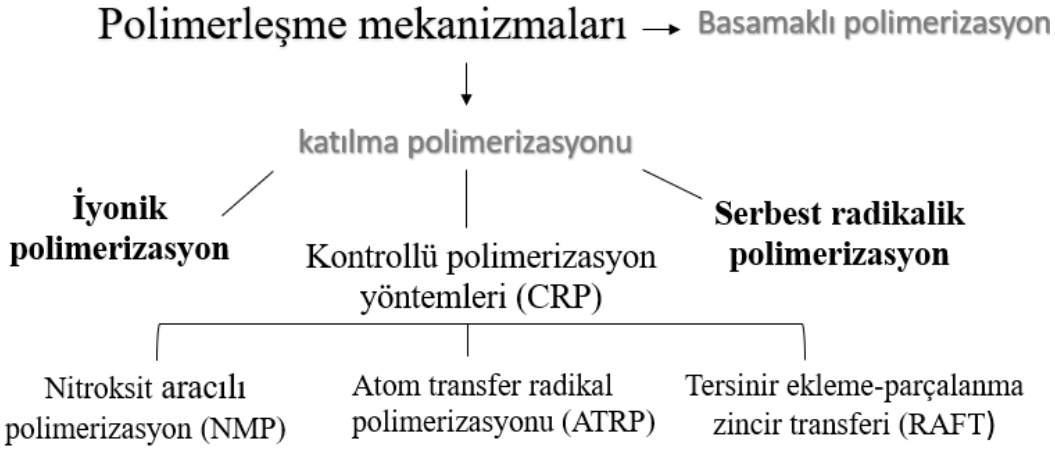
En önemli katılma polimerleri, olefinlerden ve vinil monomerlerin polimerleştirilmesinden elde edilir.

1.2.6.2. Kondenzasyon (basamaklı) polimerler

İki molekülün rastgele reaksiyonuyla elde edilir. Her biri işlevsel uç birimlere sahip, karboksilik asit veya hidroksil grupları gibi.

1.3. Polimerizasyon Mekanizmaları

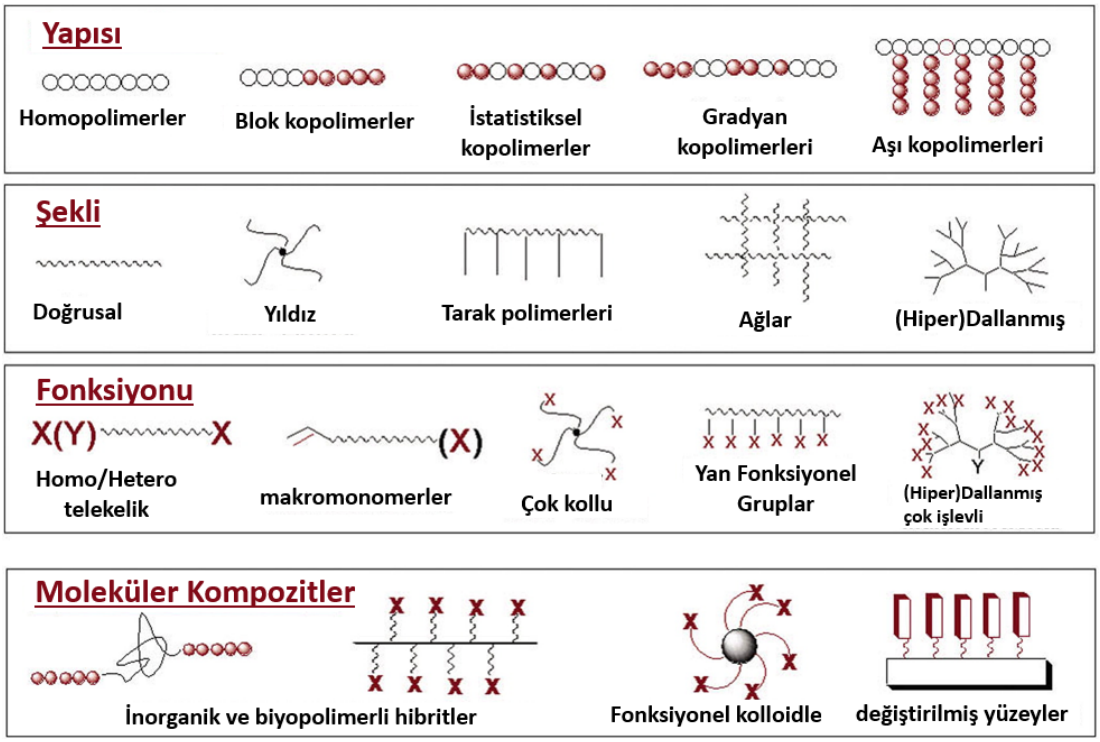
Polimerizasyon, bir veya daha fazla monomerin polimer adı verilen çok büyük zincir benzeri bir molekül üretmek için birleştiği kimyasal bir işlemdir. Polimerizasyon için en temel gereklilik, her bir monomer molekülünün, iki (veya daha fazla) diğer monomer molekülüne kimyasal reaksiyonla bağlanabilmesi gerektiğidir. Monomerler üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ve bunların sterik etkileri, karmaşıklık bakımından farklılık gösteren bir dizi reaksiyon yoluyla polimerizasyondan sorumludur. Monomerler arasında polimerizasyonu diğer işlemlerden ayıran kararlı bir kovalent kimyasal bağ vardır. Polimerizasyon mekanizmaları, basamaklı büyüme veya zincir büyümesi olarak sınıflandırılır. Çoğu kondenzasyon polimerleri basamaklı büyümedir, katılma polimerlerin çoğu ise zincir büyümesidir (Fried, 2014).



Şekil 1.3. Polimerleşme mekanizmaları

1.3.1. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri (CRP)

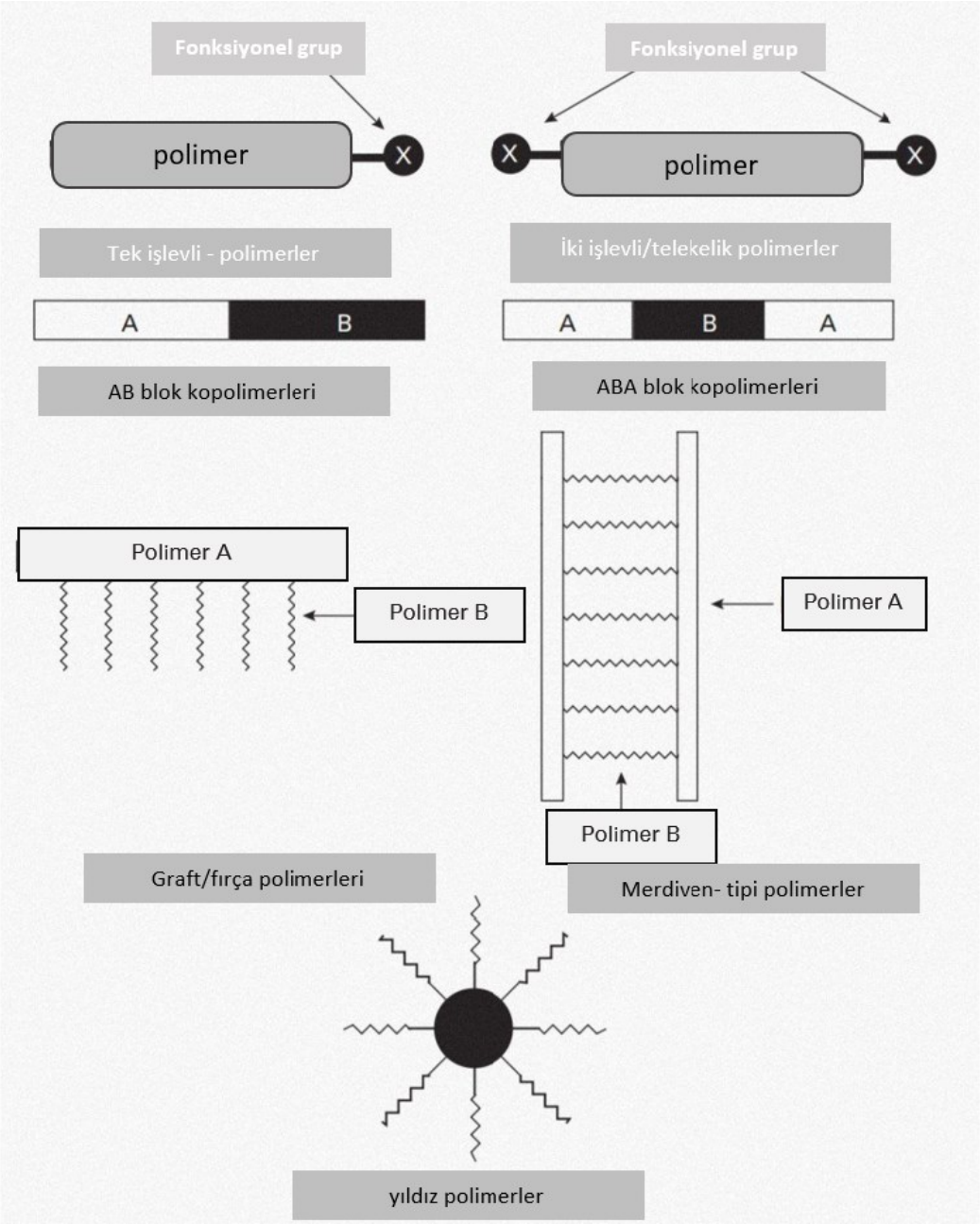
Bu yöntemlerin kavramı, ilk olarak 1995 yılında iki araştırma grubu tarafından bağımsız olarak tanımlanmıştır ve istenen polimerin moleküler ağırlığı üzerinde yüksek derecede kontrol ve daha dikkat çekici şekilde, çok dar moleküler ağırlık dağılımlarını gerçekleştirme becerisi gösterir (Mw/Mn <1.05) (Davıs, 2004).



Şekil 1.4. CRP ile elde edilebilecek çeşitli makromoleküler mimariler (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005)

Bu kontrollü/yaşayan radikal (CPR) polimerizasyon yöntemi, tamamen saf reaksiyonlara dayanır, böylece hiçbir sonlandırma, safsızlıklardan kaynaklanmaz. Bu polimerizasyonlar sadece monomer kalmadığında durur ve polimerizasyon daha fazla monomer eklenmesiyle devam edebilir. Geleneksel serbest radikal polimerizasyonunun (FRP) avantajlarını korumak ve dezavantajlarını en aza indirmek için geliştirilmiştir. Bunlara kontrollü "canlı" radikal polimerizasyonlar (CRP) denir ve aşağıdakileri içerir (Matyjaszewski, 2001).

- Nitroksit aracılı polimerizasyon (NMP)
- Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
- Tersinir ekleme-parçalanma zincir transferi (RAFT) polimerizasyonu



Şekil 1.5. "Yaşayan" polimerizasyon tekniklerinin sentezleyebileceği çeşitli polimer ve kopolimer mimarileri (Davis, 2004)

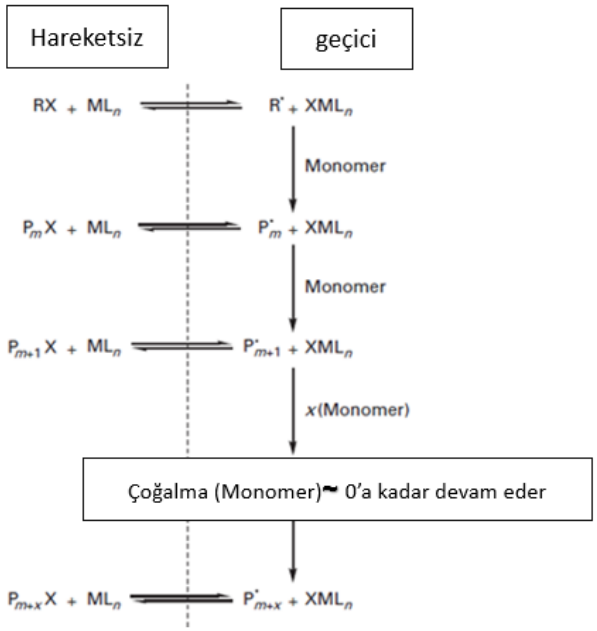
Blok kopolimerler bu şekilde yapılabilir, bu tip polimerizasyon herhangi bir zamanda durdurulabilir ve yeniden başlatılabilir. Kontrollü bir polimerizasyon prosesinin aşağıdaki özellikleri göstermesi gerektiği yaygın olarak kabul edilmektedir:

- Birinci derece kinetik davranış
- Önceden belirlenebilir polimerizasyon derecesi
- Tasarlanmış (genellikle) dar moleküler ağırlık dağılımı
- Korunmuş uç işlevlerine sahip uzun ömürlü polimer zinciri

İdeal bir "canlı" veya "yaşayan" polimerizasyon, reaksiyonun ömrü boyunca yayılan polimer zincirlerinde herhangi bir sonlanma sergilememelidir. Sonuç olarak, “canlı” polimerizasyonlar çok dar moleküler ağırlık dağılımları ile karakterize edilir (Davis, 2004).

1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer serbest radikal polimerizasyonu (ATRP), geçici/kararlı bir radikal mekanizma ile ilerler. ATRP metodolojileri, bir geçiş metalinin (L'nin bir ligand olduğu “MLn”) tek elektron oksidasyonunu ve aynı zamanda bir halojenür atomunun kararlı bir organik halojenürden (hareketsiz türler “RX”) çıkarılmasını içerir. Oldukça reaktif bir organik radikalin (geçici tür “R•”). Bu organik radikal, monomerlerin varlığında serbestçe çoğalabilir. Halojenürün metalden geçici (çoğalan) radikal 'P•m'x tarafından sürekli indirgeyici soyutlanması, hareketsiz bir polimer 'Pm xX' oluşumuna yol açar (Davis, 2004).

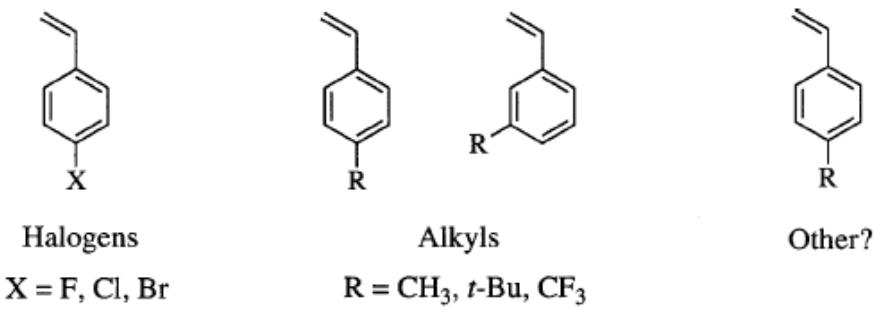


Şekil 1.6. ATRP için basitleştirilmiş bir genel mekanizma (Davis, 2004)

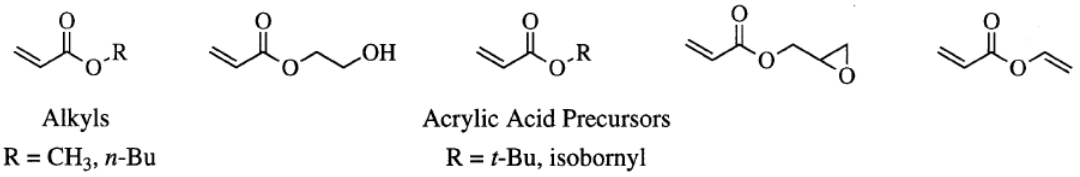
ATRP yönteminin polimerizasyon mekanizması incelendiği takdirde, tepkime reaksiyon k_a aktivasyon hız sabiti ve k_{da} deaktivasyon hız sabiti ile gerçekleşmektedir. Polimer zincirinin büyümesi klasik bir radikal polimerizasyonuna benzerlik gösterir ve monomerlerin eklenmesiyle çoğalma hız sabiti k_p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

1.3.2.1. ATRP monomerleri

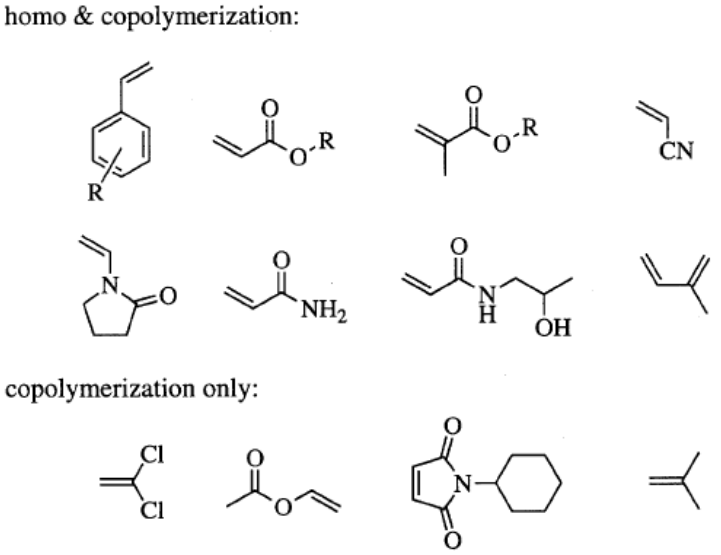
Çeşitli vinil monomerleri ATRP ile başarılı bir şekilde polimerize edilmiştir. ATRP'de kullanılan bazı monomer örnekleri (Matyjaszewski ve Patten, 1998).



Şekil 1.7. ATRP ile polimerize edilen çeşitli stirenler (Matyjaszewski ve Patten, 1998)



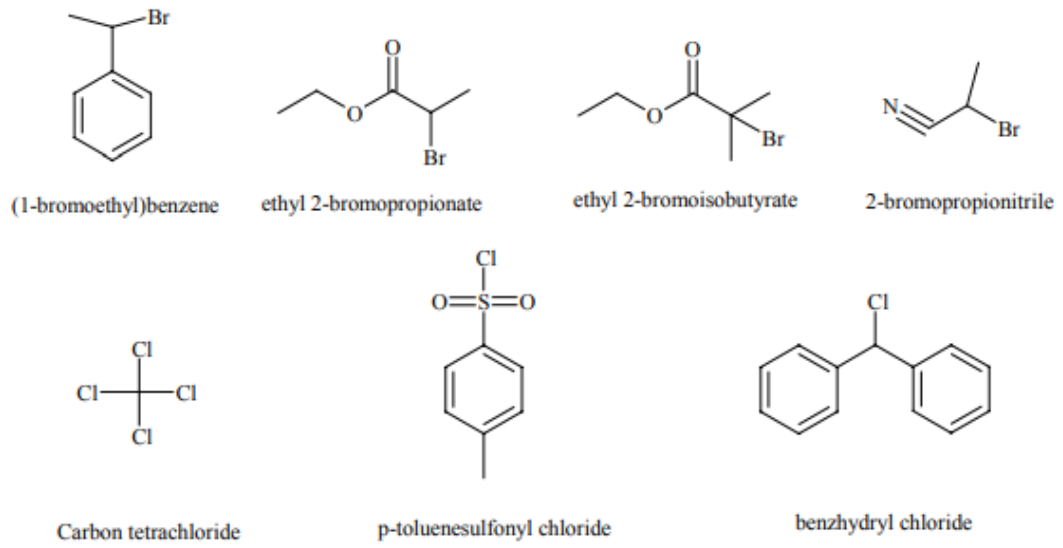
Şekil 1.8. ATRP ile polimerize edilen çeşitli akrilatlar (Matyjaszewski ve Patten, 1998)



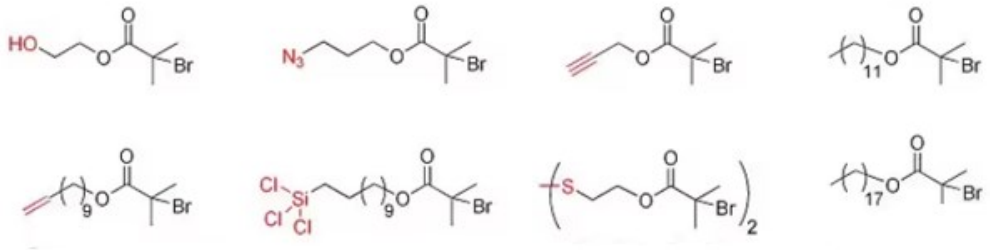
Şekil 1.9. ATRP ile polimerize edilen monomer türleri (Matyjaszewski ve Patten, 1998)

1.3.2.2. ATRP başlatıcıları

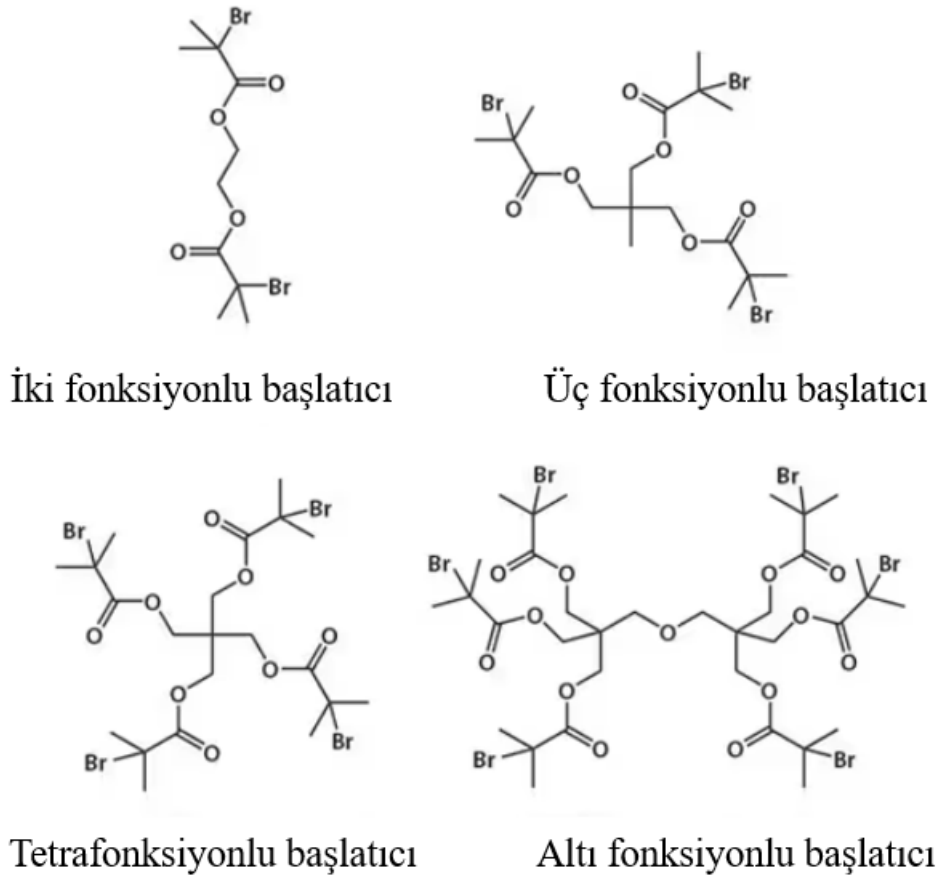
Başlatıcı büyüyen zincirleri oluşturur, böylece başlatıcı konsantrasyonu, elde edilen polimerin moleküler ağırlığını belirler. Genellikle ATRP'de başlatıcı bir alkil halojenürdür (R-X). Tüm zincirlerin aynı anda büyümesini sağlamak için başlama hızının çoğalma hızından daha yüksek olması önemlidir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).



Şekil 1.10. ATRP'de başlatıcı örnekleri (Carlmark ve ark., 2002)



Şekil 1.11. ATRP için fonksiyonelleştirilmiş alkil halojenür başlatıcı örnekleri (Matyjaszewski ve Xia, 2001)



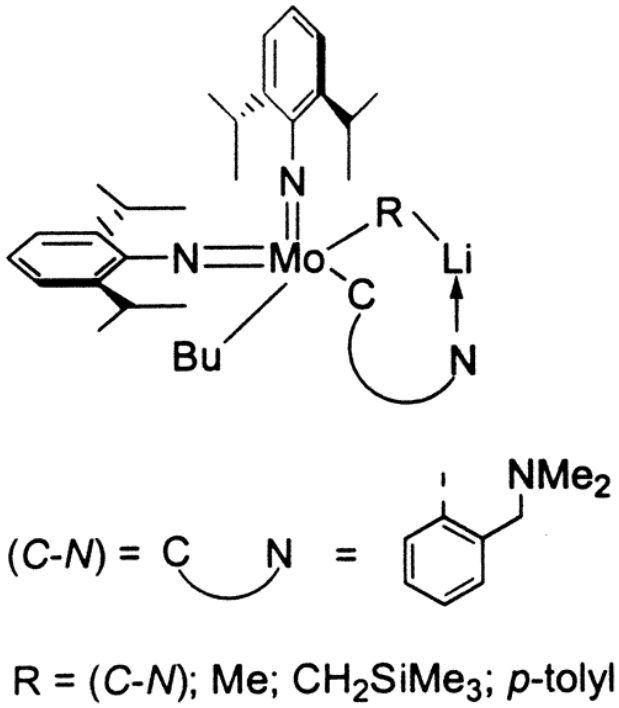
Şekil 1.12. Polimerik yıldızlar veren ATRP başlatıcı örnekleri (Matyjaszewski ve Xia, 2001)

1.3.2.3. ATRP'de katalizörler

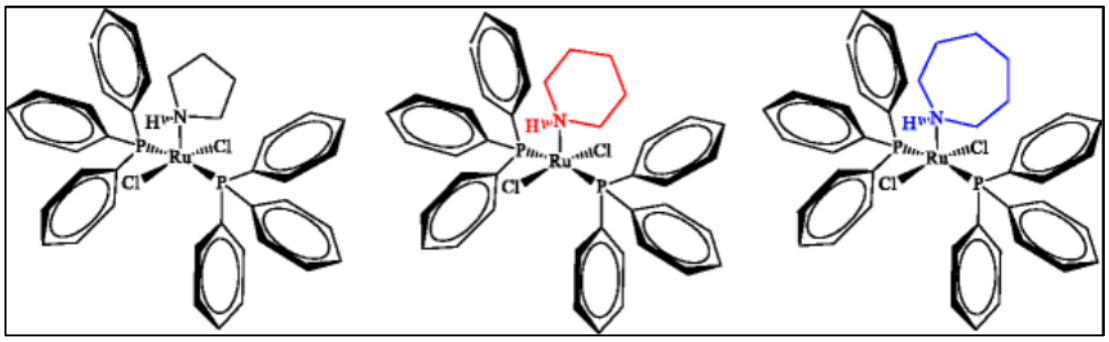
ATRP'de katalizörler ATRP'nin en önemli bileşenlerindendir, çünkü aktif ve hareketsiz türler arasındaki denge sabitini belirler metal katalizör için çeşitli gereksinimler vardır:

- Uygun ligandlar, ATRP katalizörünü oluşturmak için bir metal halojenür ile kompleks olmalıdır.
- Metal halojenür en az iki oksidasyon durumuna sahip olmalı ve halojen atomlarına karşı iyi bir yakınlığı sahip olmalıdır. (Matyjaszewski ve Xia, 2001)

Katalizör olarak Cu, Rh, Ni, Pd ve Fe geçiş metallerini bipiridinler ve aminler gibi uygun ligandlarla birlikte kullanan ATRP sistemleri kullanılmıştır (Matyjaszewski ve Xia, 2001).



Şekil 1.13. ATRP katalizörleri olarak kullanılan Molibden (V) kompleksleri (Matyjaszewski ve Xia, 2001)



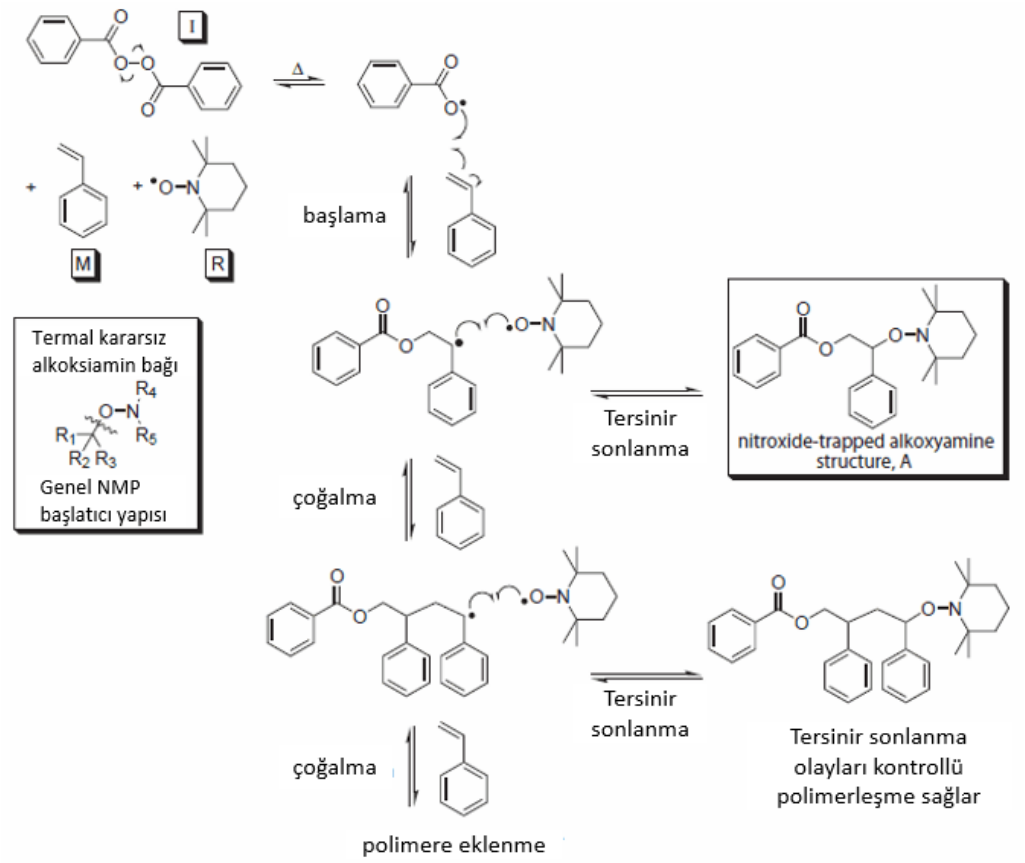
Şekil 1.14. Rutenyum kompleksleri ATRP katalizörleri olarak kullanılır (Matyjaszewski ve ark., 2001)

1.3.3. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Nitroksit Aracılı Polimerizasyon (NMP) uygulaması, 2,2,6,6-tetrametil piperidin-N-oksil (TEMPO) parçasına sahip alkoksiaminler veya TEMPO kullanan

temel olarak stiren monomer ile sınırlandırılmıştır. Bu sistemlerde molekül ağırlığ dağılımının (MWD) kontrolü için gereken sıcaklıklar 125 °C kadar yüksektir, burada zayıf koloidal stabilite ve hidrofobik türlerin sulu faza daha fazla bölünmesi başlıca faktörlerdir (Matyjaszewski ve Braunecker, 2007).

Aşağıdaki şekilde Benzoil peroksit başlatıcı (I) tarafından başlatılan ve TEMPO nitroksit radikallerinin (R) aracılık ettiği stiren monomer (M) polimerizasyonu için gösterilen NMP'nin genel mekanizması verilmiştir. Ayrıca alkoksiamin bazlı unimolecular NMP başlatıcılarının genel yapısı da gösterilmiştir (Lee ve Wooley, 2019).

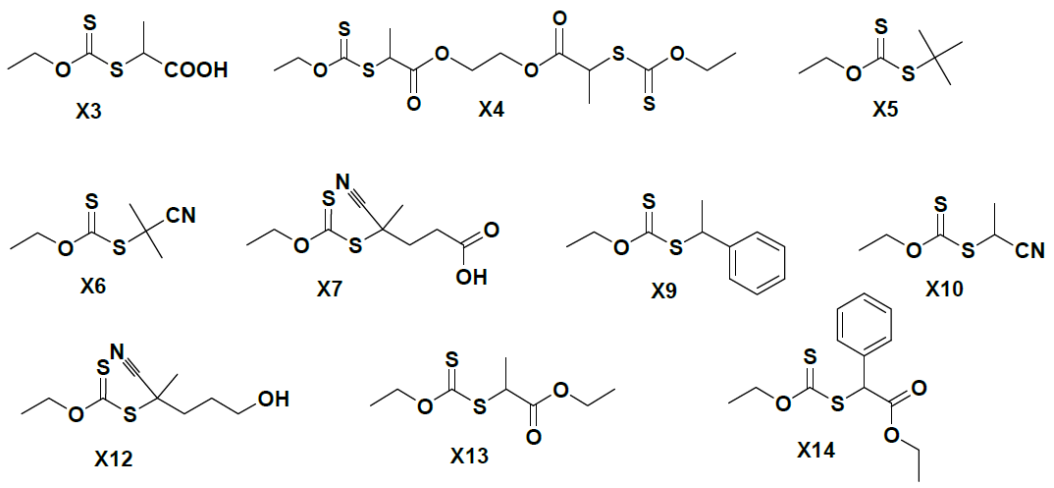


Şekil 1.15. Genel NMP mekanizması (Lee ve Wooley, 2019)

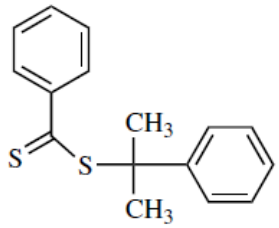
1.3.4. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) aracılı polimerizasyon, zincir transfer ajanı (CTA)'nın Z-C(S)S-R genel yapısına sahip bir

tiyokarboniltiyo türü olduğu dejeneratif bir süreç olarak tanımlanır. RAFT aracılı polimerizasyonla ilgili ilk yayınlarda, CSIRO (CSIRO Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) grubu tiokarboniltiyo bileşikleri için çeşitli yapılar önerdi. Ditiyoesterlerin (Z = alkil veya aril) stiren, akrilatlar ve metakrilatların molar kütle dağılımlarını kontrol etmek için etkili CTA'lar olduğunu bildirdiler ve ditiokarbamatlar (Z = dialkilamino) ve ksantatların (Z = alkoksi) nispeten verimsiz olacağını tahmin ettiler. Aynı zamanda, Rhodia araştırma grubu ksantatlar değişimi (MADIX) süreci aracılığıyla makromoleküler tasarımın patentini aldı. Burada ksantatlar, RAFT işlemine benzer bir mekanizma altında vinil asetatın polimerizasyonunu kontrol etmek için CTA'lar olarak kullanılır (Pound, 2008).



Şekil 1.16. Ksantatların kimyasal yapıları (Pound, 2008)



Şekil 1.17. RAFT ajanının örneği (kümil ditiyobenzoat). (Pound, 2008)

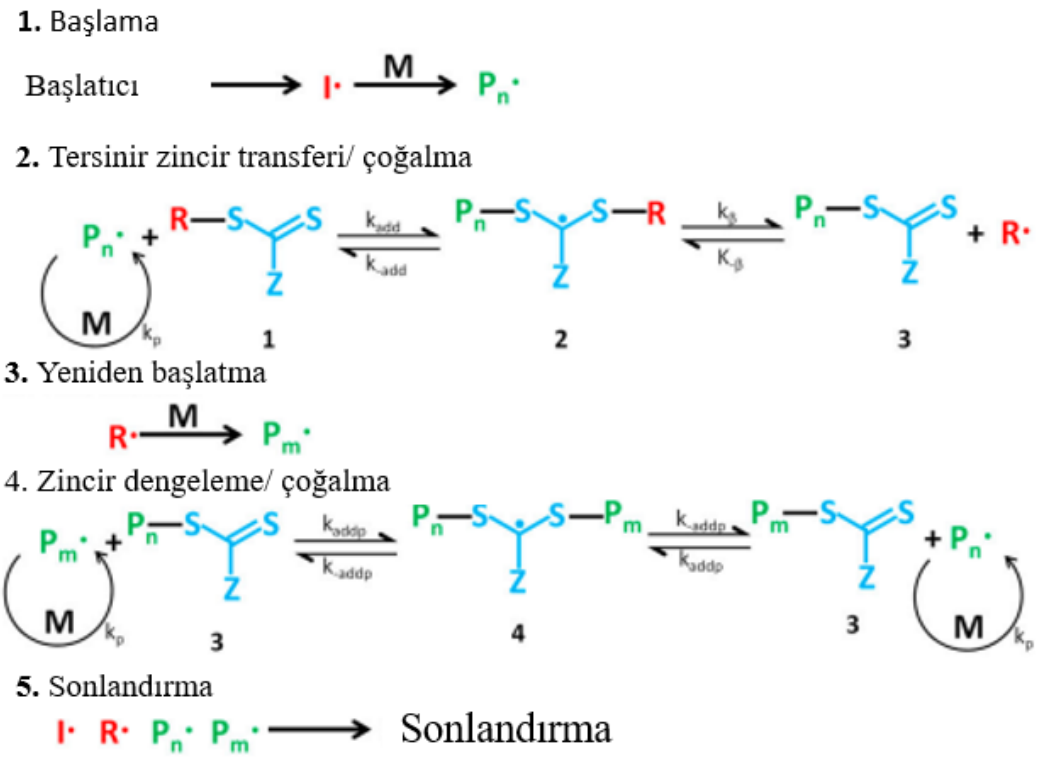
RAFT (Tersinir Bölünme-Ayrılma Zinciri Transferi) polimerizasyonu, tersinir bir deaktivasyon radikal polimerizasyonudur (RDRP) ve radikal polimerizasyona canlı

özellikler kazandırmak için çok yönlü yöntemlerden biridir. RAFT polimerizasyonunun (CSIRO Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) CSIRO'daki tarihsel gelişimi özetlenmiştir. RAFT polimerizasyonunun avantajları şunları içerir:

- Radikal polimerizasyon ile polimerize edilebilen çoğu monomerin polimerizasyonunu kontrol etme yeteneği. Bunlara (met)akrilatlar, (met)akrilamidler, akrilonitril, stirenler, dienler ve vinil monomerler dahildir.
- Monomer ve çözücüde (örn., OH, NR_2, COOH, $CONR_2$, SO_3H) korumasız işlevsellik toleransı. Polimerizasyonlar, sulu veya protik ortamda gerçekleştirilebilir.
- Reaksiyon koşullarıyla uyumluluk (örn. toplu, organik veya sulu çözelti, emülsiyon, mini emülsiyon, süspansiyon). Rekabetçi teknolojilere göre uygulama kolaylığı ve ucuzdur (Moad ve ark., 1998).

RAFT polimerizasyonu, polimerik mimariler oluşturmak için en çok yönlü tekniklerden biri olarak geliştirilmiştir. Kimyagerler arasındaki popülaritesi, yalnızca ürettiği malzemelerdeki çok yönlülüğünden değil, aynı zamanda işlemin basitliğinden de kaynaklanmaktadır. Blok kopolimerler, gradyan kopolimerler, döngüsel kopolimerler, yıldız kopolimerler, polimer fırçalar ve aşırı dallanmış kopolimerler arasında değişen polimerik mimarilerin sentezini kontrol etmek için RAFT polimerizasyonunun bu kullanımı (Moad ve ark., 1998).

1.3.4.1. RAFT Polimerizasyonunun basamakları



Şekil 1.18. RAFT mekanizması (Tian ve Ding, 2018)

1.3.4.1.1. Başlama basamağı

Şekil 1.25.'te RAFT polimerizasyonundaki başlama, zincir çoğalması ve zincir sonlandırma, geleneksel radikal polimerizasyondakilere biraz benzerdir. Ancak RAFT işlemi için en temel ve önemli adım, geri dönüşümlü katılma-parçalanma dengesidir (adım 2 ve adım 4). Tipik bir RAFT işleminde, başlatıcıdan gelen radikal (I•) monomerlerle (M) reaksiyona girerek çoğalan bir radikal (Pn•) verir (aşama1) (Tian ve Ding, 2018).

1.3.4.1.2. Katılma basamağı

Ardından, çoğalan radikal (Pn•), RAFT ajanından (1) (zincir transfer ajanı, CTA) kaynaklanan C=S grubuna eklenir ve bir ara radikal (2) üretilir (Tian ve Ding, 2018).

1.3.4.1.3. Bölünme basamağı

İlginç bir şekilde, ara radikalin (2) ortaya çıkışı, çoğalan arasındaki tersinmez sonlandırma reaksiyonunu kısıtlayacaktır ve ara radikal ayrıca C=S grubunun aktivitesinden yararlanan iki tip parçalanma verecektir. Çoğalan bir radikal (Pn•) ve RAFT ajanı elde etmek için başlangıç durumlarına geri dönmek mümkündür, ara radikal (2) ise yeni bir radikale (R•) ve hareketsiz bir zincire (polimerik tiokarboniltiyo bileşiği) parçalanabilir. Yeni çoğalan radikal (Pm•), yeni biçimlendirici radikal (R•) tarafından monomer polimerizasyonunun yeniden başlatılmasından sonra oluşacaktır (Tian ve Ding, 2018).

1.3.4.1.4. Denge basamağı

Yeni çoğalan radikal (Pm•), yeni biçimlendirici radikal (R•) tarafından monomer polimerizasyonunun yeniden başlatılmasından sonra oluşacaktır (aşama 3). Bu durumda, uyuyan türler (3) ile aktif çoğalan radikaller (Pn• ve Pm•) arasında hızlı bir denge oluşacaktır (adım 2 ve adım 4), bu da tüm zincirlerin büyümek için eşit şansa sahip olmasını sağlayabilir. Benzer bir polimerizasyon derecesine yol açar (Tian ve Ding, 2018).

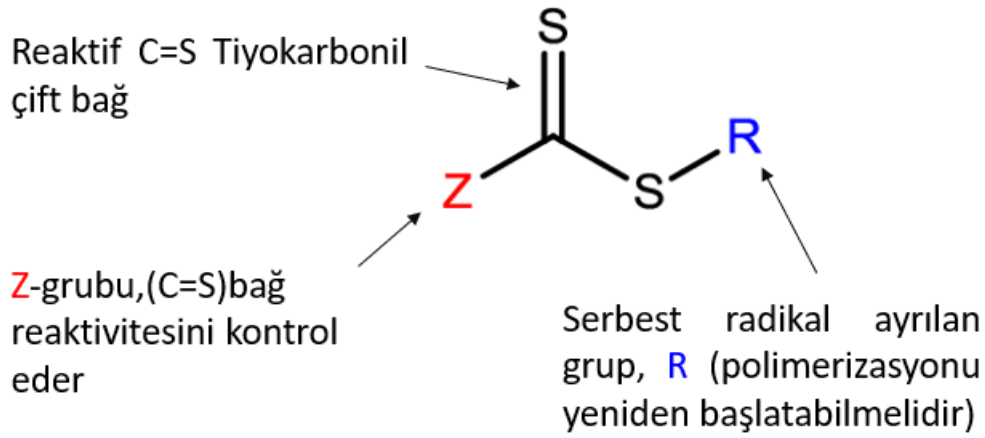
1.3.4.1.5. Sonlanma basamağı

RAFT polimerizasyonunda bir radikal polimerizasyon sisteminde sonlandırma reaksiyonu genellikle kaçınılmazdır (adım 5). RAFT polimerizasyonu için, nihai polimerik zincirlerde tiokarboniltiyo uç grubunun varlığı nedeniyle sonlandırma reaksiyonu en aza indirilebilir, bu da RAFT polimerizasyonuna RAFT ajanı olarak katılmayı sağlar Makrobaşlatıcı olarak diğer monomerler polimerize edilerek çok bloklu polimerler imal edilebilir (Tian ve Ding, 2018).

1.3.4.2. RAFT ajanları

RAFT ajanları önemli vazife oynarlar. Zincir transferini sağlayarak zincir transfer ajanlarına bazen değiştiriciler veya düzenleyiciler denir. Bir veya daha fazla monomer ilavesinden sonra, çoğalan radikaller CTA böylece bir ara radikal üretir. Ara radikalin parçalanması, ya polimerizasyonu yeniden başlatabilen ayrılan grup radikali R·'yi ya da gelen çoğalan radikali serbest bırakır. Ana denge, uçları CTA ile kapatılmış uyuyan türler ile yayılmaya maruz kalabilen aktif türler arasındadır.

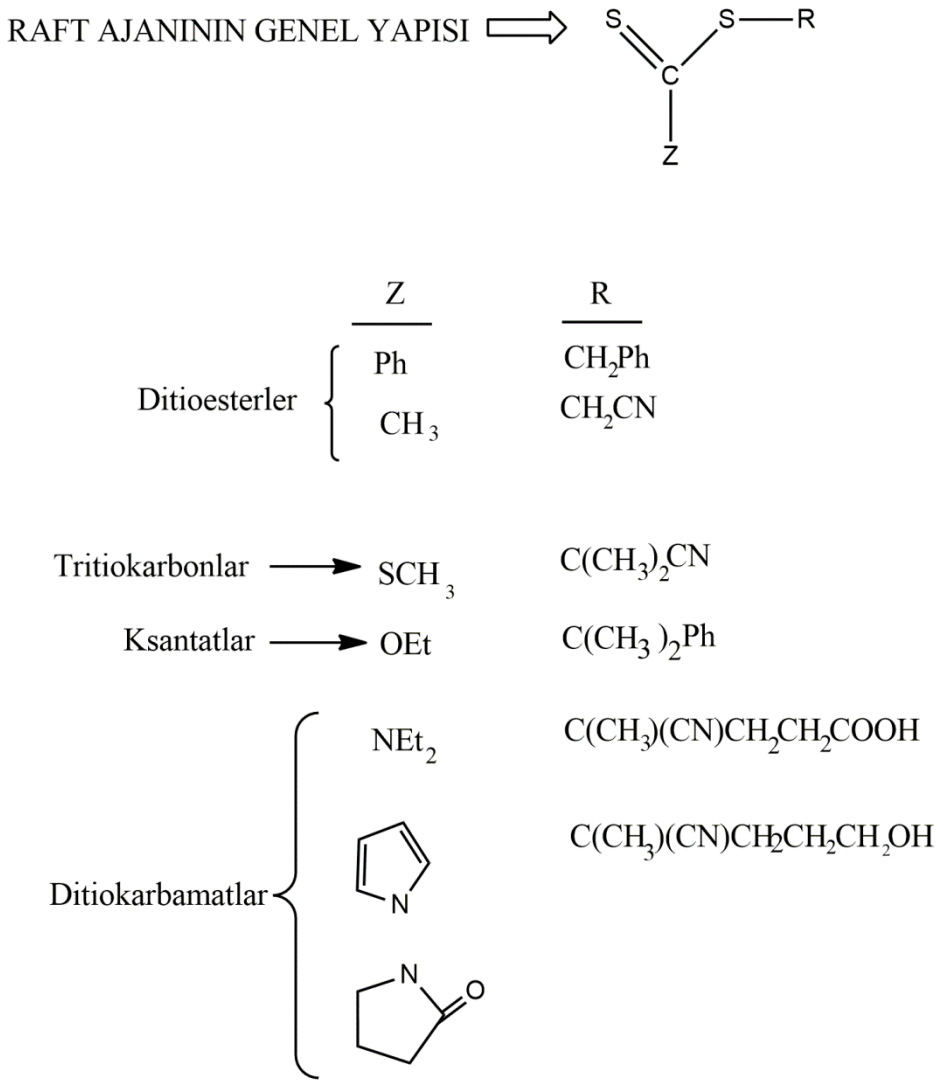
Aktivasyon, uyuyan ve aktif türler arasında bimoleküler radikal transferi yoluyla gerçekleşir. Polimer oluşumu, monomer birimlerinin zincir transfer maddesine (CTA) dahil edilmesiyle gerçekleşir. CTA'nın molar kütlesi, iki aktivasyon/deaktivasyon adımı arasında artar. Monomer birimlerinin sayısı dışında, ilk CTA ve hareketsiz zincirler aynı kimyasal yapıya sahiptir (Pound, 2008).



Şekil 1.19. RAFT ajanının temel yapısı (Pound, 2008)

RAFT ajanlarının sınıfları bir RAFT ajanının çözünürlüğü ve reaktivitesi R ve Z gruplarına bağlıdır; sonuç olarak, farklı RAFT ajanları belirli monomer sınıfları için daha uygundur. RAFT ajanlarının ana sınıfları şunlardır: Ditiobenzoatlar (çok yüksek transfer sabitleri, hidrolize eğilimli, yüksek konsantrasyonlarda gecikmeye neden olabilir) › tritiyokarbonatlar (yüksek transfer sabitleri, hidrolitik olarak daha kararlı, Daha az gecikmeye neden olur) › ditiyokarbamatlar (N üzerindeki sübstitüentler

tarafından belirlenen aktivite, elektron açısından zengin monomerlerle etkilidir) (Moad ve ark., 2005).

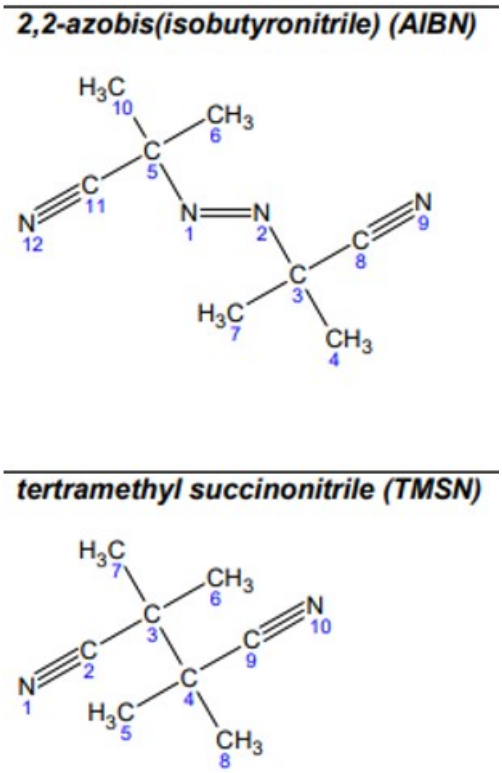


Şekil 1.20. RAFT ajanlarının ana sınıfları (Seçkin, 2015)

1.3.4.3. Başlatıcılar

Radikallerin çapraz çoğalma eğilimi, başlama adımında önemli bir faktördür. Başlamanın gerçekleşmesi için, birincil radikaller olarak da adlandırılan başlatıcıdan türetilen radikallerin monomere eklenmesi gerekir. Bu nedenle başlama adımı, başlatıcıdan türetilen radikaller ve monomer arasındaki çapraz çoğalma olarak tanımlanabilir. Serbest radikal polimerizasyonları için ideal kinetik model, tek radikal

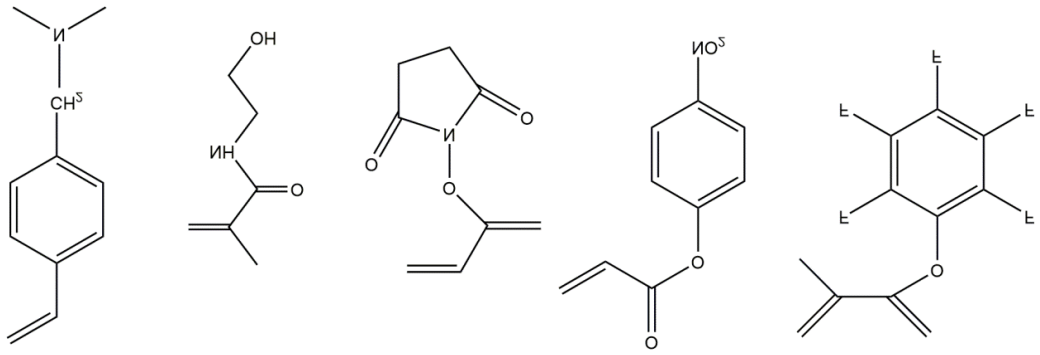
kaynağın başlatıcı. Serbest radikal bir kaynak, genellikle AIBN (2.2'-azobisizobütironitril) gibi termal ayrışma azo başlatıcısı yoluyla üretilen polimerizasyonu başlatır, ancak γ gama-ışınları veya UV ışınları da uygulanabilir (Pound, 2008).



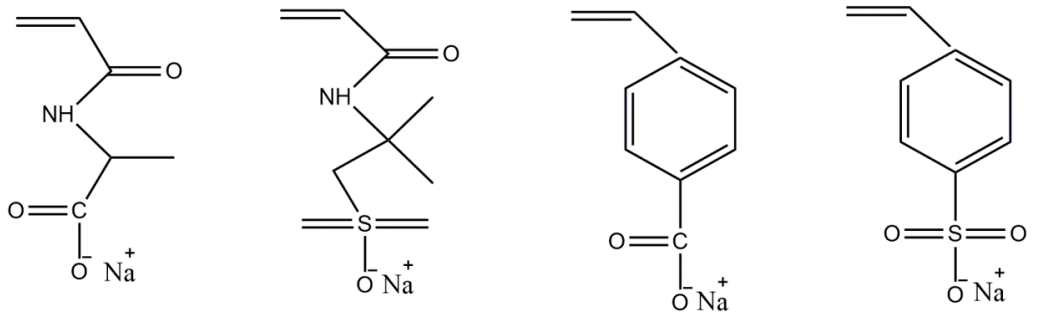
Şekil 1.21. 2.2'-azobisizobütironitril (AIBN) ve tertrametil süksinonitril (TMSN) yapısı (Pound, 2008)

1.3.4.4. Monomerler

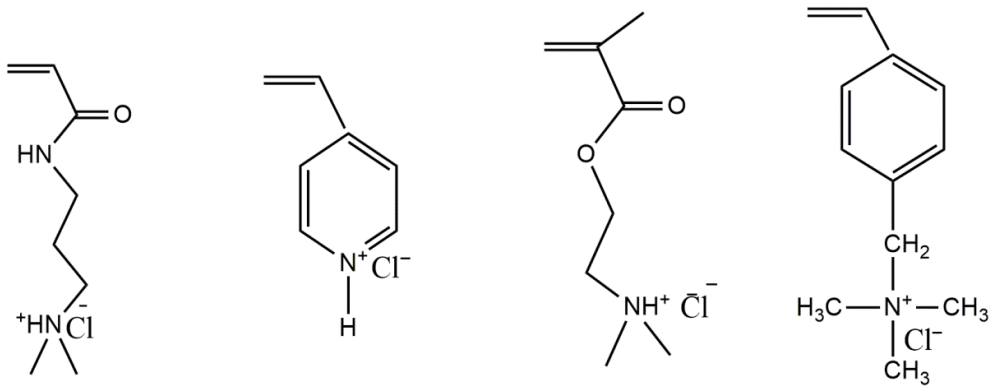
RAFT mekanizmasının daha iyi anlaşılması, belirli bir monomer için CTA'ların etkinliğini tahmin etmek için araçlar sağlar. RAFT aracılı polimerizasyonların canlı karakteri, zincirleri yeniden etkinleştirme olasılığı açısından değerlendirilir. Bu amaçla RAFT polimeri izole edilir ve blok kopolimerler oluşturmak için ikinci bir monomer (bir radikal kaynağın yanı sıra) eklenebilir. Alternatif olarak, zincir uzaması için aynı monomer eklenir (Pound, 2008).



Şekil 1.22. Nötral monomer örnekleri (Lowe ve ark, 2007)



Şekil 1.23. Anyonik monomer örnekleri (Lowe ve ark, 2007)



Şekil 1.24. Katyonik monomer örnekleri (Lowe ve ark, 2007)

1.3.4.5. RAFT polimerizasyonu koşulları

RAFT polimerizasyonu, geleneksel bir serbest radikal polimerizasyonuna basitçe seçilen miktarda uygun bir RAFT ajanı eklenerek gerçekleştirilebilir. Genellikle aynı monomerler, başlatıcılar, çözücüler ve sıcaklıklar kullanılabilir.

Daha düşük sıcaklıkların (60 ve 90 ^{0}C) kullanılması çok yavaş polimerizasyon sağladı. Daha yüksek sıcaklıkların (130 ^{0}C) kullanılması, daha hızlı polimerizasyon ve daha geniş moleküler ağırlık dağılımları sağladı.

RAFT işlemi, tüm yaygın organik çözücüler, alkoller ve su gibi protik çözücüler ve iyonik sıvılar ve süperkritik karbon dioksit gibi daha az geleneksel çözücüler dahil olmak üzere çok çeşitli reaksiyon ortamlarıyla uyumludur.

RAFT polimerizasyonunda büyüme hızı, monomer konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Viskozite, monomer dönüşümü ile viskozitedeki büyük artıştır. Difüzyon kontrollü basamakları yavaşlatır (Nguyen ve ark., 2006).

1.3.4.6. RAFT'ın dezavantajları

Belirli bir RAFT ajanı, yalnızca sınırlı sayıda monomer için uygundur ve bir RAFT ajanının sentezi tipik olarak çok adımlı bir sentez prosedürü ve ardından saflaştırma gerektirir. RAFT ajanları, uzun süreler boyunca kararsız olabilir, oldukça renklidir ve küçük kükürt bileşikleri verecek şekilde ditioester kısmının kademeli olarak ayrışmasından dolayı keskin bir kokuya sahip olabilir. Ortaya çıkan polimerde kükürt ve renk bulunması da bazı uygulamalar için istenmeyebilir; ancak bu, daha fazla kimyasal ve fiziksel saflaştırma adımlarıyla bir dereceye kadar ortadan kaldırılabilir (Matyjaszewski ve ark., 1995).

1.3.5. Fotobaşlatıcılar ve makrofotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar, ışıkla ışınlama üzerine fotonları emen ve ardışık reaksiyonları başlatan uyarılmış durumdan reaktif türler oluşturan moleküllerdir. Başlatıcı türler radikaller, katyonlar veya anyonlar olabilir (Fouassier ve Lalevee, 2012).

Fotobaşlatıcı, UV ışınımı ile aktive edildiğinde ayrışır, böylece reaksiyon sisteminde aktif monomerleri veya oligomerleri başlatacak olan radikal veya katyon aktif türlerin oluşumuna yol açar (Xiao ve Hao, 2010).

Makrofotobaşlatıcı kavramı, makromoleküller ve fotobaşlatıcı kavramlardan oluşturan bir terimdir. Bu makromoleküller zincirlerinde bulunan fotoreaktif birimler polimerzasiyon reaksiyonlarının başlatmasına yola açar. Makrofotobaşlatıcılar , fotobaşlatıcı sistemlere girerek iyi ve etkili performans elde etmekte yardım ederler (Matyjaszewski ve ark., 1998).

Bir fotobaşlatıcı, soğurulan ışık enerjisini, UV veya görünür ışığı, başlatıcı türler, yani serbest radikaller veya katyonlar biçimindeki kimyasal enerjiye dönüştürmek için bir formülasyona özellikle eklenen bir bileşiktir. Başlatıcı radikallerin oluşturulduğu mekanizmaya bağlı olarak, fotobaşlatıcılar genellikle iki sınıfa ayrılır:

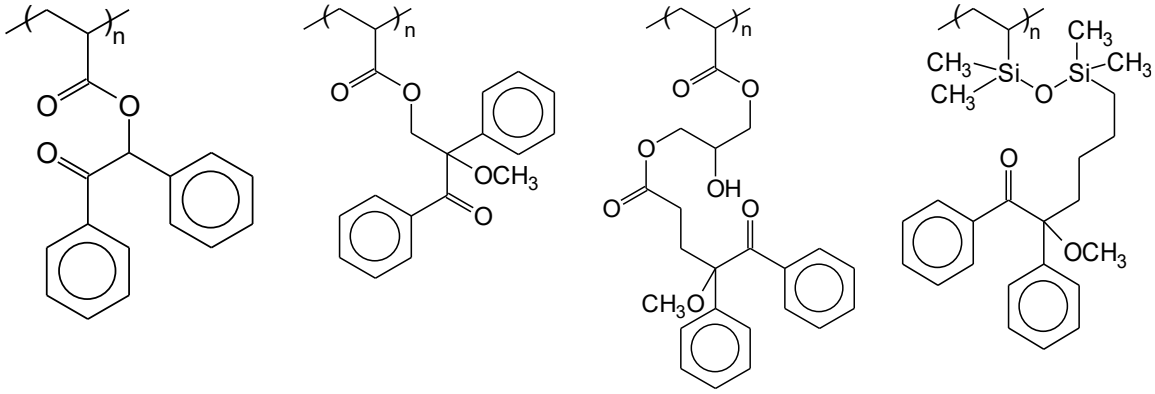
1.3.5.1. Tip I fotobaşlatıcılar

Gelen UV ışığı tip I fotobaşlatıcılar tarafından emildiğinde, moleküller uyarılmış tekli veya üçlü duruma ulaştıktan sonra homolitik bir bölünme süreci başlar. Bu bölünme, polimerizasyon sürecini indükleyebilen Norrish tip I reaksiyonlarından (iki serbest radikal ara ürünü ortaya çıkaran aldehitlerin ve ketonların fotokimyasal bölünmesi veya homolizi) düzenli olarak serbest radikaller oluşturur (Bustos ve ark., 2015).

1.3.5.2. Tip II fotobaşlatıcılar

İki bileşenli fotobaşlatıcılar, bir fotobaşlatıcı ile bir yardımcı başlatıcı arasındaki bir hidrojen transfer reaksiyonuna dayanır. UV ışığının bu fotobaşlatıcılar tarafından emilmesi, uyarılmış bir duruma yol açar ve bu durumda, bu fotobaşlatıcılar, tip I fotobaşlatıcıların aksine, kendiliğinden radikaller üretemezler. Bunun nedeni, CO-aril

bağ enerjilerinin UV enerjisi tarafından kırılamayacak kadar yüksek olmasıdır, dolayısıyla bir yardımcı başlatıcının varlığı gereklidir (Bustos ve ark., 2015).



Şekil 1.25. Yan-zincir benzoin tipi makrofotobaşlatıcıların gösterimi (Değirmenci, 2003)

1.3.6. Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, bir sıvı veya jel monomeri katı bir polimere dönüştüren ışık kaynaklı bir reaksiyondur. Bu reaksiyonlar, UV, görünür veya kızılötesi ışıkla ışınlama üzerine aktif bir tür üreten ışığa duyarlı bir molekül olan uygun bir fotobaşlatıcının kullanılmasını gerektirir. UV ışınları veya elektron ışını fotopolimer reçinesine çarptığında, fotobaşlatıcılar kimyasal bir dönüşüme uğrar ve bir polimer zincirini başlatmak için sıvı monomerlerle reaktif hale gelir. Polimer zincirleri ve çapraz bağ oluşturmak için ardışık reaksiyonlar meydana gelir; polimer zincirleri arasında güçlü kovalent bağ oluşturur (Scranton ve ark., 1996).

Fotopolimerizasyonda çok çeşitli monomerler fotokimyasal olarak polimerize edilebildiğinden kimyasal çok yönlülük yer alır, yoğun güncel akademik araştırma ve endüstriyel geliştirme faaliyetinin konusu olan oldukça çok yönlü süreçlerdir. Bu polimerizasyonlar, yüksek performanslı görüntüleme sistemlerinden ahşap kaplamalara ve yapıştırıcılara kadar çok sayıda ticari kullanım buluyor. Stiren veya metil metakrilat gibi diğer monomerler, 300 nm veya daha kısa dalga boylu ışığa maruz kaldıklarında doğrudan fotopolimerizasyona karşı hassastırlar (Matyjaszewski ve ark., 1998).

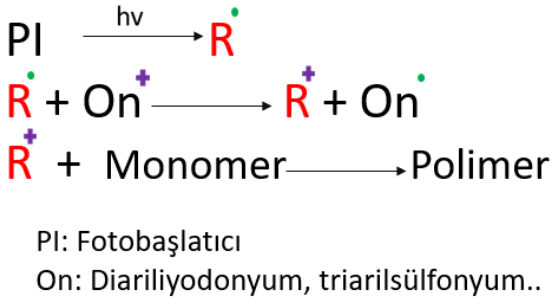
1.3.7. Fotokimyasal polimerizasyon

Çapraz bağlı polimerler fotopolimerizasyon ile elde edilir. Ve bu polimerler kaplamalarda kullanılır. Fotokimyasal reaksiyonu üç sınıfa (anyonik, katyonik, radikalik) polimerizasyonu bölünür.

1.3.7.1. Fotokimyasal katyonik ve radikalik polimerizasyon

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon, polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için ışık kullanımını içeren bir işlemdir. Işığa dayalı ve ışık kullanılarak katyonik başlatıcı aktive edilir.

Fotokimyasal radikalik polimerizasyon da polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak için ışık kullanımını içeren bir prosesdir. Işığa dayalı ve ışık kullanılarak radikalik başlatıcı aktive edilir. Bu arada fotokimyasal anyonik polimerizasyonlar uygulama zorluğundan dolayı pek yaygın değildir (Davıs ve Matyjaszewski, 2002).



Şekil 1.26. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon (Matyjaszewski ve ark., 1998)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İstenilen büyüklükte ve yapıda polimer zincirleri elde etmek için kullanılan polimerizasyon metotları genel olarak kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri olarak isimlendirilir. Yaşayan polimerizasyonda, sonlanma ve zincir transfer adımları tamamen ortadan kaldırılırken, kontrollü polimerizasyon yöntemlerinde polimerin sonlanma yeteneği tamamen ortadan kaldırılmak yerine baskılanır. Bu baskılama polimerin pasif hale (dormant state) getirilmesi ile mümkün hale getirilir (Odian 2004; Cowie, 2007). Polimerin sonlanma basamağı baskılanabildiği için polimer zincirinin uzunluğu eklenen monomer miktarına bağlı olacaktır. Diğer bir deyişle polimer zincirinin uzaması kontrol edilerek polimerleşme üzerinde bir kontrol sağlanmış olur. Kontrollü polimerizasyon yöntemleri özellikle blok kopolimer sentezinde yaygın olarak kullanılan oldukça elverişli yöntemlerdir. Çünkü kontrollü polimerizasyonda polimerin sonlanması tamamen kullanıcının kontrolünde olduğu için monomer tamamen tükendikten sonra farklı monomerler eklenerek -di veya -tri tipinde blok kopolimerler elde etmek mümkündür. Burada sınırlayıcı faktör her monomerin her kontrollü polimerizasyon yöntemine uygun olmamasıdır, dolayısıyla seçilen monomerlerin kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemiyle polimerleşebilen bir monomer olmasına dikkat edilmelidir. Birçok farklı kontrollü polimerizasyon yöntemleri arasında muhtemelen en fazla kullanılanlar RAFT, NMP ve ATRP'dir. Bu yöntemlerin hepsi elde edilecek polimer büyüklüğü üzerinde kontrol sağlamakta olup, zincir büyümesinin kontrolü NMP ve ATRP'de tersinir sonlanma ile RAFT'ta ise tersinir zincir transferi ile sağlanmaktadır (Matyjaszewski ve Spanswick, 2005). Diğer kontrollü polimerizasyon yöntemleri ile kıyaslandığında RAFT en fazla sayıda farklı monomere hitap eden yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Neredeyse bilinen tüm vinil türevi monomerler RAFT ile polimerleşebilmektedir. Bu monomerlere akrilat, akrilamit, akrilonitril, metakrilat, metakrilamit, bütadiyen, vinil asetat, vinilpirolidon, stiren ve diğer stiren türevleri örnek olarak verilebilir. RAFT polimerizasyonun gerçekleşmesinde en önemli role sahip olan madde CTA (zincir transfer ajanı) olarak da bilinen RAFT ajanı denilen bileşendir (Chiefari ve ark., 1998; Chessa ve ark., 2001; Bernaerts ve ark., 2006; Yang ve ark., 2006; Guo ve ark., 2014; Kartal ve ark., 2014).

Yaşayan iyonik polimerizasyon, blok kopolimeri sentezinde kullanılan birçok metot içinde muhtemelen en iyi anlaşılmış ve bilineni olup, oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Yagci ve Mishra., 1994). Fakat bu yöntemle polimerleşebilen monomer sayısı sınırlı, uygulaması oldukça zor ve çok özel polimerizasyon koşulları gerektirmektedir. Bu yöntem yerine son zamanlarda "Mekanistik Dönüşüm Tepkimeleri" olarak bilinen ve uygulanması oldukça basit ve kolay olan yöntemler geliştirilmiştir (Yagci ve Mishra., 1996; Yagci ve Reetz., 1997; Yagci, 2000). Bu yöntem ile farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlerden blok kopolimer sentezlemek mümkündür. Son yıllarda dönüşüm tepkimeleri kullanılarak yapılan birçok çalışmayla çeşitli blok kopolimerler sentezlenmiştir (Düz ve Yagci., 1999; Degirmenci ve ark., 2002; Tasdelen ve Ark., 2003; Yagci ve Degirmenci 2003; Degirmenci., 2005; Sangermano ve ark., 2007).

Dönüşüm tepkimelerinin gerçekleşebilmesi için molekül üzerinde dönüşüme imkan sağlayan fonksiyonel gruplarının olması gerektiği unutulmamalıdır. Birçok polimer sahip oldukları fonksiyonel grupların türüne, fonksiyonuna ve bazen de zincir üzerindeki konumuna göre isimler almaktadır. Eğer bu reaktif gruplar polimerin her bir zincir ucunda konumlanıyorsa bu makromoleküllere telekelik polimer adı verilir. 'Telekelik' terimi literatüre ilk kez (1968)'de Josef Arens tarafından kazandırılmıştır. Telekelik polimerler sahip oldukları bu terminal reaktif gruplar aracılığıyla başka polimerizasyona veya başka reaksiyonlara girebilen bir ön polimerdir. Dolayısıyla telekelik polimerler de blok kopolimerleri sentezlemek için kullanılabilirler. Telekelik polimerler ayrıca stabilizörler, uyumlu malzemeler, çapraz bağlayıcı maddeler, zincir uzatıcı maddeler ve blok veya graft kopolimerlerin eldesinde ön polimerler olarak kullanılmalarından dolayı büyük önem kazanmışlardır (Yagci ve ark., 2005; Degirmenci ve ark. 2009). Fonksiyonel gruplarının sahip olması istenilen işlevselliğine bağlı olarak telekelik polimerler, anyonik, (Fontanille,1989), katyonik (Kannedy ve Ivan, 1992), halka açılma, grup transferi, serbest radikal ve metatez (Yagci ve ark., 2005) gibi çok çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilirler.

Bir polimerin sahip olduğu fonksiyonel gruplar fotoreaktif veya fotobaşlatıcı işlevselliğe sahip gruplar ise, diğer bir deyişle bu fonksiyonel gruplar o polimere

fotopolimerizasyon tepkimelerine girebilme yeteneği kazandırıyor ise böylesi makromoleküllere makrofotobaşlatıcı adı verilir. Makrofotobaşlatıcıların sahip olduğu fotoreaktif gruplar zincir ucunda ya da zincir ortasında konumlanmış olabilirler. Makrofotobaşlatıcılar da blok kopolimer sentezinde ön polimer olarak kullanılan diğer bir yaygın ön polimer türüdür. Fakat burada blok kopolimerin bloklarından en az birisi ışık tepkimeleri ile polimerleşebilen monomerlerin kullanılması ile elde edilir. Makrofotobaşlatıcılar, klasik daha küçük molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılara göre daha iyi uyumluluk, düşük göç (migration), düşük uçuculuk gibi daha yüksek performans ve avantajlar sunan moleküllerdir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Degirmenci ve ark., 2002, 2008). Makrofotobaşlatıcılar genellikle polimerik moleküller oldukları için kaynama noktaları oldukça yüksek bileşenlerdir ve bu da uçucu olmadıkları anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bunların kullanıldıkları karışımlar veya formülasyonlar yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında dahi herhangi bir olumsuz durum teşkil etmezler. Ayrıca geleneksel fotobaşlatıcıların formülasyonlarda kullanılması esnasında sık sık karşılaşılan çözünmeme ya da karışmama gibi sorunlar makrofotobaşlatıcılar kullanıldığında ortadan kalkmaktadır (Mishra ve ark., 1998).

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 ^{0}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

- Benzoin
- 2-Bromopropanoil bromür,
- 4,4′-Azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA)
- Benzen
- Toluen
- Diklorometan (CH_2Cl_2)
- Kalsiyum hidrit (CaH_2)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Karbon disülfit (CS_2) (anhydrous, ≥99%)
- Sodyum hidrür (NaH)
- N,N-dimetilformamid (DMF)
- Metanol
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- Dietileter
- Akrilonitril (AN)
- Siklohekzen oksit (CHO) monomerler
- Difeniliyodonyum hegzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$)

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- Tartım için AW 320 SHIMADZU marka hassas terazi

- NMR ölçümleri için Agilent 400 MHz NMR spektrometresi
- Infrared ölçümleri için Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi
- UV ölçümleri için Perkin-Elmer model Lamba 25 UV-Vis spektrofotometresi
- Floresans ölçümleri için bir Perkin–Elmer model LS 55 spektrometresi
- Fotopolimerizasyon reaksiyonları için 15 adet Philips TL 8W/08 BLB lambaya sahip silindir tipinde (merry-go-round) bir fotoreaktör
- Polimerlerin molekül ağırlıklarının ölçümünde Viscotek VE 3580 kırılma indisi (RI) dedektörülü bir Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler system Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)
- Kurutma işlemleri için Memmert UN 110 marka etüv
- Kromatografi için TLC Siligacel 60 F254 (Merck 5554) hazır plakalar ince tabaka kromatografisi
- Çözüçülerin uçurulması ve geri kazanımı için, Heidolph- Hei-VAP Advantage markalı Rotary Evaprator
- Karıştıma işlemlerinde Heidolph-MR Hei-End markalı ısıtmalı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Bu tez çalışmasında kullanmış olduğumuz temel yöntemler, temel organik sentezler, RAFT/MADIX polimerizasyonu ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemleridir.

3.3. Sentez

3.3.1. Brom uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının sentezi (B-Br)

Brom uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br), daha önce Uyar ve çalışma grubu tarafından sentezlenen brom uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının (BPI-Br) sentez prosedürü aynı maddelerle, aynı miktarlarda ve aynı koşullar uygulanarak yeniden sentezlendi. Sentez prosedürü: "Damlatma hunisi ve N2 gaz giriş-çıkış sistemi ile donatılmış üç boyunlu yuvarlak dipli bir cam balona Benzoin (6 g, 28.27 mmol) knularak üzerine 70 mL kuru diklorometan ilave edilerek iyice çözülmesi sağlandı içinde çözüldü. Reaksiyon karışımından 5 dakika boyunca N_2 gazı geçirildi. Karışıma

piridin (3.4 mL, 42.40 mmol) ilave edildi ve daha sonra reaksiyon, bir su-buz banyosuna konuldu. 9 mL kuru diklorometan içindeki 2-bromopropanoil bromür (4,5 mi, 42,40 mmol) damlatma hunisine ilave edildi ve bu çözelti, N2 altında 1 saatlik bir süre boyunca reaksiyon karışımına damlatıldı. Reaksiyon karışımı, damlamanın başlangıcında süt beyazı renginde bir çözeltiye ve sonunda sarıya dönüştü. Su-Buz banyosu çıkarıldı ve reaksiyon, oda sıcaklığında 21 saat kadar karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlandığı, başlangıç bileşiği benzoinin TLC üzerinde kaybolmasıyla teyit edildi. Turuncu renkli reaksiyon karışımı filtre kağıdından süzüldü ve süzüntü ayırma hunisine alındı. Organik faz iki kez 50 mL 0.1 M HCL çözeltisi ve ardından iki kez 50 mL su ile yıkandı. Organik katman, susuz Na2S04 üzerinde kurutuldu, süzüldü ve bir döner buharlaştırıcıda konsantre edildi. Viskoz çözelti, etanol içinde çözüldü ve çözelti, yeniden kristallendirme için bir buzdolabında saklandı. Çözelti kısmı oluşan kristallerden süzülerek uzaklaştırıldı ve kristaller yeniden kristalleşmek üzere tekrar etanol içinde çözüldü. Ürün soluk beyaz kristaller halinde elde edildi. Verim: 9,1 g, % 93" (Uyar ve Öncel, 2018).

3.3.2. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı sentezi (CTA)

İki boyunlu 100 mL'lik bir cam balona 0.50 g (2,36 mmol) benzoin konuldu ve Ar gazı altında üzerine 15 mL kuru THF ilave edilerek iyice çözünmesi sağlandı. Başka bir 100 mL'lik iki boyunlu bir cam balona da % 55-65'lik NaH'dan 113 mg (4.71mmol) konuldu ve vakum altında 5-6 dak. kurutuldu daha sonra Ar gazı altında üzerine 15 mL kuru THF ilave edilerek iyice çözünmesi sağlandı. Balon bir manyetik karıştırıcıya yerleştirildi ve oda sıcaklığında karıştırılmaya başlandı. Daha önce diğer balonda hazırlanan Benzoin-THF karışımı bir şırınga yardımıyla bu balona damla damla 15 dak. boyunca Ar gazı altında ilave edildi. Reaksiyon karışımı renginin önce hafif-yeşil sonra kül rengi daha sonra da iyice karardığı gözlendi. Balonun her tarafı iyice sarılıp karanlıkta oda sıcaklığında 1 saat kadar karıştırılmaya bırakıldı. Daha sonra 0.185 mL (234 mg, 3.07 mmol) CS_2 bir şırınga yardımıyla balona damla damla eklendi. Yaklaşık yarım saatlik bir karıştırma işleminden sonra (reaksiyon karışımının kiremit kırmızı olan rengi yavaş yavaş açılmaya başlayarak 23. dakikada tamamen açık turuncuya dönüştü) balona 5 mL kuru THF içerisinde hazırlanmış brom uç-

fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br, 1.06 g, 3.05 mmol) çözeltisi damla damla Ar gazı altında eklendi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edildi. 3.5 saat sonra reaksiyon karışımı dietil eter ile seyretildi ve NH_4Cl ile quenç edilerek sonlandırıldı ve sonrasında karışıma bir miktar saf su ilave edildi. Karışım bir ayırma hunisine alınarak ekstraksiyonu yapıldı su fazı atıldı, organik faz'a bir miktar Na2SO4 ilave edilerek bir gece bekletildi. Ertesi gün, karışım süzüldü, sıvı kısım bir evaporatör yardımıyla fazla çözücü uçurularak deriştirildi ve kolon kromatografisi (çift kolon sistemi uygulandı. I. Kolon; Sabit faz: Silikajel, Hareketli faz: Diklorometan/hekzan (2/1). II. Kolon; Sabit faz: Silikajel, Hareketli faz: Hekzan/Etil asetat (6/1)) yardımıyla saflaştırıldı.

Verim : 0.67 g, % 51.
$C_{32}H_{26}O_5S_2$: 554.68 g/mol
Hesaplanan : C, % 69.29; H, % 4.72; S, % 11.56
Bulunan : C, % 69.04; H, % 4.57; S, % 11.32

3.3.3. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının (B-PAN-B)

Temiz ve kuru bir Schlenk tüpüne N_2 gazı altında 0.8 mL akrilonitril monomeri (644.8 mg, 12.152 mmol), 337.03 mg telekelik fotoaktif CTA (0.607 mmol), 34.06 mg ACVA (0.121 mmol) ve 0.8 mL kuru DMF eklendi. Daha sonra karışım ortamının inert olması için freeze-pump-thaw (donma-çözme) işlemi 3 kez uygulandı. Schlenk tüp N_2 gazı atmosferi altında 70 ^{0}C'deki bir yağ banyosuna alınarak karıştırılmaya bırakıldı. 48 saat sonra karışım iyice vizkozlaştı ve tüp yağ banyosundan çıkartılarak oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmaya bırakıldı. Vizkoz karışım çözücü ile seyreltildi ve soğuk metanolde çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozessinde süzüldü, süzüntü (sıvı kısım) atıldı, katı kısım yani elde edilen ürün (makrofotobaşlatıcı) 3 gün boyunca vakum altında oda sıcaklığında kurutuldu. Monomerin dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

Polimerizasyon süresi: 48 saat, Verim: 361.1 mg, % 56, $M_{n\ Teo}$ = 1150 g/mol, D_p = 19, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 1563 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 2050 g/mol, M_w/M_n = 1.26

3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi blok kopolimer sentezi (PCHO-PAN-PCHO)

Kuru ve temiz bir Pyrex tüpüne 50 mg telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcı (B-PAN-B), $5x10^{-3}$ M (4.26 mg) difeniliyodonyum hekzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$), 1 mL (970 mg, 9.88 mmol) siklohekzen oksit (CHO, monomer) ve 1 mL diklorometan (çözücü) konulup iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra pyrex tüpdeki çözelti yaklaşık 5 dakika süreyle azot gazından (N_2) geçirildikten sonra tüp mery-go-round tipi bir fotoreaktörde aydınlatılarak polimerleştirilmeye bırakıldı. 60 dakika sonunda reaksiyon karışım tamamen vizkozlaştı (Reaksiyon süresi 60 dak.). Karışım diklorometan ile seyreltilip soğuk metanol içerisinde çöktürüldü. Sonrasında karışım, bir Gooch krozesi ile süzüldü. Elde edilen katı ürün (ABA tipi blok kopolimer), yaklaşık bir hafta süreyle oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

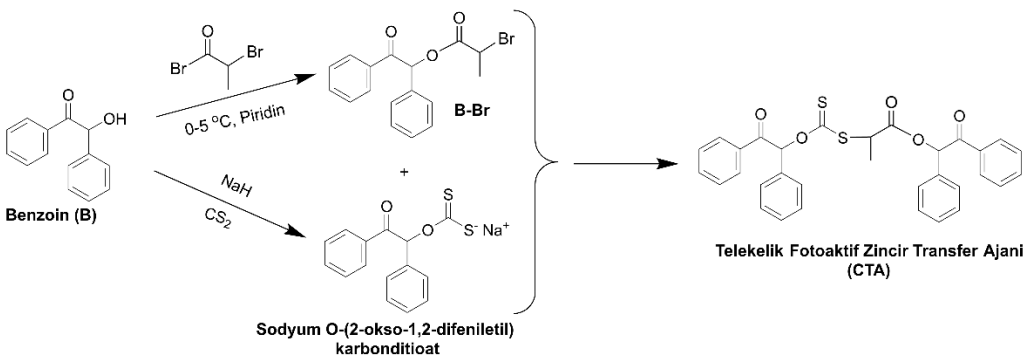
Polimerizasyon süresi: 60 dak., Verim: 592 mg, % 61, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 16000 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 1040 g/mol, M_w/M_n = 1.90

3.3.5. Karakterizasyon

Polimerlerin ^1H NMR ölçümleri, ortam sıcaklığında döteryumlanmış çözücüler (aseton veya kloroform) kullanılarak 400 MHz'lik bir NMR spektrometre cihazı ile alındı. Polimerlerin fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrumları, bir Perkin-Elmer Spektrum İki FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alındı. Polimerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_n ve M_w) ve molekül ağırlığı dağılımları (M_w/M_n) bir Viscotek GPCmax VE 2001 Autosampler cihazı ile elde edildi. Çözücü olarak akış hızı 30 ºC'de 1 mL/dk şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı. Dedektörler, dar moleküler ağırlık dağılımına sahip polistiren standartları ile kalibre edilmiştir. Veriler, Viscotek OmniSEC Omni-01 yazılımı kullanılarak analiz edildi. UV-vis ve Floresans spektrumları, sırasıyla, bir Perkin-Elmer model Lambda 25 spektrofotometre ve bir Perkin-Elmer model LS 55 spektrometre cihazı kullanılarak alındı.

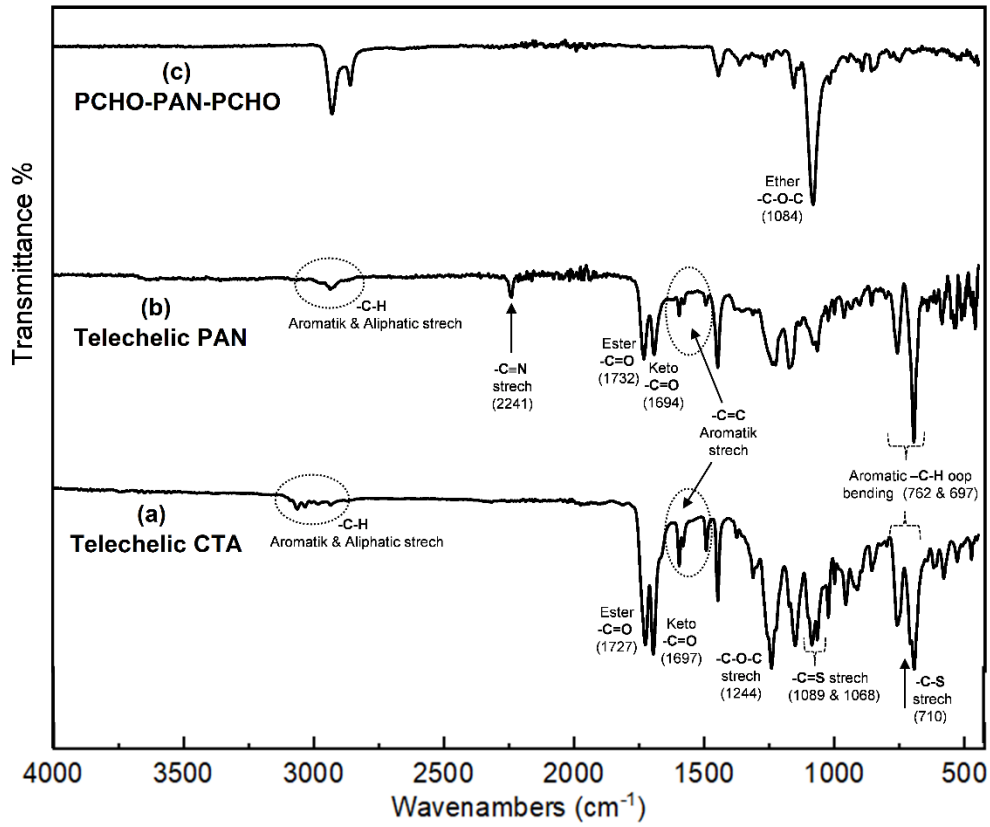
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı RAFT/MADIX polimerizasyon yöntemi kullanılarak iyi-tanımlanmış telekelik poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısını sentezlemek, karakterize etmek ve siklohekzen oksit monomerinin fotokimyasal polimerizasyonunda bir polimer olarak kullanmaktır. Bu amaçla öncelikle benzoin bileşiğinin 2-bromopropaniol bromür ile tepkimesinden brom (Br) uç-fonksiyonlu bir benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br) sentezlendi. Brom uç fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br), Uyar ve çalışma grubu tarafından daha önce sentezlenen brom uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının (BPI-Br) sentez prosedürü aynı maddelerle, aynı miktarlarda ve aynı koşullar uygulanarak yeniden sentezlendi (Uyar ve Öncel, 2018). Daha sonra benzoin bileşiğinin NaH varlığında CS_2 ile olan reaksiyonu gerçekleştirilerek sodyum O-(2-okso-1,2-difeniletil) karbonditiyoat bileşiği elde edildi. Reaksiyon sonlandırılmadan tepkime ortamına B-Br ilave edilerek, karbonditiyoat bileşiği ve B-Br arasındaki tepkimeden yeni telekelik bir fotoaktif zincir transfer ajanı sentezi (Telekelik Fotoaktif CTA) sentezlendi. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin sentez tepkimesi toplu olarak aşağıda Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezi

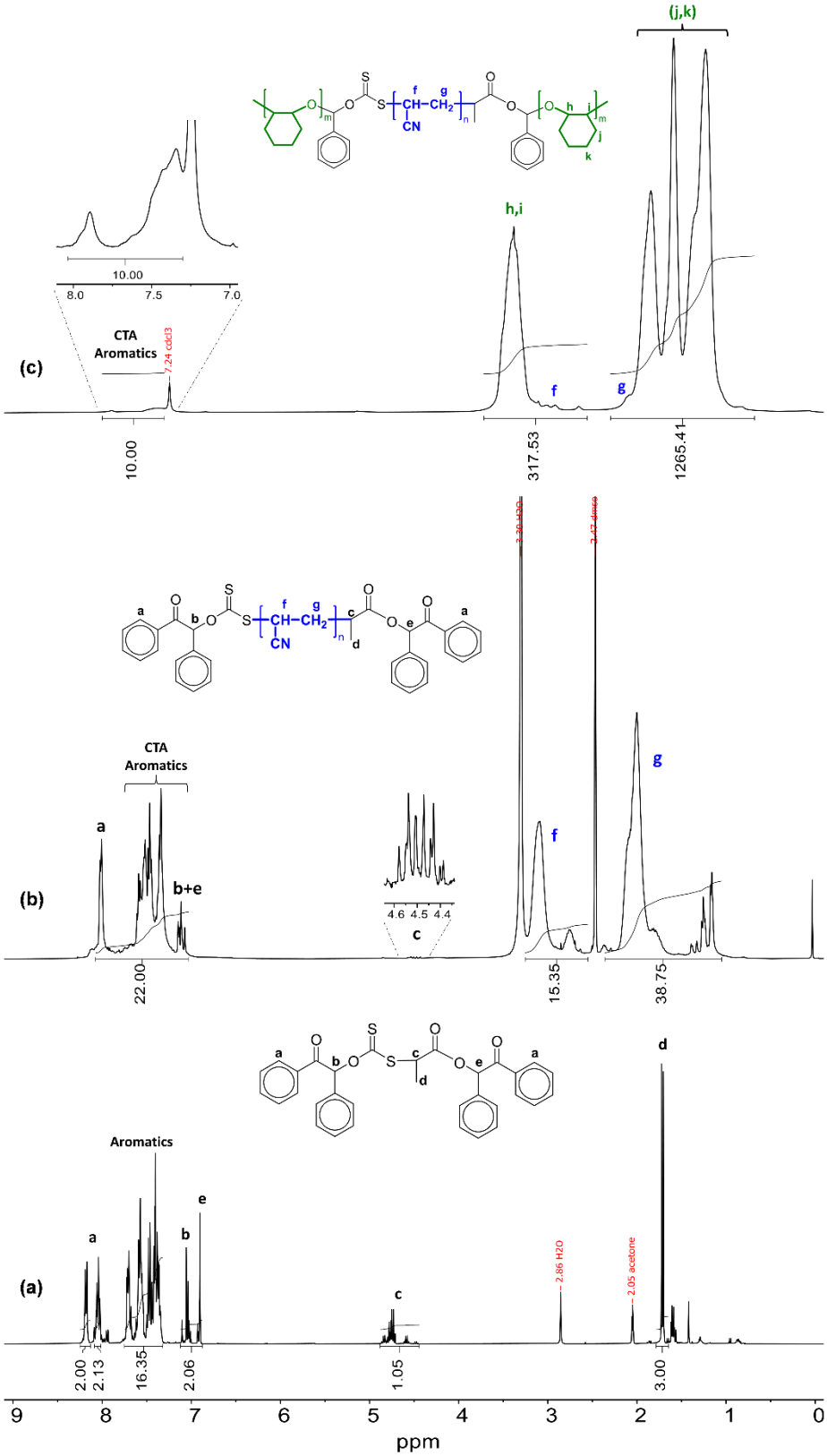
Elde edilen fotoaktif B-Br ve Telekelik CTA bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile kanıtlanmıştır. B-Br yapısının aydınlatılması ile ilgili spektroskopik yöntemler daha önce verildiği için (Uyar ve Öncel, 2018) bu çalışmada tekrar olmaması için verilmemiştir. Şekil 4.2. (a)'da telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.2. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PAN makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimeri (c)'nin FT-IR spektrumları

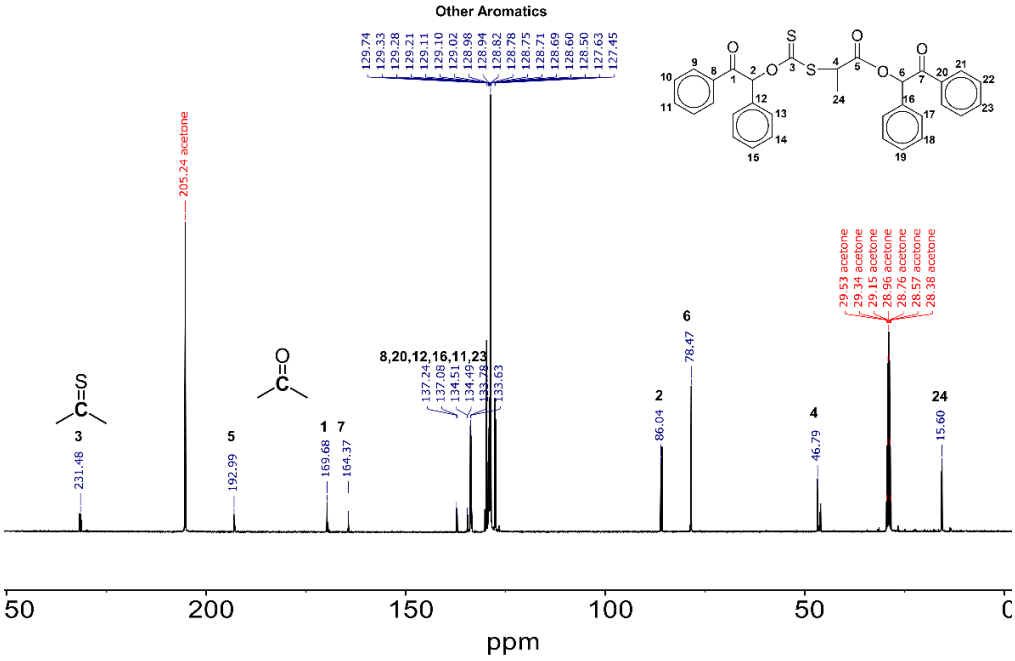
Yeni telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin FT-IR Spektrumu incelendiği zaman benzoin fotobaşlatıcı grubundan gelen tipik aril keto, -C=O, gerilme bantları 1697 cm^{-1}'de gözlendi. İlgili spektrum ayrıca tüm ksantat esterleri için karakteristik olan absorpsiyon bantlarını da göstermektedir. CTA'daki ester grubunun (-C=O) gerilmesi 1727cm^{-1}'de, C-O-C gerilmesine ait bantlar 1244 cm^{-1}'de, C=S gerilmesine ait bantlar 1089 ve 1068 cm^{-1}'de ve C-S gerilmesine ait bant 710 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Sentezlenen telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR metotları ile de aydınlatıldı. Şekil 4.3. (a)'da telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda bileşiğin; Benzoin fotoaktif grubundan gelen aromatik **a** protonları 8.20-7.99 ppm'de diğer aromatik protonlar 7.74-7.30 ppm'de, metin (C*H*) protonları (**b** ve **e** protonları) 7.10-6.88 ppm'de, metin (C*H*) **c** protonları 4.85-4.45 ppm'de metil (CH_3) protonları da 1.71-1.69 ppm'de pikler vermiştir.



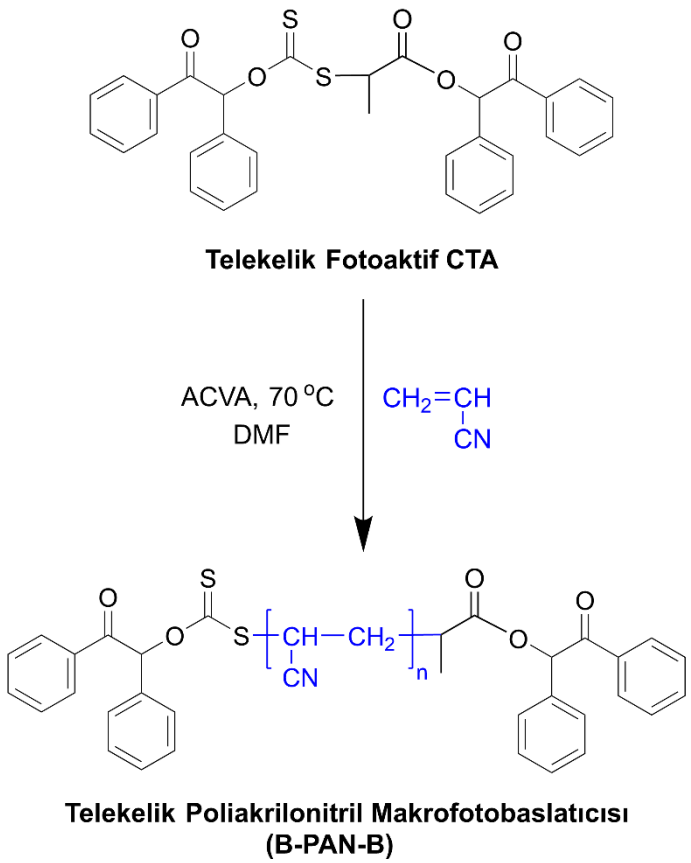
Şekil 4.3. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PAN makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimeri (c)'nin ^{1}H-NMR spektrumları

Sentezlenen telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin Şekil 4.4.'te verilen ^{13}C-NMR spektrumu da ^{1}H-NMR spektrumunu desteklemektedir. Ayrıca ^{1}H-NMR ile tespit edilemeyen -C=O ve -C=S gruplarının varlığı ^{13}C-NMR spektrumu ile tespit edilerek CTA bileşiğinin yapısı kanıtlanmıştır. Telekelik CTA'daki karakteristik ksantat tipi -C=S grubunun C atomu (C-3) 231.48 ppm'de, karakteristik -C=O karbonları (sırasıyla C-5, C-1 ve C-7) 192.99 ppm, 169.68 ppm ve 164.37 ppm de pikler vermiştir. Telekelik CTA' daki diğer karbon atomlarına ait karakteristik pikler Şekil 4.4.'deki ^{13}C-NMR spektrumunda gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Sentezi ve tasarımı özel olarak yapılmış olan telekelik fotoaktif CTA bileşiği Akrilonitril (AN) monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir RAFT ajanı olarak kullanılarak iyi-tanımlanmış poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının sentezi gerçekleştirildi. Akrilonitril'in RAFT/MADIX polimerizasyonu 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) başlatıcısı varlığında telekelik fotoaktif CTA zinzir transfer vasıtası olarak, DMF çözücü olarak kullanılarak 70 ^{0}C'de gerçekleştirilerek zincirin her iki uç grubunda benzoin fotoaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı (B-PAN-B) elde edildi. İlgili makrofotobaşlatıcının sentez tepkimesi Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.



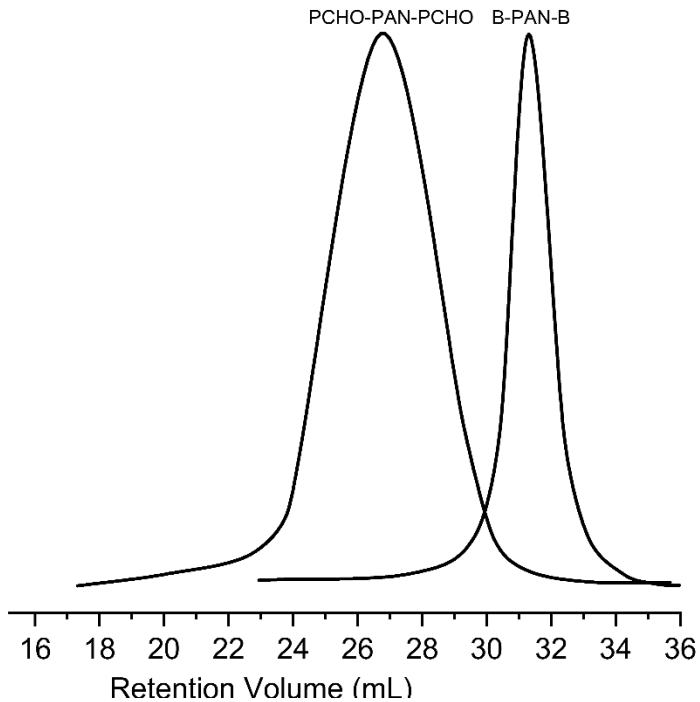
Şekil 4.5. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısının (B-PAN-B) sentezi

İyi-tanımlanmış telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis, floresans ve GPC analizleri ile karakterize edildi. B-PAN-B'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.2. (b)' de verilmiştir. Bu spektrumda B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının karakteristik gruplarına ait pikler açıkça görülmektedir. B-PAN-B'nin tekrar eden birimlerinde bulunan karakteristik nitril (-CN) gruplarına ait gerilme piki 2241 cm^{-1}'de, ester ve keto (-C=O) grubuna ait gerilme bantları sırasıyla 1732 cm^{-1} ve 1694 cm^{-1}'de ortaya çıkmıştır. Bu durum bize polimer zinciri uç gruplarında hem CTA ve hem de benzoin fotobaşlatıcısından gelen grupların korunduğunu göstermektedir.

Telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının yapı karakterizasyonu ^{1}H-NMR spektroskopisi ile de yapıldı. Şekil 4.3. (b)' B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumdan hem PAN'ın tekrar eden birimlerdeki grupların proton sinyalleri ve hem de CTA dan kaynaklanan gruplardaki protonların

sinyallerini görmek mümkündür. Örneğin, B-PAN-B'nin her iki ucunda bulunan CTA birimlerindeki aromatik **a** protonları 8.01-7.95 ppm'de diğer kalan aromatik fenil gruplarına ait protonlar ise 7.65-7.18 ppm'de, metin (-C*H*) protonları (**b** ve **e** protonları) 7.17-7.07 ppm'de ortaya çıkmıştır. PAN'ın tekrar eden birimlerindeki metin (-CH) ve metilen (-CH_2) protonları (**f** ve **g** protonları) sırasıyla 3.09 ppm ve 2.00 ppm'de gözlemlenmiştir. Gerek ^{1}H-NMR ve gerekse FT-IR analizlerinden alınan veriler B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizasyonu ile istenilen yapıda sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlığı ($M_{n\ GPC}$ = 2050 g/mol) ve molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n = 1.26) GPC cihazı ile belirlendi. Şekil 4.6.'da B-PAN-B makrofotobaşlatıcısına ait GPC kromatogramı verilmiştir. GPC kromatogramının simetrik, dar ve monomodal olması B-PAN-B makrofotobaşlatıcısın RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentezi sırasında herhangi bir yan reaksiyon veya ürünün oluşmadığını ve istenilen mimaride makrofotobaşlatıcının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6. Telekelik poliakrilonitril makrofotobaşlatıcısı (B-PAN-B) ve PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin GPC kromatogramları

Sentezlenen telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının sentezi ile ilgili deneysel koşullar ve elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. B-PAN-B makrofotobaşlatıcının sentezi ile ilgili deneyse koşullar ve elde edilen veriler*

Makrofotobaşlatıcı	Sıcaklık (ºC)	Süre (sa)	Verim (%)	$M_{n\ Teo}$	$M_{n\ H\ NMR}$[a]	$M_{n.GPC}$[b]	M_w/M_n
B-PAN-B	70	48	56	1150	1563	2050	1.26

*$[AN]_0/[CTA]/[ACVA]$ = 20/1/0.2 olarak alındı. Çözücü: DMF
[a]Makrofotobaşlatıcının ^{1}H NMR spektrumundan hesaplandı.
[b]GPC cihazı ile PSt standartlarına göre belirlendi.

Telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının teorik ağırlığı ($M_{n\ Teo}$) ve ^{1}H NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\ NMR}$) aşağıda verilen formüller yardımıyla hesaplandı.

$$M_{n\ Teo} = [AN]_0 / [CTA]_0 \text{ x } M_{AN} \text{ x Dönüşüm} + M_{CTA} \quad (4.1)$$

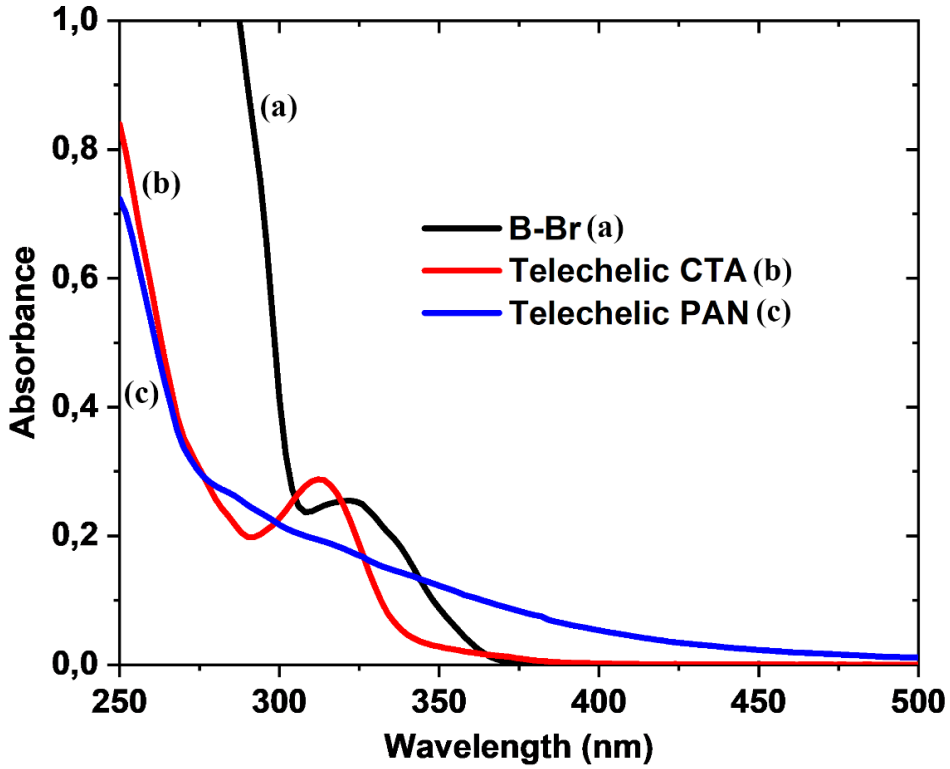
$$M_{n\ H\ NMR} = DP_n \text{ x } M_{AN} + M_{CTA} \quad (4.2)$$

$$DP_n = 11 I_{PAN}/I_{CTA} \quad (4.3)$$

Burada $[AN]_0$ akrilonitril monomerinin başlangıç konsantrasyonunu; $[CTA]_0$ telekelik zincir transfer ajanı (CTA)'in başlangıç konsantrasyonunu; M_{AN} ve M_{CTA} sırasıyla akrilonitril monomeri ve telekelik CTA'nın molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PAN} B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının tekrar eden birimlerinde bulunan metilen (-CH_2) gruplarına ait **g** protonları piklerinin integral değerini ise I_{CTA} ise B-PAN-B'nin her iki ucunda bulunan CTA birimlerinde bulunan aromatik ve metin (-C*H,* **b+e** protonları) protonlarına ait piklerin integral değerini göstermektedir.

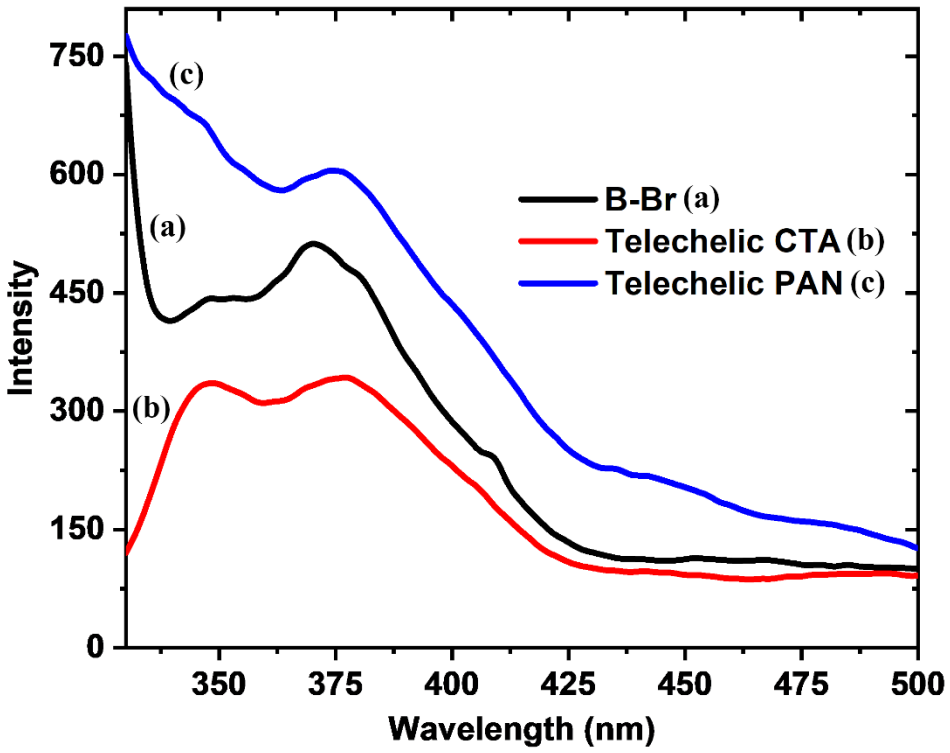
Telekelik B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının zincir uç gruplarında CTA dan gelen fotoaktif grubu bulundurduğu UV-vis ve floresans emisyon ölçümleri ile de kanıtlanmıştır. Şekil 4.7.'de B-Br (karşılaştırma amacıyla burada verildi), telekelik fotoaktif CTA ve B-PAN-B moleküllerine ait UV-vis absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Bilindiği gibi benzoil (C_6H_5CO-) kromofor grubu karakteristik olarak UV'de 300-400 nm arası bir absorpsiyon göstermektedir. Benzoin fotoaktif grubunun

ilgili bileşikler (B-Br ve CTA) ve polimere (B-PAN-B) bağlanmış olduğu, her bir molekülün yapısındaki benzoil kromoforları nedeniyle 300-400 nm arası bölgede absorpsiyon bantları verdiği UV-vis spektrumlarından kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 4.7. B-Br (a) (5.23 x 10^{-4} M), Telekelik fotoaktif CTA (b), (1.45 x 10^{-5} M) ve B-PAn-B (c) (0.0125 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)

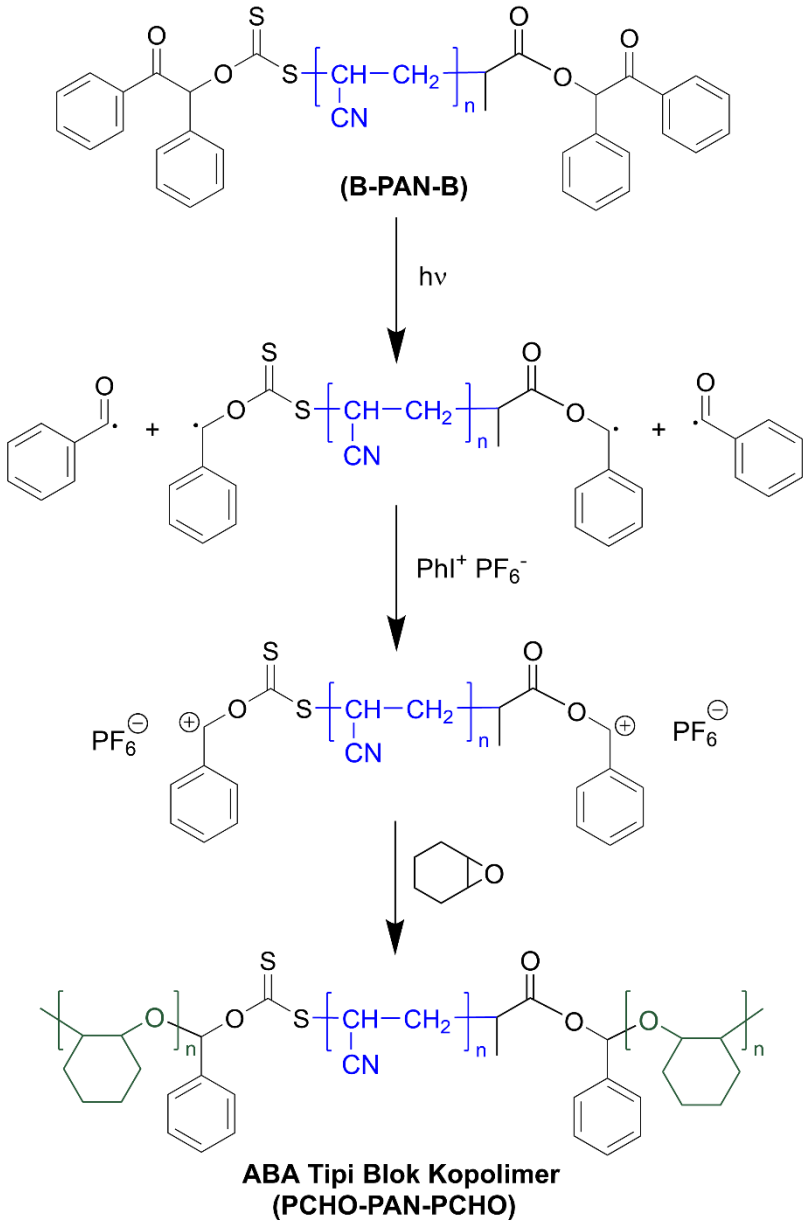
Telekelik fotoaktif CTA molekülü ve telekelik PAN (B-PAN-B) makrofotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 çözücüsünde ve oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumları Şekil 4.8.'de gösterilmiştir (B-Br'nin grafiği karşılaştırma amacıyla burada gösterilmiştir). Her bir spektrum alkoksi fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.8. B-Br (5.85 x 10^{-4} M), telekelik fotoaktif CTA (1.45 x 10^{-5} M) ve B-PAN-B (0.0125 g/L) moleküllerinin floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325nm)

Yukarıda verilen analizlerden elde edilen veriler ve bulgular, fotokromoforik benzoin (B) grubunun hem CTA ve hem de polimer zincirlerinin her iki ucunda bulunduğunu ve korunduğunu ve istenilen yapıya sahip telekelik CTA ve telekelik B-PAN-B moleküllerinin sentezlenmiş olduğunu açıkça göstermektedir.

Elde edilen telekelik PAN makrofotobaşlatıcısının zincir uç gruplarında fotoaktif benzoin gruplarının bulunduğunun ve korunduğunun bir diğer kanıtı ise ilgili makrofotobaşlatıcı ile ilgili yaptığımız fotokimyasal çalışmadır. Bu amaçla B-PAN-B siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanıldı. Oda sıcaklığında CH_2Cl_2 çözücüsünde gerçekleştirilen siklohekzen oksit (CHO) monomerinin B-PAN-B makrofotobaşlatıcısı (ön polimer) varlığında fotokimyasal katyonik polimerizasyon tepkimesi Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin sentezi

Şekil 4.9.'da mekanizması gösterilen tepkimenin ilk basamağı radikaliktir. B-PAN-B makrofotobaşlatıcısı ışık ile aydınlatıldığı zaman α-bölünmesi uğrayarak benzoil radikali (elektron çekici radikal özelliğe sahip) ve polimerik radikal (elektron salıcı radikal özelliğe sahip) olan olmak üzere iki radikal verir. $Ph_2I^+PF_6^-$ gibi bir onyum tuzu varlığında polimer bağlı radikaller yükseltgenerek polimer bağlı karbokatyonlara

dönüşür. Oluşan karbokatyonlar siklohekzen oksit (CHO) gibi katyonik yolla polimerleşebilen bir monomerin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunu başlatır ve sonuçta ABA tipi PCHO-PAN-PCHO şeklinde üç bloklu bir kopolimer oluşur.

Sentezlenen PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleriyle yapıldı. Şekil 4.2. (c)' de verilen blok kopolimerinin FT-IR spektrumunda her bir segmente ait karakteristik piklerin yanı sıra PCHO'dan gelen karakteristik eter (-C-O-C-) grubuna ait pik 1084 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin yapısı ^{1}H NMR analizi ile de kanıtlandı. Şekil 4.3. (c)' de bu blok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Söz konusu spektrumunda hem poliakrilonitril (PAN) ve hem de poli(siklohekzen oksit) (PCHO) segmentlerinden gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir.

Elde edilen PCHO-PAN-PCHO blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC cihazı ile belirlendi. GPC den bulunan molekül ağırlığı $M_{n\ GPC}$ = 10400 g/mol ve molekül ağırlığı dağılımı M_w/M_n = 1.90'dir. Blok kopolimerin ^{1}H-NMR'dan bulunan molekül ağırlığı ise $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 16000 g/mol'dür. ^{1}H-NMR'dan bulunan her bir bloğa ait tekrar eden birim sayıları yaklaşık (PCHO-PAN-PCHO) 75-19-75 şeklindedir. Şekil 4.6.'da verilen blok kopolimere ait kromatogramın monomodal olması, herhangi bir omuz vermemesi fotopolimerizasyon sırasında B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının ortamda kalmadığını ve tamamen tükendiğini göstermektedir. FT-IR, ^{1}H NMR ve GPC' den elde edilen veriler bize blok kopolimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında RAFT/MADIX polimerizasyon yöntemi kullanılarak iyi-tanımlanmış telekelik yeni bir poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısı sentezlendi, karakterize edildi ve siklohekzen oksit monomerinin fotokimyasal polimerizasyonunda bir polimer olarak kullanıldı. Bu amaçla öncelikle, benzoin bileşiğinin 2-bromopropaniol bromür ile tepkimesinden brom (Br) uç fonksiyonlu bir benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br) sentezlendi. Daha sonra benzoin bileşiğinin CS_2 ile NaH varlığında tepkimesi gerçekleştirildi ve tepkime sonlandırılmadan tepkime ortamına B-Br ilave edilerek yeni bir fotoreaktif telekelik CTA (RAFT ajanı) sentezlendi. Sentezlenen RAFT vasıtasının karakterizasyonu elementel analiz, FT-infrared, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis ve floresans teknikleri ile yapıldı. Sentezlenen ksantat türü bu CTA, akrilonitril (AN) monomeri ile RAFT/MADIX polimerizasyon tekniği kullanılarak zincirin her iki uç grubunda benzoin fotoreaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış bir poliakrilonitril (PAN) makrofotobaşlatıcısı (telekelik makrofotobaşlatıcı, B-PAN-B) elde edildi. Elde edilen telekelik PAN makrofotobaşlatıcısının karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis ve floresans teknikleri ile gerçekleştirildi. Tezin son aşamasında ise sentezlenen B-PAN-B'nin fotokimyasal özellikleri incelendi. Bu amaçla B-PAN-B, siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön-polimer olarak kullanılarak ABA tipi bir blok kopolimer (PCHO-PAN-PCHO) elde edildi. Sentezlenen blok kopolimerin karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleri ile yapıldı. Çalışmadan elde edilen tüm bulgu ve sonuçlar bize böylesi bir CTA'nın RAFT/MADIX polimerizasyonda bir zincir transfer vasıtası olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Blok kopolimer oluşumu ile ilgili tüm bulgular ise bize B-PAN-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir başlatıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

ALHARTHİ, M., 2006. Mathematical Modeling of Atom Transfer Radical Polymeri-Zation. Waterloo Ünversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Canada, 235s.

ANGIOLINI, L., CARETTI, D. and SALATELLI, E., 2000. Synthesis and Photoinitiation Activity of Radical Polymeric Photoinitiators Bearing Side-Chain Camphorquinone Moieties. Macromol. Chem.Phys., 201: 2646-2653.

ARENS, J., 1968. J. Bull. Chim. Soc. Fr., 3037-3044.

BERNAERTS, K.V. and PREZ, F.E.D., 2006. Dual / Heterofunctional İnitiators for The Combination of Mechanistically Distinct Polymerization Techniques. Progress Polymer Science, 31: 671-722.

BUSTOS, J., RODRİGUEZ, A. and SENDÓN, R., 2015. Photoinitiators: A Food Safety Review. Food Additives and Contaminants- Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment 32(5).

CARLINI, C., and ANGIOLINI, L., 1995. Polymers As Free Radicals Photoinitiators. Adv. Polym. Sci., 123: 127- 214.

CARLMARK, A., VESTBERG, R. and MALMSTRÖM, E., 2002. Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate from A Multifunctional Initiator At Ambient Temperature. Polymer, in Press.

CHATANİ, S., BOWMAN, C.N. and KLOXİN, C.J., 2014. The Power of Light in Polymer Science: Photochemical Processes to Manipulate Polymer Formation, Structure and Properties. Polymer Chemistry, 5(7): 2187-2201.

CHESSA, G., SCRIVANTI, A., MATTEOLI, U. and CASTELVETRO, V., 2001. Synthesis of Three – and Six Arms Polystyrene Via Living/ Controlled Free Radical Polymerisation. Polymer, 42: 9347-9353.

CHIEFARI, J., CHONG, Y.K., ERCOLE, F., KRSTINA, J., JEFFERY, J., LE, T.P.T., MAYADUNNE, R.T.A., MEIJS, G.F., MOAD, C.L., MOAD, G., RIZZARDO, E. and THANG, S.H., 1998. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition−Fragmentation Chain Transfer: The Raft Process. Macromolecules, 31 (16): 5559–5562.

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.

COWIE, J.M.G., 2007. Polymers chemistry and physics of modern materials (3rd ed / J.M.G. Cowie and Valeria Arrighi ed.). Boca Raton: Taylor & Francis. ISBN 9780849398131.

DAVIS, T. P. and MATYJASZEWSKİ, K., 2002. Handbook of Radical Polymerization. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, 900s.

DAVIS, F. J., 2004. Polymer Chemistry. Oxford University Press, NewYork, 246s.

DEGIRMENCI, M., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and Characterization of Macrophotoinitiators of Poly(□-caprolactone) and Their Use in Block Copolymerization. Macromolecules, 35:8265-8270.

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

DEGIRMENCI, M., 2005. Synthesis and Characterization of Novel Well-Defined End-Functional Macrophotoinitiator of Poly(MMA) by ATRP. J. Macromol. Sci. Part. A-Pure and Applied Chemistry, 42: 21- 30.

DEGIRMENCİ, M., SIRIN, H. and YILMAZ, H., 2008. Synthesis And Characterization of A Novel Water-Soluble Mid-Chain Macrophotoinitiator of Polyacrylamide by Ce(IV)/HNO3 Redox Syste. European Polymer Journal, 44:3776–3781.

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

DUZ, A. B. and YAGCI, Y., 1999. Synthesis of Block Copolymers by Combination of Atom Transfer Radical and Promoted Cationic Polymerization Mechanisms. European Polymer Journal, 35:2031-2038.

EBEWELE, R. O., 2000. Polymer Science and Technology. Benin Ünüversitesi, Benin, 529s.

FONTANİLLE, M., 1989. ‘‘Carbanion Polymerization: Termination and Functionalization’’, in: Comprehensive Polymer Science, G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, Eds., Pergamon Press, London, Vol. 3, p. 425.

FOUASSİER, J. P., and LALEVEE, J., 2012. Photoinitiators for Polymer Synthesis. Wiley-VCH, Germany, 465s.

FRIED, J.R., 2014. Polymer Science and Technology. Congress kütüphanesi, Westford, 637s.

Fundamentals and Applications. American Chemical Society, Washington, 242s.

GUO, L., JIANG, Y., CHEN, S., QIU, T. and LI, X., 2014. Self-Assembly of Poly(methacrylic acid)-B-Poly(butyl acrylate) Amphiphilic Block Copolymers in Methanol Via RAFT Polymerization and During Film Formation for Wrinkly Surface Pattern. Macromolecules, 47: 165–174.

HADJİCHRİSTİDİS, N., PİSPAS, S. and FLOUDAS, G. 2003. Block Copolymers. A John Wiley & Sons, Inc., Canada, 409s.

JR, F. W. B., 1984. Text Book of Polymer Science. Rensselaer Polytechn Institute, Troy,555s.

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

KENNEDY, J. P. and IVAN, B., 1992. Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice, Hanser Verlag, Munich.

LALEVÉE, J., MOKBEL, H. and FOUASSİER, J.P., 2015. Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems for Cationic Ring Opening Polymerization Operating At Any Wavelengths and Under Low Light Intensity Sources. Molecules, 20(4): 7201-7221.

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

LI, L, 2007. Fundamental Kinetic and Mechanistic Studies of The Stable Free Radical Polymerization (SFRP) Process. Toronto Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Canada, 140s.

MARK, J. E., 2007. Physical Properties of Polymer Hand Book. Cincinnati University, Ohio,1063s.

MATYJASZEWSKI, K. and PATTEN, M. L., 1998. Atom Transfer Radical Polymerization And The Synthesis of Polymeric Materials. Adv. Mater. 10(12): MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A.D. and WANG, J. 1998. Synthesis of Acrylate and Mathacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. Macromolecules. 31: 8005-8011.901-913.

MATYJASZEWSKI, K. and XIA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem. Rew., 101, 2921-2990.

MATYJASZEWSKI, K. and SPANSWİCK, J., 2005. Controlled/Living Radical Polymerization. Materials Today. 8(3): 26-33.

MATYJASZEWSKI, K., 2012. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. Macromolecules, 45 (10), 4015-4039.

MATYJASZEWSKİ, K. and BRAUNECKER, W. A., 2007. Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, And Perspectives. Prog. Polym. Sci. 32, 93-146.

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.

MISHRA, M.K. and YAĞCI, Y., 1998. Handbook of Radical Vinyl Polymerization, Marcel Dekker, New York, 181-201.

MOAD, G., RIZZARDO, E. and THANG, S. H., 2005. Living Radical Polymerization By The RAFT Process. Aust. J. Chem., 58 (6), 379-410.

NDAWUNI, M. P., 2009. Pyridine and Amine Functionalized Polymers by Anionic and Controlled Free Radical Polymerization Methods. South Africa Ünversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, South Africa, 186s.

NGUYEN, T. U., EAGLES, K., DAVIS, T. P., BARNER-KOWOLLIK, C. and STENZEL, M. H., 2006. Investigation of The İnfluence of The Architectures of Poly (Vinyl Pyrrolidone) Polymers Made Via The Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer/Macromolecular Design Via The İnterchange of Xanthates Mechanism on The Stabilization of Suspension Polymerizations. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 44 (15), 4372-4383.

ODIAN, G., 2003. Principles of Polymerization. New York University, NewYork, 789s.

ODIAN, G., 2004. Principles of polymerization (4. ed.). Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. ISBN 978-0471274001.

PENCZEK, S., PRETULA, J. B. and SLOMKOWSKİ, S., 2021. Ring-Opening Polymerization. Chemistry Teacher International, 3(2): 33-57.

POUND, G., 2008. Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Media- Ted Polymerization of N-Vinylpyrrolidone. Stellenbosch University, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Stellenbosch, 179s.

REİCHERT, K. H. and SCHOMÄCKER, R., 2017. Polymerization Technology. Technical University, Berlin Institute of Chemistry, Berlin, 150s.

SACAK, M., 2020. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.

SANGERMANO, M., TASDELEN, M. A. and YAGCI, Y., 2007. Photoinitiated Curing of Mono- and Bifunctional Epoxides By Combination of Active Chain End (ACE) and Activated Monomer (AM) Cationic. Polymerization Methods. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 45:4914-4920.

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-İsopropylacrylamide). Macromolecules,37,7861-7866.

SCRANTON, A. B., BOWMAN, C. N. and PEİFFER, R. W., 1996. Photopolymerization

SECKIN, T., 2015, Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları. Seçkin Yayıcılık San. Ve Tic. A.Ş., No:42, Ankara, s.21-122.

SHEN, Y., 2001. Atom Transfer Radical Polymerizatıon and Its Contınuous Processes. McMaster Üniversitesi, Doktora tezi, Ontario, 252s.

SMETS, G., AERTS, A. and ERUM, J. V., 1980. Photochemical Initiation of Cationic Polymerization and Its Kinetics. Polymer, 12(9): 539-547.

TASDELEN, M. A., DEGIRMENCI, M., YAGCI, Y., and NUYKEN, O., 2003. Block Copolymers by Using Combined Controlled Radical and Radical Promoted Cationic Polymerization Methods. Polymer Bulletin, 50:131-138.

TİAN, X., DİNG, J., ZHANG, B., Qiu, F., ZHUANG, X. and CHEN, Y., 2018. Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications. Polymers (RAFT Living Radical Polymerization And Self-Assembly), 10(3): 318.

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.

WANG, Z., LİU, T., LİN, K. C., Lİ, S., YAN, J. OLSZEWSKİ, M., SOBİESKİ, J., PİETRASİK, J., BOCKSTALLER, M.R. and MATYJASZEWSKİ, K., 2020. Synthesis of Ultra-High Molecular Weight SiO2-g-PMMA Particle Brushes. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30 (1), 174-181.

WRİGHT, D. B., PATTERSON, J. P., PİTTO-BARRY, A., LU, A., KİRBY, N., GİANNESCHİ, N. C., CHASSENİEUX, C., COLOMBANİ, O. and O'REİLLY, R. K. 2015. The Copolymer Blending Method: A New Approach for Targeted Assembly of Micellar Nanoparticles. Macromolecules, 48(18), 6516-6522.

YAGCI, Y. and MISHRA, M. K., 1994. Macroinitiators in Multi-Mode Polymerization, in Macromolecular Design: Concept and Practice. Polymer YAGCI, Y., and MISHRA, M. K., 1996. In The Encyclopaedia Polymeric Materials. CRC Pres, Salamon, JC., editor Boca Raton, FL. Frontiers Int., Inc., Chap. 10, pp. 391-429, Mishra M.K., Ed. New York.

YAGCI, Y., and REETZ, I., 1997. In. Handbook of Engineering Polymeric Materials. Marcel Dekker Cheremisinoff NP, editor, pp.735–753. New York.

YAGCI, Y., 2000. Photoinitiating Systems and Tehir Use in Polymer Synthesis. Macromol. Symp., 161:19-35.

YAGCI, Y. and DEGIRMENCI, M, 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerization by Using Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and ROP Methods. ACS Semposium Series 854 Advances in Controlled

Radical Polymerization, (Ed. Matyjaszewski, K.) chapter 27, p. 383American, Chemical Society: Washington, DC.

YAGCI, Y., NUYKEN, O., and GRAUBNER, V., 2005. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd edition, J. I. Kroschwitz, Ed., Wiley, New York, Vol. 12, p. 57.

YANG, C. and CHENG, Yu-L., 2006. RAFT Synthesis of Poly(N-isopropylacrylamide) and Poly(methacrylic acid) Homopolymers and Block Copolymers: Kinetics and Characterization. Journal of Applied Polymer Science, 102: 1191–1201.

ZHANG, Q., 2014. Smart Materials Based on Thermoresponsive Polymers. Ghent Ünversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Belgium, 191s.