T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İÇİN YENİ BİR TELEKELİK FOTOAKTİF ZİNCİR TRANSFER AJANI (CTA) SENTEZİ, KARAKTERIZASYONU VE KULLANIMI

Roka BERKEL

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İÇİN YENİ BİR TELEKELİK FOTOAKTİF ZİNCİR TRANSFER AJANI (CTA) SENTEZİ, KARAKTERIZASYONU VE KULLANIMI

Roka BERKEL

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 Bazı Özellikleri 1
1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması 2
1.3.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması 2
1.3.1.1. Doğal polimerler 2
1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler 2
1.3.1.3. Sentetik polimerler 3
1.3.2. Organik ve anorganik olmalarına göre sınıflandırılması 3
1.3.2.1. Organik polimerler 3
1.3.2.2. Anorganik polimerler 4
1.3.3. Yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması 4
1.3.3.1. Doğrusal polimerler 4
1.3.3.2. Dallanmış polimerler 5
1.3.3.3. Çapraz bağlı polimerler 5
1.3.4. Polimerleşme şekline göre sınıflandırılması 5
1.3.4.1. Kondenzasyon polimerleri 5
1.3.4.2. Katılma polimerleri 6
1.3.5. Molekül etkileşimine göre sınıflandırılması 6
1.3.5.1. Termoplastik 6
1.3.5.2. Termosetler 6
1.3.6. Bileşenlerine göre sınıflandırılması 7
1.3.6.1.Homopolimerler 7
1.3.6.2. Kopolimerler 7
1.3.6.2.1. Rastgele kopolimerler 7
1.3.6.2.2. Ardışık kopolimerler 7
1.3.6.2.3. Aşı kopolimerler 7
1.3.6.2.4. Blok kopolimerler 8
1.3.6.2.4.1. Blok kopolimerlerin türleri 8
1.3.6.2.4.1.1. Diblok kopolimerler 8
1.3.6.2.4.1.2. Triblok kopolimerler 8
1.3.6.2.4.1.3. Multiblok kopolimerler 9
1.3.6.2.4.2. Blok kopolimerlerin elde edilmesi 9
1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu 14
1.4.1.Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 15
1.4.1.1. ATRP monomerleri 16
1.4.1.2. ATRP başlatıcıları 17
1.4.1.3. ATRP katalizörleri 17
1.4.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) 18
1.4.3.Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 19
1.4.3.1. RAFT mekanizması 20
1.4.3.2.Zincir transfer ajanı seçimi (CTA) 21
1.5. Fotopolimerizasyon 23
1.5.1. Fotokimyasal (ışıkla başlatılan) serbest radikal polimerizasyonu 24
1.5.1.1. Tip I fotobaşlatıcılar (tek moleküllü fotobaşlatıcılar) 24

1.5.1.2. Tip II fotobaşlatıcılar (iki moleküllü fotobaşlatıcılar).....24
1.5.2. Fotokimyasal (ışıkla başlatılan) katyonik polimerizasyonu.....24
1.6. Makrofotobaşlatıcılar.....25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....29
3.1. Materyal.....29
3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler.....29
3.1.1.1. Cam malzemeler.....29
3.1.1.2. Araç ve gereçler 29
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler.....30
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....30
3.2. Yöntem.....31
3.3. Sentez.....31
3.3.1. Brom uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının sentezi (B-Br).....31
3.3.2. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı sentezi (telekelik fotoaktif CTA).....32
3.3.3. Telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi (B-PSt-B).....33
3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi blok kopolimer sentezi (PCHO-PSt-PCHO).....34
3.3.5. Karakterizasyon.....34
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....36
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....48
KAYNAKLAR.....49
ÖZGEÇMİŞ.....53

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

RAFT/MADIX POLİMERİZASYONU İÇİN YENİ BİR TELEKELİK FOTOAKTİF ZİNCİR TRANSFER AJANI (CTA) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KULLANIMI

Roka BERKEL

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR
YIL: 2023, Sayfa: 53

Bu tez çalışmasında, RAFT/MADIX polimerizasyonu için yeni bir telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezlendi, karakterize ve RAFT/MADIX polimerizasyonunda kullanıldı. Çalışma dört aşamada tamamlandı. Birinci aşamada, benzoin bileşiğinin 2-bromopropaniol bromür ile tepkimesinden brom (Br) uç fonksiyonlu bir benzoin fotobaşlatıcısı (B-Br) sentezlendi. İkinci aşamada, 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. Üçüncü aşamada, sentezlenen ksantat türü bu CTA, stiren (St) ile RAFT/MADIX polimerizasyon tekniği kullanılarak zincirin her iki uç grubunda benzoin fotoreaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış bir polistiren (PSt) makrofotobaşlatıcısı (telekelik makrofotobaşlatıcı, B-PSt-B) elde edildi. Elde edilen telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis ve floresans teknikleri ile gerçekleştirildi. Çalışmanın dördüncü ve son aşamasında ise sentezlenen B-PSt-B'nin fotokimyasal özellikleri incelendi. Bu amaçla B-PSt, siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön-polimer olarak kullanılarak ABA tipi bir blok kopolimer (PCHO-PSt-PCHO) elde edildi. Sentezlenen blok kopolimerin karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleri ile yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Zincir Transfer Ajanı (CTA), Telekelik, Makrofotobaşlatıcı, RAFT/MADIX Polimerizasyonu, Fotokimyasal katyonik Polimerizasyonu

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF A NEW TELECHELIC PHOTOACTIVE CHAIN TRANSFER AGENT (CTA) FOR RAFT/MADIX POLYMERIZATION

Roka BERKEL

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Zafer UYAR
Year: 2023, Page: 53

In this thesis, a new telechelic photoactive chain transfer agent (CTA) for RAFT/MADIX polymerization was synthesized, characterized, and used in RAFT/MADIX polymerization. The work was completed in four stages. In the first stage, bromine (Br) end-functionalized a benzoin photoinitiator (B-Br) was synthesized from the reaction of the benzoin with 2-bromopropaniol bromide. In the second stage, the reaction of the benzoin compound with CS_2 in the presence of NaH was carried out and to this reaction medium was added B-Br before terminating the reaction to synthesize a new photoreactive telechelic CTA (RAFT agent). The characterization of the synthesized RAFT agent was done by elemental analysis, FT-infrared, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis and fluorescence techniques. In the third stage, a well-defined PSt macrophotoinitiator (telechelic macrophotoinitiators, B-PSt-B) containing benzoin photoreactive group at both ends of the chain was obtained by using the RAFT/MADIX polymerization technique with synthesized xanthate type CTA and styrene (St). The characterization of the obtained telechelic polystyrene macrophotoinitiator was performed by FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis, and fluorescence techniques. In the fourth and final stage of the study, the photochemical properties of the synthesized B-PSt-B were examined. For this purpose, an ABA type block copolymer (PCHO-PSt-PCHO) was obtained by using B-PSt as a prepolymer in photochemical cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer. Characterization of the synthesized block copolymer was done by FT-infrared, ^{1}H-NMR and GPC techniques.

KEY WORDS: Chain transfer Agent (CTA), Telechelic, Macrophotoinitiator, RAFT/MADIX Polymerization, Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Polymerization, Block copolymer.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a çalışmalarımda bana yol gösteren ve destek veren sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye, deney aşamasında bana yardımcı olan doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a, beni hep destekleyen sevgili eşim Rezkar MOHAMED'e ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri ile kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak polimerlere dönüşür……..... 1
Şekil 1.2.Selülozun kimyasal yapısı ……..... 2
Şekil 1.3. Selüloztriasetat'ın kimyasal yapısı……..... 3
Şekil 1.4. Naylon 66'nın kimyasal yapısı .....……..... 3
Şekil 1.5. Polipropilen ve polietilenin kimyasal yapısı .....……..... 3
Şekil 1.6. Hekzametilsiklo- tetrasiloksandan yola çıkılarak asit veya baz tepkimesi sonucu poli(dimetil sikloheksan) elde edilişi.....4
Şekil 1.7. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi 5
Şekil 1.8. Aşı kopolimer örneğin gösterimi 8
Şekil 1.9. Multiblok kopolimerlerin gösterimi..... 9
Şekil 1.10. Anyonik blok kopolimerizasyonu ile naftalin, sodyum tuzundan yola çıkılarak bütadien- stiren-bütadien blok kopolimerin sentezi 11
Şekil 1.11. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi..... 11
Şekil 1.12. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturması 12
Şekil 1.13. Poli(tetra metilen glikol) 12
Şekil 1.14. Spandex (poliüretan)..... 12
Şekil 1.15. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması……..... 13
Şekil 1.16. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi..... 13
Şekil 1.17. Makrobisperoksitler ile blok kopolimer eldesi..... 14
Şekil 1.18. ATRP reaksiyonunun genel şeması 16
Şekil 1.19. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler 16
Şekil 1.20. ATRP'de kullanılan bazı başlatıcılar..... 17
Şekil 1.21. ATRP'de kullanılan azotlu ligand örnekleri 18
Şekil 1.22. NMP nin genel Şeması 19
Şekil 1.23. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması 20
Şekil 1.24. RAFT ajanı genel formüllü 21
Şekil 1.25. RAFT ajanlarının sınıflandırılması 22
Şekil 1.26. Makrofotobaşlatıcıların şematik gösterimi 25
Şekil 4.1. Brom uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının (B-Br) sentezi 36
Şekil 4.2. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezi 37
Şekil 4.3. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PSt makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO – PSt- PCHO blok kopolimeri (c)'nin FT-IR spektrumları 38
Şekil 4.4. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PSt makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO – PSt- PCHO blok kopolimeri (c)'nin ^{1}H-NMR spektrumları..... 39
Şekil 4.5. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin ^{13}C-NMRspektrumu..... 40
Şekil 4.6. Telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının (B-Pst-B) sentezi..... 41
Şekil 4.7. Telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısı (B-PSt-B) ve PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerinin GPC kromatogramları..... 42
Şekil 4.8. B-Br (a) (5.23×10^{-4} M), Telekelik fotoaktif CTA (b), (1.45×10^{-5} M) ve B-PSt-B) (0.140 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları (Çözücü:CH_2Cl_2)..... 44
Şekil 4.9. B-Br (5.85×10^{-4} M), telekelik fotoaktif CTA (1.45×10^{-5} M) ve _B-PSt-B (0.847g/L) moleküllerinin floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} =325nm)... 45
Şekil 4.10. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerinin sentezi..... 46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. B-PSt-B makrofotobaşlatıcının sentezi ile ilgili deneysel koşullar ve elde edilen veriler……..... 43

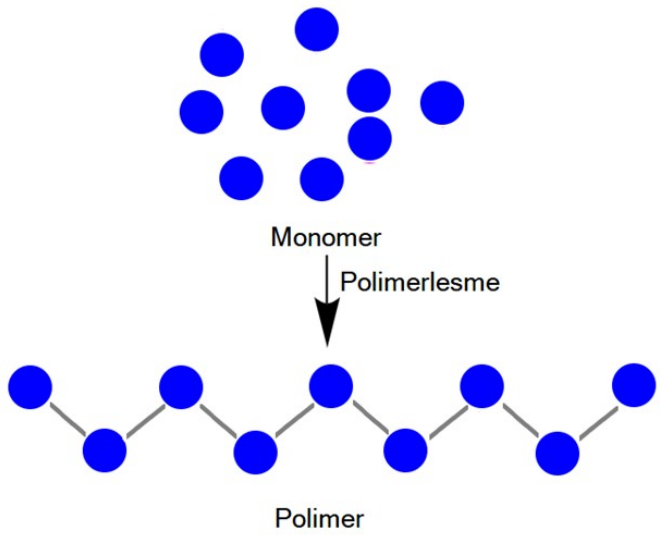
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACVA	Azobis(4-siyano valerik asit)
ATRP	Atom transfer radikal polimerizasyonu
B	Benzoin
B-CTA-B	Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı
B-PSt-B	İyi tanımlanmış telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısı
CaH_2	Kalsiyum Hidrür
CHO	Sikloheksen oksit
CH_2CI_2	Diklorometan
C_2H_5OH	Etanol
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
PCHO-PSt-PCHO	Poli(siklohekzen oksit)-polistiren- Poli(siklohekzen oksit) blok kopolimeri
$PH_2I^+ PF_6^-$	Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat
PSt	Polistiren
RAFT	Tersinir katılma-bölünme zincir trasfer polimerizasyonu
SFRP	Kararlı serbest radikal polimerizasyonu
St	Stiren
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole- Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1.Polimerler

Monomer kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak yüksek mol kütleli moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli maddelerdir. Polimerler ise monomerlerin bir araya gelerek birbirine kovalent bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek mol kütleli makromoleküllerdir. Latince bir sözcük olan polimer; çok anlamında olan poly ve tanecik anlamına gelen meros kelimelerinden oluşmuştur. Şekil 1.1. de monomer moleküllerinin kimyasal bağlar ile birbirine bağlanarak polimerlere nasıl dönüştüğü gösterilmektedir (Saçak, 2020).



Şekil 1.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri ile kimyasal bağlarla birbirine bağlanarak polimerlere dönüşür (Seçkin, 2015)

1.2. Polimerlerin Bazı Özellikleri

i. Hafif ve ucuz malzemelerdir
ii. Kolay şekillendirilebilirler
iii. Tekrar kullanılabilirler
iv. Mekanik dayanımları yüksektir
v. Kimyasal etkilere karşı dayanıklıdırlar
vi. Genellikle kırılgan değildir (Saçak, 1998)

1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

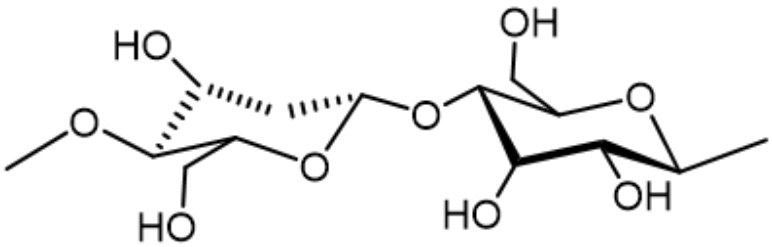
Polimerlerin daha iyi bir şekilde incelenebilmesi için polimerleri amaca uygun sınıflandırılması gerekir. Polimerler kaynaklarına, yapısına, zincir yapısına, polimerleşme şekline, moleküler etkileşimine ve bileşenlerine göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler.

1.3.1. Polimerlerin kaynaklarına göre sınıflandırılması

Polimerler elde edildikleri kaynağa göre doğal, yarı doğal ve sentetik polimer olarak sınıflandırılır.

1.3.1.1. Doğal polimerler

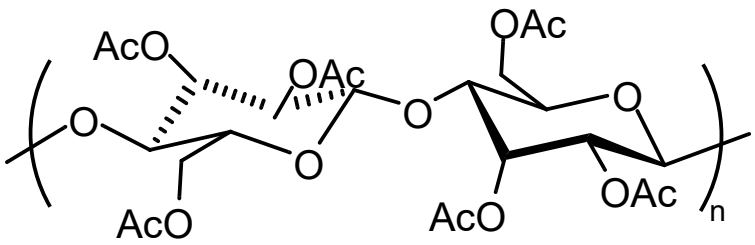
Tabiatta kendiliğinden oluşan polimerlere doğal polimerler denir. Canlı varlıkların yapılarından bulunurlar. Bu polimerlere proteinler, yün, tırnak, selüloz (Şekil 1.2.), nişasta, DNA, RNA, pamuk, ipek, örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.2. Selülozun kimyasal yapısı

1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler

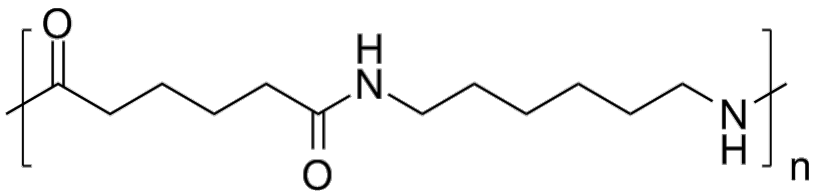
Yarı sentetik polimerler, doğal polimerlerin kimyasal yapılarının modifiye edilmesi ile oluşan polimerlerdir. Yarı sentetik polimerlere selüloz nitrat, selüloz asetat selüloz triasetat (Şekil 1.3.) örnek verebilir.



Şekil 1.3. Selüloztriasetat'ın kimyasal yapısı

1.3.1.3. Sentetik polimerler

İnsan tarafından suni yöntemler kullanarak hazırlanan polimerlere sentetik polimerler denir. Sentetik polimerlere örnek olarak, naylon, poli(vinil klorür), polistiren, polietilen, poli(metil metakrilat) ve kauçuk verilebilir (Saçak, 2020). Şekil 1.4.'de bir poliamit olan Naylon 66'nın yapısı gösterilmektedir.

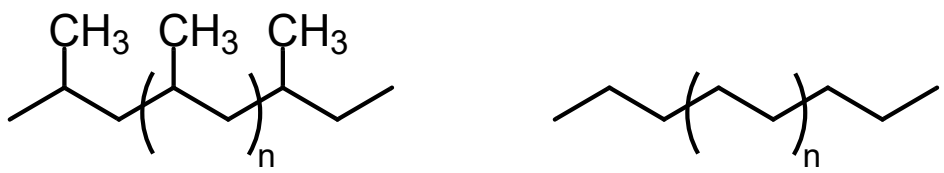


Şekil 1.4. Naylon 66'nın kimyasal yapısı

1.3.2. Organik ve anorganik olmalarına göre sınıflandırılması

1.3.2.1. Organik polimerler

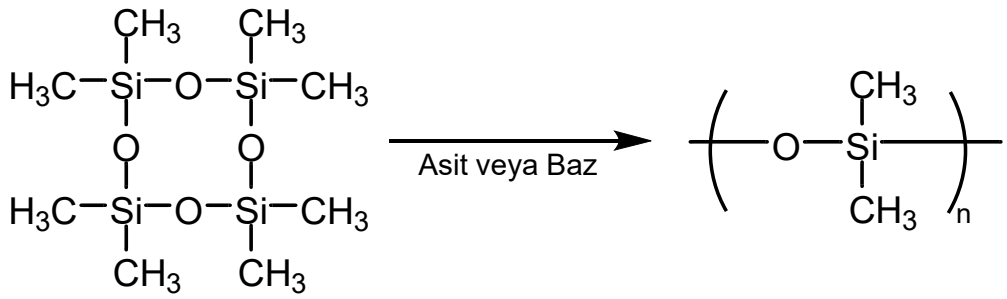
Organik polimerler, ana zincirinin omurgası tamamen ya da kısmen karbon atomlarından oluşan makromoleküllerdir. Bu polimerler, sentetik polimerlerin büyük kısmını teşkil etmektedir. Doğal proteinler, polipropilen, polietilen (Şekil 1.5) organik polimerlere örnek verilebilir.



Şekil 1.5. Polipropilen ve polietilenin kimyasal yapısı

1.3.2.2. Anorganik polimerler

Bu polimer sınıfının ana zincirindeki tekrar eden temel atom, karbon değildir. Zinciri oluşturan temel atomlar karbon yerine silisyum, fosfor ve sülfür gibi atomlar içerirler. Bu zincirin hiçbir yerinde karbon atomu olmayacağı anlamına gelmez. Tekrar eden bu temel atomlara bağlı karbon atomları olabilir. Bu tip polimerlere çoğu zaman hibrit polimerler denir ve inorganik polimerlerin birçoğu hibrit polimerlerdir. Örneğin, şekil1.6 da hekzametilsiklo-tetrasiloksandan yola çıkılarak asit veya baz tepkimesi sonucu elde edilen poli(dimetil siloksan) bu tip bir polimer olup ana zinciri tekrar eden silisyum atomlarından ve bu atomlara bağlı karbon atomlarından oluşur.



Şekil 1.6. Hekzametilsiklo-tetrasiloksandan yola çıkılarak asit veya baz tepkimesi sonucu poli(dimetil sikloheksan) elde edilişi

1.3.3. Yapısına göre polimerlerin sınıflandırılması

1.3.3.1. Doğrusal polimerler

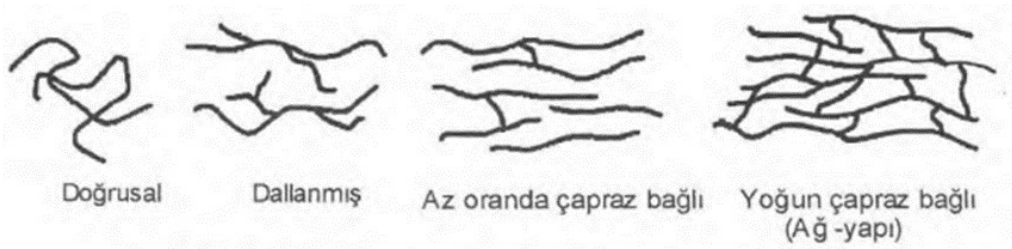
Bir polimer molekülünde monomer birimleri yan yana dizilerek oluşturdukları düz zincirli polimerlere doğrusal polimerler denir. Doğrusal polimerlerde, lineer yapıdaki ana zincire bağlı yan zincirler, çapraz bağlanmalar ya da dallar bulunmaz. Bu sebeple bu polimerler uygun çözücülerde çözünerek veya ısıyla eritilerek yeniden şekil alabilen polimerlerdir. En bilinen doğrusal polimerlere poli(vinil klorür), naylon ve polistiren örnek verilebilir.

1.3.3.2. Dallanmış polimerler

Bazı polimerlerin ana zinciri üzerinde basit kimyasal yapıya sahip gruplar dallanmış şekilde bulunur bu tür polimerlere dallanmış polimerler denir. Dalanmış polimerler çözücülerde çözünürler. Isı uygulandığında yumuşayıp erirler ve yeniden şekillendirilebilirler.

1.3.3.3. Çapraz bağlı polimerler

Polimerizasyon esnasında ortaya çıkan dalların ana zincirleri birbirine farklı uzunlukta zincirler ile bağlı ise, oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Ağ yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirine kovalent bağlarla bağlandığı için sistem tek bir molekül olarak düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler doğrusal ve dallanmış (Şekil 1.7) polimerler gibi çözücüde çözünmezler. Fakat uygun çözücülerde şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin şişme derecesi azalır (Saçak, 2020).



Şekil 1.7. Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi (Saçak, 2020)

1.3.4. Polimerleşme şekline göre sınıflandırılması

1.3.4.1. Kondenzasyon polimerleri

Kondensasyon tepkimeleri, fonksiyonel gruplarına sahip iki molekül arasında gerçekleşen bir reaksiyon türüdür. Bu reaksiyonlarda, genellikle -OH, -COOH, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller bir araya gelerek küçük bir molekül (genellikle su, H_2O) oluştururken birleşirler. Fonksiyonel gruplar, bir molekülün kimyasal reaksiyonlarda aktif olan bölümlerini temsil eder. Kondensasyon

tepkimelerinde, iki molekülün birleşmesi esnasında su, amonyak ve hidrojen klorür gibi küçük bir molekül ayrılır.

1.3.4.2. Katılma polimerleri

Katılma polimerizasyonunda, monomer molekülleri polimer zincirlerine ardışık olarak hızlı bir şekilde katılır. Büyüme reaksiyonları her zaman monomer molekülleri ile aktif zincirler arasında gerçekleşir. Zincirin hızlı büyümesi nedeniyle, her adımda yalnızca yüksek molekül ağırlıklı polimer ve reaksiyona girmemiş monomer bulunur. Bu süreçte, zincirin büyüklüğü ve polimerin moleküler ağırlığı zamanla artar. Katılma polimerizasyonu, plastikler, elyaflar ve yapıştırıcılar gibi birçok endüstriyel ürünün üretiminde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

1.3.5. Molekül etkileşimine göre sınıflandırılması

1.3.5.1. Termoplastik

Termoplastik polimerler, ısı uygulamasıyla yumuşatılabilen veya eritilerek sıvı haline getirilebilen ve sonrasında bu halde tekrardan işlenerek şekillendirilebilen polimer sınıfıdır. Termoplastikler doğrusal veya dallanmış zincir yapısına sahip olabilirler fakat zincirler arasında kovalent çapraz bağlar bulunmaz. Bu sebeple de çözücülerde çözünmeleri ve ısıyla erimeleri çapraz bağlı polimerlere nispeten daha kolaydır.

1.3.5.2. Termosetler

Termoset polimerlerin zincirleri çapraz yapıda bulunurlar bu nedenle serttirler. Çözücülerde çözünmezler ve ısı ile eritilip şekillendirilmezler yüksek sıcaklık uygulandığında bozunurlar.

1.3.6. Bileşenlerine göre sınıflandırılması

1.3.6.1. Homopolimerler

Yapısında tekrar eden tek tip monomer bulunan polimerlere homopolimer denir.

1.3.6.2. Kopolimerler

Bir polimer zincirinde kimyasal yapıları farklı birden fazla monomer birimi bulunuyor ise bu tür polimerlere kopolimer denir. Kopolimerler dört çeşide ayrılır. Bunlar rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler, aşı kopolimerler ve blok kopolimerler (Saçak, 2020).

1.3.6.2.1. Rastgele kopolimerler

Bu tip kopolimerlerde, polimer zincirinde monomer birimleri düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir.

— ABBAABBBBABBAABBBAA — gibi.

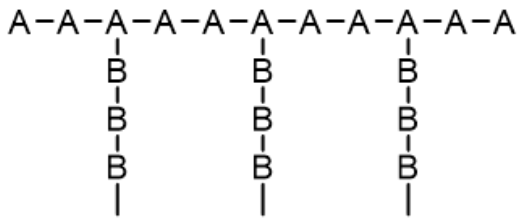
1.3.6.2.2. Ardışık kopolimerler

Bu tip kopolimerlerde, polimer zincirinde monomerler ard arda bir A bir B şeklinde dizilirler.

— ABABABABABABABABABAB — gibi.

1.3.6.2.3. Aşı kopolimerler

Aşı kopolimerlerde ise, kimyasal yapıları farklı iki polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmıştır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Aşı kopolimer örneğinin gösterimi

1.3.6.2.4. Blok kopolimerler

Blok kopolimerler, farklı kimyasal yapı ya da konfigürasyona sahip olan monomerlerin oluşturduğu farklı polimer zincirlerinin bloklar şeklinde ard arda bağlanmasıyla meydana gelirler. Bloklarının sıralanış türlerine göre üç farklı blok kopolimer vardır.

1.3.6.2.4.1. Blok kopolimerlerin türleri

1.3.6.4.1.1. Diblok kopolimer

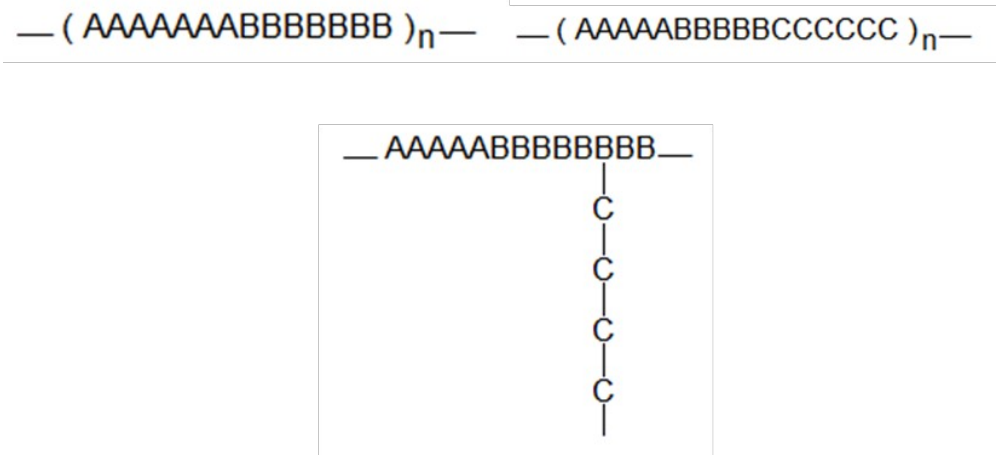
İki cins monomerin birbirleriyle bloklar oluşturacak şekilde elde edilen kopolimerlerdir. AB blok kopolimerler — AAAAAAAAAAABBBBBBBBBBB — şeklinde gösterilebilir.

1.3.6.4.1.2. Triblok kopolimerler

Üç çeşit monomerin bloklar oluşturmasıyla elde edilen kopolimerlerdir. Triblok kopolimerler ABA ve ABC tipi blok kopolimerler olmak üzere ikiye ayrılabilir (Kumar ve Grupta, 1998). ABA tipindeki triblok kopolimerler —AAAAAAABBBBBBBAAAAAAA— şeklinde, ABC tipindeki triblok kopolimerler ise —AAAAAAABBBBBBBCCCCCCC— şeklinde gösterilebilir.

1.3.6.4.1.3. Multiblok kopolimerler

Çok sayıda bloklardan meydana gelen kopolimerlerdir (Şekil 1.9.).

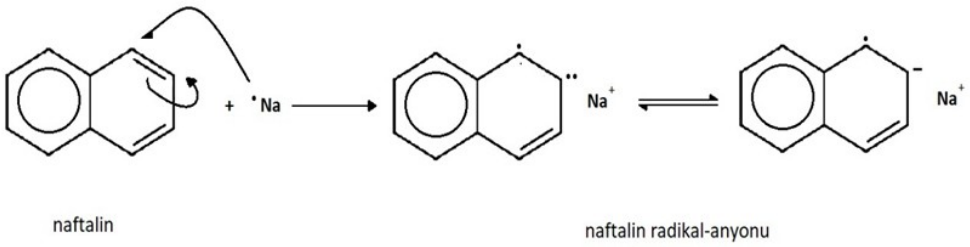


Şekil 1.9. Multiblok kopolimerlerin gösterimi (Folkes,1985)

1.3.6.2.4.2. Blok kopolimerlerin elde edilmesi

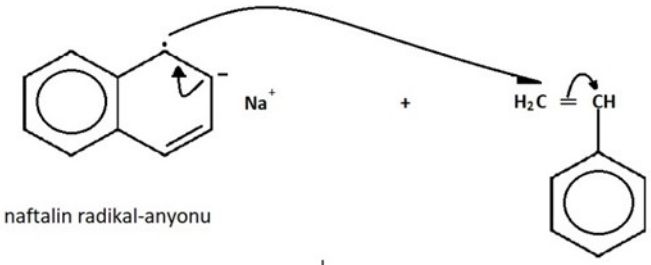
Anyonik polimerizasyon yöntemi kullanılarak, canlı polimer sistemlerinde blok kopolimer elde edilebilir. Bu yöntemde, yeni bir polimerizasyon zinciri sisteme eklenir. Uygun şartlarda gerçekleştirilen anyonik polimerizasyon sistemlerinde polimer zincirlerindeki anyonik merkezler, faaliyetini uzun süre muhafaza edebilirler. Yaşayan polimerizasyon sistemine daha sonra benzer veya farklı bir monomer ilave edildiğinde zincir büyümesi tekrar başlar. Michael Szwarc'ın (1956) yılında çığır açıcı iki çalışmayla başlattığı yaşayan anyonik polimerizasyon sayesinde, basit AB diblok kopolimerlerinden karmaşık triblok, multiblok ve miktoarm yapılarına kadar çok çeşitli polimer mimarileri mümkün hale geldi.

Örneğin, çalışma naftalinin sodyum tuzu ile başlatılınca, naftalin radikal anyonu oluşur (Şekil 1.10.). Daha sonra oluşan naftalin radikal anyonu monomere elektron vererek stiril radikal anyonu oluşturur. Daha sonra iki tane radikal anyonu birbiri ile birleşerek dimerleşirler ve böylelikle polimerizasyon dimerin her iki ucundaki anyonik aktif merkezler üzerinde yürür. %100 dönüşümden sonra ortama stiren eklendiğinde polimerizasyon devam eder ve polimerlerin mol kütlesi artar daha sonra ortama başka bir monomer ilave edilirse blok kopolimer oluşur (Saçak, 2020).



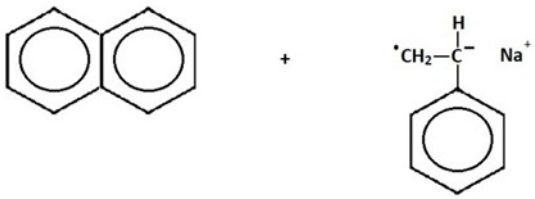
naftalin

naftalin radikal-anyonu

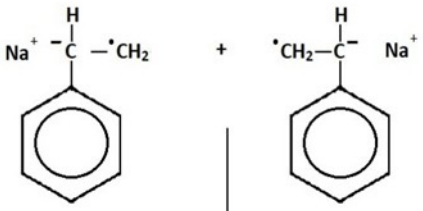


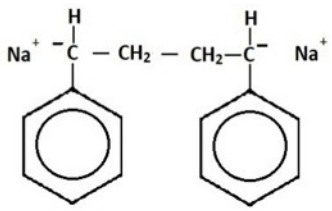
naftalin radikal-anyonu

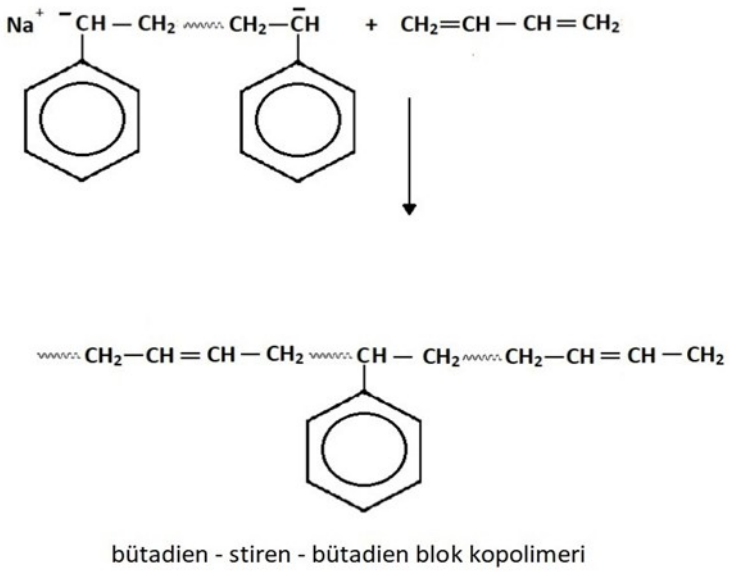
stiren



stiren radikal-anyonu

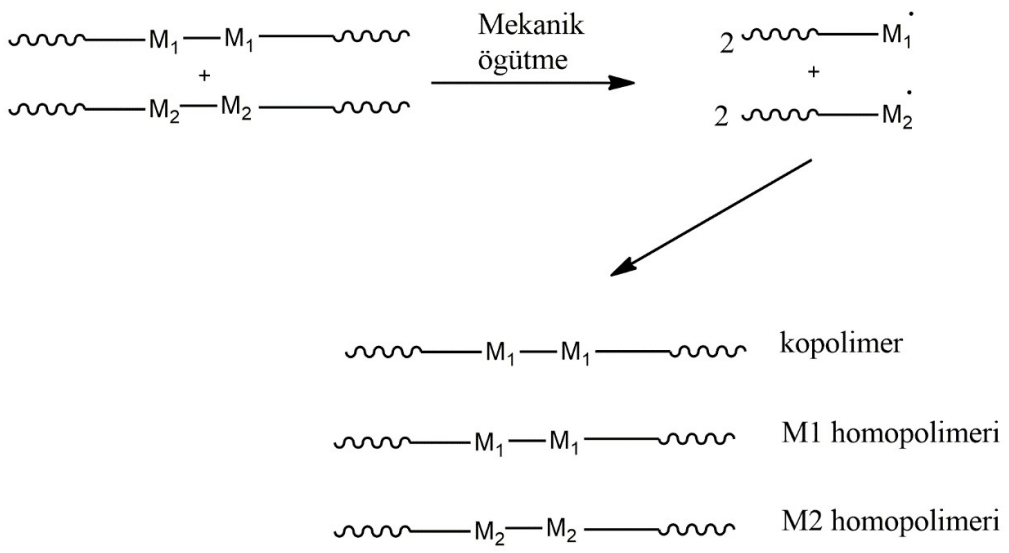






Şekil 1.10. Anyonik blok kopolimerizasyonu ile naftalin, sodyum tuzundan yola çıkılarak bütadien-stiren-bütadien blok kopolimerin sentezi (Saçak 2020)

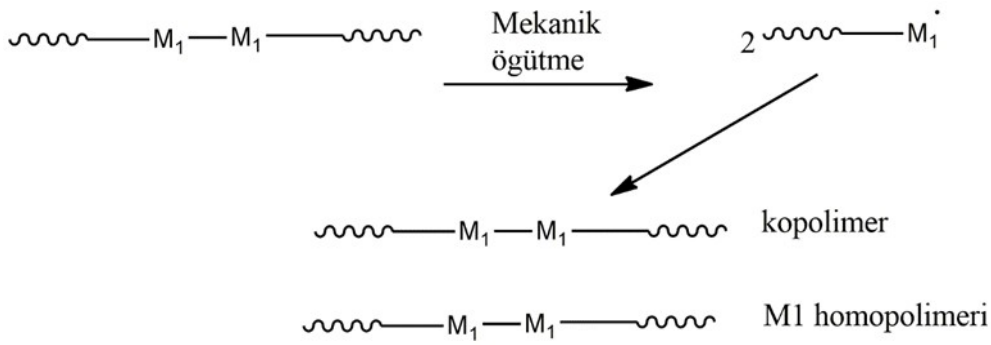
Polimer, mekanik olarak öğütüldüğünde, kovalent bağlar homolitik olarak kırılır ve ana zincir etkilenir. Eğer bu işlem iki farklı homopolimer için bir arada gerçekleştirilirse, zincirler yine kırılır ve farklı aktif polimer zincirleri birleşerek blok kopolimer oluşturur (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi (Saçak, 2020)

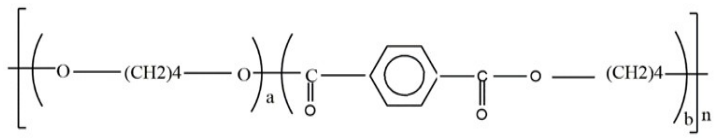
Farklı kimyasal yapılara sahip iki homopolimer, UV ışınları veya iyonlaştırıcı diğer ışınlara maruz kaldıklarında, zincir kırılması yoluyla bozulur ve bu şekilde homopolimer oluşumu gerçekleşir.

Mekanik kuvvet etkisiyle (Şekil 1.12.), bir homopolimer farklı bir monomerle bir araya gelerek blok kopolimer oluşturabilir (Saçak, 2020).

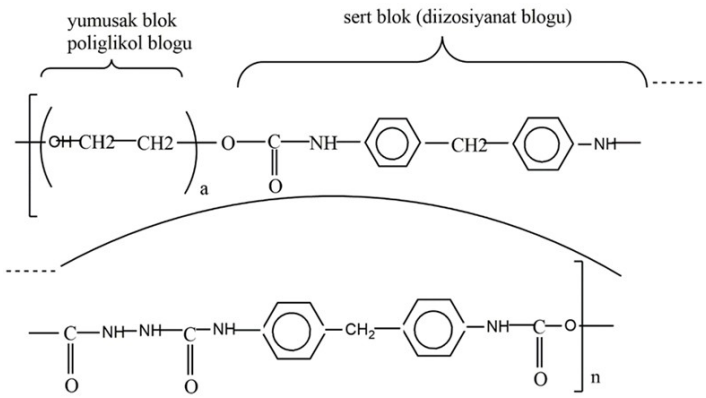


Şekil 1.12. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturması (Saçak, 2020)

Blok kopolimerler, basamaklı polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 1.13.). Spandex (Şekil 1.14.) ve Hytrel gibi malzemeler, bu yöntemle üretilebilir (Saçak, 2020).

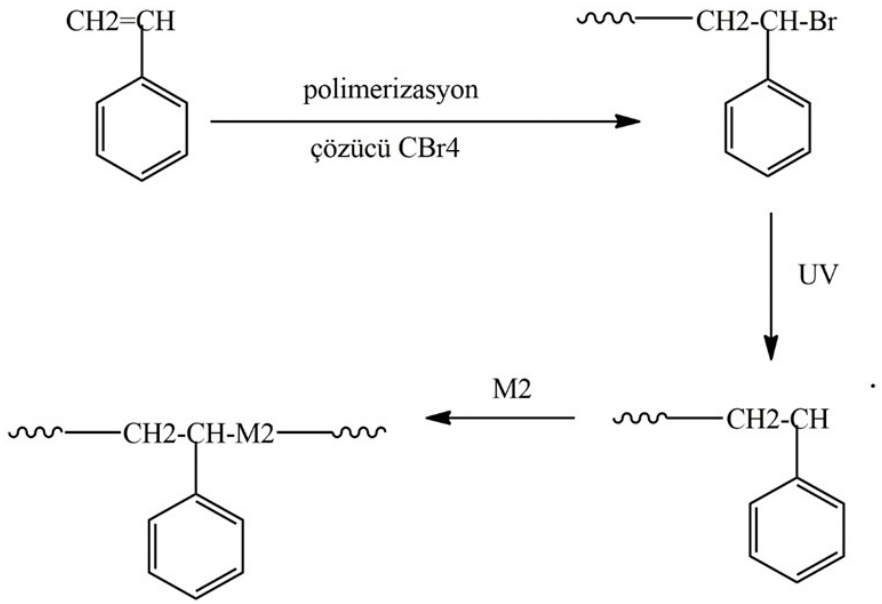


Şekil 1.13. poli(tetra metilen glikol) (Saçak, 2020)



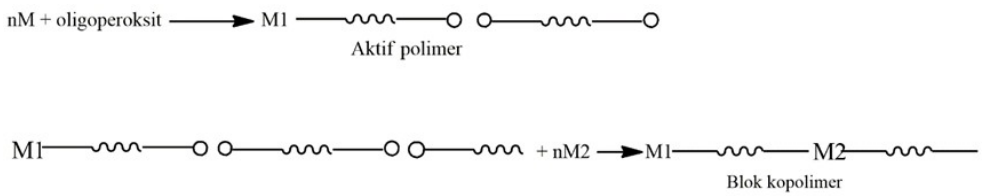
Şekil 1.14. Spandex (poliüretan) (Saçak, 2020)

Bazı polimerlerde, zincirin uçlarında kolayca kırılabilen bağlar bulunabilir. Bu tür polimerlerden yararlanarak, blok kopolimerler hazırlanabilir (Şekil 1.15.) (Saçak, 2020).



Şekil 1.15. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması (Saçak, 2020)

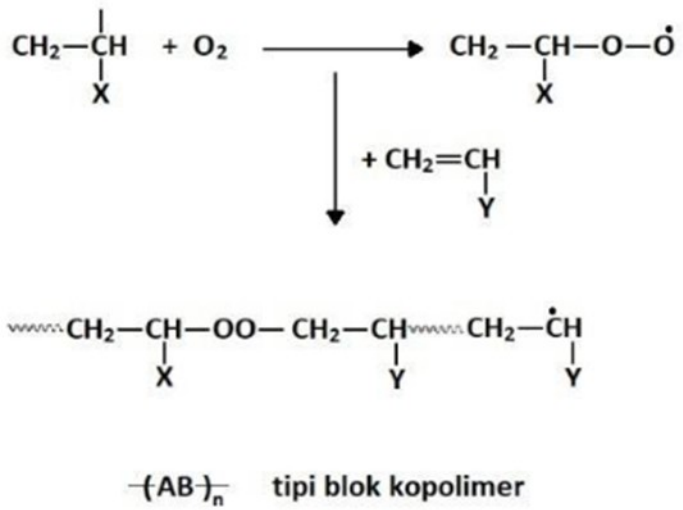
Oligoperoksitlerin kullanıldığı blok kopolimer sentezi sürecinde, ilk adımda vinil monomerler oligoperoksit ile polimerleştirilir ve ayrışmamış peroksijen gruplarına sahip aktif polimerler elde edilir. İkinci adımda ise bu aktif polimer, başka bir monomer ile polimerleştirilerek, Şekil 20 da' gösterildiği gibi blok kopolimer elde edilir (Volga ve ark., 1997).



Şekil 1.16. Oligoperoksitler ile blok kopolimer eldesi (Matyjaszewski ve ark., 1998)

Makrobisperoksitler, peroksit gruplarına sahip olan polimerlerdir ve belirli vinil monomerlerinin polimerizasyonunda kullanıldığında tek veya çift adımda elde edilebilirler. Ceresa (1960) tarafından, peroksitlenmiş polimerlerin kullanımıyla blok

kopolimerler sentezlenmiştir. Metil metakrilat, stiren ve vinil asetat gibi monomerlerin çözünmüş oksijenin varlığında gerçekleşen polimerizasyon sürecinde, peroksi zinciri polimer iskeletini temsil eder (Şekil 1.17). Makrobisperoksitler ile blok kopolimer sentezini verilmiştir.



Şekil 1.17. Makrobisperoksitler ile blok kopolimer eldesi

1.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Radikal polimerizasyon yöntemi, birçok vinil monomerleri için uygun reaksiyon koşulları altında kullanılabilen, oksijensiz bir ortamda ve suyun kullanabildiği geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin için çok uygun ticari bir işlemdir (Matyjaszewski ve Gaynor, 2000). Geleneksel radikal polimerizasyon yöntemi genellikle kontrolsüz bir polimerizasyon yöntemi olduğu için bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunların arasında, uç grupların sonlanması, zincir yapısının isteğe göre önceden dizayn edilememesi, polimerizasyon derecesinin veya zincir uzunluğunun kontrolsüz bir şekilde oluşması, yüksek polidispersite değerlerinin elde edilmesi sayılabilir. Bununla birlikte, birçok monomerin kolay bir şekilde radikale dönüşebilmesi ve böylece başka bir monomer ile kopolimerleşebilmesi ise bu yöntemin avantajlarındandır.

Öte taraftan kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri yukarıdaki birçok dezavantajı ortadan kaldırarak elde edilecek polimerin kimyasal yapısı ve özellikleri üzerinde ciddi kontroller sunmaktadır. Bu yöntemler özellikle blok kopolimer sentezinde sıkça başvurulan metotlardır. Son yıllarda yaşayan polimerizasyon yöntemleri ciddi ilerlemeler katetmiştir. Örneğin, Higashimura tarafından gerçekleştirilen yaşayan polimerizasyon yöntemi, alkil vinil eterlerin polimerizasyonunu HI/I_2 veya ZnI_2 kullanarak gerçekleştirmiştir (Matyjeaszewski, 1998).

Kontrol edilebilen bir radikalik polimerizasyonun, yukarıda bahsedilen her iki yöntemin avantajlarını birleştirerek çok kuvvetli ve kullanışlı bir polimerizasyon yöntemi olabileceği aşikardır. Son yıllarda, polimer kimyasında büyük öneme sahip olan ve radikalik bir mekanizma üzerinden ilerleyen bazı kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. Bu geliştirilen yöntemler üç kategoriye ayrılabilir (Jukubowsk ve Matyjaszewski, 2006).

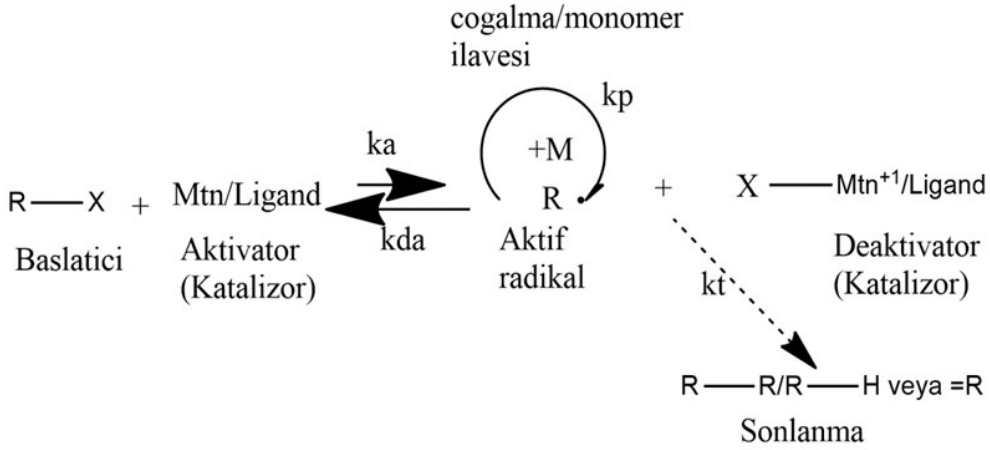
- Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)
- Kararlı serbest radikal polimerizasyon (SFRP)
- Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT)

1.4.1. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

Atom transfer radikal polimerizasyonu kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonun başka bir yöntemidir. ATRP yöntemi Matyjaszewski ve Sawamoto tarafından 1995 yılında keşfedilmiştir. Bu yöntem, bir redoks sistemi kullanarak aktif ve uyuyan polimer zincirleri arasındaki bir dengeye dayanır (Dingenouts ve Horvath., 2015).

Atom transfer radikal polymerizasyon yönteminde, geçiş metal katalizörü (M_t^n–Y/L, M geçiş metal, n düşük oksidasyon seviyesi, L ligand) başlatıcıdan bir halojen atomu koparır, böylece oksitlenmiş geçiş metal tuz kompleksi (X – M_t^{n+1} - Y/L) ve aktif radikal ($R^{\cdot}$) oluşturur. Meydana gelen radikal bir monomer ile

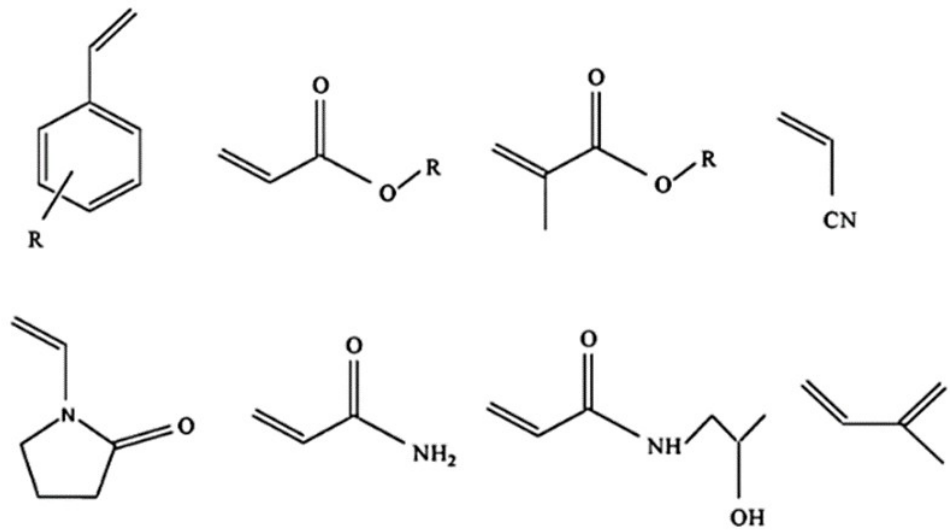
reaksiyona girerek polimer zinciri oluşur ve deaktivasyon metal tuz kompleksi (X – M_t^{n+1} -Y/L) ile geri dönüşümlü olarak reaksiyona girerek tekrar alkil halojenürü oluşturabilir (deaktive olur) (Dingenouts ve Horvath., 2015). Şekil 1.18. ATRP reaksiyonunun genel mekanizması verilmiştir (Matyjaszewski ve ark., 2012).



Şekil 1.18. ATRP reaksiyonunun genel şeması (Matyjaszewski ve ark., 2012)

1.4.1.1. ATRP monomerleri

ATRP mekanizması, çeşitli monomerlerin polimerizasyonunu gerçekleştiren bir yöntemdir. Bu yöntemde genellikle akrilatlar, stirenler, metakrilatlar, akrilonitriller gibi monomerler kullanılır (Şekil1.19.). Bu monomerler, polimer zincirlerinin denge durumunda kalmasını sağlamak için sübstitüent içerir (Durmaz ve ark., 2009).

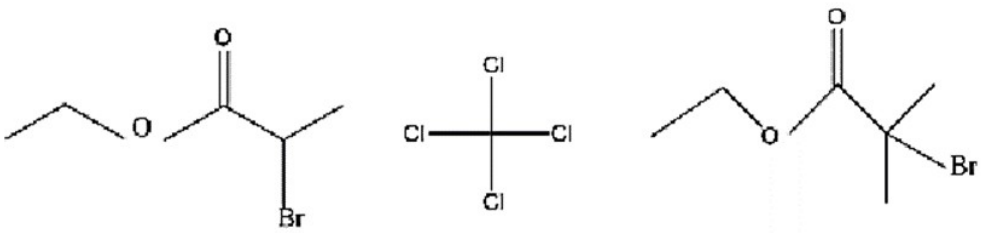


Şekil1.19. ATRP ile polimerleştirilebilen bazı monomerler (Durmaz ve ark., 2009)

1.4.1.2. ATRP başlatıcıları

Alkil halojenürler, atom transfer radikal polimerizasyonunda büyük bir öneme sahip olan başlatıcılar olarak kullanılır. Adından da anlaşıldığı üzere bu başlatıcılar oluşacak her bir polimer zincirinde başlatıcı görevi görmektedirler. Yani monomerler bu başlatıcılara bağlanarak büyüyen polimer zincirlerini oluşturmaktadır. Diğer bir ifadeyle, başlatıcılar, aktif polimer zincir sayısını belirlemektedir.

ATRP'de alkil halojenürler, başlatıcı olarak en uygun ve en yaygın olarak tercih edilen bileşik grubunu oluşturur (Kotani ve ark., 1999) fakat bu herhangi bir alkil halojenürün başlatıcı olarak kullanılabileceği anlamına gelmez. Başlatıcı seçimi son derece önemli olup iyi ve uygun bir başlatıcı seçimi, yan ürünlerin az veya hiç oluşmadığı sonuçlar elde edilmesini sağlar (Tang ve ark., 2015). Halojeni brom ya da klor olan alkil halojenür başlatıcılar ATRP tepkimelerinde en iyi sonuçları verir. Matyjaszewski ve Xia'nın (2001) çalışmasına göre, Şekil 1.20'te görülen alkil halojenürlerde İyot (I) ve Flor (F) bulunması durumunda, bu başlatıcıların kullanılması tepkimede tam bir sonuç vermez.

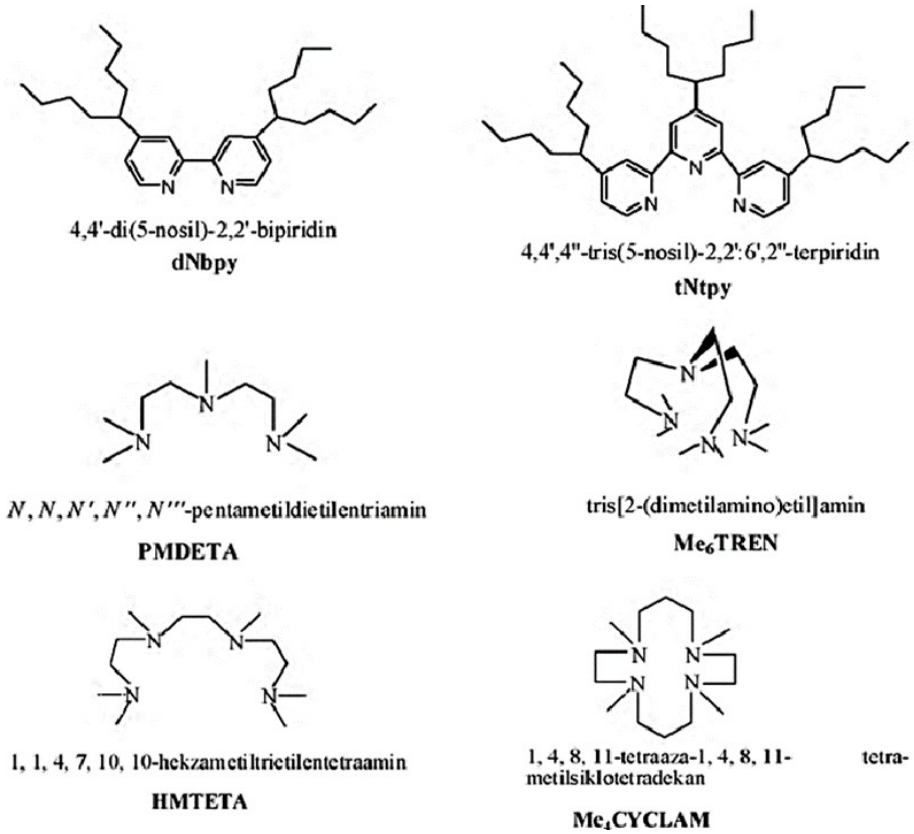


Şekil1.20. ATRP de kullanılan bazı başlatıcıları

1.4.1.3. ATRP katalizörleri

ATRP'de katalizörler de oldukça önem arz etmektedir. Çünkü katalizörler, başlatıcı gibi inaktif türlerin radikale dönüşerek aktive edilmesinde ve sonraki basamaklarda da tepkime dengesinin dinamiklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. ATRP'de genellikle geçiş metal kompleksleri (ligandlar) bu görev için kullanılırlar. Bu geçiş metal katalizörlerinden istenen sonuçları elde etmek için, metal merkezinin belirli şartları karşılaması gerekmektedir. Metal merkezi,

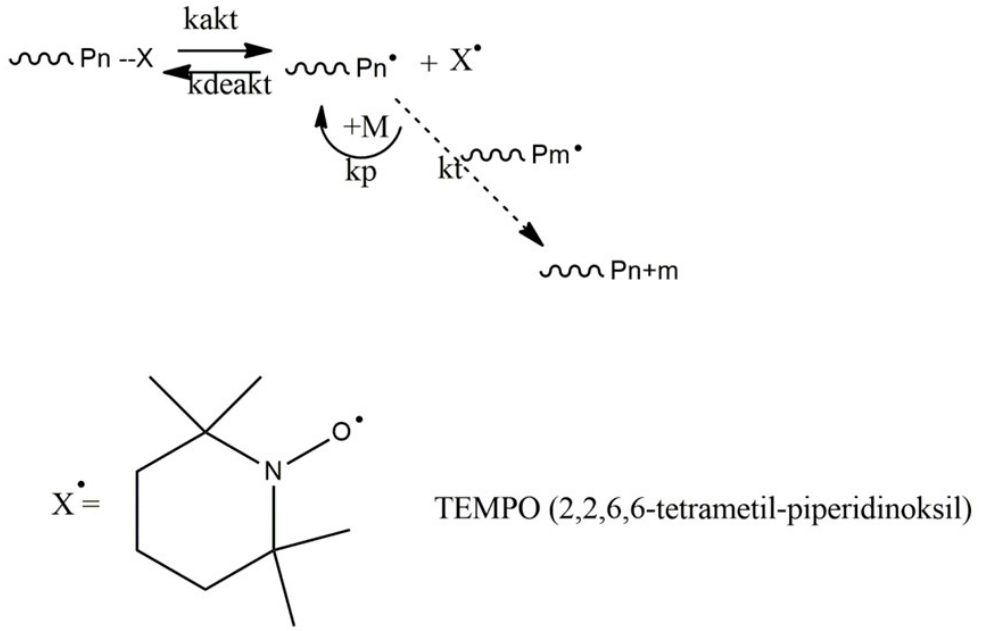
kolaylıkla bir elektronu verebilme yeteneğine sahip olan iki farklı oksidasyon aşamasını içerir. Oksidasyondan sonra, metalin çevresindeki koordinasyon bölgesi bir halojeni taşıyabilecek kadar genişler. Şekil 1.21'de, metal ile son derece güçlü bir etkileşimle kompleks oluşturabilen bazı azotlu ligandlar gösterilmektedir (Pan ve ark., 2015).



Şekil 1.21. ATRP'de kullanılan azotlu ligand örnekleri (Pan ve ark., 2015)

1.4.2. Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Nitroksit aracılı radikal polimerizasyonu (NMRP), kararlı serbest radikal polimerizasyonu olarak da adlandırılır. Aşağıdaki şekilde çoğalan türle ($P_n^{\cdot}$) ve kararlı radikallerin ($X^{\cdot}$) reaksiyonu gösterilmiştir. En yaygın olarak kullanılan kararlı radikaller nitroksitler olmuştur, özellikle de 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksit (TEMPO). Sonda oluşan ölü tür (P_n-X) (Şekil 1.22.) tekrar parçalanarak serbest radikaller oluşur. oluşan $P_n^{\cdot}$ radikali monomerlerle tepkimeye girer ve böylece çoğalır (Catala ve ark., 1995).



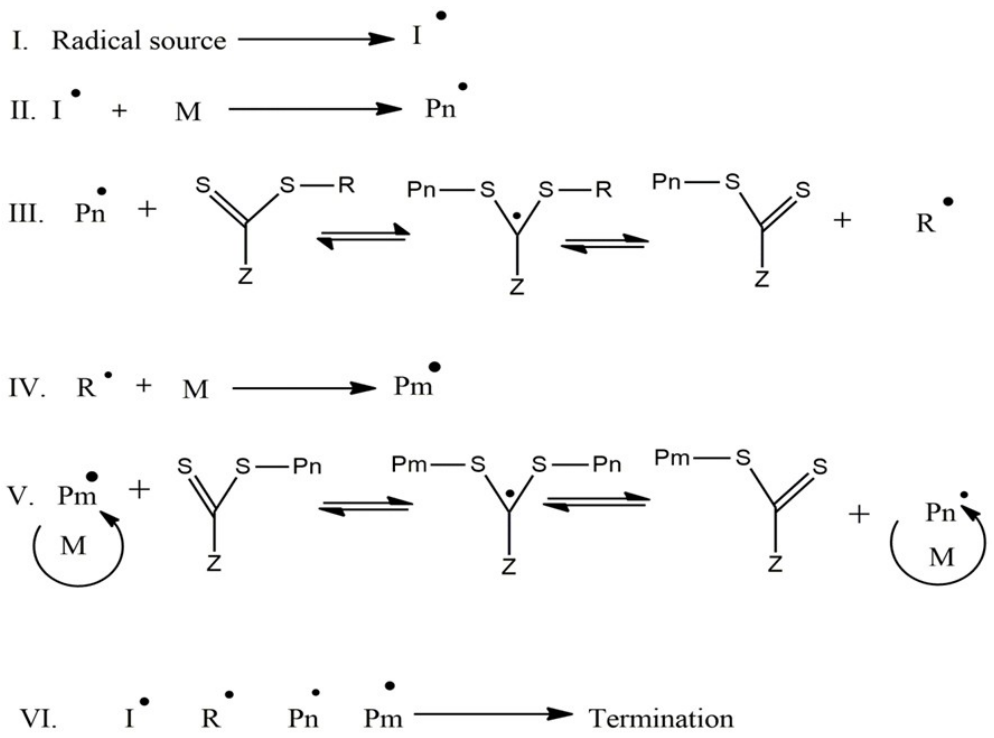
Şekil 1.22. NMP nin genel Şeması (Lee ve ark., 2010)

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

RAFT, Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu ilk kez Rizzardo ve arkadaşları tarafından keşfedilmiştir. RAFT tekniği son yıllarda ATRP ve NMP polimerizasyona göre daha çok tercih edilmiştir. Bunun nedeni ise, ATRP yönteminde oluşan polimerlerde metal katalizörü yer alır ve bu daha sonraki basamaklarda polimerlerin kullanımlarını kısıtlar. NMP yönteminde ise gereken yüksek sıcaklık nedeniyle son yıllarda RAFT yöntemi daha çok tercih edilmiştir. ATRP sonucunda elde edilen polimerlerin, metal katalizörden ayrıştırılarak saflaştırılması uzun bir işlem gerektirir. NMP ve ATRP yöntemleriyle polimerleştirilemeyen vinil esterler, RAFT yöntemiyle başarılı bir şekilde polimerleştirilebilir. RAFT yöntemi, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretilebilmesi için önemli bir yöntem olarak öne çıkar. Bu yöntem, kontrollü radikal polimerizasyonlarının polimer mimarisi ve molekül ağırlığı gibi önemli avantajlarını hedef alınarak ayarlamamızı sağlar (Chiefari ve ark., 1998). RAFT polimerizasyonu blok kopolimerler sentezlemek için yönlü bir polimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde oluşan polimerlerin molekül ağırlığı üzerinde kontrol sağlar ve düşük polidispersiteye yol açar. Ayrıca, RAFT polimerizasyonu uç grup işlevselliği üzerinde kontrol sağlar (Tian ve ark., 2018).

1.4.3.1. RAFT mekanizması

RAFT mekanizmasının kontrolü, zincir transfer ajanının seçiminde yatan bir yöntemdir. Transfer tepkimesi, ayrılan grubun transferi ile meydana gelen tek bir adımda oluşmaz, beraberinde ditiyoesterlerin tiyokarbonil gruplarına radikal ilave etmesiyle ara radikali oluşturur (Odian ve George, 2004). Meydana gelen ara radikal sonradan parçalanmaya uğrayarak yeni bir radikal ve ditiyoester oluşturur. RAFT' ın genel mekanizması Şekil 1.23.' de gösterilmiştir.



Şekil 1.23. RAFT polimerizasyonun genel mekanizması (Moad ve ark., 2005)

I. Başlama; başlama basamağında, başlatıcı ve monomer tepkimeye girmesiyle radikal oluşturur ve böylece aktif polimer zincirinin başlaması sağlanır.
II. Katılma basamağı; ditiyoesterdeki Z Grubunun görevi radikal grupların, tiyokarbonil (C=S) bağlanmasını sağlamaktır. R grubu ise, homolitik olarak ayrılarak S-R bağı arasına yeni monomerler ilave edip, yeni polimer zincirlerinin başlatılmasını sağlar.
III. Bölünme basamağı; tersinir zincir transfer basamağın sonunda meydana gelen (-R) grubu ortamda bulunan monomerlerle tepkimeye girerek yeni bir

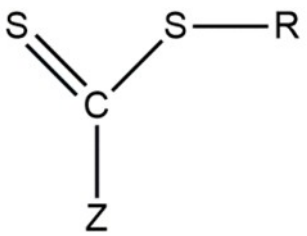
aktif polimer zinciri oluşturur.

IV. Zincir dengesi; katılma ve bölünme basamaklarında gösterildiği gibi yeni büyüyen polimer zincirleri aktif olmayan tiyokarbonil bileşikleri tarafında yakalanarak polimer zinciri hareketsiz bir şekilde RAFT ajanına bağlı dururken diğer polimer zinciri aktif olarak polimerizasyon tepkimesi verir.

V. Sonlanma basamağı; sonlanma basamağı dışarıdan kontrollü ya da radikal derişimini azalması ile gerçekleşir.

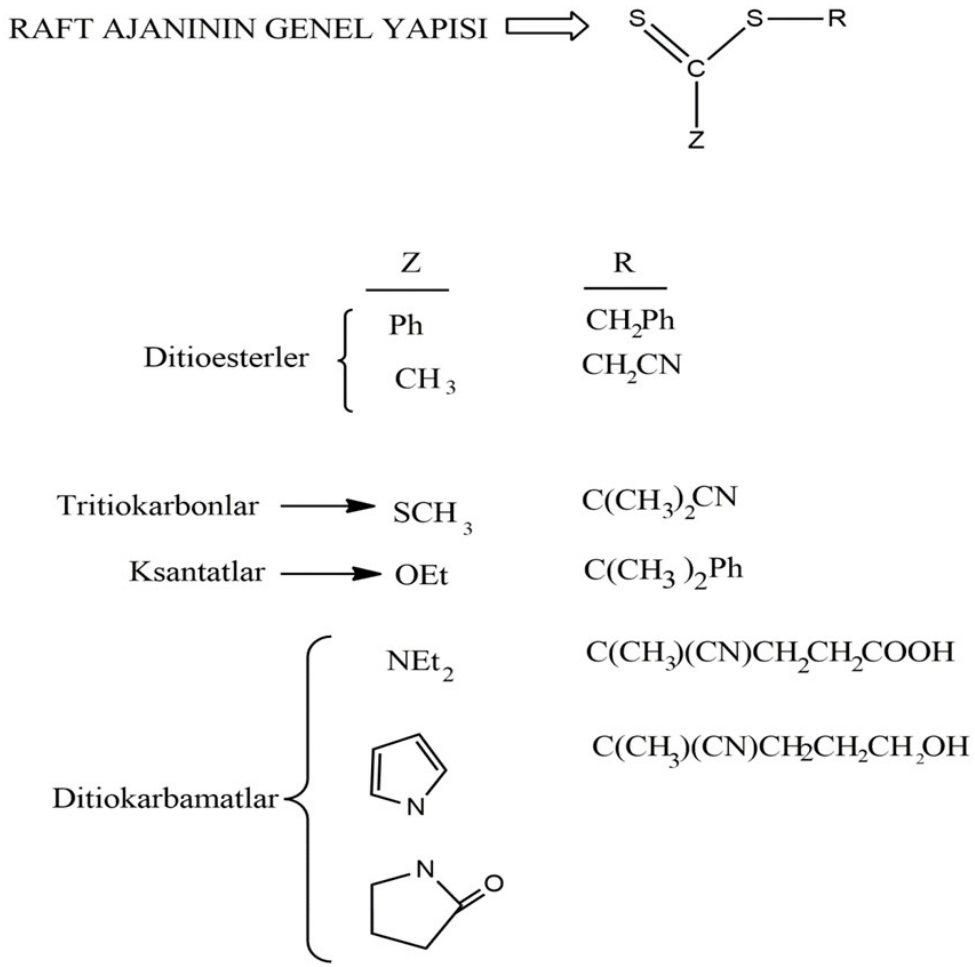
1.4.3.2. Zincir transfer ajanı seçimi (CTA)

RAFT polimerizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmek için en önemli adım, doğru RAFT ajanını seçmektir. RAFT ajanları, tritiyokarbonatlar, ksantatlar, ditiyokarbamatlar gibi tiyokarbonil tiyobileşiklerini içeren geniş bir yelpazeye sahiptir. Şekil 1.24. ' de RAFT ajanın genel yapısı gösterilmiştir (Lai ve ark., 2002).



Şekil 1.24. RAFT ajanı genel formülü (Le, Moad, Rizzardo ve Thang, 1998)

Zincir transfer ajanının aktivitesi tepkimeye giren monomerin ve zincir transfer ajanının R ve Z gruplarının kimyasal niteliğine bağlıdır. R grubu, S atomundan hiçbir yan tepkime gerçekleştirmeden ayrıldığı için aynı zamanda serbest-radikal şeklinde ayrılan grup olarak da adlandırılır. Ayrılan radikalik R grubu polimerizasyonu başlatacak yeteneğe sahiptir. Z grubu, aktifleştirici bir grup olarak adlandırılır ve C-S çift bağının reaktifliğini kontrol eder. Ara radikalin oluşumu sırasında Z grubu, dengeleyici bir rol oynar. Yapılan araştırmalar, reaksiyon ortamında, radikal katılma hızını belirleyen grubun Z grubu olduğunu ortaya koymuştur. Z grubu, ariller, ditiyoesterler veya tritiyokarbonatlardan oluşuyorsa, transfer hızının yüksek olduğu gözlenirken, ksantatlar veya ditiyokarbamatlardan oluşuyorsa transfer hızının yavaş olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1.25. RAFT ajanlarının sınıflandırılması (Seçkin, 2015)

Aşağıda kullanılan ana RAFT ajanları ve özellikleri listelenmiştir (Moad ve ark., 2005).

A. Ditiyobenzoatlar

- Yüksek transfer hızı/katsayısı (transfer coefficient)
- Hidrolitik olarak kararsız (Hidrolize meyilli)
- Yüksek derişimlerde gecikme (retardation)

B. Tritiyokarbonat

- Yüksek transfer hızı/katsayısı (transfer coefficient)
- Hidrolitik olarak kararlı (Hidrolize dayanıklı)
- Daha az gecikme (retardation)

C. Ditiyokarbamat

- Azot ile ajan değişimi
- Elektronca zengin monomerlere karşı daha etkin

D. Ksantatlar

- Düşük transfer hızı/katsayısı (transfer coefficient)
- LAM (low activated monomer = düşük aktivitedeki monomer) ile daha etkin
- Elektron çeken (electron withdrawing) zincir transfer ajanlarıyla daha aktif

1.5. Fotopolimerizasyon

Doğrusal veya çapraz bağlı yapıda bir polimer oluşturmak üzere bir polimerizasyon reaksiyonunu başlatmak ve ilerletmek için ışık (görünür veya ultraviyole; UV) kullanan polimerizasyon tekniğine fotopolimerizasyon denir. Diğer bir deyişle monomerin ışık altında polimerleşerek polimer oluşturmasını sağlayan bir polimerizasyon yöntemdir. Fotopolimerizasyon yöntemi ekonomik açıdan uygun olduğu için çok tercih edilmektedir. Ayrıca bu yöntemin uygulama süreci kontrollüdür ve oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Fotopolimerizasyon yöntemi diğer yöntemlerde olduğu gibi, monomer, başlatıcı ve katalizör varlığında gerçekleşir. Işıkla gerçekleştirilen bu tepkimelerde kullanılan başlatıcılara fotobaşlatıcı adı verilir. Fotokimyasal polimerizasyonda ışınların absorblandığı ve polimerleşebildiği monomerin sayısı sınırlı olduğu için bir polimerizasyon genellikle 250-500 nm aralığındaki dalga boyundaki ışınlarla gerçekleştirilebilir (Matyjaszewski ve ark., 1998).

Fotopolimerizasyon yöntemleri genellikle iki ana başlık altında sınıflandırılabilir.

1. Fotokimyasal (Işıkla Başlatılan) Serbest Radikal Polimerizasyonu
2. Fotokimyasal (Işıkla Başlatılan) Katyonik Polimerizasyonu

1.5.1. Fotokimyasal (ışıkla başlatılan) serbest radikal polimerizasyonu

Eğer polimerizasyon ışıkla başlatılıyorsa ve hem başlatıcı hem de büyüyen zincir uçları radikal oluyorsa, bu bir radikal fotopolimerizasyondur. Birçok ışık kaynaklı polimerizasyon vakasında, başlatıcılar radikalleri oluşturmak için kullanılır. İki farklı fotobaşlatıcı türü arasında ayrım yapmak gerekir.

1.5.1.1. Tip I fotobaşlatıcılar (tek moleküllü fotobaşlatıcılar)

I. tip fotobaşlatıcılarda doğrudan ışığın absorblanması sonucu başlatıcılar parçalanarak radikallar oluşturur. Benzoin ve türevleri gibi aromatik karbonil bileşikleri gibi, doğrudan ışığın absorbe edilmesiyle parçalanan başlatıcılar, radikal türlerinin oluşumunu sağlar. Bu tip fotobaşlatıcılarda molekül içi bir parçalanma gözlenir.

1.5.1.2. Tip II fotobaşlatıcılar (iki moleküllü fotobaşlatıcılar)

Bu fotobaşlatıcı sistemler, benzofenon veya tioksanton gibi bir fotobaşlatıcı ve alkol veya amin gibi bir yardımcı başlatıcı olmak üzere iki molekülden oluşur. Radikaller, bimoleküler bir süreçte üretilir. Aromatik karbonil bileşiği, ışıkla uyarıldıktan sonra alkol ya da amin yardımcı başlatıcısı ile etkileşime girer ve bir hidrojen kopması veya elektron transfer reaksiyonları gerçekleşir ve böylece her iki molekülden radikaller oluşturur.

1.5.2. Fotokimyasal (ışıkla başlatılan) katyonik polimerizasyonu

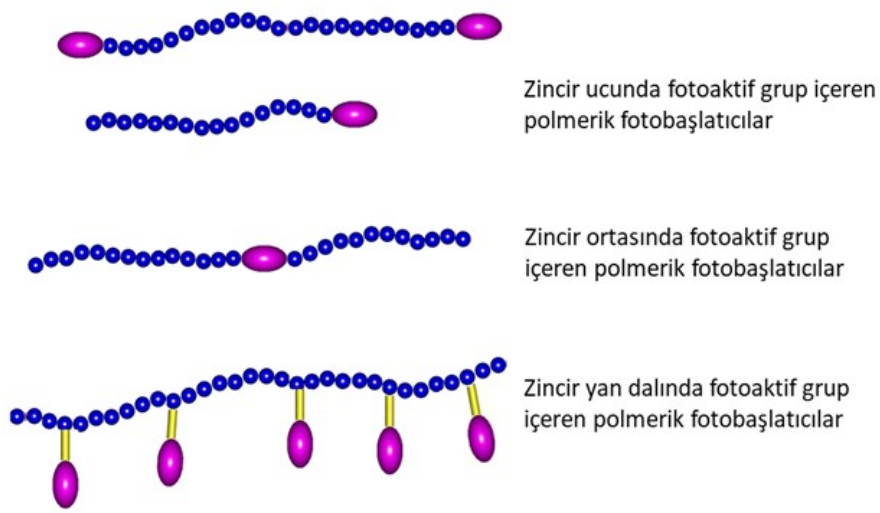
Fotokimyasal katyonik polimerizasyon, baskı endüstrisinden fotolitografiye, kaplamadan diğer endüstriyel sektörlere kadar, geniş bir yelpazede önemli bir yer edinmiş bir yöntemdir (Pappas, 1978). Bu yöntemin esası, fotobaşlatıcının fotokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla karbokatyon ya da bronsted asidi türlerine dönüşmesi temeline dayanmaktadır. Çünkü bu türler katyonik yolla polimerleşen monomerlere karşı bir başlatıcı görevi üstlenmektedir.

Katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Protonlu Asitler: Katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar arasında, anyonu daha az nükleofilik olan $HClO_4$, H_2SO_4 ve H_3PO_4 gibi protonlu asitler yer ala bilir.
- Lewis Asitleri: $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_2$, $SnCI_4$, R_3Al, PF_5 gibi Lewis asitleri, farklı koşullar altında Lewis bazları veya proton verici bileşikler gibi katalizörlerle birlikte kullanılabilir.
- Kararlı karbenyum tuzları: $(C_7H_7)^+PF_6^-$ ve $(C_6H_5)_3$ C+$SnCI_6$
- Polimerizasyon süreci, başlatma, ilerleme ve sonlandırma aşamalarını içeren bir mekanizmayı kapsar.

1.6. Makrofotobaşlatıcılar

Makrofotobaşlatıcılar, fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmek için etkili bir yöntemdir. Terim olarak, "Makrofotobaşlatıcı" ifadesi, "Makromoleküler" ve "fotobaşlatıcı" kavramlarının kısaltılmış birleşimidir. Genel olarak, makrofotobaşlatıcılar, polimerizasyon tepkimelerini başlatmak için ana zincirde, zincir uçlarında veya zincir yan dallarında (Şekil 1.26.) fotoreaktif bir birim içeren makromoleküller olarak tanımlanır (Matyjaszewski ve ark., 1998).



Şekil 1.26. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi (Değirmenci, 2003)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Telekelik polimerler, stabilizörler, uyumlu malzemeler, çapraz bağlayıcı maddeler, zincir uzatıcı maddeler ve blok veya graft kopolimerlerin eldesinde önpolimerler olarak kullanılmalarından dolayı büyük önem kazanmışlardır (Yağci ve ark., 2005; Değirmenci ve ark. 2009). Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip olan telekelik polimerler, anyonik, (Fontanille,1989), katyonik (Kannedy ve Ivan, 1992), halka açma, grup transferi, serbest radikal ve metatez (Yağci ve ark., 2005) ve kontrollü polimerizasyon yöntemleri gibi çok çeşitli polimerizasyon yöntemleriyle hazırlanabilirler.

Kontrollü/yaşayan polimerizasyon yöntemleri istenilen zincir uzunluğuna veya molekül ağırlığına sahip polimerlerin hazırlanmasına olanak tanıyan diğer bir deyişle polimer molekülünün kimyasal yapısı üzerinde kontrol sunan metotlardır. Blok kopolimerlerin hazırlanmasında kontrollü polimerizasyon teknikleri yaygın olarak kullanılmaktadır. RAFT, ATRP ve NMP polimerizasyon yöntemleri en yaygın kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemleridir. Zincir büyümesi RAFT mekanizmasında tersinir zincir transferi reaksiyonu ile kontrol edilirken, NMP ve ATRP mekanizmalarında tersinir sonlanma ile kontrol edilmektedir. RAFT mekanizmasının diğer iki yönteme göre en büyük üstünlüğü daha geniş bir monomer yelpazesine hitap etmesidir. Özellikle akrilamit, metakrilamit, metakrilat, akrilat, bütadiyen, stiren ve türevleri, vinil asetat ve vinilpirolidon gibi vinil türevi monomerler bu monomerlerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. RAFT polimerizasyonu günümüzde esas olarak thiocarbonylthio zincir transfer maddeleri ile gerçekleştirilir (Kartal ve ark., 2014; Bernaerts ve ark., 2006; Chessa ve ark., 2001; Guo ve ark., 2014; Yang ve ark., 2006; Chiefari ve ark., 1998).

Makrofotobaşlatıcılar büyük bir makromoleküler kısım ve daha küçük yapıdaki fotobaşlatıcı kısmından oluşur. Makrofotobaşlatıcılar çoğu zaman bir polimer zincirinden ve bu zincir üzerinde yer alan fotoaktif bir gruptan ya da fonksiyonel gruptan meydana gelmiş polimerik fotobaşlatıcılardır. Fotoaktif gruplar polimerik

başlatıcıların ışıkla indüklenerek daha ileri polimerizasyon tepkimelerine girmelerini sağlar. Bu özellikleri yardımıyla polimerik fotobaşlatıcılar, çok farklı polimerleşme mekanizmasına sahip ve normalde aynı molekül üzerinde polimerleşmeleri pek de mümkün olmayan farklı monomer türlerinden oluşan blok kopolimerlerin sentezine olanak tanır. Ayrıca, makrofotobaşlatıcılar, ışıkla bir fotobaşlatıcının indüklenmesini gerektiren tepkime ve sistemlerde sundukları yüksek performans ile de dikkat çekmektedirler. Son yıllarda, geleneksel fotobaşlatıcılara kıyasla daha büyük molekül ağırlığına sahip olan polimerik fotobaşlatıcıların sentezi sundukları bazı üstünlükler sayesinde oldukça önem kazanmıştır. Düşük molekül ağırlığına sahip fotobaşlatıcılara kıyasla daha uyumlu ve daha az uçucu olmaları makrofotobaşlatıcıların sunduğu avantajlar arasında sayılabilir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Değirmenci ve ark., 2002; Değirmenci, 2005). Sahip oldukları yüksek molekül ağırlığı bu makro moleküllerin yüksek kaynama noktalarına sahip olmalarını dolayısıyla da daha az uçucu olmalarını sağlamaktadır. Bu sebeple, bu moleküller kullanıldıkları alanlarda veya tepkimelerde yüksek sıcaklıklara maruz kaldıklarında dahi uçuculuk göstermezler. Düşük uçuculukları ve sertleşen reçine veya son ürün ile iyi karışabilmeleri sebebiyle polimerik fotobaşlatıcılar kaplama, boya ve yapıştırıcılarda kullanılarak, bu ürünlerin hızlıca kuruması amacıyla gerçekleştirilen UV-curing işlemlerine olanak sağlamaktadır. Öte taraftan, bu ürünlerde düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar kullanıldığında çözünmeme ve karışmama gibi sorunlarla sıkça karşılaşılabilmektedir. Tüm bunlara ilaveten polimerik fotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin sentezinde de kullanılabilirler (Mishra ve ark., 1998).

Blok kopolimer sentezi ile ilgili olarak literatürde birçok metod önerilmiştir (Yagci ve Mishra., 1994). Bunlar arasında bilinen en iyi metod yaşayan iyonik polimerizasyon ile blok kopolimer sentezlemektir. Fakat bu yöntemle polimerleşebilen monomer sayısı sınırlı, uygulaması oldukça zor ve çok özel polimerizasyon koşulları gerektirmektedir. Bu yöntem yerine son zamanlarda "Dönüşüm Polimerizasyonu" olarak bilinen ve uygulanması oldukça basit ve kolay olan bir yöntem geliştirilmiştir (Yağci ve Mishra., 1996; Yağci ve Reetz., 1997; Yağci, 2000). Bu yöntem ile farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlerden

blok kopolimer sentezlemek mümkündür. Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezi ile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Düz ve Yağci., 1999; Değirmenci ve ark., 2002; Tasdelen ve Ark., 2003; Yağci ve Değirmenci 2003; Değirmenci., 2005; Sangermano ve ark., 2007).

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

- Stiren (St)
- 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
- 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 N_2 gaz giriş-çıkış sistemi ile donatılmış üç boyunlu yuvarlak dipli bir cam balona Benzoin (6

g, 28.27 mmol) konularak 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, N_2 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 Na_2S0_4 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 (telekelik fotoaktif CTA)

İki boyunlu 100 mL'lik bir cam balona 940 mg (4.43 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 212.68 mg (8.86 mmol) 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 0.346 mL (438.57 mg, 5.76 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, 2000 mg, 5.76 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 : 1.255 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 polistiren makrofotobaşlatıcısının sentezi (B-PSt-B)

Kuru ve temiz bir Schlenk tüpüne Ar gazı altında 0.5 mL stiren (453 mg, 4.35 mmol), 120,60 mg telekelik fotoaktif CTA (0.217 mmol), 12.19 mg ACVA (0.043 mmol) ve 1 mL kuru DMF eklendi. Daha sonra karışım ortamının inert olması için freeze-pump-thaw (donma-çözme) işlemi 4 kez uygulandı. Schlenk tüp Ar gazı atmosferi altında 70 ^{0}C'deki bir yağ banyosuna alınarak karıştırılmaya bırakıldı. 3 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: 3 saat, Verim: 271 mg, % 60, $M_{n\ Teo}$ = 1804 g/mol, D_p = 19.57, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 2593 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 2400 g/mol, M_w/M_n = 1.23

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

Kuru ve temiz bir Pyrex tüpüne 500 mg telekelik polistiren makrofotobaşlatıcı (B-PSt-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. 45 dakika sonunda reaksiyon karışım tamamen vizkozlaştı (Reaksiyon süresi 45 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: 45 dak., Verim: 505 mg, % 52, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 55000 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 12800 g/mol, M_w/M_n = 2.08

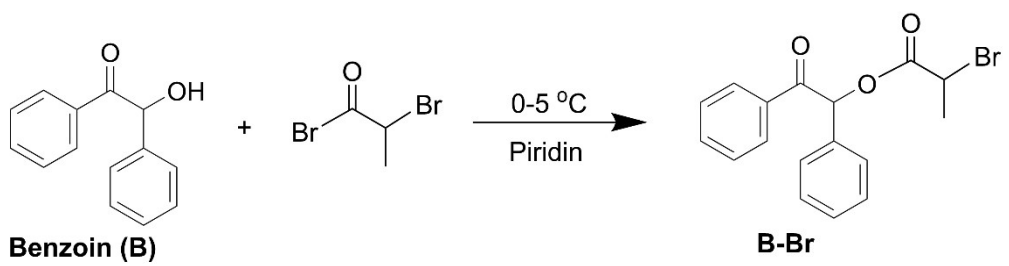
3.3.5. Karakterizasyon

Polimerlerin ^{1}H 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.

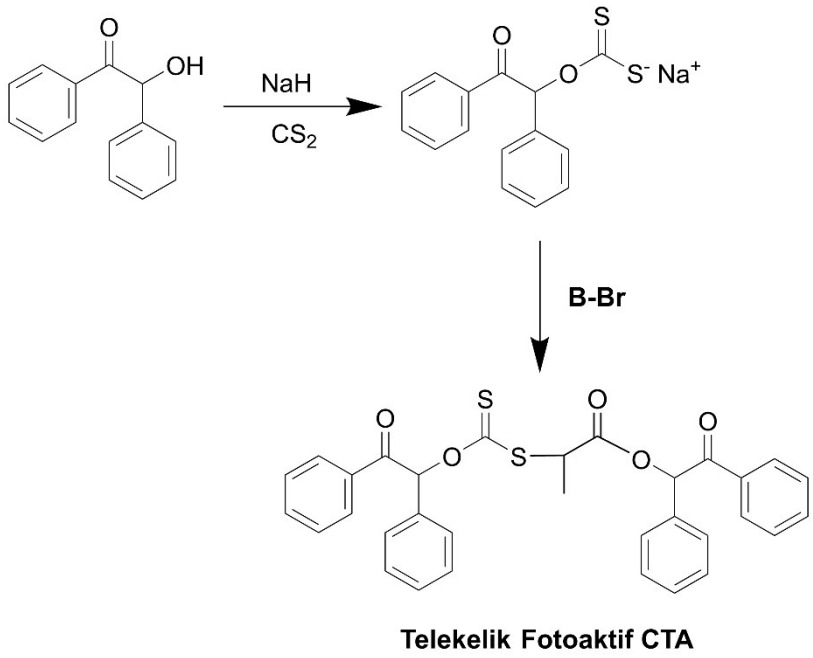
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı RAFT/MADIX polimerizasyonu için yeni bir telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezlemek, karakterize etmek ve stiren monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir zincir tranfer ajanı olarak kullanmaktır. Bu amaçla öncelikle tez çalışmamızın I. aşamasında, 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). B-Br'nin sentez tepkimesi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Brom uç-fonksiyonlu benzoin fotobaşlatıcısının (B-Br) sentezi

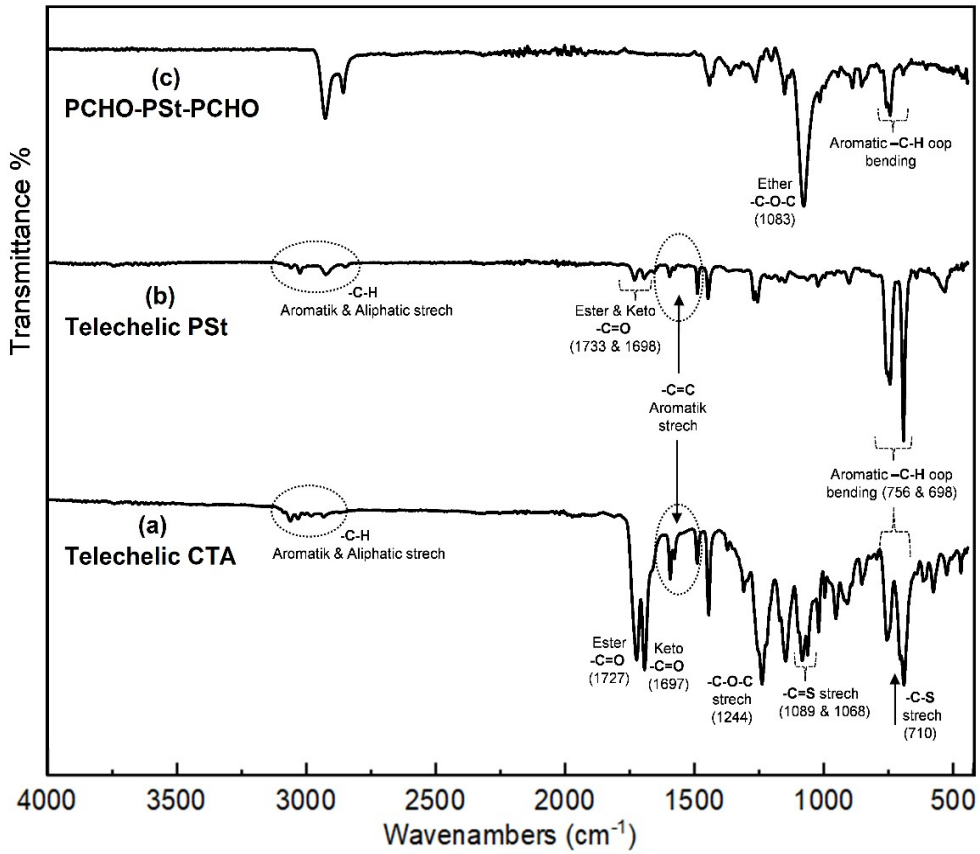
Tez çalışmamızın II. aşamasında ise benzoin bileşiğinin NaH varlığında CS_2 ile olan reaksiyonu gerçekleştirilerek sodium O-(2-okso-1,2-difeniletil) karbonditiyoat bileşiği elde edildi. Reaksiyon sonlandırılmadan tepkime ortamına B-Br ilave edilerek, karbonditiyoat bileşiği ve B-Br arasındaki tepkimeden yeni telekelik bir fotoaktif zincir transfer ajanı sentezi (Telekelik Fotoaktif CTA) sentezlendi. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin sentez reaksiyonu aşağıda Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2. Telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezi

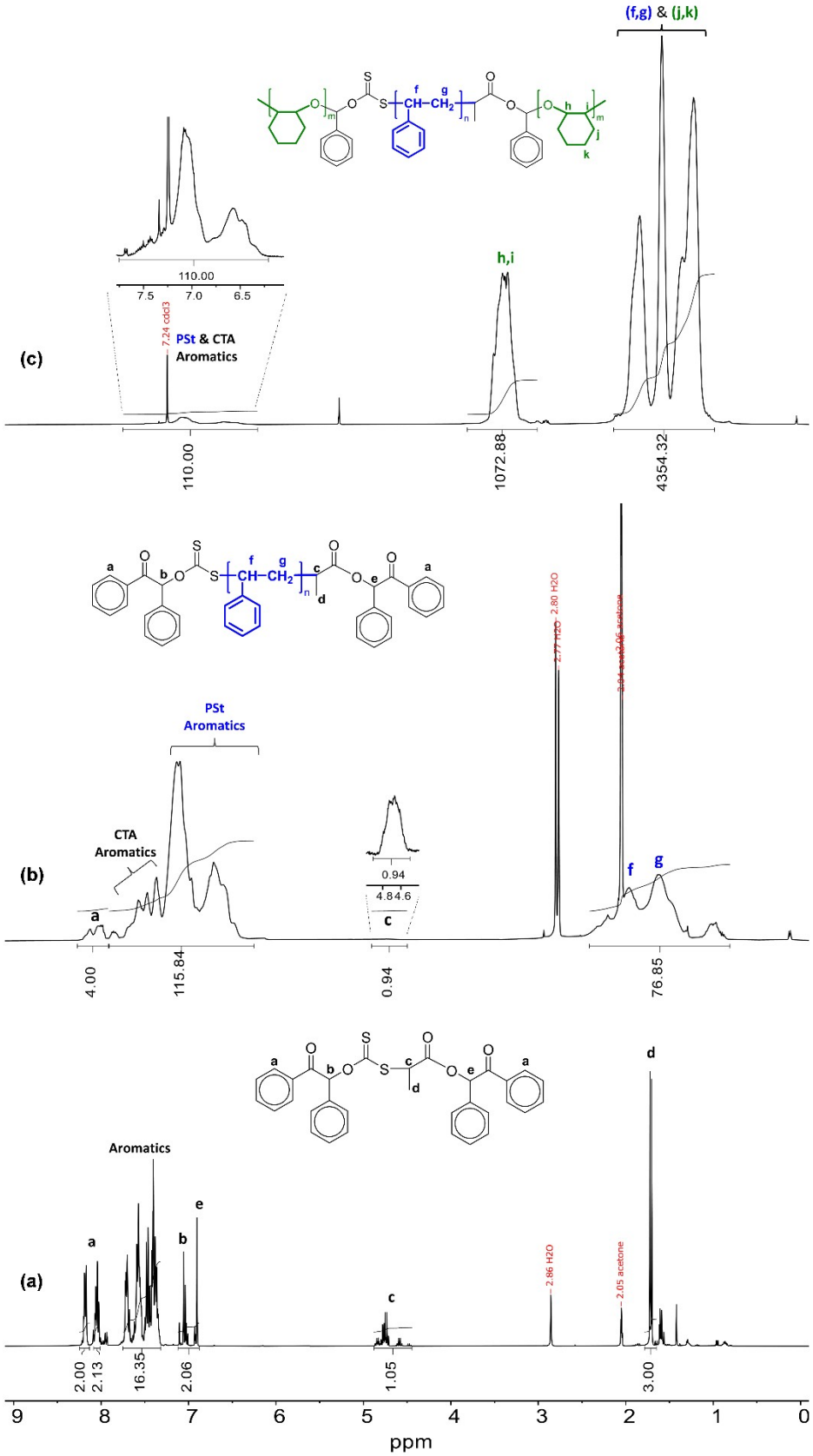
Elde edilen fotoaktif B-Br ve Telekelik CTA bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemler ve elementel analiz ile kanıtlanmıştır. B-Br yapısının aydınlatılması ile ilgili spektroskopik yöntemler daha önce verildiği için (Uyar ve Öncel, 2018) bu çalışmada tekrar olmaması için verilmemiştir. Şekil 4.3 (a)'da telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin bileşiğinin FT-IR spektrumu verilmiştir.

Yeni telekeik 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 bandlarını 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.



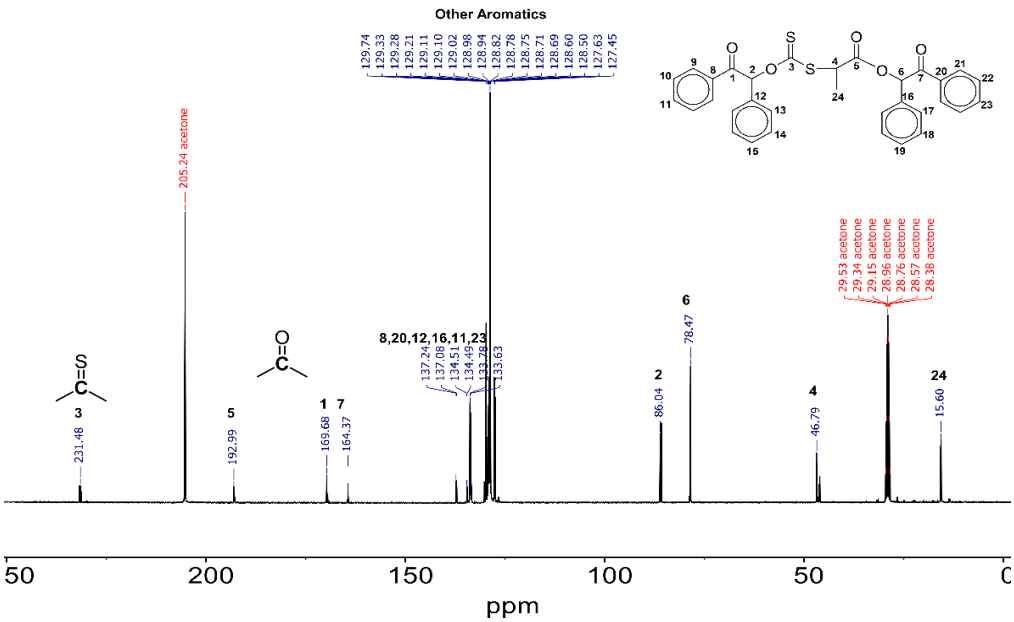
Şekil 4.3. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PSt makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-Pst-PCHO blok kopolimeri (c)'nin FT-IR spektrumları

Sentezlenen telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin yapısı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR metodları ile de aydınlatıldı. Şekil 4.4 (a)'da telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda bileşiğin; Benzoin fotoaktif grubundan gelen aromatik **a** prtonları 8.20-7.99 ppm'de diğer armatik 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.



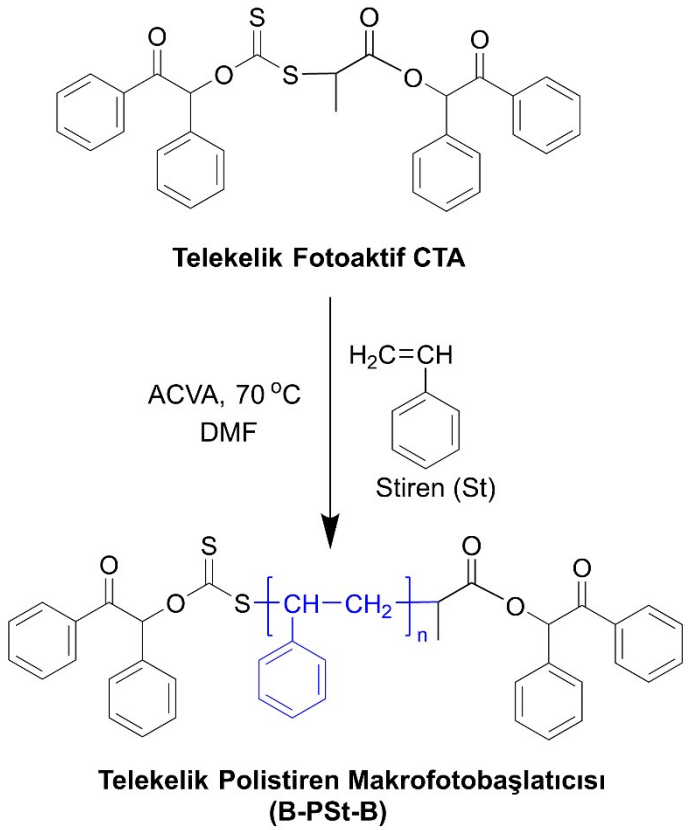
Şekil 4.4. Telekelik fotoaktif CTA bileşiği (a), telekelik PSt makrofotobaşlatıcısı (b) ve PCHO-Pst-PCHO blok kopolimeri (c)'nin ^{1}H-NMR spektrumları

Sentezlenen telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin Şekil 4.5'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 4.5'deki ^{13}C-NMR spektrumunda gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Telekelik fotoaktif CTA bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

Sentezi ve tasarımı özel olarak yapılmış olan telekelik fotoaktif CTA bileşiği Stiren (St) monomerinin RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir RAFT ajanı olarak kullanıldı. Stirenin 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 polistiren makrofotobaşlatıcısı (B-PSt-B) elde edildi. İyi-tanımlanmış telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentez tepkimesi Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



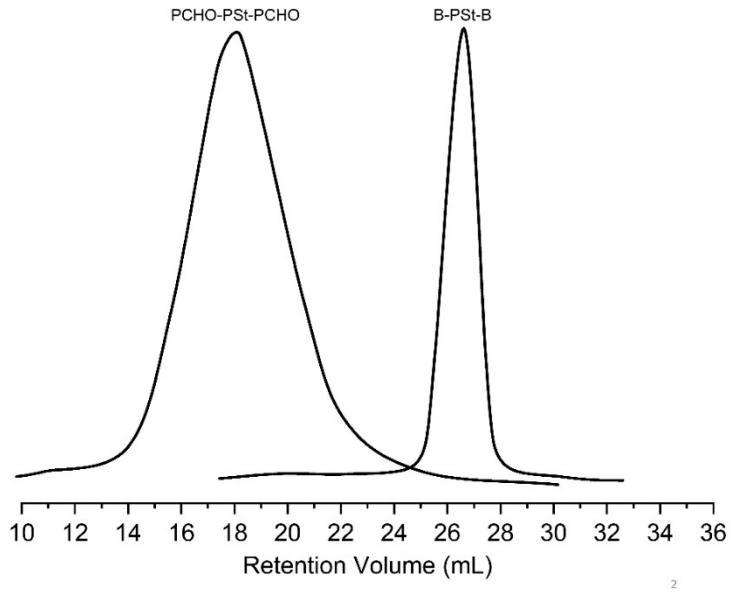
Şekil 4.6. Telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının (B-PSt-B) sentezi

İyi-tanımlanmış telekelik B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının yapısı FT-IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis, floresans ve GPC analizleri ile karakterize edildi. B-PSt-B'nin FT-IR spektrumu Şekil 4.3 (b)' de verilmiştir. Bu spektrumda B-PSt-B makrofotbaşlatıcsının karakteristik gruplarına ait pikler açıkça görülmektedir. Örneğin ester ve keto (-C=O) grubuna ait gerilme bandları sırasıyla 1733 cm^{-1} ve 1698 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-PSt-B makrofotobaşlatıcısının yapı karakterizasyonu ^{1}H-NMR spektroskopisi ile de yapıldı. Şekil 4.4 (b)' B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumdan hem PSt'nin tekrar eden birimlerdeki grupların proton sinyalleri ve hem de CTA dan kaynaklanan gruplardaki protonların sinyallerini görmek mümkündür. Örneğin, B-PSt-B'nin her iki ucunda bulunan CTA birimlerindeki aromatik **a** protonları 8.11-7.75 ppm'de PSt'nin aromatik fenil

gruplarına ait protonlar ise 7.12-6.32 ppm'de ortaya çıkmıştır. Gerek ^{1}H-NMR ve gerekse FT-IR analizlerinden alınan veriler B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının RAFT/MADIX polimerizasyonu ile istenilen yapıda sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Telekelik B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının molekül ağırlığı ($M_{n\ GPC}$ = 2400 g/mol) ve molekül ağırlığı dağılımı (M_w/M_n = 1.23) GPC cihazı ile belirlendi. Şekil 4.7 de B-PSt-B makrofotobaşlatıcısınıa ait GPC kromatogramı verilmiştir. GPC kromatogramının simetrik, dar ve monomodal olması B-PSt-B makrofotobaşlatıcısın RAFT/MADIX polimerizasyonu ile sentezi sırasında herhangi bir yan reaksiyon veya ürünün oluşmadığını ve istenilen mimaride makrofotobaşlatıcının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısı (B-PSt-B) ve PCHO-Pst-PCHO blok kopolimerinin
GPC kromatogramları

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

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

Makrofotobaşlatıcı	Sıcaklık (°C)	Süre (sa)	Verim (%)	$M_{n\ teo}$	$M_{n\ H\ NMR}$[a]	$M_{n.GPC}$[b]	M_w/M_n
B-PSt-B	70	3	60	1804	2593	2400	1.23

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

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

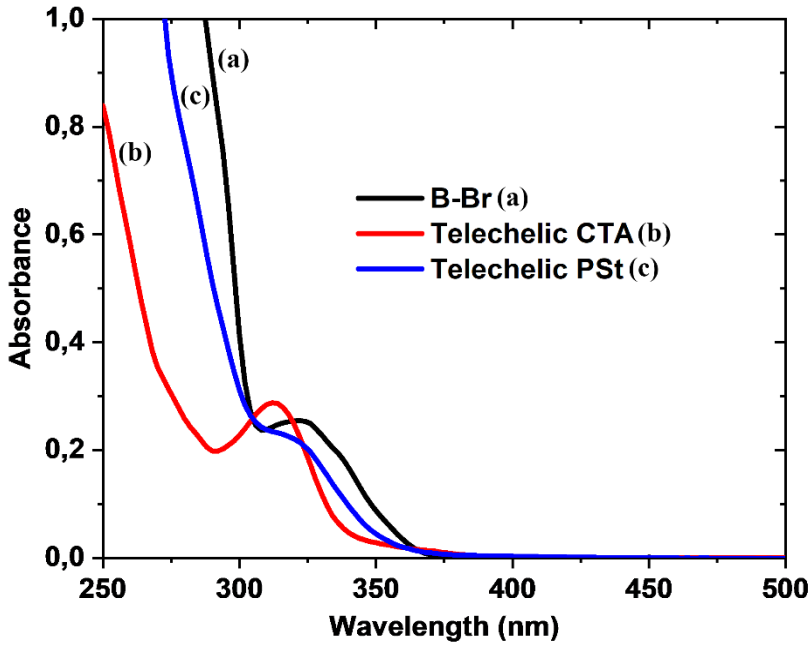
$$M_{n\ theo} = [St]_0 / [CTA]_0 \text{ x } M_{St} \text{ x Dönüşüm} + M_{CTA} \quad (4.1)$$

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

$$DP_n = 4I_{PSt}/5I_{CTA} \quad (4.3)$$

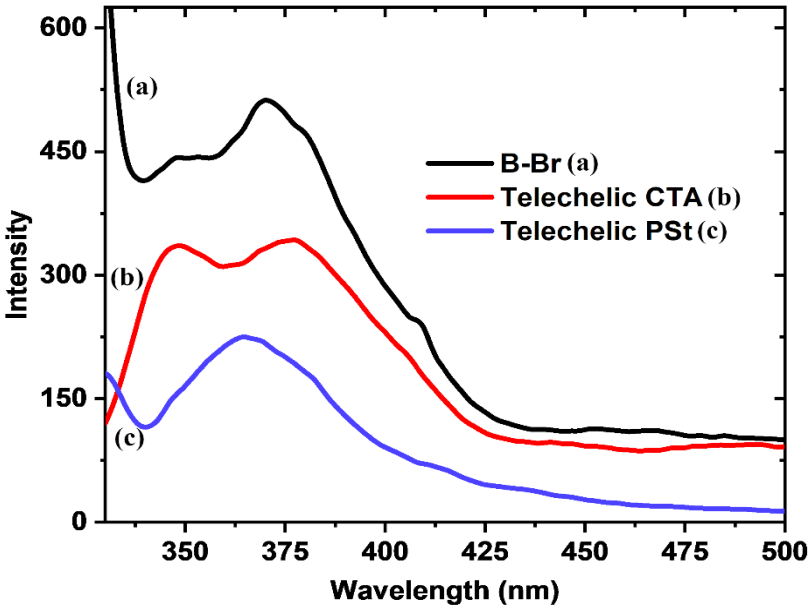
Burada $[St]_0$ stiren monomerinin başlangıç konsantarasyonunu; $[CTA]_0$ telekelik zincir transfer ajanı (CTA)'in başlangıç konsantarasyonunu; M_{St} ve M_{CTA} sırasıyla St monomeri ve telekelik CTA'nın molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PSt} B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının tekrar eden birimlerinde bulunan aromatik fenil gruplarına ait 7.12-6.32 ppm'deki proton piklerinin integral değerini ise I_{CTA} ise B-PSt-B'nin her iki ucunda bulunan CTA birimlerinde bulunan 8.11-7.75 ppm'deki aromatik **a** protonlarına ait piklerin integral değerini göstermektedir.

Telekelik B-PSt-B makrofotobaşlatıcısının zincir uç gruplarında CTA dan gelen fotoaktif grubu bulundurduğu UV-vis ve floresans emisyon ölçümleri ile de kanıtlanmıştır. Şekil 4.8 'de B-Br (karşılaştırma amacıyla burada verildi), telekelik fotoaktif CTA ve B-PSt-B moleküllerine ait UV-vis absoprsiyon 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-PSt-B) bağlanmış olduğu, her bir molekülün yapısındaki benzoil kromoforları nedeniyle 300-400 nm arası bölgede absorpsiyon bantları verdiği UV-vis spektrumlarından kolaylıkla görülmektedir.



Şekil 4.8. B-Br (a) (5.23 x 10^{-4} M), Telekelik fotoaktif CTA (b), (1.45 x 10^{-5} M) ve B-PSt-B (c) (0.140 g/L) moleküllerinin UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)

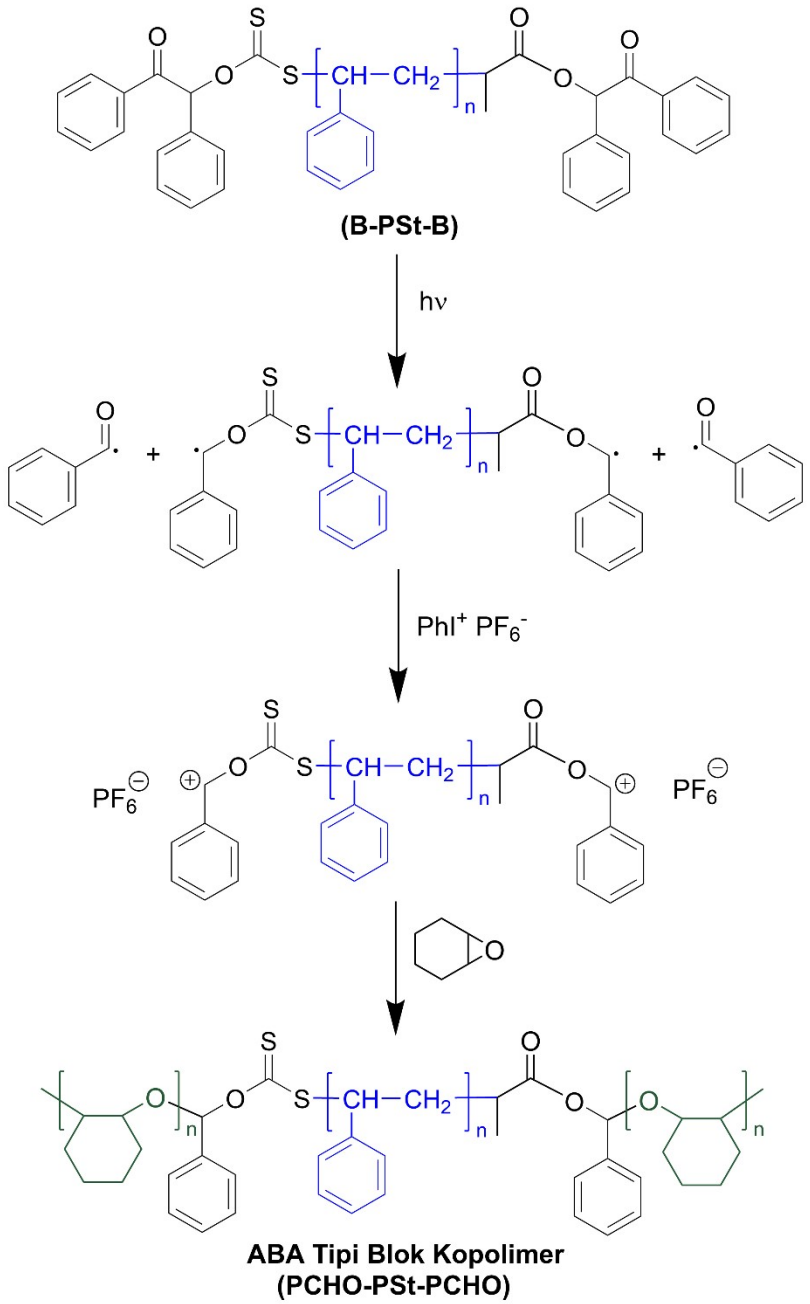
Telekelik fotoaktif CTA molekülü ve telekelik PSt makrofotobaşlatıcısının CH_2Cl_2 çözücüsünde ve oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumları Şekil 4.9'de gösterilmiştir (B-Br'nin grafiği karşılaştırma amacıyla burada gösterilmiştir). Her bir spektrum alkoksi fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişlerini göstermektedir.



Şekil 4.9. B-Br (5.85 x 10^{-4} M), telekelik fotoaktif CTA (1.45 x 10^{-5} M) ve_B-PSt-B (0.847g/L) moleküllerinin floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325nm)

Yukarıda verilen analizlerde elde edilen 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-PSt-B moleküllerinin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen telekelik PSt makrofotobaşlatıcısının zincir uç gruplarında fotoaktif benzoin gruplarının bulunduğunun ve korunduğunun bir diğer kanıtı ise ilgili makrofotobaşlatıcı ile ilgili yaptığımız fotokimyasal çalışmadır. Bı amaçla B-PSt-B siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanıldı. Oda sıcaklığında CH_2Cl_2 çözücüsünde gerçekleştirilen siklohekzen oksit (CHO) monomerinin B-PSt-B makrofotobaşlatıcısı (ön polimer) varlığında fotokimyasal katyonik polimerizasyon tepkimesi Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon metodu ile PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerinin sentezi

Şekil 4.10'da mekanizması gösterilen tepkimenin ilk basamağı radikaliktir. B-PSt-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 polimerizasayonunu başlatır ve sonuçta ABA tipi PCHO-PSt-PCHO şeklinde üç bloklu bir kopolimer oluşur.

Sentezlenen PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleriyle yapıldı. Şekil 4.3 (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 1083 cm^{-1}'de gözlemlenmiştir. PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerinin yapısı ^{1}H NMR analizi ile de kanıtlandı. Şekil 4.4 (c)' de bu blok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Söz konusu spektrumunda hem polistiren ve hem de poli(siklohekzen oksit) segmentlerinden gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir.

Elde edilen PCHO-PSt-PCHO blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC cihazı ile belirlendi. GPC den bulunan molekül ağırlığı $M_{n\ GPC}$ = 12800 g/mol ve molekül ağırlığı dağılımı M_w/M_n = 2.08'dir. Blok kopolimerin ^{1}H-NMR'dan bulunan molekül ağırlığı ise $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 55000 g/mol'dür. ^{1}H-NMR'dan bulunan her bir bloğa ait tekrar eden birim sayıları yaklaşık (PCHO-PSt-PCHO) 268-20-268 şeklindedir. Şekil 4.7'de verilen blok kopolimere ait kromatogramın monomodal olması, herhangi bir omuz vermemesi fotopolimerizasyon sırasında B-PSt-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 polimerizasyonu için yeni bir telekelik fotoaktif zincir transfer ajanı (CTA) sentezlendi, karakterize edildi ve RAFT/MADIX polimerizasyonunda bir zincir transfer vasıtası 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, stiren (St) ile RAFT/MADIX polimerizasyon tekniği kullanılarak zincirin her iki uç grubunda benzoin fotoreaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış bir polistiren (PSt) makrofotobaşlatıcısı (telekelik makrofotobaşlatıcı, B-PSt-B) elde edildi. Elde edilen telekelik polistiren makrofotobaşlatıcısının karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H-NMR, GPC, UV-Vis ve floresans teknikleri ile gerçekleştirildi. Son aşamada ise sentezlenen B-PSt-B'nin fotokimyasal_özellikleri_incelendi. Bu amaçla B-PSt-B, siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön-polimer olarak kullanılarak ABA tipi bir blok kopolimer (PCHO-PSt-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-PSt-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir başlatıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

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.

BERNAERTS, K.V. and PREZ, F.E.D., 2006. Dual / heterofunctional initiators for the combination of mechanistically distinct polymerization techniques. Progress Polymer Science, 31: 671-722.

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

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

CATALA, J.M., BUBEL, F., and HAMMOUCH, S.O., 1995. Living radical polymerization –kinetic results,Macromolecules, 28, 8441-8443.

CERESA, R. J., 1960. The Physico- Chmical Synthessis of Blok Copolymers, Polymers, 1 397.

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, G., RIZZARDO, E., and THANG, S.H., 1998 Living Free-Radical Polymerization By Reversible Addition- Fragmentation Chain Transfer: The Raft Process", Macromolecules, Vol:31: 5559-5562.

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.

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.

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

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

DEGIRMENCI, M., 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.

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.

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 systeEuropean Polymer Journal 44, 3776–3781.

DINGENOUTS, N., and HORVATH: A., 2015. Pilmer-Praktikum. Karlsuher Institut Für Technologie, 285.

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

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

FOLKES, M. J., 1985. Processing, Structure and Properties of Blok Copolymers, Elsevier, New York.

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.

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.

JAKUBOWSKI, W., and MATYJASZEWSKI, K., 2006. New Segmented Copolymersby Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Ring Opening Polymerization. Macromol Symp, 240:213–223.

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.

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

KUMAR, A. and GUPTA, R. K., 1998 Fundamentals of Polymers, The McGraw-Hill Companies,Singapore.

LAI, J. T., FILLA, D., and SHEA, R., 2002 Functional Polymers from Novel Carboxyl-Terminated Trit-hiocarbonates as Highly Efficient RAFT Agents, Macromolecules, 18: 6754-6756.

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.

MATYJASZEWSKI, K. and GAYNOR, S.G., 2000 In applied polymer science, , ed. C.D. Craver and C.E. Carraher., Oxford: Pergamon Press. 929.

MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACSSymposium Series,Americ-an Chemical Society, Washington DC.685p.

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

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

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.

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, Australian Journal of Chemistry, 58: 379-410.

ODIAN, and GEORGE, 2004 Principles of Polymerization, Fourth Edition, John Wiley&Sons, NJ, 313-330,.

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

PAPPAS, S.P., 1978. Uv Curing Science and Technology. Norwalk, CT Technology Marketing Crop

PIŞKIN, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, Inkılap Kitapevi Yayın Sanayi ve Ticaret A.Ş.

SAÇAK, M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş. Döner Sermaye Işletmesi Yayınları A.U.F.F., No: 50, Ankara.

SAÇAK, M., 2020. Polimer Kimyası Gazi Kitab Evi, Ankara, 557.

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.

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

SZWARC, M., 1956, Living Polymers, Nature, 178: 1168.

SZWARC, M., LEVY, M., and MILKOVICH, R., 1956, Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer - A New Method of Formation of Block Polymers, J. Am. Chem. Soc., 78:2656.

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

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.

TIAN, X., DING, J., ZHANG, B., QIU, F., ZHUANG, X. and CHEN, Y., 2018 "Recent Advances in RAFT Polymerization: Novel Initiation Mechanisms and Optoelectronic Applications", Polymers.

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

VOLGA, C., HAZER, B. and TORUL, O., 1997. "Kinetic of Vinyl Polymerization with a NewOligo AzPeroxidic Initiators," J. Eur. Polym., A28, 907-912.

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. and MISHRA, M. K., 1994. Macroinitiators in Multi-Mode Polymerization, in Macromolecular Design: Concept And Practice. Polymer Frontiers Int., Inc., Chap. 10, pp. 391-429, Mishra M.K., Ed. New York.

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

YAGCI, Y., and MISHRA, M. K., 1996. In The Encyclopaedia Polymeric Materials. CRC Pres, Salamon, JC., editor Boca Raton, FL.

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

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.