

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BENZOFENON/POLİETİLENİMİN FOTOBAŞLATICI SİSTEMİYLE  
HİDROJEL SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sema ŞİMŞEKLİ  
(155101015)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

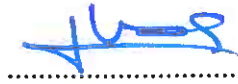
**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**

**AĞUSTOS 2018**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101015 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sema ŞİMŞEKLİ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BENZOFENON/POLİETİLENİMİN FOTOBASLATICI SİSTEMİYLE HİDROJEL SENTEZİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



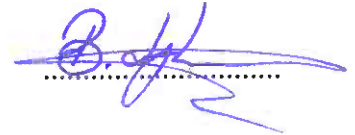
**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Hamit ERDEMİ**  
Yalova Üniversitesi



**Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**  
Bezmialem Vakıf Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** 27 Temmuz 2018  
**Savunma Tarihi :** 15 Ağustos 2018



## **İŞIK**

Kaynağından çıkarsın  
Cisimlere çarparsın  
Tüm canlılar algılar seni  
Vebilirizkisenışıksın!

Hepimiz hayranız sana  
Güneş, Ateşböceği, Lamba  
Kendi ışıklarını yayarak görünür canlılara.  
Bu nasıl bir naifliktir Allahım gel de hayran olma.

Görünür ışığın dalga boyu 380-760 nm dolaylarında  
Dalga boyun morötesinden uzun, kızılötesinden kısa.  
Sabit hızla yayılırsın homojen saydam ortamlara.  
Bilirizki hızın değişkenlik gösterir ortamdan ortama.

*Sevgili aileme ve danışmanıma,*



## **ÖNSÖZ**

Bu Yüksek Lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Mühendisliği programında gerçekleştirilmiştir.

Lisansüstü eğitimim süresince ve tez çalışmalarımın planlanıp yürütülmesinde büyük titizlik, sabır ve özveriyle destek olan, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren yol gösteren, tecrübelerini paylaşmaktan çekinmeyenve yine tez dışında da göstermiş olduğu yakın ilgi ve destekten dolayı danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla Taşdelen'e,

Her zaman destek ve moral kaynağı olan, teknik açıdan her türlü desteğiyle, en zorlu durumlarda bile bana sebat etmenin önemini aşıl原因 ve dostluğuyla en zor zamanlarımda yanımda olan Kevser Özdemir'e,

Kendinden vazgeçip hayatını bana adanmış, huzur ve mutluluğumu kendi isteklerinin üstünde tutmuş, tüm sıkıntılı süreçlerimde ve her koşulda yanımda duran, hayatımın her anında olduğu gibi lisansüstü eğitimim süresince de her konuda bana destek olan annem Gülseren Şimşekli'ye,

Eğitim hayatıma devam etmem konusundaki memnuniyetlerini bana her fırsatta bildirerek gerek mesleki gerek özel yaşantım süresince benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyenbaşta anneannem olmak üzere tüm aileme,

İçtenlikle teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Bu çalışma 2018/YL/001 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

**TEMMUZ 2018**

Sema ŞİMŞEKLİ  
(Kimya Mühendisi)





## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xvii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Tezin Amacı</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2 Literatür Araştırması</b> .....	<b>3</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Fotopolimerizasyon</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Radikal oluşumu .....	10
2.1.1.1 Monomerden radikal oluşumu .....	10
2.1.1.2 Başlatıcılar yoluyla radikal oluşumu.....	11
<b>2.2 Fotobaşlatıcılar</b> .....	<b>11</b>
2.2.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması .....	12
2.2.2 Tip I fotobaşlatıcılar: Tek Moleküllü Fotobaşlatıcılar .....	12
2.2.2.1 Benzoin türevleri.....	15
2.2.2.2 Benzil ketaller .....	16
2.2.2.3 Asetofenonlar .....	17
2.2.2.4 $\alpha$ -Aminoalkilfenonlar .....	17
2.2.2.5 <i>o</i> -Açıl- $\alpha$ -oksimino-ketonlar .....	17
2.2.2.6 Açıl fosfin oksit ve türevleri .....	18
2.2.2.7 $\alpha$ -Hidroksi alkil fenonlar .....	19
2.2.3 Tip II fotobaşlatıcılar: İki Moleküllü Fotobaşlatıcılar .....	20
2.2.3.1 Michler'in ketonu.....	24
2.2.3.2 Tiyoksantonlar.....	24
2.2.3.3 Ketokumarinler .....	25
2.2.4 Yardımcı fotobaşlatıcılar.....	25
<b>2.3 Polietilenimin</b> .....	<b>28</b>
<b>2.4 Hidrojeller</b> .....	<b>28</b>
2.4.1 Yüksek enerjili ışınlar ile hidrojel hazırlanması .....	31
2.4.2 Fotopolimerizasyonla sentezlenen hidrojeller .....	31
<b>3. DENEYSEL KISIM</b> .....	<b>35</b>
<b>3.1 Kullanılan Kimyasallar</b> .....	<b>35</b>
<b>3.2 Kullanılan Cihazlar</b> .....	<b>36</b>
<b>3.3 Polietileniminin II. Tip Fotopolimerizasyonda Yardımcı Başlatıcı Olarak Kullanımı</b> .....	<b>36</b>
<b>3.4 Benzofenon/Polietilenimin Fotobaşlatıcı Sistemiyle Hidrojel Sentezi</b> .....	<b>37</b>
<b>3.5 Şişme Testleri</b> .....	<b>37</b>
<b>3.6 Model Çalışması</b> .....	<b>38</b>
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>39</b>

<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>45</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>51</b>



## KISALTMALAR

<b>AN</b>	: Akrilonitril
<b>BP</b>	: Benzofenon
<b>DEAP</b>	: $\alpha,\alpha$ -Di-etoksiasetofenon
<b>N,N DMA</b>	: N,N Dimetakrilamid
<b>DMPA</b>	: 2,2-Di-metoksi-2-fenilasetofenon
<b>EGDM</b>	: Etilen glikol dimetakrilat
<b>HPMA</b>	: Hidroksipropil metakrilat
<b>HV</b>	: Hidrojen verici
<b>MA</b>	: Metakrilat
<b>MBAA</b>	: <i>N,N</i> metilen Bis-akrilamid
<b>MMA</b>	: Metil metakrilat
<b>PEI</b>	: Polietilenimin
<b>PI</b>	: Fotobaşlatıcı
<b>PMMA</b>	: Poli(metil metakrilat)
<b>St</b>	: Stiren
<b>TEA</b>	: Trietilamin
<b>TEMPO</b>	: 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksit



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Işığa duyarlı monomerler .....	11
Çizelge 2.2 : Benzofenonun monomerler ile sönmelenmesinde hız sabitleri. ....	22
Çizelge 2.3 : II. Tip fotopolimerizasyonda kullanılan hidrojen vericiler .....	26
Çizelge 4.1 : Polietilenimin'in hidrojen verici molekül olarak kullanımı <sup>a</sup> .....	40
Çizelge 4.2 : Benzofenon/polietilenimin fotobaşlatıcı sistemiyle hidrojel sentezi....	44





## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Fotopolimerizasyonun aşamaları.....	6
Şekil 1.2 : Polietilenimin'in genel yapısı.....	7
Şekil 2.1 : Monomerden radikal oluşmu.....	10
Şekil 2.2 : Tip I fotobaşlatıcıların moleküller-içi bağ ayrılması yoluyla radikal üretimi .....	13
Şekil 2.3 : Aromatik karbonil bileşiklerinden alfa bölünmesiyle serbest radikal oluşumu. ....	14
Şekil 2.4 : Işığa duyarlı molekülün absorbanası ve uyarılmış halinin yardımcı başlatıcıyla etkileşimi.....	15
Şekil 2.5 : $\alpha$ -Dimetilamino benzoinin UV ışığıyla radikal oluşturma mekanizmaları .....	16
Şekil 2.6 : 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenonun UV ışığıyla radikal üretim mekanizması.....	16
Şekil 2.7 : $\alpha,\alpha$ -Dietoksiasetofenonun UV ışığıyla radikal üretim mekanizması .....	17
Şekil 2.8 : <i>o</i> -Benzoil- $\alpha$ -oksimino-1-fenil-propan-1-on'un UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması.....	18
Şekil 2.9 : Difetil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksit'in UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması.....	19
Şekil 2.10 : $\alpha,\alpha$ -Di-alkil hidroksifenonların UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması .....	19
Şekil 2.11 : Tip II fotobaşlatıcılardan radikal oluşum mekanizması .....	20
Şekil 2.12 : Benzofenon/hidrojen verici sisteminden radikal oluşum mekanizması .	20
Şekil 2.13 : Benzofenon/hidrojen verici sisteminden radikal oluşum mekanizması .	21
Şekil 2.14 : Benzofenon/metil dietanol amin sisteminden radikal oluşum mekanizması.....	22
Şekil 2.15 : Benzpinalkol radikalinin olası reaksiyonları .....	23
Şekil 2.16 : Michler'in ketonundan UV ışığıyla radikal üretimi .....	24
Şekil 2.17 : Tiyoksantondan UV ışığıyla radikal üretimi .....	25
Şekil 2.18 : Tip II fotobaşlatıcısının sillil ve amin yardımcı başlatıcılar ile radikal oluşturma mekanizmaları .....	26
Şekil 2.19 : Amin bazlı radikallerin polimerizasyonu etkileyen oksijen inhibisyonunu önlemesi .....	27
Şekil 2.20 : Amin bazlı radikallerin zincir transfer reaksiyon mekanizması.....	27
Şekil 4.1 : Polietilenimin'in hidrojen verici olarak metil metakrilatın II. Tip fotopolimerizasyonda kullanımı.....	39
Şekil 4.2 : Polietilenimin'in ile TEMPO radikali ile model çalışması .....	41
Şekil 4.3 : Polietilenimin-TEMPO molekülünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.4 : Hidrojel Sentezi.....	41
Şekil 4.5 : Hidroksipropil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat ve N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid hidrojenlerinin görüntüleri.....	41
Şekil 4.6 : Hidroksipropil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat ve N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid hidrojenlerinin FT-IR spektrumları.....	42





## BENZOFENON/POLİETİLENİMİN FOTOBASLATICI SİSTEMİYLE HİDROJEL SENTEZİ

### ÖZET

Fotopolimerizasyon fotoaktif moleküllerin aydınlatılmasıyla oluşan reaktif türlerin vasıtasıyla gerçekleşen çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniğidir. Endüstriyel alanda herkesçe bilinen bazı kullanım alanlarına baktığımızda; vernikler, boyalar, yapıştırıcılar, çeşitli kaplamalar, matbaa mürekkepleri, elektronik bileşenlerin kapsüllenmesi, grafik sanatları, baskı plakaları, stereolitografi, fotoresistler, lazer doğrudan görüntüleme, bilgisayardan plakaya görüntüleme teknolojisi v.s. bunun yanı sıra tıp alanında; radyasyon tedavisi, ilaç salınım, halografik optiksel grafikler, diş onarımı, ışığa bağlı polimerizasyon reaksiyonlarını sıralayabiliriz. Termal olarak başlatılmış polimerizasyonlara kıyasla; düşük enerji gereksinimleri, uygulama sıcaklığının düşük olması, uçucu olmayan organik bileşiklerin kullanımı (solventsiz sistemler) gibi avantajları bulunmaktadır. Bunun yanı sıra formülasyonda tepkimeye girecek monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki çözünürlük, sertlik, renk, elektriksel iletkenlik, geçirgenlik, yapışkanlık gibi malzemenin performansına etki eden özelliklerin kolaylıkla kontrol altına alınabilmesi gibi sayısız avantajları sayesinde fotopolimerizasyon teknikleri yeşil bir teknolojiye uygun olarak ilgi çekici bulunmuş ve tercih edilen bir yöntem olmuştur. Fotopolimerizasyon prosesini kontrol etmede anahtar faktör; tepkimeyi başlatmak için gerekli aktif radikallerin üretildiği fotobaslatıcıdır. Işığa duyarlı polimerik malzemeler olan fotobaslatıcılar, ışık kaynağına maruz bırakıldıklarında parçalanarak aktif radikaller oluşturarak polimerizasyonu başlatmaktadır. Serbest radikal fotopolimerizasyonları, genel olarak bölünme “Tip I” ve hidrojen koparma “Tip II” olarak sınıflandırılan fotobaslatıcılar varlığında gerçekleştirilir. Tip I fotobaslatıcılarda ışığı absorplayan molekül parçalanarak iki farklı aktif radikal üretebilmektedir. Tip II fotobaslatıcılarda ise iki bileşenli sistemler olup, aromatik ketonlar ışığı absorpladıktan sonra hidrojen verici gruplardan doğrudan hidrojen koparma ya da elektron/proton transferi yoluyla radikaller üretmektedir. Tip II fotobaslatıcılar genel olarak Tip I fotobaslatıcılardan daha yavaştır. Ancak, yakın UV spektrum bölgedeki en iyi optiksel absorpsiyon özelliklerinden dolayı Tip II fotobaslatıcılara olan ilgi son yıllarda artmıştır. Benzofenon, bugüne kadar en çok kullanılan geleneksel tip II fotobaslatıcısıdır. Benzofenon ve türevleri için devam eden ilgi, çeşitli nedenlerden kaynaklanmaktadır. Bunlardan biri, benzofenonun hem uzun dalga boyu (UV-A, 400-315 nm) hem de ultraviyole UV spektrumun orta dalga (UV-B, 315- 280 nm) bölgelerindeki etkin bir şekilde absorbe etme kabiliyetidir. Diğer taraftan hidrojen verici gruplar olarak genellikle amin, tiyol ve alkoller tercih edilmektedir. Bu gruplar arasında aminler oksijen inhibisyonunu da önledikleri için daha çok tercih edilmektedir. Amin molekülleri genellikle uçucu olmalarından dolayı fotopolimerizasyonda yüksek molekül ağırlıklı amin kaynaklarının kullanımı tercih edilmektedir. Bu çalışmada UV ışığıyla uyarılmış aromatik keton molekülü ile farklı molekül ağırlıklı polietilenimin molekülü üzerindeki amin grubuna komşu karbondaki

hidrojeni kopartarak aktif radikaller üretilmesi sonucu radikal polimerizasyonu başlatıldı. Böylelikle, polietilenimin üzerinde üretilen aktif radikaller met(akrilat) monomerlerini polimerleştirerek hem oksijen inhibisyonu önlemiş hem de polimerizasyon sonrası sararma etkisi olarak bilinen göçme olayının önünde geçilmiştir.



## **SYNTHESIS OF HYDROGEL WITH BENZOPHENONE/POLYETHYLENIMINE PHOTOINITIATOR SYSTEM**

### **SUMMARY**

Photopolymerization is an environmentally sensitive polymerization technique which occurs by means of reactive species formed by the illumination of photoactive molecules. It can be applied in many industrial applications, such as varnishes, paints, adhesives, various coatings, printing inks, encapsulations of electronics components, graphic arts, printing plates, stereolithography, photoresist, laser direct imaging, computer-to-plate imaging technology. In comparison with thermally initiated polymerizations; the photopolymerization provides several advantages including low energy requirements, low operating temperatures and the release of non-volatile organic compounds (solvent-free systems). In addition, this technique has been found to be interesting and preferred method in accordance with a green technology due to numerous advantages such as the ability to easily control the properties that affect the performance of the material such as adhesion, hardness, colour, electrical conductivity and permeability. The key factor in controlling of photopolymerization process is the photoinitiator that produces active radical for initiation step. Upon UV exposure, they are readily converted into active radicals to initiate the free radical polymerization. Generally, there are two type photoinitiator systems; (i) cleavage "Type I" and hydrogen abstraction "Type II". In Type I system, the photoinitiator is directly decomposed into two active radicals under light irradiation. Whereas, the Type 2 photoinitiator are based on bicomponent compounds, (photosensitizer and hydrogen donor) that can produce active radicals by means of hydrogen abstraction reaction or electron/proton(for example, from amines) transfer. In generally, Type II photoinitiators are slower than type I photoinitiators. However, recent research areas have concentrated on Type II photoinitiators due to their best optical absorption properties in the near UV spectrum region. Benzophenone is the most commonly used conventional Type II photoinitiators to date. The continuing interest for benzophenone and its derivatives have been resulting from diverse reasons. One of these reasons; it has capability to efficiently absorbs both long wavelength (UV-A, 400-315 nm) and the medium wavelength (UV-B, 315-280 nm). Amines, thiols and alcohols are well-known hydrogen donor compounds. Among them, the amines are more preferable due to their oxygen inhibition properties. Recently, the use of high molecular weight amines, polymeric amines, is developed to eliminate yellowing properties in the product. In this study, type II photopolymerization of meth(acrylate) monomers was accomplished by using benzophenone/polyethylenimine photoinitiating system. The effects of molecular weights of polyethylenimines were also investigated. Thus, two major limitations of photopolymerization, oxygen inhibition and landslide event known as yellowing effect after polymerization, were eliminated.



## 1. GİRİŞ

Son 10 yıldan bu yana pratikte, çeşitli alanlarda uygulanmakta olan fotopolimerizasyon reaksiyonları, foto-aktif moleküllerin aydınlatılmasıyla oluşan reaktif türlerin vasıtasıyla gerçekleşen çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniğidir. Fotopolimerizasyon hakkında yapılan araştırmalar ve deneysel çalışmalar sonucunda reaksiyonun mekanizması daha iyi anlaşılmış böylece her yıl olumlu bir şekilde birçok yeni endüstriyel ve medikal uygulama alanları ortaya çıkmıştır. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyon reaksiyonları; çeşitli malzemeler, yapıştırıcılar, matbaa mürekkepleri, foto-resistler üzerindeki kaplamaların kürlenmesi gibi bir dizi farklı uygulamalar için ticari bir ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknolojinin gelişiminde fotobaşlatıcı çok önemli bir role sahiptir. Fotobaşlatılmış serbest radikal polimerizasyonları, genel olarak “bölünme” tipi (Tip I) ya da hidrojen koparma tipi (Tip II) fotobaşlatıcıların varlığında gerçekleştirilir. Tip I adı verilen başlatıcılar bir  $\alpha$ -bölünmesi sonucunda reaktif iki radikal oluşturarak polimerizasyonu başlatırken; II. Tip başlatıcılar ek bir yardımcı başlatıcı olmaksızın reaktif moleküller oluşturamazlar. Bu yüzden reaksiyon ortamına amin, alkol veya eter gibi yardımcı başlatıcı görevi gören bir hidrojen verici ilave edilerek polimerizasyon başlatılır. Benzofenon bugüne kadar en çok tercih edilen geleneksel bir Tip II fotobaşlatıcıdır. Polimerik fotobaşlatıcıların çoğu benzofenon gibi kolay sentezlenen, mükemmel absorpsiyon özellikleri ve azaltılmış sarılaşma özellikleri içeren yapılar kullanılarak oluşturulmaktadır.

Son yıllarda UV radyasyonu ile kürlenmiş kaplamalarda ve mürekkeplerde uçucu(buhar) göçünü azaltmaya yönelik girişim, polimerik fotobaşlatıcılara olan ilginin artmasına öncülük etmektedir. Polimerik fotobaşlatıcılar, düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre belli avantajlar sunmaktadır;

- a. Polimerik fotobaşlatıcıların kullanımı, fotoliz üzerinde oluşan fotobaşlatıcı türevli göçlerde bir bağlama aracı ihtiyacını karşılar.

b. Polimerik fotobaşlatıcılar moleküllerarası enerji göçü sayesinde daha yüksek başlatma verimi gösterebilir. Enerji göçü, komşu kromoforlar(enerji sekmeli) ya da komşu olmayan(bir döngüde) kromoforlar arasında meydana gelebilir.

c. Uygun bir polimer omurgası ya da kopolimer kullanımı polimerin çözünürlük özelliklerini uygun hale getirmek için yararlı bir araç sağlayabilir.

Fotobaşlatıcı sistemlerin iki türünü göz önünde bulundurduğumuz zaman Norrish Tip I fotobaşlatıcılar, yukarıda bahsedilen ilk kriteri yerine getirmek için iki ya da daha fazla makroradikal üretmek zorunda kalacaktır (yani azaltılmış göçler).

Benzer şekilde Norrish Tip II fotobaşlatıcıları, hem kromofor hem de sinerjik makromoleküler olmasını gerektirir. Polimerik taşıyıcılara benzofenon ve tersiyer amin sistemlerin eklenmesi 1970'li yılların ortalarında başlamıştır.

Günümüzde farklı fonksiyonlara sahip yeni malzemeler geliştirmek ve bu malzemeleri nihai ürüne dönüştürmek için yapılan endüstriyel ve bilimsel araştırma, geliştirme faaliyetleri büyük önem taşımaktadır. Kürlenmiş bir sistemde, verimli bir polimerizasyon gerçekleştirebilmek için UV-Görünür ışığa maruz bırakıldığında reaktif radikallere dönüştürülmesinde fotobaşlatıcıların kullanımı çok önemli role sahiptir.

Son 10 yılda, farklı uygulamalara yönelik çeşitli fotobaşlatıcılar geliştirilmektedir. Son yıllarda UV radyasyonu ile kürlenmiş kaplamalarda ve mürekkeplerde buhar göçünü azaltmaya yönelik girişimler, polimerik fotobaşlatıcılara olan ilginin artmasına öncülük etmektedir. Polimerik fotobaşlatıcıların kullanımı;

- Fotoliz üzerinde oluşan fotobaşlatıcı türevli göçlerde bir bağlama aracı ihtiyacını karşılar.
- Moleküllerarası enerji göçü sayesinde daha yüksek başlatma verimi gösterebilir. Enerji göçü, komşu kromoforlar(enerji sekmeli) ya da komşu olmayan(bir döngüde) kromoforlar arasında meydana gelebilir.
  - Ayrıca, uygun bir polimer omurgası ya da kopolimer kullanımı polimerin çözünürlük özelliklerini uygun hale getirmek için yararlı bir araç sağlayabilir.

## 1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada UV ışığıyla uyarılmış aromatik keton molekülü ile farklı molekül ağırlıklı polietilenimin molekülü üzerindeki amin grubuna komşu karbondaki

hidrojeni kopartarak aktif radikaller üretilmesi sonucu radikal polimerizasyonu başlatılacaktır. Böylelikle, polietilenimin üzerinde üretilen aktif radikaller met(akrilat) monomerlerini polimerleştirerek hem oksijen inhibisyonu önlenmiş olacak hem de polimerizasyon sonrası sararma etkisi olarak bilinen göçme olayının önünde geçilecektir.

## 1.2 Literatür Araştırması

Fotopolimerizasyon, çeşitli malzemelerin üretiminde kullanılan ve çok hızlı bir şekilde gelişmekte olan proseslerden biridir [1]. Fotopolimerizasyon, ışığa maruz bırakılarak başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarına olarak tanımlanır. Genel itibariyle mor ötesi veya görünür bölge ışık kaynakları kullanılır [2].

Polimerizasyonlar, ışık ve hem başlatan türler hem de büyüme zincir sonlanmaları olan radikaller yoluyla başlatılır [3]. Fotopolimerizasyon yöntemi ile sentezlenen polimerler, türlerine bağlı olarak çeşitli dalga boyundaki ışıklarda aktive olurlar [4]. Teknik polimer sentezlerinde baskın bir rol oynayan, vinil monomerleri (istisna vinil eterleri) genellikle bir radikal mekanizma yoluyla polimerize edilebilir. Vinil monomerlerin radikal polimerizasyonu, polimerizasyonun eski gelişiminde önemli bir rol oynar. Polimerleşen vinil monomerleri için ilk yöntemlerden biri, monomeri güneşe maruz bırakmaktır.

Blyth ile Hoffmann, 150 yıldan daha fazla yıl önce, güneş ışığı ile stirenin polimerizasyonunu rapor etmiştir. Fotokürlenebilir formülasyonlar, genellikle ilave organik solventler içermezler; reaktif seyreltici olarak işlev gören monomer, hava kirliliği oluşturmaksızın çevreye duyarlı bir şekilde katı reçineye dönüştürülür.

Uygun koşullar altında, tek bir serbest radikal, bin molekülün polimerizasyonunu başlatabilir. Başlatılan türlerin uzaysal dağılımı, istenilen herhangi bir şekilde düzenlenebilir. Işık ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu muazzam bir ticari kullanıma sahiptir. Ahşap üzeri kürlenme, metal ve kağıt, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri gibi teknikler ve foto resistler, fotobaşlatılmış radikal vinil polimerizasyon temeline dayanır. Lazer video disklerinin üretimi ve akrilik diş dolgularının kürlenmesi de dahil olmak üzere bir çok farklı uygulamalarında mevcuttur.

Termal olarak başlatılmış polimerizasyonlara kıyasla fotopolimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebiliyor olması hem tek fonksiyonlu monomerlerin klasik

polimerizasyonu hem de modern kürleme uygulamaları için çarpıcı bir avantajdır. Tek fonksiyonlu monomerlerin fotopolimerizasyonları zincir transferi gibi yan reaksiyonlar olmadan gerçekleşir. Termal polimerizasyonda, yüksek oranda dallanmış makromolekülleri meydana getiren zincir transfer olasılığı yüksektir. Böylece stereospesifik polimerler olarak bilinen sindiyotaktik polimerler fotopolimerizasyon ile daha kolay elde edilebilirler.

Diğer önemli kullanım alanı ise düşük tavan sıcaklığına sahip monomerlerin polimerizasyonuna olanak sağlamasıdır. Bu monomerlerden elde edilen polimerler yüksek sıcaklıklarda depolimerizasyona uğrayarak yeniden monomerlerine dönüşebildikleri için sadece düşük sıcaklıklarda elde edilebilir. Fotopolimerizasyon tekniğiyle düşük tavan sıcaklıklarına sahip bu monomerler kolayca polimere dönüştürülebilir [3].

UV kürleme, ısı işlem gerektirmeksizin gerçekleşen genellikle hızlı bir prosestir. Kromofor grupların varlığı sayesinde ışık absorblanır [5]. Kromofor terimi, ışığı absorplama yeteneğine sahip bir atom veya atomlar grubu olarak tanımlanır [6]. Eğer polimer karışımı güneş ışığını absorblarsa ve radikal oluşumunun verimliliği yüksek ise foto-kürleme ışık kaynağı olmadan da güneş ışığı yardımıyla da yapılabilir. Bu özellikler, fotopolimerizasyon yöntemini daha fazla gelişmeye açık, yüksek potansiyele sahip, hem ekolojik olarak çevredostu hem de ekonomik bir teknoloji yapmaktadır. Işığın absorplanması, bir molekülün elektronlarını uyarır, uyarılan moleküller uygun koşullar altında parçalanarak reaktif radikallerin oluşumuna yol açar. Fenil halkaları veya karbonil grupları gibi yüksek ışık absorplama yeteneğine sahip fonksiyonel gruplar kromofor gruplarına örnek olarak gösterilebilir. Doğal olarak ışıkla başlatılmış bağ ayrışmaları, genellikle ışık emici kromofor gruplarının yakınında yer alır. Ancak, bazı örneklerde elektronik uyarma enerjisi moleküllerarası olarak oldukça uzak gruplara aktarılabilir.

Sistem tarafından absorbe edilen radyasyon yoğunluğu ( $I_a$ ), Lambert-Beer kuralına göre belirlenir.  $I_0$ ; Sisteme düşen ışığın yoğunluğu,  $I$ ; optik yol uzunluğu,  $s$ ; molar sönüm katsayısı,  $\epsilon$ ; absorplayıcı molekülün konsantrasyonudur (Denklem 1.1).

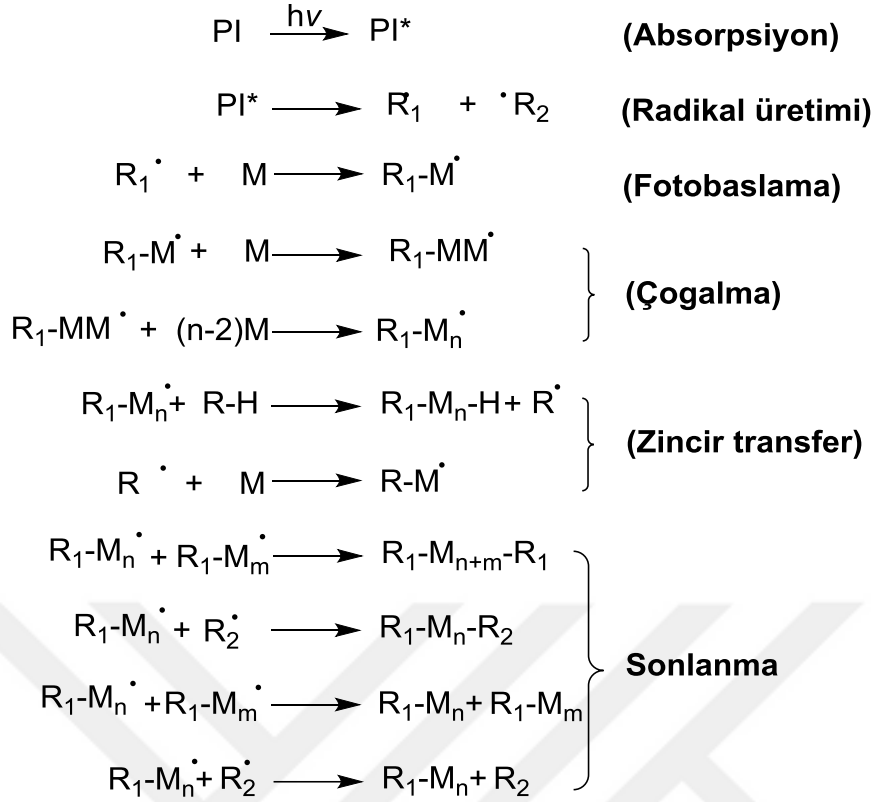
$$I_a = I_0(1 - e^{-\epsilon I s}) \quad (1.1)$$



Monomer kromofor gruplarına sahipse ve ışığa karşı duyarlıysa(yani, yüksek kuantum verimleri ile foto uyarılmış kimyasal reaksiyonlara uğrar.) kendi kendine radikal üreterek fotopolimerizasyonu başlatabilir. Bununla birlikte çoğu monomerler, kromofor gruplara sahip olmamasından dolayı ışığa karşı duyarsızdır. Ayrıca, monomerler genellikle ticari lambaların yayıldığı yerde  $\lambda > 320$  nm'de ışık absorpsiyonu bulunmamaktadır. Bu durumlarda fotopolimerizasyonu başlatmak için fotobaşlatıcılar kullanılmaktadır. Bu bileşikler ışık kaynağından gönderilen bölgede ışığı absorplayarak ilgili radikallerin oluşumunu sağlar.

Serbest radikal fotopolimerizasyonu 4 temel aşamadan oluşmaktadır.

- 1) **Fotobaşlatma:** Işığa duyarlı bir bileşik ile ışığı absorplaması, uyarılmış molekülün homolitik bağ kopması sonucu radikal oluşumu, oluşan radikallerin bir monomer ünitesi ile birlikte reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatması.
- 2) **Çoğalma:** Monomer ünitelerinin aktif radikallere hücum ederek polimer zincirlerinin büyümesi.
- 3) **Zincir transferi:** Çeşitli türlerden(örneğin çözücülerden), hidrojen koparması yoluyla büyüyen zincirlerin sonlanması ve başka bir zincir reaksiyonunu başlatabilen yeni bir radikalın üretimi.
- 4) **Sonlanma:** Büyüyen polimer zincirleri üzerindeki radikaller, ya birleşerek yada ayrı-ayrı sonlanma reaksiyonları yoluyla tüketilir. Fotopolimerizasyonun dört temel basamağı şekil 1.1'de özetlenmiştir.



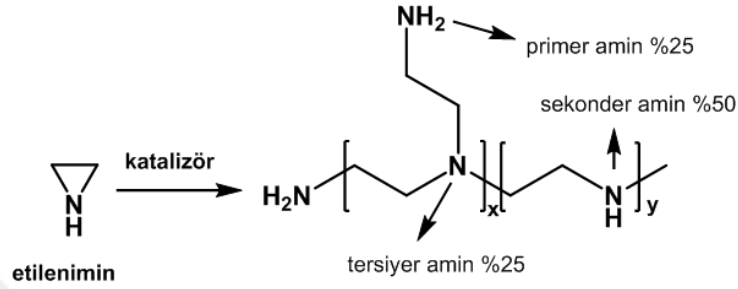
Şekil 1.1

Şekil 1.1 : Fotopolimerizasyonun aşamaları.

Özellikle fotopolimerizasyonda ışığın oynadığı rol başlatma basamağıyla sınırlıdır. Yani ışık ile sadece absorpsiyon sonucu başlatıcı radikallerinin üretilmesi sağlanmaktadır. Bu radikaller ile monomerlerin tepkimesi, büyüyen zincirlerin transfer ve sonlanma tepkimeleri tamamıyla termal prosestir, ışıktan bağımsız şekilde gerçekleşmektedir [3].

Endüstriyel bir kimyasal olan monomerik yapıdaki etilenimin, yüksek reaktivitesinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahiptir ve başlıca kullanım alanları baktığımızda; polietileniminler, tekstil kimyasalları, bağlayıcılar, petrol arıtma kimyasalları, değişim reçineleri, fotografik kimyasallar, sürfaktanlar ve alkilleyici bir madde olarak kullanılır [7]. Etileniminin halka açılma polimerizasyonu sonucu elde edilen lineer yapılı polietilenimin (PEI), poliaminler sınıfında yer almaktadır [8,9]. Molekül ağırlıkları genel olarak 30.000 ila 90.000 civarındadır ve n ile ifade edilen polimerizasyon derecesi 700 ile 2000 arasındadır. İmino grubunun Pka değeri 10-11 civarında olduğu için, PEI nötr PH çözeltilerinde pozitif olarak yüklenmiş bir

moleküldür [10]. Etilenimin monomeri üç üyeli bir halkadan oluşur, molekülün iki köşesi CH<sub>2</sub> bağlarından oluşur, üçüncü köşesi ise sekonder bir amin (-NH-) grubu bulunur. Bir katalizör varlığında bu monomer, yaklaşık %25 primer amin grupları, %50 sekonder amin grupları, %25 tersiyer amin grupları ile birlikte yüksek oranda dallanmış bir polimere dönüştürülür. Saf PEI, özellikle asidik ve nötr PH koşulları altında, fazla anyonik kolloidal yükün nötralizasyonu için oldukça etkilidir [8].



**Şekil 1.2** : Polietilenimin'in genel yapısı

Suda iyi bir çözünürlüğe sahip olan PEI, amin bazlı katyonik bir polimer olmasının yanı sıra pozitif yük yoğunluğu nedeniyle gen/ilaç gen dağılımında yaygın olarak kullanılmaktadır [10]. Ve yine bir çok uygulama alanlarında yüzey aktivitesi ve anyonik polielektrolitler ve metal iyonları ile kompleks oluşturma yetenekleri saptanmıştır [11]. Akriyatlar ve metakriyatlar çeşitli uygulamalarda kullanılan temel hammaddelerdir. Monomerin yaklaşık %60 'ı metil metakriyat üretiminde kullanılır. Aynı zamanda bir blok bağlayıcı ajan olarak kullanılan PMMA, mermer benzeri yüzeyler, havzalar, paneller(banyo, mutfaklar), mühendislik yapıştırıcıları, sanayi döşeme bileşimleri; reaktif seyreltici(doymamış poliester reçineleri), reçine harçları (kendinden yayılan zeminler, eklemsiz zemin/duvar kaplamaları) olarak kullanılır [12].



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon, hem ekonomik ve hem de çevredostu bir proses olmasından dolayı polimer biliminde en önemli teknolojik proseslerden biri olarak kabul edilir [13]. Bu noktadan hareketle fotopolimerizasyon teknolojisi geleneksel uygulamalar olan kaplamalar, yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri[14], baskı plakaları, optiksel dalga klavuzları, ve mikroelektronikler gibi geleneksel uygulamalarla[13] sınırlı kalmayıp aynı zamanda ileri teknoloji alanları olan lazer görüntüleme, nanoteknoloji, optoelektronikler, stereolitografi gibi alanlarda da kullanılmaktadır [14]. Foto polimerizasyon reaksiyonları çoğunlukla tersinmez olup genel itibariyle sıvı formdaki kompozisyonların ışığa maruz bırakılarak istenen dayanıklı yapının elde edilmesi işlemine dayanır [15]. Reaksiyon genellikle tersinmezdir. Etkin bir fotopolimerizasyon sistemi için bazı bileşenlerin mükemmel bir formülasyona sahip olması gereklidir, bu bileşenler; bir oligomer veya bir reaktif monomer, katkı maddeleri, bir fotobaşlatıcı veya fotobaşlatıcı sistemlerdir [13].

Fotobaşlatılmış polimerizasyon sistemlerinde en önemli önemli role sahip olan bileşenlerden biri olan fotobaşlatıcılar; ışığı absorplar ve polimerizasyonu başlatmak için aktif radikaller üretir [16].

Fotobaşlatıcıların sahip olması gereken özellikler aşağıda verildiği gibi sıralanabilir;

- Ön-polimer / Polimer komponentleri ihtiva eden karışımda çözünürlük açısından istenilen yapıda olmalı.
- Kuantum veriminin 1 olması en idealidir.
- Film üzerinde sararma oluşturmamalı ve kötü kokuya yol açmamalı.
- Fotobaşlatıcı hem termal etkenlere karşı dirençli olmalı hem de uzun süre muhafaza edilebilmeli.
- Kür sisteminde iyi emilim özellikleri gösterebilmeli; tercihen 300-400 nm aralığında olması istenen bir özelliktir.
- Vinil monomerlerinin çifte bağlarına katılabilecek serbest radikallerin verimli bir şekilde üretimini sağlamalı.

- Sistemin viskozitesini yüksek sıcaklık koşullarında dahi olumsuz yönde etkilememeli.
- Fotobaşlatıcı ve parçalanma ürünleri toksik özellik göstermemeli.
- Kullanım açısından fotobaşlatıcının sıvı formda olması tercih edilir ve aynı zamanda kolayca çözünebilmesi istenir.
- Fotopolimerizasyon ürünleri, oluşan filmi bozucu özelliğe sahip olmamalı [17].

Fotopolimerizasyon, hızlı ve büyük ölçüde ayarlanabilir jelleşme kinetiği sayesinde hidrojel üretiminde daima en yaygın kullanılan tekniklerden biri olmuştur [18].

## 2.1.1 Radikal oluşumu

### 2.1.1.1 Monomerden radikal oluşumu

Bazı monomerler, ışığın emilimi üzerinde radikal türler üretebilir. Çeşitli vinil bileşikleri üzerinde yapılan çalışmalar bir monomerden ışıkla uyarılması sonucu bir biradikal oluşumunu göstermektedir (bakınız, Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Monomerden radikal oluşumu

Bu türler, bozulmamış monomer molekülleri ile reaksiyona girebilir ve böylece zincirlerin büyümesine yol açarlar. Mevcut monomerlerin kolaylıkla bir dereceye kadar UV ışınması üzerinde kopolimerizasyon ve polimerizasyona uğradığı çizelge 2.1’de listelenmiştir. Ancak, teknik uygulamalara gelince, vinil monomerinin ışınımı yoluyla radikal üretimi, çok düşük verim ve genellikle yetersiz emilim özelliklerinden dolayı önemli bir rol oynamaz.

**Çizelge 2.1 : Işığa duyarlı monomerler**

Alil metakrilat
Baryum akrilat
Sinnamil metakrilat
Dialil fitalat
Dialil izoftalat
Dialil teraftalat
2-Etilheksil akrilat
2-Hidroksietil metakrilat
2-Hidroksipropil akrilat
N,N-Metilen bisakrilamid
Metil metakrilat
Pentaeritrol tetrametakrilat
Stiren
Tetraetilen glikol dimetakrilat
Tetrafluoroetilen
N-Vinil karbazol
Vinil sinemat
Vinil-2-furoat
Vinil-2-furilakrilat

### **2.1.1.2 Başlatıcılar yoluyla radikal oluşumu**

Çoğu ışıkla başlatılmış polimerizasyonlarda, başlatıcılar radikal üretimi için kullanılır. Kullanılan fotobaşlatıcılar, iki farklı radikal oluşturma mekanizmalarına göre ayırt edilmek zorundadır [3].

### **2.2 Fotobaşlatıcılar**

Fotobaşlatıcı ve fotobaşlatıcı sistemler, polimerizasyon formülasyonundaki en düşük mol oranına sahip olmasına rağmen, reaksiyonun hızını belirlediği için polimerizasyon süreçlerinde çok önemli bir role sahiptir. Aynı zamanda sararma, kokma, göçme gibi polimerin son özelliklerini de etkiler [13]. Başlangıç malzemelerinden kolaylıkla sentezlenebilen verimli fotobaşlatıcıların geliştirilmesinde önemli avantajlar vardır.

Ve orta basınç lambalarının çıkış hatlarına karşılık gelen absorban bantları ile yüksek tükenme katsayıları (sönüm katsayıları/ extinction coefficient)na sahiptir. Bu fotobaşlatıcılar; yer fayansları üzerine kaplama, optik elyaflar (lifler), fotoresistler (fotoduyarlaştırıcılar), mobilya ve kompakt diskler gibi uygulamaların geniş bir alanında mükemmel bir performans sağlarlar. Ancak yine de elektronik, biyolojik malzemeler, gıda ambalajları gibi kritik uygulamalar için geleneksel fotobaşlatıcıların kullanımında sınırlamalar vardır. Özellikle fotobaşlatıcılar, kürlenmiş kaplamalarda kalan fotobaşlatma proseslerinde harcanmazlar. Aradaki yüzeylere göç edebilirler, ve sonunda burada difüzyona uğrarlar, alt yüzeylere bulaşır [19]. Daha iyi özelliklere sahip fotobaşlatıcıların geliştirilmesi, yüksek reaktivite, formülasyondaki iyi çözünürlük, düşük koku ve toksisite, kürlenmiş filmdeki kalıntıların göçünden dolayı kararma olmaması, iyi depolama kararlılığı önemli bir konu haline gelmektedir. Bu yüzden son zamanlarda polimerize edilebilir, oligomerik veya polimerik fotobaşlatıcılar bu bahsedilen ihtiyaçların çoğunu karşılaması düşük moleküler ağırlıklı monomerik olmayan analogların yerini tutmasına kıyasla avantajlarından dolayı devamlı olarak ilgi görmektedir. Dendrimer ve hiperdallanmış polimerlerden elde edilen fotobaşlatıcıların, liner polimerlere kıyasla düşük viskozite ve yüksek işlevselliğe sahip oldukları raporlanmıştır. Polimerik fotobaşlatıcılar, doğrudan parçalanma yoluyla serbest radikaller üreten yan ya da ana zincir gibi foto-duyarlı gruplar içeren makromoleküllerdir [20].

### **2.2.1 Fotobaşlatıcıların sınıflandırılması**

Fotobaşlatıcıların yaygın olarak ticari kullanımlarının mevcut olduğu

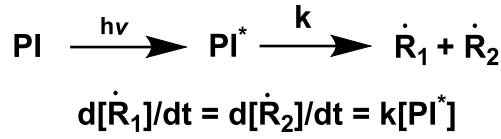
iki temel türü vardır [14]; Tip I fotobaşlatıcılar ( benzoin türevleri, benzil ketaller, asetofenon türevleri) ve Tip II fotobaşlatıcılar (Benzofenon, tiyoksanton, antrakinin, komforkinin ve benzil parçaları) [20].

### **2.2.2 Tip I fotobaşlatıcılar: Tek Moleküllü Fotobaşlatıcılar**

Tip I fotobaşlatıcılar için, ışığın bir fotonunun emilimi üzerinde bir moleküller-içi bağ ayrılması yoluyla başlatıcı radikaller üretilir [19]. Bu maddeler ışığın emilmesi



üzerinde, homolitik bağ bölünmesine uğrar. Radikallerin oluşumuna yol açan parçalanma, kimyasal kinetik açısından tek moleküllü bir reaksiyondur (Şekil 2.2).



**Şekil 2.2** : Tip I fotobaşlatıcıların moleküller-içi bağ ayrılması yoluyla radikal üretimi

Bir fotonun emilmesi üzerinde oluşan başlatıcı radikallerinin sayısı ( $\Phi_R$ ), radikal oluşumunun kuantum verimi olarak adlandırılır (Denklem 2.1).

$$F_R = \frac{\text{Oluşan Başlatıcı Radikallerin Sayısı}}{\text{Foto Başlatıcı Yoluyla Emilen Fotonların Sayısı}} \quad (2.1)$$

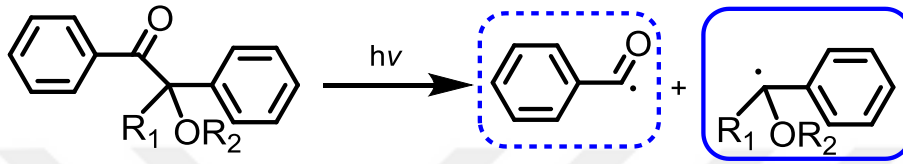
Teorik olarak koparma tipi fotobaşlatıcılar, iki  $\Phi_R$  değerine sahip olmalıdır. Çünkü, foto-kimyasal reaksiyonuyla iki radikal oluşturulur. Foto-uyarılmış başlatıcının çeşitli etkisizleştirme yollarından dolayı diğer radikal üretiminden daha düşüktür. Bu yollar floresan ya da ışınımsal olmayan çürüme gibi fiziksel etkisizleştirmeyi içerir. Ve diğerine, temel hal moleküllerine, sönmüleme olarak bahsedilen bir proses, uyarılmış halden enerji transferi içerir. Polimerize edilebilir monomerlerle birlikte foto-uyarılmış radikallerin reaktivitesi de dikkate alınmalıdır. Çoğu başlatıcı sistemlerde, iki radikalden sadece bir tanesi monomere eklenerek bu şekilde polimerizasyonu başlatır. Diğer radikal, genellikle kombinasyon ya da orantısızlığa uğrar. Foto-üretilmiş radikallerin başlangıç verimi ( $f_p$ ), aşağıdaki formülle hesaplanabilir (Denklem 2.2).

$$F_P = \frac{\text{Zincir Radikallerin Oluşum Sayısı}}{\text{Birincil Radikallerin Oluşum Sayısı}} \quad (2.2)$$

Tüm foto başlatıcı verimi ( $\Phi_P$ ), aşağıdaki denkleme göre fotobaşlatmanın kuantum verimi ile ifade edilir (Denklem 2.3).

$$\Phi_P = \Phi_R \times f_P \quad (2.3)$$

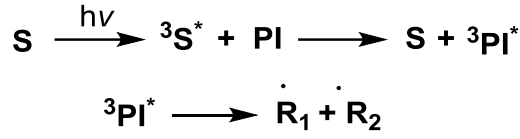
Gerekli olan enerjiyle ilgili olarak; fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin koparılacak bağın ayrılma enerjisinden daha yüksek olması gerektiği belirtilmelidir. Ancak, Bağ ayrışma enerjisi, uzun süreli depolama kararlılığını garanti edebilecek kadar yüksek olmalıdır. Tip I fotobaşlatıcıların çoğu uygun sübstituentlerle birlikte aromatik karbonil bileşikleridir. Aromatik karbonil bileşiklerinin serbest radikallerin üretiminde uygun sübstituentlerle birlikte kendiliğinden ‘α-bölünme’ sine uğradığı Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Gösterilen reaksiyonla oluşturulan “Benzoil radikali” vinil monomerlerinin doymamışlıklarına karşı çok reaktiftir.



**R<sub>1</sub> = H, Alkil, Sübstituent Alkil, R<sub>2</sub> = H, Alkil, Sübstituent Alkil**

**Şekil 2.3 :** Aromatik karbonil bileşiklerinden alfa bölünmesiyle serbest radikal oluşumu.

Genellikle karbonil bileşiklerinin Norrish Tip I reaksiyonu olarak bahsedilen α-bölünme, ara-sistem geçidi ile doldurulan başlatıcının üçlü(triplet) halinden başlar. Özellikle uyarılmış üçlü durumlar, nispeten genellikle kısa ömürlüdür. Eğer bölünebilir bir bileşiğin absorpsiyon özelliklerinin ihtiyaçları karşılamazsa(yani bileşik çok düşük dalga boylarında emer.) uygun absorpsiyon spektrumuyla birlikte duyarlaştırıcıların kullanımı (S) önerilir. Duyarlaştırıcılar, gelen ışığı absorplar ve üçlü hallerine uyarılırlar. Daha sonra üçlü uyarma enerjisi, başlatıcı radikalleri oluşturan fotobaşlatıcıya aktarılır. Bu işlem ekzotermik olmalıdır(yani duyarlılaştırıcıların üçlü enerji seviyesi, başlatıcının üçlü enerji seviyesinden daha yüksek olmalıdır). Enerji transferi sayesinde başlatıcı uyarılır ve doğrudan ışığın absorpsiyonu ile uyarılmış gibi radikal oluşumunun aynı reaksiyonlarına uğrar (Şekil 2.4). Duyarlaştırıcı molekülleri, enerji transferi üzerinde temel durumuna geri döner bu nedenle başlatma sürecinde tüketilmezler.



**Şekil 2.4 :** Işığa duyarlı molekülün absorpsiyonu ve uyarılmış halinin yardımcı başlatıcıyla etkileşimi

### 2.2.2.1 Benzoin türevleri

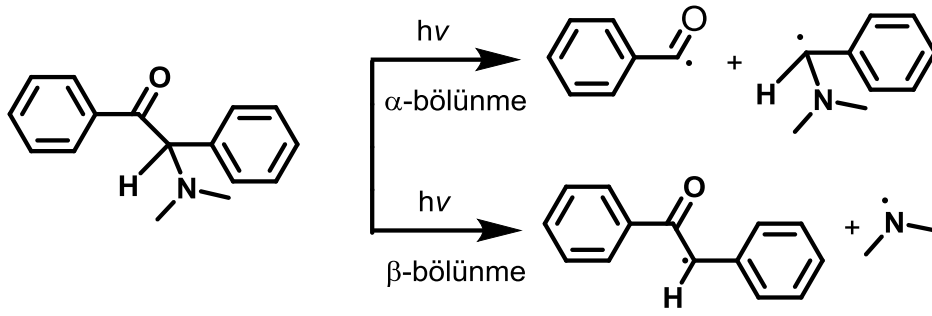
Benzoin ve türevleri, vinil monomelerinin radikal polimerizasyonu için en yaygın kullanılan fotobaşlatıcılardır. Fotoliz üzerine benzoil ve  $\alpha$ -ikameli radikaller üretmek için  $\alpha$ -bölünmelerine maruz kalmaktadır. Bu fotobaşlatıcıların önemi; UV bölgesinde yüksek absorpsiyona sahip olmalarıdır ( $\lambda_{\text{mak}}=300-400$  nm,  $\epsilon_{\text{max}} \geq 100-200$  l mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

Benzoil ve benzil eter radikallerinin reaktivitesi, radikallerin konsantrasyonu düşük ve bu monomer miktarının yüksek olması koşulunun sağlanması, hemen hemen aynı koşulun sağlandığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan, radikal konsantrasyonu yüksek ve monomer miktarı düşük olursa, benzoil radikalleri monomer moleküllerine karşı eter radikallerinden daha fazla reaktif olur. Işıkla uyarılmış  $\alpha$ -bölünme reaksiyonu, uyarılmış üçlü halin kısa ömründen dolayı stiren dahil olmak üzere üçlü sönmüleyicilerden sadece ya çok az etkilenir ya da hiç etkilenmez. Bu durum benzoin başlatıcılarını özellikle stiren monomeri içeren endüstriyel uygulamalar için kullanılabilir kılar. Pratik uygulamalara gelince, benzoin türevlerinin sadece ortam sıcaklığında sınırlı bir süre için depolanabilir olduğundan bahsedilebilir (diğer bir deyişle, depolama süresince termal olarak yavaş yavaş ama sürekli olarak ayrışırlar).

Benzil ketaller ve metomil türevleri gibi bir takım benzoin türevleri termal olarak daha kararlıdır.

Bazı benzoin türevleri foto-parçalanma mekanizmaları yoluyla norrish tip I den ayrışır. Örneğin Halojen  $\alpha$ -asetofenonlar, oksisülfonil ketonlar, sülfonil ketonlar UV aydınlatma üzerinde  $\beta$ -bölünmesi gerçekleşir ve başlatma için kullanılabilir.

$\alpha$ -dimetilamino süstitüe benzoin hem  $\alpha$ -bölünmesi hem de  $\beta$ -bölünmesine uğrar (Şekil 2.5).



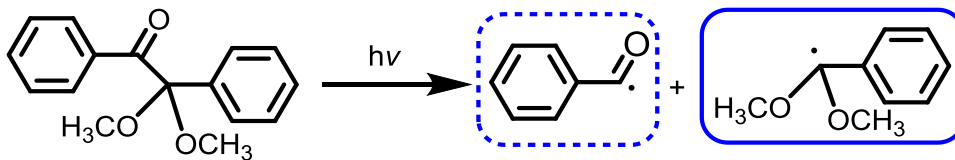
Şekil 2.5 : $\alpha$ -Dimetilamino benzoinin UV ışığıyla radikal oluşturma mekanizmaları

### 2.2.2.2 Benzil ketaller

Serbest radikal vinil polimerizasyonu için geliştirilen fotobaşlatıcıların bir diğer önemli sınıfı da benzil ketallerdir. Benzil ketaller, termal olarak kararsız olup benzil hidrojenu yokluğu nedeniyle benzoin bileşenlerinden daha yüksek termal kararlılık sergiler. Bu sınıfın en önemli üyesi, ticari olarak kullanılan DMPA (2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon)'dur. Aslında bu başlatıcı, fotopolimerizasyonlarda hem mükemmel bir etkinlik gösterir hem de sentezlenmesi kolaydır. Diğer benzil ketaller de uygun başlatıcılardır. Ancak, DMPA'nın fiyat performans oranına yetişemezler.

Benzoin eterleri gibi benzil ketaller, bir benzoil radikali vasıtasıyla  $\alpha$ -bölünmesi geçirir ve bir di-alkoksi benzil radikali oluşur (Şekil 2.5). Daha önce de ifade edildiği gibi, benzoil radikalleri vinil monomerlerinin olefinik bağlarıyla birlikte kuvvetli bir şekilde reaksiyona girmesine rağmen di-alkoksi benzil radikallerinin düşük reaktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Aslında, DMPA tarafından başlatılan metilmetakrilatın fotopolimerizasyonu sırasında yedi tane di-alkoksi benzil radikallerinden birinin polimer zincirine katıldığı keşfedilmiştir. Bununla birlikte, radikal vinil polimerizasyonunda ek başlatıcı türleri olarak görev yapan di-alkoksi benzil radikalleri, etkili bir şekilde metil radikallerinin parçalanmasını gerçekleştirir.

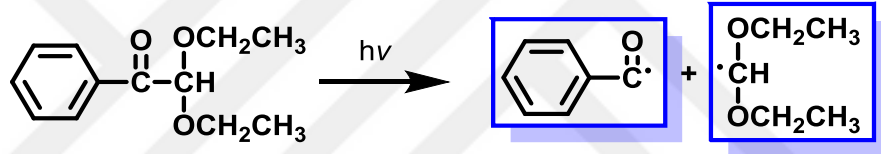


Şekil 2.6 :2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenonun UV ışığıyla radikal üretim mekanizması

### 2.2.2.3 Asetofenonlar

$\alpha$ -Süstitüe edilmiş asetofenonlar, serbest radikal polimerizasyonlarının çeşitli uygulamalarında kullanılan fotobaşlatıcıların bir diğer önemli sınıfıdır. Bu başlatıcılar, özellikle micellar çözeltilerde mükemmel başlatıcı özellikler sergiler. Fotobaşlatıcıların bu sınıfının en belirgin örneği ticari olarak mevcut olan  $\alpha,\alpha$ -dietoksiasetofenon (DEAP) fotobaşlatıcısıdır. Ayrıca 1-benzoilsikloheksanol ve 2-hidroksi-2-metil-1-fenilpropanon da iyi özelliklerle sahip başlatıcılardır. Asetofenonlar yüksek verimliliğinin yanı sıra yüksek depolama kararlılığına sahiptir, ve sararmaya karşı çok az eğilim gösterir. Fotokimya konusunda, hem norrish Tip I hem de norrish Tip II bağ kırılmaları kanıtlanmıştır.

Ancak, sadece  $\alpha$ -bölünme(Norrish tip I) başlatıcı radikalleri verir (Şekil 2.7). Benzoil radikalleri doğrudan ışık kaynaklı  $\alpha$ -bölünme ve etil radikaller üzerinde oluşur ve bir sonraki termal parçalanma reaksiyonunda üretilir.



Şekil 2.7 : $\alpha,\alpha$ -Dietoksiasetofenonun UV ışığıyla radikal üretim mekanizması

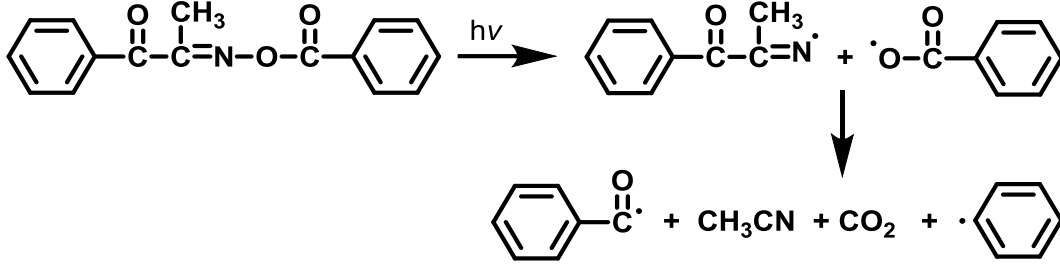
### 2.2.2.4 $\alpha$ -Aminoalkilfenonlar

$\alpha$ -Aminoalkilfenonlar, son zamanlarda pigmentli fotopolimerizasyonlarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu bileşikler çoğu diğer aromatik keton fotobaşlatıcılara kıyasla iyi absorpsiyon özelliklerine sahiptir. Bu nedenle oldukça uzun dalga boylarında ışınlanmanın istendiği yerlerde pratik uygulamalara oldukça elverişlidir.  $\alpha$ -Alkilaminofenonların, başlatıcı benzoil radikalleri ve diğer karbon merkezli radikaller vermek üzere  $\alpha$ -bölünme'ye uğraması şüphesizdir. Tiyoksanton vasıtasıyla başlatıcı formülasyonun üçlü duyarlaştırıcı duyarlılığı olarak yakın UV ya da spektrumun görünür bölgesine uzatılabilir. Son zamanlarda benzoin eterleri içeren amonyum grupları verimli olduğu keşfedilmiştir.

### 2.2.2.5 *o*-Açıl- $\alpha$ -oksimino-keetonlar

*o*-Açıl- $\alpha$ -oksimino-keetonlar, yüksek kuantum verimi ile bölünmeye uğradıkları bilinmektedir. Akrilat ve doymamış poliesterler için fotobaşlatıcılar olarak

kullanılmaktadır. Benzoil radikallerin yanı sıra, ikincil(orta dereceli) bir reaksiyonda fenil radikalleri üretilir. Başlatmada her iki radikal türü de reaktiftir. Şekil 2.8’de gösterilen reaksiyon *o*-benzoil- $\alpha$ -oksimino-1-fenil-propan-1-on bu başlatıcılara en önemli örnektir.



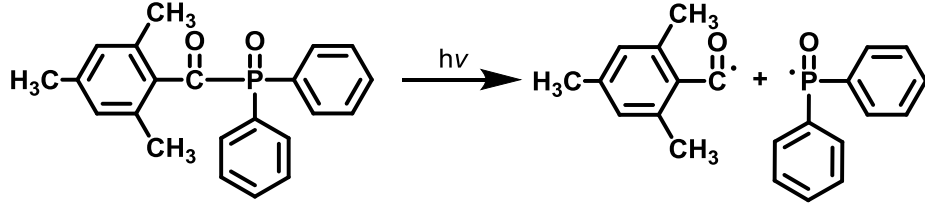
**Şekil 2.8** :*o*-Benzoil- $\alpha$ -oksimino-1-fenil-propan-1-on’un UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması

Her ne kadar bu bileşikler diğer aromatik fotobaşlatıcıların çoğundan yakın UV’de daha fazlasıyla absorbe olsa da termal açıdan çok kararsız olmaları sebebiyle fotobaşlatıcılar olarak kullanımı sınırlıdır. Nispeten zayıf N-O bağı orta sıcaklıklarda hem fotokimyasal hem de termal olarak ayrışır.

### 2.2.2.6 Açıl fosfin oksit ve türevleri

Açılfosfin oksitler ve farklı yapılarla birlikte açıl fosfonatlar serbest radikal ile başlatılan fotopolimerizasyon için fotobaşlatıcılar olarak kullanılır. Uzun dalga boylu absorpsiyon karakteristikleri özellikle akrilat veya stiren tarzı monomerler içeren TiO<sub>2</sub> pigmentli formülasyonların ve saydamlığı azaltılmış cam fiber takviyeli poliester laminatların polimerizasyonu için bu bileşikleri özellikle kullanışlı kılar. Bu fotobaşlatıcılar termal açıdan 180°C’nin üzerinde kararlıdır ve formüle edilmiş sistemler karanlıkta depolandığında polimerizasyon gerçekleşmez. Ayrıca açıl fosfin oksitlerle kürlenmiş kaplamalarda çok az sararma meydana gelebilir. Kürlenme formülasyonları ve gerçek sertleşmenin depolanmasıyla ilgili olarak açıl fosfin oksitlerin su ve alkollerle birlikte reaksiyona girebilmesi veya aminlerin yanı sıra C-P bağının ayrılmasına neden olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Açıl fosfin oksitlerin fotokimyası üzerinde geniş çaplı araştırmalar oldukça yüksek kuantum verimleriyle birlikte  $\alpha$ -bölünmeye uğradıklarını ortaya çıkarmıştır (Şekil 2.9).

Ayrıca, oluşan fosfonil radikallerinin vinil monomerlerine karşı yüksek oranda reaktif olduğu keşfedilmiştir.



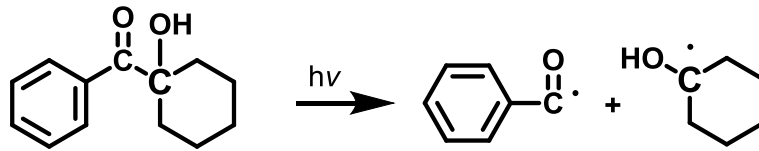
**Şekil 2.9** :Difenil (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksit'in UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması

Özellikle, di-alkoksi fosfonil radikalleri, monomerlere karşı oldukça reaktiftir. Karbon merkezli benzil radikalleri için büyük ölçüde daha düşük hız sabitlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Fosfonil radikallerin mükemmel reaksiyon verimlerinin, fosforlu atomda yüksek elektron yoğunluğuna sahip olmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Eşleşmemiş radikaller için daha uygun sterik koşullar sağlayan radikallerin piramidal yapısı monomerlerle birlikte reaksiyona sokulur.

#### 2.2.2.7 $\alpha$ -Hidroksi alkil fenonlar

$\alpha$ -Hidroksi alkil fenonlar, benzoil grupları içeren bir çok vinil polimerizasyonlarında pratik uygulamaya dayanan farklı bir fotobaşlatıcıdır. Bu başlatıcılar hem yüksek ışık duyarlılığına hem de iyi bir termal kararlılığa sahiptir. Ayrıca,  $\alpha$ -alkil hidroksifenon kullanılarak hazırlanan kaplamalarda sadece çok az bir sararma gerçekleşebilir (Şekil 2.10). Bir başka çarpıcı avantajı ise; $\alpha,\alpha$ -di-alkil hidroksifenonların oda sıcaklığında, sıvı olması ve nispeten düşük polariteye sahip olmasıdır. Bu sebeple polar olmayan kür formülasyonlarında çözünmesi kolaydır.

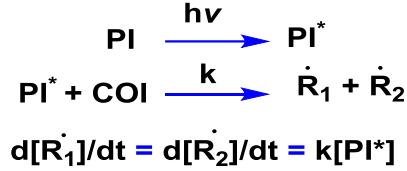
$\alpha$ -Hidroksi alkil fenonların fotokimyasıyla ilgili olarak,  $\alpha$ -ışım, ilk uyarılmış üçlü halden başlayan baskın bir reaksiyondur.



**Şekil 2.10** : $\alpha,\alpha$ -Di-alkil hidroksifenonların UV ışığıyla radikal oluşum mekanizması

### 2.2.3 Tip II fotobaşlatıcılar: İki Moleküllü Fotobaşlatıcılar

Bazı bileşiklerin uyarılmış halleri Tip I reaksiyonlarına uğramaz. Çünkü onların uyarma enerjileri parçalanma için yeterince yüksek değildir (yani uyarma enerjisi bağ ayrışma enerjisinden daha düşüktür). Bununla birlikte uyarılan molekül, polimerizasyon karışımının başka bir bileşimiyle reaksiyona girer (yardımcı başlatıcı). Bu durumda, radikal üretimi ikinci derece kinetikleri takip eder (Şekil 2.11).



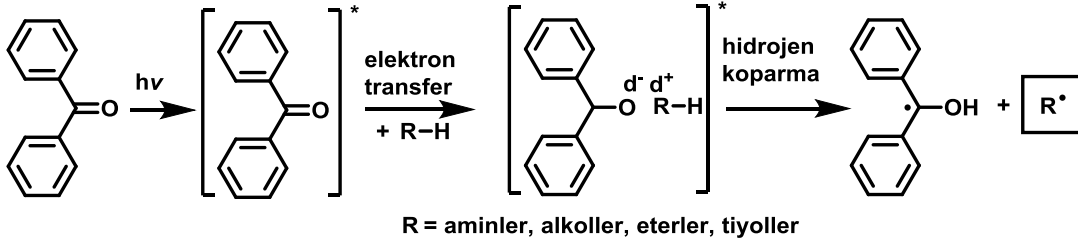
Şekil 2.11 :Tip II fotobaşlatıcılardan radikal oluşum mekanizması

Tip II başlatıcılı sistemlere göre radikal üretiminin 2 farklı yolu vardır;

- 1) Uygun hidrojen vericiden hidrojen koparma

Tipik bir örnek olarak, izopropanol'ün foto indirgenmesi yanında verilmiştir.

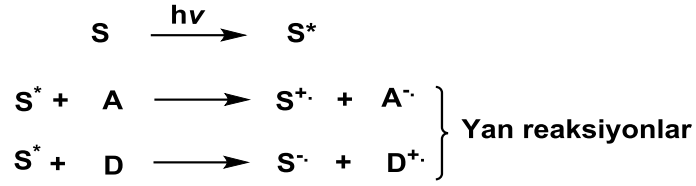
Tek moleküllü hidrojen koparma diaril ketonlarla sınırlıdır. Termodinamik açıdan bakıldığında, Diaril ketonun üçlü enerjisi, koparılacak hidrojen atomunun bağ ayrışma enerjisinden daha yüksek ise hidrojen koparılması beklenilir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : Benzofenon/hidrojen verici sisteminden radikal oluşum mekanizması

- 2) Foto indüklenmiş elektron transferi reaksiyonları ve daha sonraki parçalanma elektron transfer reaksiyonları, kolaylık amacıyla duyarlılaştırıcı olarak adlandırılan foto uyarılmış molekül, duyarlılaştırıcı ve yardımcı başlatıcının doğasına göre elektron verici veya elektron alıcı olarak davranabilir. Parçalanma, anyonik ve katyonik radikaller verir (Şekil 2.13). Fakat serbest radikalleri başlatan başka reaksiyonlar içerir.





**Şekil 2.13 :** Benzofenon/hidrojen verici sisteminden radikal oluşum mekanizması

Rehm-Weller eşitliği ile  $\Delta G$  hesabı negatif çıkarsa, elektron transferine termodinamik açıdan imkan verilir.

$$\Delta G = F \left[ E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}/\text{D}^{\cdot}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}/\text{A}^{\cdot}) \right] - E_{\text{S}} + \Delta E_{\text{C}} \quad (2.13)$$

Burada F:faraday sabiti,

$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}/\text{D}^{\cdot}), E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}/\text{A}^{\cdot})$  sırasıyla, verici ve alıcının oksidasyonu ve indirgenme potansiyeli

$E_{\text{S}}$ : Duyarlılaştırıcının tekli hal enerjisi

$\Delta E_{\text{C}}$ : Coulomb stabilizasyon enerjisi

Elektron transferi genellikle aromatik keton/amin çiftleri için ve çoğu zaman boya/yardımcı başlatıcı sistemler ile birlikte gözlenir. Aromatik ketonların fotolizi, benzofenon gibi hidrojen vericilerin varlığında, alkoller, aminler ya da tiyoller gibi karbonil bileşiğinden bir radikal ve hidrojen vericiden elde edilen başka bir radikal oluşumuna(benzofenon durumunda ketil tipi radikal) yol açar.

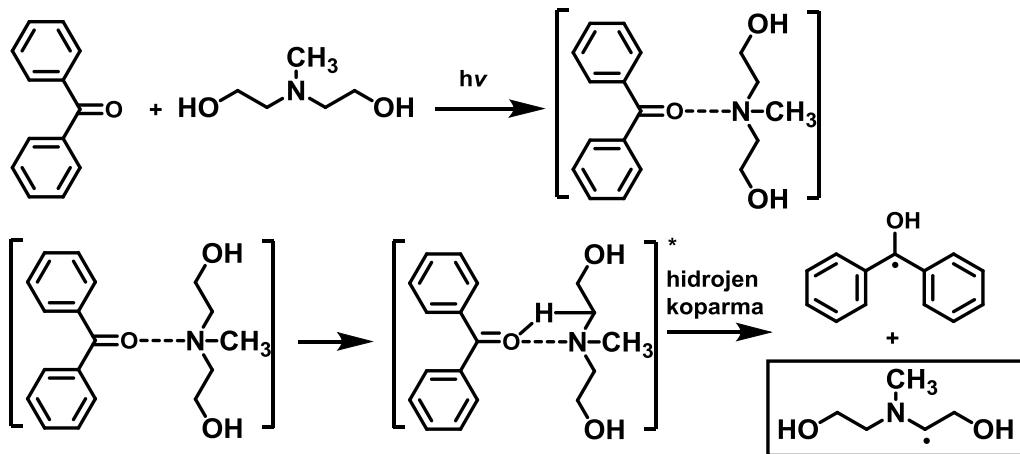
Karbonil bileşiğinden ileri gelen radikaller, genellikle eşleşmemiş elektronun hacimsizliği ve/veya delokalizasyonu nedeniyle vinil monomerlerine karşı reaktif değildir. Benzofenonlar dışında tiyoksanton, antrakininon, keto kumarinler ve bazı 1,2 diketonlar, vinil polimerizasyonun başlatılması için yardımcı başlatıcılarla birlikte birleşmede kullanılır. Daha önce de açıklandığı gibi, hem elektron hem de hidrojen transferi Tip II fotobaşlatıcılar durumunda radikal oluşumunu meydana getirebilir. Sistemlerin çoğunda her iki proste de gerçekleşebilir. Çünkü başlatma, bimoleküler reaksiyon temeline dayanır. Genel itibariyle Tip II fotobaşlatıcılar, Tip I fotobaşlatıcılardan daha yavaştır. Dolayısıyla bu sistemler, karbonil bileşikleri için ışık kaynaklı kimyasal değişimlerin reaktif başlatıcıları olan uyarılmış üçlü hallerin sönümlemesine karşı daha duyarlıdır.

Aslında, düşük triplet(üçlü) enerjili monomerler vasıtasıyla sönmleme(örneğin stiren veya N-vinil karbazol) ya da oksijen vasıtasıyla sıklıkla gözlemlenir ve nispeten düşük kütleme oranlarına neden olabilir. Çizelge 2.2’da görebilirsiniz.

**Çizelge 2.2 :** Benzofenonun monomerler ile sönmlemesinde hız sabitleri.

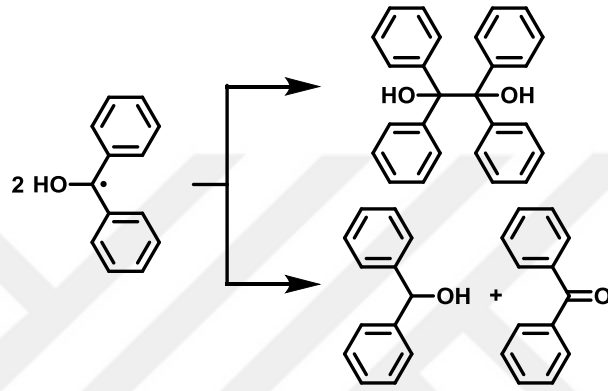
Monomer	kq (I mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Stiren	3.3x10 <sup>9</sup>
N-vinil pirolidon	3.6x10 <sup>8</sup>
Metil metakrilat	6.9x10 <sup>7</sup>
Metil akrilat	7.5x10 <sup>6</sup>

Uygulamalar göz önüne alındığında, yardımcı başlatıcının seçimi büyük bir öneme sahiptir. Aminler, yüksek verimlerinden ve nispeten düşük maliyetlerinden dolayı çoğu zaman kullanılır. Uyarılmış karbonil üçlü halleri, genellikle üçüncül aminlere karşı alkol veya eterlere kıyasla iki ila üç derece daha reaktiftir. Trialkilaminler çok verimlidir ancak bazen güçlü kokuları göz ardı edilir. Alkanolaminler verimli ve daha az kokuludur ancak iyi bir termal kararlılığa sahip değildir ve aynı zamanda nihai polimer malzemenin sararmasına neden olabilir. Aromatik aminler iyi başlatma özelliklerine sahiptir ancak biraz daha pahalıdır. Benzofenonun uyarılmış üçlü türü yoluyla hidrojen bölünme’si üçlü aminlerden(N-metil dietanol amin) birliğe yakın kuantum verimleri ile doldurulan Şekil 2.14’te gösterilmektedir.



**Şekil 2.14 :** Benzofenon/metil dietanol amin sisteminden radikal oluşum mekanizması

Aminden kaynaklı karbon merkezli radikal, uygun monomerlerin serbest radikal polimerizasyonunu başlatabilir.  $\alpha$ -Aminoalkil radikalleri özellikle akrilatların polimerizasyonu için uygundur. Stirenin üçlü sönümlenmesi açısından açıklanabilen stiren polimerizasyonu için daha az verimlidir. Çizelge 2.2’de çeşitli monomerler tarafından üçlü sönümlenmeler için hız sabitleri derlenmiştir. Ketil radikalleri, rezonans kararlılığı ve sterik nedenlerden dolayı olefinik çift bağlara nadiren katkıda bulunur. Bunun yerine Şekil 2.15’te görüldüğü gibi rekombinasyon ve orantısızlaştırma reaksiyonlarına uğrar.



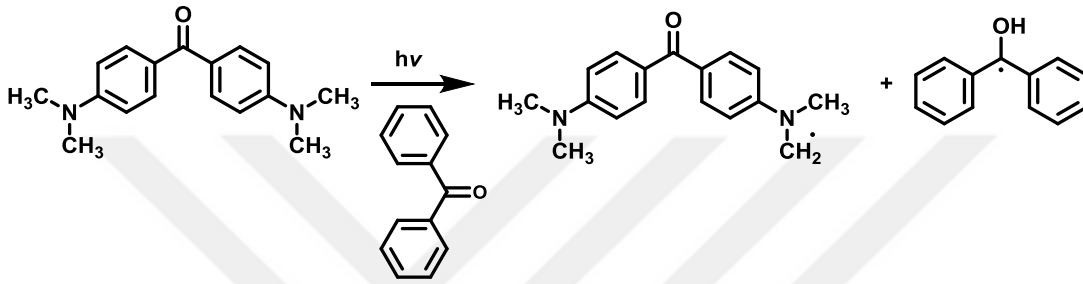
**Şekil 2.15 :** Benzopinakol radikalinin olası reaksiyonları

Ayrıca, polimer zincirlerine katılan ketil kısımlarına ve nispeten kısa zincirlerine yol açan polimerizasyonda zincir sonlandırıcılar olarak görev yapabilirler.

Ketil radikalleri yoluyla zincir sonlanmasını önlemek için onyüm tuzları ya da bazı bromo bileşikleri gibi katkı maddelerinin faydalı oldukları keşfedilmiştir. Ketil radikalleri ile reaksiyona giren bu katkılar böylece zincir sonlanmasını önler. Fenil radikalleri, onyüm tuzları durumunda büyüyen zincirleri durdurma etkileşimi yoluyla üretilir. Böylece bu katkıların tüm etkisi polimerizasyon hızındaki bir artıştır. Son zamanlarda bir alkil ara levha(spacer) vasıtasıyla kovalent olarak bağlanan hidrojen verici amin parçaları ile Benzofenon bazlı başlatıcılar vinil polimerizasyonu için fotobaşlatıcılar olarak sunulmuştur. Tip II fotobaşlatıcıların genel bir şemasını takip etmesine rağmen başlatma, monomoleküler bir reaksiyondur çünkü her iki reaktif bölge de aynı moleküldür. Hidrojen transferinin molekül içi bir reaksiyon olduğu düşünülmektedir.

### 2.2.3.1 Michler'in ketonu

Michlerin ketonu, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenon, yapısında hem kromoforik aromatik keton hem de tersiyer amin gruplarına sahip olan bir diğer verimli Tip II fotobaşlatıcısıdır. Benzofenondan çok daha güçlü 365nm'lik ışığı absorplar. Michler'in ketonu, zemin durumu moleküllerinden foto indüklenmiş hidrojen ayırma gerçekleşebilir, ancak çoğu benzofenon ile birlikte birleşmede kullanılır ve bir hidrojen verici olarak görev yapar. Mekanizma ekscipleks formunda elektron transferini ve sonraki hidrojen aktarımını içerir (Şekil 2.16).

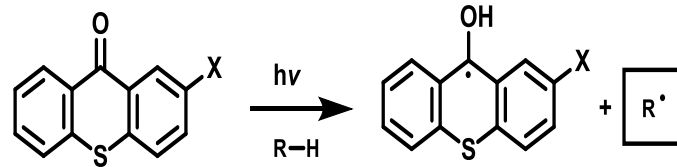


Şekil 2.16 :Michler'in ketonundan UV ışığıyla radikal üretimi

Sinerjik bir etki veren Michler'in keton ve benzofenonunun kombinasyonu önemlidir. Bu sistem, ayrı bileşiklerden aminler ile birlikte birleşmede başlatıcı radikallerin oluşumunda daha verimlidir. Beyaz pigmentli formülasyonlarda, yüksek miktarda Benzofenon/Michler'in keton sisteminin kullanımını engeller. Üstelik, Michlerin ketonuyla ilgili olarak bir karsiyojenite şüphesi vardır.

### 2.2.3.2 Tiyoksantonlar

Tersiyer aminlerle birlikte birleşmede Tiyoksantonlar, benzofenonlarla birlikte uygun olarak kıyaslanan absorpsiyon özellikleriyle birlikte etkili fotobaşlatıcılardır; absorpsiyon maksimumu, ikame örneğine bağlı olarak 380 ile 420 nm arasındadır ( $\epsilon=10^4 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Reaksiyon mekanizması spektroskopik ve lazer fotoliz teknikleri ile kapsamlı bir şekilde araştırılmaktadır. Tersiyer aminlerle birlikte birleşmede tiyoksantonların veriminin benzofenon/amin sistemlerinkine benzer olduğu bulunmuştur (Şekil 2.17).



X = H, Cl, isopropyl R = aminler, alkoller, eterler, tiyoller

**Şekil 2.17 :** Tiyoksantondan UV ışığıyla radikal üretimi

En yaygın kullanılan ticari türevler, 2-kloro tiyoksantan ile 2-izopropil tiyoksantondur. Ayrıca, su bazlı kürlenme formülasyonları için kullanılabilen iyonik tiyoksanton türevleri geliştirilmiştir. Tiyoksantonların neredeyse renksiz olmaları ve nihai ürünlerde sararmaya sebep olmamaları onlara büyük bir avantajdır.

Diğer Tip II başlatıcı sistemlerde olduğu gibi monomer vasıtasıyla sönmüldüğü hesaba katılmalıdır, düşük üçlü enerjilerle birlikte sağlanan monomerler kullanılır. Böylece stirenle birlikte çeşitli tiyoksantonların reaksiyonunun bimoleküler hız sabitleri 3 ila  $6 \cdot 10^9 \text{ I mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 'dir. Akrilonitril için değerler;  $4 \cdot 10^{+5}$  ile  $4 \cdot 10^{+6} \text{ I. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Çok az sönmüleme gösterir. İlginç bir şekilde N-Etoksi-2-metilpiridinyum tuzu monomer(metil metakrilat) ile tiyoksanton ihtiva eden karışıma eklendiği zaman polimerizasyon hızında önemli bir artış gözlenmiştir. Bu etki, başlatıcı etoksi radikallerinin üretimine yol açtığı, piridinyum tuzu ile tiyoksantondan kaynaklanan ketil radikallerinin bir reaksiyonuna dayandırılmıştır.

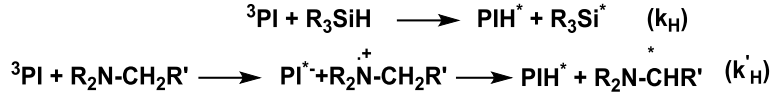
### 2.2.3.3 Ketokumarinler

Tersiyer aminlerle bağlantılı olarak, ketokumarinler büyük ölçüde etkili Tip II fotobaşlatıcı sistemler olarak görev yapar. Bu sistemin spektral duyarlılığı, uygun sübstituentlerin seçimi ile spektrumun görünür kısmının çeşitli dalga boylarına ayarlanabilir. Yardımcı başlatıcılar olarak alkil aril aminler en uygun olanlarıdır [3].

### 2.2.4 Yardımcı fotobaşlatıcılar

II. Tip başlatıcılar I.Tip fotobaşlatıcıları gibi bir  $\alpha$ -bölünmesi geçirerek reaktif iki radikal üretilip polimerizasyonu başlatamazlar dolayısıyla ek bir yardımcı başlatıcı olmadan reaktif moleküller oluşturamadıkları için reaksiyon ortamına amin, alkol veya eter gibi yardımcı başlatıcı görevi gören bir hidrojen verici eklenerek polimerizasyon başlatılır (Şekil 2.18) [21]. Görünür ışık fotopolimerizasyonları için

en yaygın olarak kullanılan fotobaşlatıcılardan biri kamforkinon ve amindir [22]. Aminler, foto başlatıcılı uyarılmış hallere karşı mükemmel bir reaktivite ile karakterize edilen iyi bilinen yardımcı fotobaşlatıcıdır.



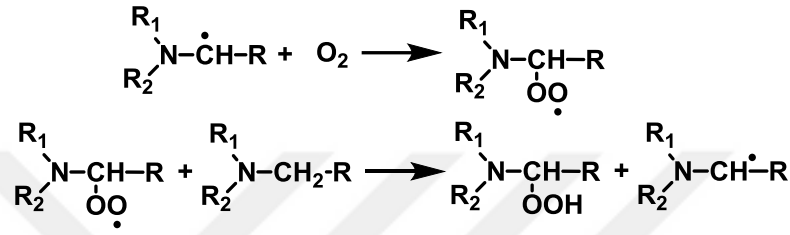
**Şekil 2.18** :Tip II fotobaşlatıcısının silil ve amin yardımcı başlatıcıları ile radikal oluşturma mekanizmaları

Aminoalkil radikalleri etkili bir şekilde akrilatlar katılır. Bununla birlikte aminler, oksijen inhibisyonunu güçlü bir şekilde azaltamaz. Son zamanlarda havalandırılmış koşullar altında büyük ölçüde etkili başlatıcı yapılar olarak silil radikalleri önerilmektedir [23]. Bir  $\alpha$ -hidrojen koparması yoluyla, yardımcı başlatıcılar olarak amin, eter, tiyol, ya da alkol Çizelge 2.3'te sınıflandırıldı.

**Çizelge 2.3** : II. Tip fotopolimerizasyonda kullanılan hidrojen vericiler

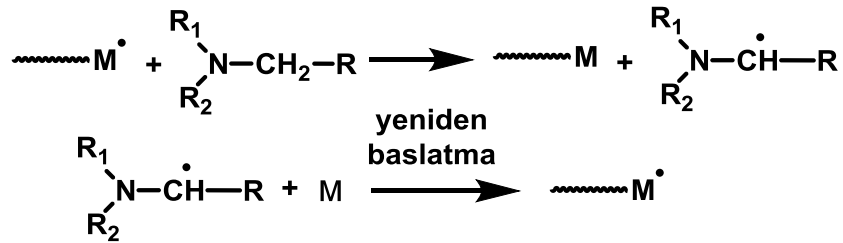
Hidrojen Vericiler	Yapı
<b>Alifatik Aminler</b>	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{R}_2-\text{N}-\text{R}_3 \end{array}$ <p><math>\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{CH}(\text{CH}_3)_2</math>  <math>\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2</math>  <math>\text{R}_3 = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{CH}(\text{CH}_3)_2</math></p>
<b>Aromatik Aminler</b>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{R}$ <p><math>\text{R} = \text{H}, \text{COOH}, \text{COOCH}_2\text{CH}_3, \text{COOC}_8\text{H}_{17}</math></p>
<b>Polimerik Aminler</b>	$\begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>polimer= poli(metil metakrilat), poliakrilatlar ya da poliüretanlar</p>
<b>Dendrimerik Aminler</b>	$\begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Merkez = poligliseroller ya da poli(propilen imin)ler</p>
<b>Akrilatlanmış Aminler</b>	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{N}-\text{R} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{akrilatlar ya da metakrilatlar}</math></p>
<b>Alkoller</b>	$\begin{array}{c} \text{R-OH} \\   \\ \text{R} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{izopropil},</math> hidroksietil metakrilat</p>
<b>Eterler</b>	$\begin{array}{c} \text{R-O-R} \\   \\ \text{R} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{tetrahidrofuran}, \text{benzodioksol}</math> poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli(tetrahidrofuran)</p>
<b>Tiyoller</b>	$\begin{array}{c} \text{R-SH} \\   \\ \text{R} \end{array}$ <p><math>\text{R} = \text{benzimidazol}, \text{benzoksazol},</math> benzitiyazol, tiyoksanton</p>

**Aminler:**  $\alpha$ -aminoalkil radikallerinin oluşumunun kolay olması, oksijen inhibisyonunu tersiyer aminlerin azaltma kabiliyetleri ve monomerlerin çift bağlarına karşı yüksek reaktiviteleri sebebiyle yardımcı başlatıcılar Tip II fotobaşlatıcı sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanılır. Hem oksijen tutucular hem de yardımcı başlatıcılar olarak aminlerin etkinliği yapılarına bağlıdır. Hava varlığında polimerizasyonun hızlandırılmasında etkili olması için aminler oksijenle birlikte  $\alpha$ -aminoalkil radikallerinin reaksiyonunu içeren zincir reaksiyonunu sürdürmek zorundadır(Şekil 2.19).



**Şekil 2.19** :Amin bazlı radikallerin polimerizasyonu etkileyen oksijen inhibisyonunu önlemesi

Öte yandan aminlerin bazı dezavantajları vardır;UV-kürlenmiş ürünlerde sararma eğilimi gösterir; ürünün hidrofiliğini artırır ve alt tabakanın korozyonuna neden olur. Ayrıca, komforkinon için fotobaşlatıcılar olarak fotokürlenebilir dental dolgularda yaygın olarak kullanılanaromatik aminlerin mutajenik olduğu düşünülmektedir. Genel olarak aminler, inert bir atmosferde havadaki polimerizasyon işlemini hızlandırmasına rağmen, stabilize edilmiş  $\alpha$ -amino alkiler yoluyla yavaş yeniden başlatma ya da zincir transfer reaksiyonlarından dolayı geciktirici bir etki uygulayabilir (Şekil 2.20).



**Şekil 2.20** :Amin bazlı radikallerin zincir transfer reaksiyon mekanizması

Alifatik tersiyer amino grupları içeren mono-vinil monomerleri dental kompozitlerde uygulama bulmuştur. Yardımcı monomer olarak kullanılan aminler aynı zamanda yardımcı başlatıcılar olarak da davranabilir [24].

### 2.3 Polietilenimin

Polietilenimin, asit çözültisinde pozitif yüklü bir yapı sağlayan moleküler temelinde amin gruplarıyla birlikte suda çözünebilen bir polimerdir. Aktif amin grupları sayesinde karboksil ya da epoksi grupları gibi bazı aktif gruplarla birlikte diğer maddelerle reaksiyona girebilir [25]. Polietilenimin, katyon gruplarının bir miktarı ile suda çözünebilir bir polimerdir. Çözültileri alkalidir. Aynı zamanda hidrojen bağlarından oluşan bir dizi azot atomu vardır.

Daha önemliside polietileniminin çevre dostu olmasıdır. Aslında, polietilenimin yaygın bir şekilde biyomühendislikte, atık su arıtımı, petrol arıtma endüstrisi, sensör, kaplama endüstrisi, katalizör, membran endüstrisinde uygulanmaktadır. Etileniminin halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenir. Moleküler ağırlığı ve moleküler yapısına göre sınıflandırılan bir dizi ürünleri vardır [26].

### 2.4 Hidrojeller

İlk hidrojeller, 1955 yılında Wichterle ve Lim tarafından hidrofilik poli (2-hidroksietil metakrilat) jeli olarak sentezlenmiştir. Günümüzde gelişimini henüz sürdürmesinden dolayı hala sınırları belirli ve kesin bir terminolojiye sahip olmamasına karşın [27] hidrojeller, genel olarak yapısını korurken suyun büyük bir kısmını bünyesinde tutabilen ve yapısında hidrofilik gruplar ihtiva eden [28], homo ya da hetero polimerik zincirlerin 3 boyutlu polimerik ağ yapıları olarak tanımlanır [29]. Hidrofilik bileşikler hidrojelin şişmesine neden olur, oysa hidrofobik bileşikler mekanik özelliklerin yanı sıra jelin şişme oranını kontrol eder [30]. Suyu absorplama eğilimleri, hidrojel yapıları oluşturan polimerlerde; -OH, -CONH, -CONH<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub>H gibi hidrofilik grupların varlığına bağlanır. Bu grupların yardımı ve ağ'daki etki alanlarından dolayı sulu ortam ve polimer bileşiminin doğasına bağlı olarak, polimer böylece su ile farklı derecelerde birleşir (bazen kütlece %90'dan daha fazla).

Bir hidrojelin su içeriği, onun kendine has fizikokimyasal özelliklerini belirlerken canlı dokuların fiziksel özelliklerine benzeyen bazı ortak özelliklere de sahiptir [31].

Çapraz bağlı homo veya kopolimerik yapıların hidrojel olarak tanımlanabilmesi için -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -COOR vb. gibi polar ve hidrofilik (su sever) fonksiyonel



grupları içermesi gerekir. Bu hidrofilik grupların su ile etkileşmesi sayesinde hidrojen bağları oluşur. Bağlı duruma geçen su molekülleri aracılığıyla hidrofilik gruplar çevresinde kütleli bir büyüme meydana gelir ve jel şişmeye başlar. Terminolojik açıdan şişmiş bir jelde tanımlanan üç tür suyun varlığından bahsedilir.

- **Birincil Bağlı Su:** Hidrofilik gruplar ilk olarak birincil bağlanmış suyun oluşumuna yol açtığı su ile birlikte temas ederek hidrate edilir. Sonuç olarak ağ yapısı şişer ve aynı zamanda su molekülleriyle etkileşim kapasitesi olan hidrofobik gruplar ortaya çıkar.
- **İkincil Bağlı Su:** Ağ yapısının şişmesi ve hidrofobik grupların ortaya çıkması sonucu hidrofobik olarak bağlı suyun oluşumu meydana gelir.
- **Toplam Bağlı Su:** Birincil ve ikincil bağlı suyun çoğu kez kombine edilmesiyle oluşan sudur. Aynı zamanda Serbest su olarak da tanımlanabilir [32].

Kimyasal ve fiziksel jellerin çapraz bağlı olanları hiçbir çözücüde çözünmemektedir. Çapraz bağların ağ yapısı ile fiziksel bütünlük sağlaması, bilim dünyasında şişme davranışına bağımlı hidrojeller tasarlamaya olanak sağlamaktadır [33].

Polimer zincirleri birbirlerine çapraz bağlanma yoluyla bağlanır ve sulu bir çözelti içine daldırılır [30]. Çapraz bağlanma; kovalent bağlar, Hidrojen Bağları, Van der Waals Etkileşimleri ya da Fiziksel Entanglement(düğüm dolaşıklıkları) vasıtasıyla sağlanır. Hidrojellerin hazırlanmasında yaygın bir şekilde kullanılan polimerler ve monomerler şunlardır; poli(2-hidroksi etil metakrilat) (PHEMA), poli(etil metakrilat) (PEMA), poli(akrilamid) (PAA<sub>m</sub>), poli(metakrilik asit) (PMA), poli(akrilik asit)(PAA) poli(glikoz etil metakrilat)(PGEMA), poli(hidroksi propil metakrilat)(PHPMA) [34].

Her hidrojel suya karşı büyük bir afiniteye(affinity) sahiptir. Ve sayısız polimer zincirleri arasında fiziksel ve kimyasal bağlanmanın bir sonucu olarak çözünmeksizin temel ağırlıklarına göre defalarca kez suyu absorbe edebilir. Hidrojellerde suyun akıcı penetrasyonu, şişmeye neden olur ve hidrojellere şeklini kazandırır.

Çeşitli yöntemlerle sentezlenen polimerik hidrojeller, sentezde kullanılan yöntemle bağımlı olarak farklı özelliklere sahip yapılar elde edilebilmektedir [35]. Hidrojel

sentezinde sıklıkla kullanılan metotlardan serbest radikal polimerizasyonu, polimerlerin ışınla ile çapraz bağlanması, polimerlerin kimyasal çapraz bağlanması, polimerlerin fiziksel çapraz bağlanması şeklinde sıralanabilir [34].

Genel itibariyle fiziksel (ısıtma, soğutma, iyonotropik jelasyon, kompleks koaservasyon, Hidrojen bağlanması, ısıya bağlı agregasyon, Freeze Thawing), Kimyasal (Kimyasal Çapraz Bağlanma, Grafting) ya da Radyasyon (yüksek enerji gamma, elektron ışını) gibi yöntemlerle kullanım amaçlarına göre hazırlanır.

Çok geniş uygulama alanlarına sahip olan hidrojeller; gıda katkı maddeleri, biyomedikal implantlarda, ilaç ve tanı ürünlerinde, biyosensörlerde, ilaç taşınımında, yara pansuman malzemelerinde kullanılmaktadır [29].

#### Hidrojellerin sınıflandırılması

1. Hazırlama yöntemine göre
  - a. Homopolimerik hidrojeller
  - b. Kopolimerik hidrojeller
  - c. Çoklu polimerik hidrojeller
  - d. IPN (iç içe geçmiş ağ yapılı) hidrojeller
2. Fiziksel yapılarına göre
  - a. Amorf hidrojeller
  - b. Yarı-kristalin hidrojeller
  - c. Hidrojen bağlı hidrojeller
3. İçerdikleri yan gruplara göre
  - a. Nötral (iyonik olmayan) hidrojeller
  - b. İyonik hidrojeller; Anyonik (negatif yüklü) hidrojeller, Katyonik (pozitif yüklü) hidrojeller
  - c. Poliamfolitik hidrojeller
4. Su içeriklerine göre
  - a. Düşük şişme dereceli (%20-50) hidrojeller
  - b. Orta şişme dereceli (50-90 %) hidrojeller
  - c. Yüksek şişme dereceli (90-99,5 %) hidrojeller
  - d. Süper-absorbant (>99,5 %) hidrojeller [18].

Hidrojeller, günümüzde hala yeni olarak kabul edilen, her geçen gün kullanım alanlarına yenilerinin eklendiği ve gelişimine büyük bir hızla devam etmekte olan cazip bir malzeme grubudur [26].

Hidrojellerin sentezi, kimyasal başlatıcılı serbest radikal polimerleşmesi veya yüksek enerjili ışınlarla başlatılan radikalik zincir polimerleşmesi ile gerçekleştirilmektedir.

Aynı monomerlerle hazırlanan ve her iki yöntemin kullanılmasıyla oluşturulan hidrojel farklı fiziksel özelliklere sahip olacaktır. Hidrojeller aşağıdaki yöntemlerle hazırlanır.

- Kimyasal Çapraz Bağlanma
- Yüksek Enerjili Işıklar

#### **2.4.1 Yüksek enerjili ışınlar ile hidrojel hazırlanması**

Yüksek enerjili ışınlar ile başlatılan radikalik zincir polimerleşmesinde, uyarılma  $\alpha$ ,  $\beta$  ve  $\gamma$  ışınları, elektronlar, protonlar ve nötronlar gibi hızlandırılmış taneciklerin etkisi ile yapılır ve özellikleri itibari ile fotokimyasal polimerleşmeye benzer. Bu yöntemin üstünlükleri, polimerleşmenin katı, sıvı, gaz fazlarından istenilen fazlarda yapılabilmesi ve başka yöntemlerle polimerleştirilmesi zor olan monomerlerin kolayca polimerleştirilmesidir. Ayrıca formülasyonda hidrojellerin gıda, ilaç ve farmasötik endüstrilerde toksik oluşu nedeniyle kullanımını kısıtlayan bir çapraz bağlayıcının olmayışı bu yöntemin önemli avantajlarından. Polimerik hidrojel yukarıda bahsedildiği gibi çeşitli tekniklerle hazırlanabilmelerine rağmen, kullanılan en yaygın yöntem, hidrofilik yapıdaki iyonik olmayan akrilamid (AAm) gibi monomerlerin N-N'-metilenbisakrilamid (BIS) gibi çapraz bağlayıcı eşliğinde serbest radikalik çapraz bağlanma kopolimerizasyonudur. Şişme kapasitesini artırmak için iyonik komonomerler de reaksiyon karışımına eklenebilmektedir. Hidrojellerin hazırlanmasında kullanılan monomerler, polimerizasyon sıcaklığında genellikle katı halde olduklarından, polimerizasyon reaksiyonlarının sulu çözeltilerde yürütülmesi gerekmektedir. Hidrojel yapısı ve özellikleri, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu, monomerlerin konsantrasyonu ve ağısı yapıyı oluşturan birimlerin kimyası gibi doğrudan hidrojinin oluşturulduğu koşullara bağlıdır [36].

#### **2.4.2 Fotopolimerizasyonla sentezlenen hidrojel**

Hidrojellerin polimerizasyonunu sağlayan UV-ışınmasının kullanımı, işletme kolaylığı, maliyet etkinliği, oda sıcaklığında ya da fizyolojik sıcaklıklardaki hızlı kütleme oranları, minimal sıcaklık üretimi ve daha önemlisi çevre dostu bir teknik olmasıdır. Kürlenmiş bir sistemde, etkili bir fotopolimerizasyon işlemi UV ışığına maruz bırakılarak reaktif radikallere dönüştürülen bir fotobaşlatıcının varlığını

gerektirir. Canlı içindeki uygulamalarda, zorlu polimerizasyon koşulları vardır. Çünkü biyolojik sistemler, pek çok monomerler ve organik solventler olarak toksik malzemelerin yokluğunun yanı sıra dar bir kabul edilebilir sıcaklık ve PH aralığı gerektirir. Düşük ışık yoğunluğu, kısa ışınlama süresi, fizyolojik sıcaklık ve düşük organik çözücü düzeyleri, biyolojik sistemlere zarar vermez. Fotobaşlatıcıların etkisinin bu destekleyici öneminin tümü, reaktif bir fotobaşlatıcı ile başlatılan bir polimerizasyon reaksiyonu, düşük ışık yoğunluğunda düşük ışınlama süresi ve ortam sıcaklığında sonuçlandığından dolayıdır. Bu nedenle, bir fotobaşlatıcı aynı zamanda biyoyoumluluk, suda çözünebilirlik, kararlılık, sitotoksisite sağladığı polimerizasyonu başlatmak üzere serbest radikal üreten ışığın spesifik bir dalga boyunda yüksek absorpsiyona sahiptir [37].

Radyasyon yolu ile monomer(leri) ve/veya polimeri uyarmak ve çapraz bağlı yapı elde etmek için elektron demetleri, gama ışınları, X- ışınları veya ultraviyole ışın türleri kullanılmaktadır [38].

Işın ile çapraz bağlama yöntemi, kimyasal katkıların kullanılmaması ve biyopolimerin biyoyoumluluğunu koruması nedeni ile yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Modifikasyon ve sterilizasyonun tek adımda gerçekleştirilmesinden dolayı daha ekonomik olması da oldukça dikkat çekmektedir. Bu yöntem temelinde, gamma ışını ya da elektron demeti gibi yüksek enerjili ışımaya maruz kalan polimer üzerinde serbest radikallerin oluşmasına dayanır. Işımanın etkisi (doğrudan ya da dolaylı) polimerin ortamına (seyreltik çözelti, derişik çözelti, katı hal) bağlıdır.

**Sulu Fazda Işın:** Seyreltik bir polimer çözeltisine uygulanacak ışın ile oluşacak kimyasal değışiklikler “dolaylı etkiye” neden olur. Çoğunlukla ışın su tarafından absorbe edilir. Suyun radyolizi (ışınlanarak bozunma) sonucunda oluşan serbest radikaller çözünmüş haldeki polimer ile etkileşir.

Ancak çok düşük polimer derişimlerinde polimerin zincir yoğunluğu zincirlerin yeniden birleşmesi ya da çapraz bağlanması için yeterli değildir.

**Macun Halinde Işın:** Sulu macun kıvamındaki hidrokolloidlerin çapraz bağlanması oldukça dikkat çekicidir. Bu koşullar altında polimer derişimi yüksektir ve ışının doğrudan etkisi ile serbest radikalleri oluşur. Ayrıca ortamda bulunan su miktarı suyun radyolize uğrayarak radikal oluşturması için yeterlidir.

**Katı Halde Işıma:** Katı haldeki hidrokolloidlerin ışımaya maruz kalması ile moleküler zincir üzerinde radikallerin oluşmasına neden olur. Bu durumda iki sonuç ortaya çıkar.

- a) Makroradikalleri oluşturmak için makromolekülün doğrudan enerji transferi.
- b) Su (nem) varlığına bağlı olarak primer radikallerin oluşması,

Hidrokolloidlerin katı hal radyolizi sırasında, glikozidik bağın kopması sonunda moleküler ağırlığın düşmesine neden olan baskın reaksiyondur. Degredasyon hızı reaktantların derişimine, sıcaklığa, safsızlıklara, substitüye grupların varlığına ve hidrokolloidin molekül ağırlığına bağlıdır [39].

Bugüne kadar ışığa duyarlı malzemeler üzerinde ışıkla aydınlatma yoluyla mekanik özelliklerin kontrol edilmesi amacıyla çeşitli teknikler önerilmiştir. Özellikle son zamanlarda foto-parçalanabilir hidrojellerdeki mikroyapıları üretebilme yetenekleri nedeniyle biyoteknolojide çeşitli uygulamalarda güçlü malzemeler oldukları anlaşılmıştır [40].



### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasallar

**Metil metakrilat:** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Kullanılmadan önce nötral alumina kolonundan geçirilerek saflaştırıldı. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=0.934 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı=100,121 g/mol)

**Hidroksipropilmetakrilat:** Merck Schuchardt OHG firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=1.029-1.030 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı=144.17g/mol)

**Etilenglikoldimetakrilat:** Merck Schuchardt OHG firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=1.048-1.051 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı =198.22 g/mol)

**N,N-Dimetilakrilamid:** Tokya Chemical Industry firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=0.97 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı=99.13 g/mol)

**N,N-Metilenbisakrilamid:** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=1.235 \text{ g/cm}^3$ , 154.17 g/mol)

**Benzofenon:** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. (molekül ağırlığı: 182.217 g/mol)

**Polietilenimin:** BASF firmasından temin edildi ve Lupasol P (750.000 g/mol), Lupasol G20 (1.300 g/mol), Lupasol G35 (2.000 g/mol) olmak üzere üç farklı molekül ağırlığında sahip örnekler kullanıldı. Polimerler %50 (w/v) sulu çözeltiler halinde temin edildi. Kullanılmadan önce bir gün 110 °C’de vakum etüvünde kurutuldu.

**Trietilamin:** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=0.726 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı: 101.19 g/mol)

**Etilamin:** Alfa Aesar firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. ( $d=0.689 \text{ g/cm}^3$ , molekül ağırlığı: 45.08g/mol)

**TEMPO(2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksit):** Sigma-Aldrich Chemistry firmasından temin edildi. Herhangi bir işlem yapılmadan kullanıldı. (molekül ağırlığı = 156.25 g/mol)

**Kullanılan Çözücüler:** Deneysel çalışmaların çeşitli aşamalarında değişik amaçlarla teknik saflıkta, tetrahidrofuran, kloroform, dietil eter, teknik aseton gibi çözücüler hiçbir işlem yapılmadan kullanıldı.

### **3.2 Kullanılan Cihazlar**

#### **UV 6/13-Fotoreaktör**

Kerman Laboratuvar Cihazları şirketi tarafından temin edilmiştir. Fotoreaktörde 350 nm ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambası ve soğutma fanı bulunmaktadır.

#### **Etüv**

Markası WiseVen (fuzzy control system) olan etüv cihazı, sentezlenen numunenin kurutulması amacıyla kullanıldı.

#### **Heidolph Manyetik Karıştırıcı(MR-HEI-Standard)**

Heidolph firmasından temin edilmiştir. Deney tüpünde reaksiyon yapılmak üzere muhafaza edilen kimyasal karışımların birbirleriyle etkin bir şekilde homojenizasyonunu sağlamak amacıyla kullanıldı.

#### **Elektronik Hassas Terazî (Model:AS 200.R2)**

Radwag Wagi Elektroniczne firmasından temin edilmiştir. Yapılan deneyin amacına uygun olarak belli formülasyonlara göre kullanılan kimyasalların gramajlarını ölçmek amacıyla kullanıldı.

#### **Ultrasonik Banyo(Model: LAB.ULT.4032)**

Çalışkan Laboratuvar Ürünleri Tic. Ltd. Şti. firmasından temin edildi. Yapılan deneyler süresince çözünmeyi kolaylaştırmak amacıyla kullanıldı.

### **3.3 Polietileniminin II. Tip Fotopolimerizasyonda Yardımcı Başlatıcı Olarak**

#### **Kullanımı**

Öncelikle fotobaşlatıcı sistemi monofonksiyonlu metil metakrilat monomer serbest radikal fotopolimerizasyonu deneylerinde test edildi.



Sırayla şu adımlar izlendi; 1 adet şilifli tüpün içine Lupasol(P,G20 ve G35)'den Çizelge 4.1'de belirtilen miktarlarda eklendi. Daha sonra tüpün içerisine 1 ml metil metakrilat ve 1 ml kloroform ilave edildi. Son olarak farklı miktarlarda benzofenon ilave edilerek ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla azot gazından geçirildi. Daha sonra deney tüpleri UV fotoreaktörde 1 saat aydınlatıldı. Tüpteki numune katılaştıktan sonra reaktörden çıkartıldı içine manyetik karıştırıcı varlığında 1 ml THF eklenerek çözdürülerek 10 ml metanolde çöktürüldü. Süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek çökelek süzüntüden ayrıldı. Süzgeç kağıdı 1 gün oda sıcaklığında vakum etüvünde bekletilerek kuruması sağlandı. Daha sonra hassas tartıdasüzgeç kağıdı tartıldı ve önceki boş ağırlıkları arasındaki fark alınarak verimleri hesaplandı.

### **3.4 Benzofenon/Polietilenimin Fotobaşlatıcı Sistemiyle Hidrojel Sentezi**

Polietileniminin farklı molekül ağırlıklarındaki(P,G20,G35) türleri çeşitli çapraz bağlayıcılar varlığında ya da çapraz bağlayıcılar olmadan farklı formülasyonlar oluşturuldu. Hazırlanan formülasyonlar Uv-ışınlarına maruz bırakılarak fotopolimerizasyon yoluyla bir dizi hidrojel sentezlendi. Deney süresince sırayla şu adımlar izlendi; polietilenimin deney tüpünde tartılarak üzerine çapraz bağlayıcı(çapraz bağlayıcı olmadan da denendi) ilave edildi. Tüpün içindeki karışım her bir deney için Çizelge 4.2'de belirtilen süreler boyunca ultrason cihazında bekletildi ve arada spatül yardımı ile homojen bir şekilde hazırlandı. Tüpün içindeki çözünen karışıma 0.274 mmolTip II fotobaşlatıcı(benzofenon) ilave edildi ve tüpün çevresi bir alüminyum folyo ile sarılarak manyetik karıştırıcı yardımıyla iyice çözünen kadar karıştırıldı. Tüpün içindeki homojen viskoz karışım, ucu açık enjektör'e boşaltıldı ve 1dk azot gazından geçirildikten sonra fotoreaktör'e yerleştirilerek 1 saat aydınlatıldı. Sonra tamamıyla katılaştıran numuneler1 gün etüvde bekletilerek kurutuldu. Daha sonra sentezlenen her bir numune için şişme testleri uygulandı.

### **3.5 Şişme Testleri**

Boş şişenin ağırlığı tartıldı, sentezlenen hidrojelden ufak bir kesit tartıldı. Bu kesit ile şişenin toplam ağırlığı tartıldı ve toplam ağırlıktan boş şişenin ağırlığı çıkarıldı. Bulunan bu ağırlıkların arasındaki fark; hidrojinin ağırlığı olarak hesaplandı. Hidrojel parçaları içi saf su ile dolu olan bir kavanozun içine konuldu, 24 saat sonra hidrojel

parçasının son ağırlığı ile ilk ağırlığı arasındaki fark her bir deney için aşağıdaki formüle göre hesaplanarak sonuçlar çizelge 4.2’te raporlandı.

$$\% = \frac{W_s - W_D}{W_D} \times 100$$

**Ws** : Şişmiş Durumdaki Hidrojel Ağırlığı

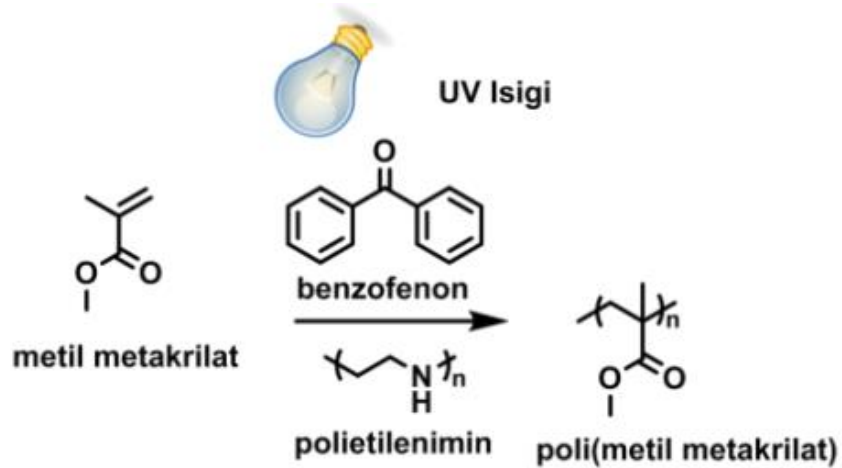
**Wd** : Kuru Durumdaki Hidrojel Ağırlığı

### 3.6 Model Çalışması

Bir adet deney tüpüne bağıt yardımıyla 0.16 mmol Tempo’ya ve 0.137 mmol olacak oranda benzofenon konuldu ve üzerine 0.125 mmol Lupasol G-35 ilave edildi. Ve daha sonra bu karışımı çözmek amacıyla üzerine 1 ml kloroform ilave edilerek manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyoda bekletilerek iyi çözünmesi sağlandı. İyice karıştırıldıktan sonra inert bir ortam sağlamak üzere 1 dk süreyle azot gazından geçirildi. Sonra UV-fotoreaktöre yerleştirilerek 2 saat bekletildi. Numune fotoreaktörden çıkarıldı ve 5 ml eter ile bir kaç kez yıkandı, çöktürölmek üzere bir huni yardımıyla süzgeç kağıdı üzerinde süzölmek üzere çöktüröldü, ve bu çökelek iyice kurutulmak üzere etüvde 24 saat bekletildi.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

II. Tip fotopolimerizasyon hidrojen transfer reaksiyonu sonucu oluşan radikaller ile gerçekleştirilen bir yöntemdir. Radikaller, hidrojen transferi reaksiyonları ile foto-uyarılmış aromatik karbonil bileşiklerinin indirgenmesi ile bimoleküler bir proseste üretilmektedir. Genellikle diaromatik karbonil moleküller (benzofenon ve tiyoksanton gibi) ışığı absorblar daha sonra amin gibi bir hidrojen vericiden hidrojen transfer edilerek hem karbonil bileşiğinde inaktif hem de amin molekülü üzerinde bir reaktif radikal oluşturur. Akrilat ve metakrilat gibi fotopolimerizayonda sıklıkla kullanılan monomerler amin molekülleri üzerindeki radikallere saldırarak polimerizasyonu başlatmaktadır. Daha sonra çoğalma, zincir transferi ve sonlanma basamakları klasik termal yollar ile başlatılan serbest radikal polimerizasyonu ile aynıdır. Bu çalışmanın amacı üzerinde farklı amin türleri barındıran polimerik amin olarak da bilinen polietilenimin'in II. Tip fotopolimerizasyonda hidrojen verici molekül olarak kullanılmasıdır. Öncelikle tek fonksiyonlu monomer olarak metil metakrilat, fotobaşlatıcı olarak benzofenon, çözücü olarak kloroform ve farklı molekül ağırlıklı polietilen iminlerde hidrojen verici moleküller olarak II. Tip fotopolimerizasyonda test edildi (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1** : Polietilenimin'in hidrojen verici olarak metil metakrilatın II. Tip fotopolimerizasyonda kullanımı

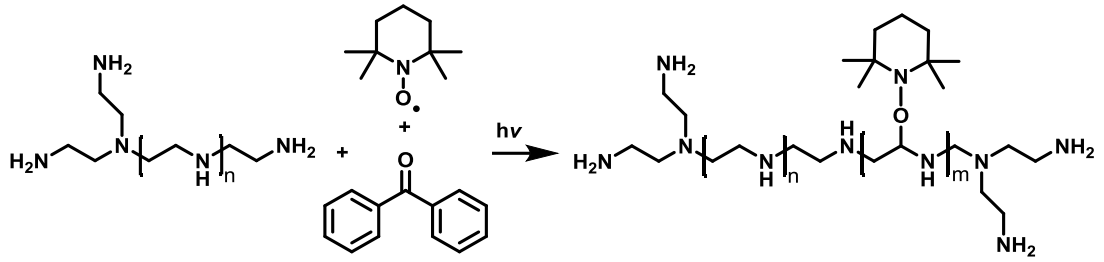
Öncelikle farklı molekül ağırlıklı polietilenimin ve eşdeğer yapıda olan küçük molekül ağırlıklı etilenamin'in verimleri II.tip fotopolimerizasyonda kıyaslandı (Çizelge 4.1). Molekül ağırlıkları 750.000, 1.300 ve 2.000 g/mol olan Lupasol P, G20 ve G35 olmak üzere üç farklı polietilenimin kullanıldı. Tüm polimerizasyon tepkimeleri aynı süre ve ışık kaynağı olmak üzere benzer koşullarda gerçekleştirildi. Sadece hidrojen verici molekül ve konsantrasyonu değiştirildi. Üç farklı molekül ağırlıklı polietilenimin ile hazırlanan D2, D3 ve D4 örneklerinde 1 saat aydınlatma sonucu yaklaşık %34-42 dönüşüm elde edilmiştir. Aynı koşullarda etilenaminli D1 numunesinde verim %71 olarak kayıt edilmiştir. Benzofenon miktarı iki katına çıkartıldığı zaman verimlerde de kayda değer artışlar gözlenmiştir. Sonuç olarak Çizelge 4.1'yi özetlersek polietilenimin/benzofenon fotobaşlatıcı sistemi metil metakrilatı başarılı bir şekilde polimere dönüştürmüştür.

**Çizelge 4.1 : Polietilenimin'in hidrojen verici molekül olarak kullanımı<sup>a</sup>**

	[BP] (mmol)	HV	MA (g/mol)	[HV] (mmol)	Verim (%)
<b>D1</b>	0.2	EA	45.08	15.3	71
<b>D2</b>	0.2	G-35	2000	0.05	34
<b>D3</b>	0.2	G-20	1.300	0.03	37
<b>D4</b>	0.2	P	750.000	$6.0 \times 10^{-5}$	42
<b>D5</b>	0.4	G-35	2000	0.05	69
<b>D6</b>	0.4	G-20	1.300	0.03	63
<b>D7</b>	0.5	P	750.000	$12 \times 10^{-5}$	59

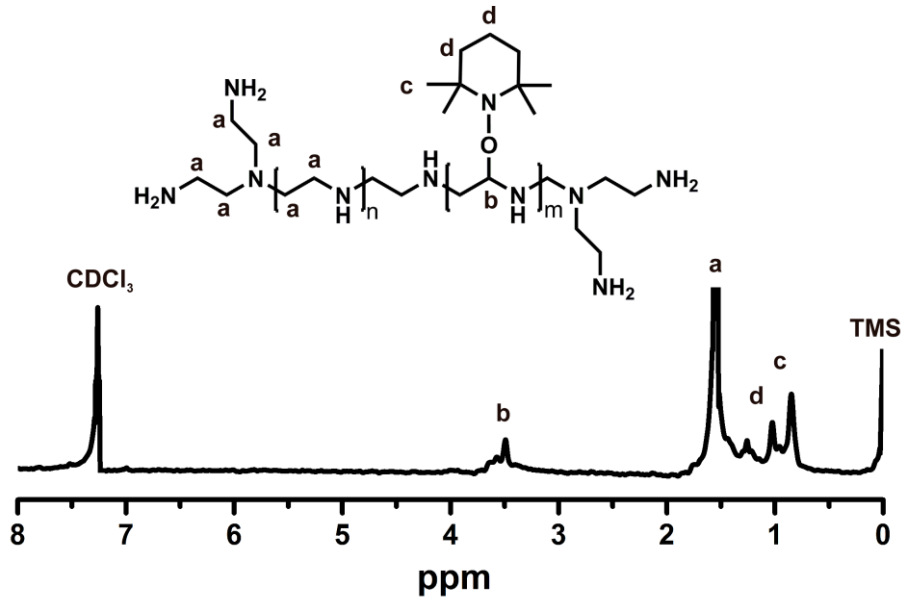
<sup>a</sup>Tüm örnekler için 8.5 mmol MMA kullanıldı ve 1 saat UV'de bekletildi.

Daha sonra radikal oluşum mekanizmasını incelemek için bir model çalışması gerçekleştirildi. Bu çalışma monomer kullanmadan üretilen radikaller ile birleşerek polietilenimin üzerine bağlanan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloksi (TEMPO) kararlı radikal varlığında gerçekleştirildi. Yine bu deneyde polietilenimin kloroform içinde çözüldü içerisine benzofenon ve TEMPO eklenerek azot gazı geçirilerek inert atmosfer oluşturuldu. Daha sonra deney tüpü UV ışığı altında 1 saat aydınlatıldı ve dietileterde çöktürülerek saflaştırıldı. Elde edilen ürünün yapısı <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemiyle karakterize edildi.



**Şekil 4.2** : Polietilenimin'in ile TEMPO radikali ile model çalışması

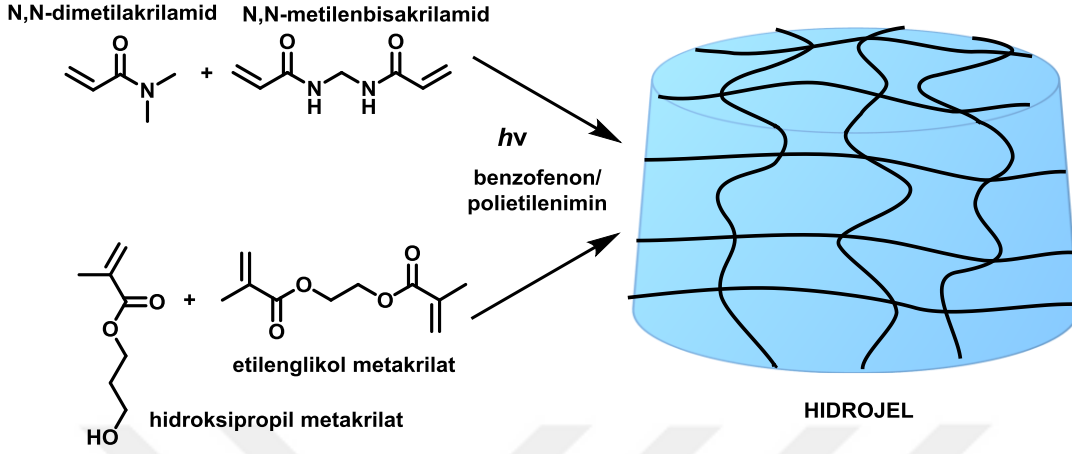
Polietilenimin-TEMPO malzemesinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunu incelediğimizde hem polietilenimin hem de TEMPO gruplarının karakteristik protonlarına ait pikler gözlemlenmiştir. TEMPO grubunun metil ( $-\text{CH}_3$ ) (c) ve metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) (d) protonları 0.9-1.2 ppm aralığında tespit edilmiştir. Öte yandan polietilenimin'in tekrarlanan üniteindeki metilen ( $-\text{CH}_2-$ ) (a) protonları 1.5 ppm civarında çıkmıştır. Ayrıca TEMPO ile bağlanan polietilenimin karbonu üzerindeki metil ( $-\text{CH}-$ ) (b) protonları 3.4 ppm bölgesinde tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Sonuç olarak  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi yöntemine göre polietilenimin üzerindeki karbon atomlarından UV ışığını absorplayan benzofenon moleküllerinin hidrojen transfer etmesi sonucunda radikaller oluşturulduğu ispat edildi.



**Şekil 4.3** : Polietilenimin (G-35)-TEMPO molekülünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Benzofenon/polietilenimin fotobaşlatıcı sistemi ile hidroksipropil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat ve N,N-dimetilakrilamid/N,N-metilenbisakrilamid monomer/çaprazbağlayıcı çiftleri kullanılarak iki farklı seri hidrojel sentezlendi. Tüm

hidrojel sentezleri eşdeğer koşullarda yani aynı süre ve ışık kaynağında farklı formülasyonlar hazırlanarak gerçekleştirildi (Şekil 4.4 ve 4.5). Hidrojellerin gerçek görüntüleri şekil 4.5 görülmektedir.



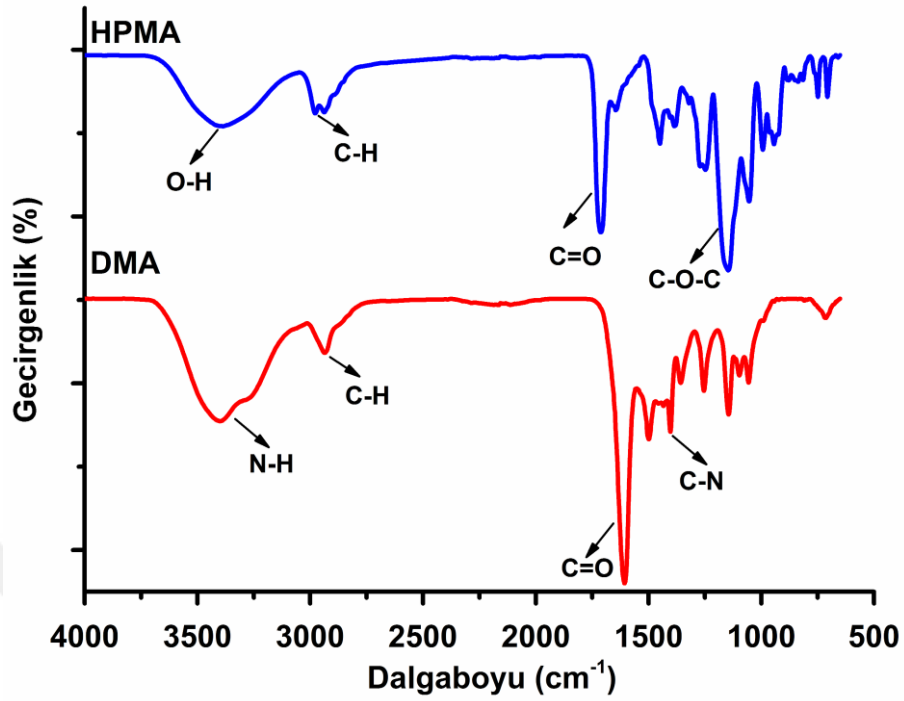
Şekil 4.4 : Hidrojel Sentezi



Şekil 4.5 : Hidroksipropil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat ve N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid hidrojellerinin görüntüleri

Sentezlenen hidrojellerin yapıları FT-IR spektroskopisiyle aydınlatıldı (Şekil 4.6). İlk seri hidroksipropil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat hidrojellerin yapılarında OH grupları  $3500\text{ cm}^{-1}$ , alifatik C-H grupları  $2940\text{ cm}^{-1}$  ester grubundaki C=O ve C-O-C grupları  $1740$  ve  $1100\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir. İkinci seri N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid hidrojellerinin yapıları incelendiğinde N-H grubu  $3400\text{ cm}^{-1}$ , alifatik C-H grupları  $2940\text{ cm}^{-1}$  amid grubundaki C=O ve C-N grupları  $1620$  ve  $1420\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir. Sonuç olarak FT-IR

spektroskopisi yöntemine göre hidrojenlerin yapıları metakrilat/alkol ve amin/amid temelli olduğu ispat edildi.



Şekil 4.6 : Hidroksi propil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat ve N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid hidrojenlerinin FT-IR spektrumları

İki farklı seri sentezlenen hidrojenlerin verimleri ve şişme özellikleri gravimetrik olarak belirlendi. Tüm hidrojenlerin verimleri incelendiğinde genellikle çapraz bağlayıcı konulmadan elde edilen örneklerin % 60-70 civarında, diğer çapraz-bağlayıcı ilave edilen örneklerde ise %80'in üstünde olduğu tespit edilmiştir. Şişme testleri için her bir hidrojel parçası içi saf su ile dolu olan bir kavanozun içine konuldu, 24 saat sonra parça bir kağıt mendil ile kurulandıktan sonra ilk ağırlık ile son ağırlık arasındaki fark belirlenerek şişme oranları tayin edildi. Hidroksi propil metakrilat/etilenglikoldimetakrilat (HPMA/EGDM) hidrojenlerinin şişme yüzdeleri %10 civarında olduğu tespit edilmiştir. EGDM çapraz bağlayıcısı ilave edilmeden hazırlanan örneklerde ise şişme yüzdeleri %20-50 arasında hesaplanmıştır. Bu sonucu HPMA/EGDM hidrojenlerinde ilave çapraz bağlayıcı ile daha yüksek çapraz bağlanma oranına sahip hidrojenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. EGDM ilave edilmeden hazırlanan hidrojenlerde dağılmamasından dolayı PEI ve HPMA monomerinde kaynaklı düşük bir çapraz-bağlı yapısında varlığından söz edebiliriz. İkinci seride N,N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid (DMA/MBAA)

monomer çifti kullanıldı. Şişme testleri incelendiğinde çapraz bağlayıcı MBAA konsantrasyonunun oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. MBAA miktarı 0.7 den 2.6 ya çıkarıldığında şişme yüzdeleri %100 civarında %20 civarına düştüğü gözlemlenmiştir. Diğer taraftan 0.7 den 0.3 düşürüldüğü zaman şişme yüzdelerinde 2 kat artış gözlemlenmiştir. Bu sonuçlarda çapraz bağlayıcı miktarının hidrojel sentezinde oldukça kritik bir rol oynadığı söylenebilir.

**Çizelge 4.2 :** Benzofenon/polietilenimin fotobaşlatıcı sistemiyle hidrojel sentezi

	HV	[HV] (mmol)	[M]	[M] (mmol)	[ÇB]	[ÇB] (mmol)	Verim (%)	Şişme (%)
<b>D8</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	HPMA	6.9	EGDM	0.504	78.4	8.7
<b>D9</b>	G-20	0.04	HPMA	6.9	EGDM	0.504	75.6	11.0
<b>D10</b>	G-35	0.03	HPMA	6.9	EGDM	0.504	79.1	10.9
<b>D11</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	HPMA	6.9	-	-	65.2	22.8
<b>D12</b>	G-20	0.04	HPMA	6.9	-	-	66.8	36.5
<b>D13</b>	G-35	0.03	HPMA	6.9	-	-	69.3	47.8
<b>D14</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	DMA	10.1	MBAA	0.7	90.3	71.0
<b>D15</b>	G-20	0.04	DMA	10.1	MBAA	0.7	94.1	102.2
<b>D16</b>	G-35	0.03	DMA	10.1	MBAA	0.7	88.1	113.4
<b>D17</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	DMA	10.1	MBAA	1.3	85.3	52.5
<b>D18</b>	G-20	0.04	DMA	10.1	MBAA	1.3	89.8	24.4
<b>D19</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	DMA	10.1	MBAA	2.6	79.0	17.0
<b>D20</b>	G-20	0.04	DMA	10.1	MBAA	2.6	83.1	4.2
<b>D21</b>	G-35	0.03	DMA	10.1	MBAA	2.6	78.0	43.0
<b>D22</b>	P	6.7.10 <sup>-5</sup>	DMA	10.1	MBAA	0.3	98.7	192.9
<b>D23</b>	G-20	0.04	DMA	10.1	MBAA	0.3	96.6	178.7
<b>D24</b>	G-35	0.03	DMA	10.1	MBAA	0.3	99.0	215,1



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı molekül ağırlıklı polietileniminlerin II. Tip fotopolimerizasyonda yardımcı başlatıcı olarak kullanılması incelenmiştir. Öncelikle polietilenimin ile hazırlanan formülasyonlar yapısal olarak kendine yakın düşük molekül ağırlıklı etilenaminli formülasyon ile kıyaslandı. Üç farklı molekül ağırlıklı polietilenimin ile hazırlanan örneklerin de dönüşümleri yaklaşık %34-42 dönüşüm elde edilmiştir. Aynı koşullarda etilenamin örneğinin verim %71 olarak kayıt edilmiştir. Benzofenon miktarı iki katına çıkartıldığı takdirde verimlerde de büyük oranda artış görülmüştür.

Diğer taraftan, polietilenimin üzerinden radikal oluşumunu bir model çalışması ile H-NMR spektroskopisiyle kanıtlandı. Monomersiz ortama kararlı TEMPO radikali eklenerek bu radikaller PEI üzerinde oluşan radikaller ile birleşerek polietilenimin-TEMPO bileşiği elde edildi. Spektroskopi sonucuna göre her iki bileşene ait karakteristik pikler uyarılmış benzofenonun PEI üzerinden hidrojen kopararak radikal oluştuğunun ispatıdır.

Çalışmanın bir sonraki basamağında hidroksipropilmetakrilat/etilenglikoldimetakrilat (HPMA/EGDM) ve N-dimetilakrilamid/ N,N-metilenbisakrilamid (DMA/MBAA) monomer çiftleri kullanılarak iki farklı seri hidrojel sentezlendi. Hazırlanan hidrojellerin verimleri ve şişme özellikleri gravimetrik olarak belirlendi. Tüm hidrojellerin verimleri incelendiğinde genellikle çapraz bağlayıcı konulmadan elde edilen örneklerin % 60-70 civarında, diğer çapraz-bağlayıcı ilave edilen örneklerde ise %80'nin üstünde olduğu belirlendi. HPMA/EGDMhidrojellerinin şişme yüzdeleri %10 gibi düşük çıkarken DMA/MBAA hidrojellerde bu oran %100 civarında hesaplanmıştır. MBAA çapraz bağlayıcı miktarı 0.7 den 0.3 düşürüldüğü zaman şişme yüzdelerinde 2 kat artış gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak benzofenon/polietilenimin II. Tip fotobaşlatıcı sisteminin lineer ve çapraz bağlı yapıların hazırlanmasında etkili ve kolay bir teknik olduğu keşfedilmiştir. Bu yöntemle çevreye duyarlı ve düşük uçucu madde içeren formülasyonlar hazırlanarak bir çok uygulamada tercih edilmesi mümkündür.



## KAYNAKLAR

- [1]Taşdelen M. A., Demirel A. L.,Yagcı Y., Poly (propylene imine) dendrimers as hydrogen donor in type 2 photoinitiated free radical polymerization, *European Polymer Journal*, 43(2007)4423-4430.
- [2]Oytun F., Fotobaşlatıcı Serbest Radikal Polimerizasyonda Oksijen İnhibisyonunun Önlenmesi, “Yüksek Lisans Tezi” İstanbul Teknik Üniversitesi, 2013.
- [3]Arşu N., Reetz I., Yagcı Y., and Mishra M. K., , Photoinitiated Radical Vinyl Polymerization, Handbook of Vinly polymers.
- [4]Sarıkeçe I. B., Fotopolimerizasyon Yöntemi İle Poli(siklohegzan Oksit)/Montmorillonit Nanokompozitinin Hazırlanması, “Yüksek Lisans Tezi” Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2013.
- [5]Manap M, Tiyoksanton Bazlı Kinoksalin İçeren Tek Bileşenli Fotobaşlatıcıların Sentezi Ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi, “Yüksek Lisans Tezi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2007.
- [6]Balta D. K., Poliaromatik Fotobaşlatıcıların Sentezi: Fotofiziksel Ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, “Doktora Tezi”, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2009.
- [7]Gad S.C.,Ethyleneimine, *Reference Module in Biomedical SciencesEncyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, 2014, Pages 532–534
- [8]Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, Additives and Ingredients, their Composition, Functions, Strategies for Use. (t.y)., <https://projects.ncsu.edu/project/hubbepaperchem/PEI.htm>.
- [9]Neville F., Murphy T., Wanless E.J., The formation of polyethyleneimine-trimethoxymethylsilane organic-inorganic hybrid particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, A: *Physicochem.Eng.Aspects*, 431 (2013) 42-50.
- [10]Liu Y., Yang J., Xie M., Xu J., Li Y., Shen H., Hao J., Synthesis of polyethyleneimine-modified magnetic iron oxide nanoparticles without adding base and other additives, *Materials Letters*, 193 (2017) 122-125.
- [11]Reybier K., Zairi S., Jaffrezic-Renault N., Herlem G., Trokourey A., Fahys B., Polyethyleneimine as a pH sensitive film for potentiometric transducers, *Materials Science and EngineeringC*, 14 (2001) 47–53.
- [12]Casa-Resino I d.l., Perez-Lopez M., Soler-RodriguezF., Methyl Methacrylate, Reference Module in Biomedical Sciences, *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, (2014) 314-317.
- [13]Liang A.,Zhang L., Xiong Y., Wu Q., Tang H., A facile method to prepare a polyethylene glycol modified polysilane as a waterborne photoinitiator, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 299 (2015) 9–17.
- [14]Luo A.,Jiang X., Yin J., Thioxanthone-containing renewable vegetableoil as photoinitiators, *Polymer*, 53 (2012) 2183-2189.
- [15]ÖzdemirK., Sitrik Asit Esaslı Biyobozunur Polimerlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, “Yüksek Lisans Tezi”, Yalova Üniversitesi, 2013.

- [16]Wang K., Yang K., Yu. Q., Novel polymeric photoinitiators with side-chain benzophenone: Facile synthesis and photopolymerization properties without coinitiator, *Progress in Organic Coatings*, 77 (2014) 1929–1934.
- [17]Sekerci C., 1-Hidroksi-4-(Karboksimetoksi) Tiyokzanton Fotobaşlatıcısının Sentezi Ve Fotopolimerizasyondaki Etkinliğinin İncelenmesi, “Yüksek Lisans Tezi” 2011.
- [18]Ki S. C., Shih H., Lin C.-C., Facile preparation of photodegradable hydrogels by photopolymerization, *Polymer*, 54 (2013) 2115-2122.
- [19]Matsushima H., Hait S., Li Q., Zhou H., Shirai M., Hoyle C. E., Non-extractable photoinitiators based on thiol-functionalized benzophenones and thioxanthenes, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 1278–1287
- [20]Cesur B., Karahan O., Agopcan S., Eren T. N., Okte N., Avcı D., Difunctional monomeric and polymeric photoinitiators: Synthesis and photoinitiating behaviors, *Progress in Organic Coatings*, 86 (2015) 71–78.
- [21]Sevinç D., Arsu N., Benzoin İçeren Fotobaşlatıcı ve Polimerik Başlatıcıların Sentezi, Fotofiziksel ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, (t.y)., <http://kimyakongreleri.org/2010/2010-1000.pdf>.
- [22]Xu H., Wu G., Nie J., Synthesis and photopolymerization characteristics of amine coinitiator, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008) 254–259.
- [23]Tehfe M. A., El-Roz M. , Lalevée J., Morlet-Savary F., Graff B. , Fouassier J. P., Bifunctionalco-initiators: A new strategy for the design of efficient systems in radical photopolymerization reactions under air, *European PolymerJournal*, 48 (2012) 956–962.
- [24]Tasdelen M. A., New Initiating Systems For Free Radical Photopolymerization, “Doktora Tezi”, Istanbul Technical University, 2008.
- [25]Shan C., Wang L., Han D., Li F., Zhang Q., Zhang X., Niu L, Polyethyleneimine-functionalized graphene and its layer-by-layer assembly with Prussian blue, *Thin Solid Films*, 534 (2013) 572–576.
- [26]Guancheng J., Yourong Q., Yuxiu A., Xianbin H., Yanjun R., Polyethyleneimine as shale inhibitor in drilling fluid, *Applied Clay Science*, 127–128 (2016) 70-77.
- [27]Argun A., Kendi Kendini Onarabilen Hidrofobik Modifiye Poliakrilamid Hidrojelinin Mekanik Özelliklerine Bileşenlerinin Etkisinin İncelenmesi, “Yüksek Lisans Tezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2013.
- [28]Qiu Y., Park K., Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (2012) 49-60.

- [29]**Padhi J. R., Nayak D., Nanda A., Rauta P. R., Ashe S., Nayak B.,** Development of highly biocompatible Gelatin & i-Carrageenan based composite hydrogels: In depth physiochemical analysis for biomedical applications, *Carbohydrate Polymer*, 153 (2016) 292-301.
- [30]**Mahinroosta M., Farsangi Z. J., Allahverdi A., Shakoori Z.,** Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications, *Materials Today Chemistry* 8 (2018) 42-55.
- [31]**Hamidi M., Azadi A., Rafiei P.,** Hydrogelnanoparticles in drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (2008) 1638–1649.
- [32]**Tanrıverdi F.,** Bazı Hidrojellerin Sentezi Ve Şişme Özelliklerinin İncelenmesi, “Yüksek Lisans Tezi”, Selçuk Üniversitesi, 2007.
- [33]**Mutlu H. B.,** Hint Yağı Temelli Poliüretan Hidrojel Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonu, “Yüksek Lisans Tezi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, 2008.
- [34]**Thakur V. K., Thakur M. K.,** Recent advances in green hydrogels from lignin: a review, *International Journal of Biological Macromolecules*, 72 (2015) 834-847.
- [35]**Shahırdavarpanah S.,** Antimikrobiyal Ajan Salan Hidrojel Bazlı Doku Genişleticilerin Geliştirilmesi, “Yüksek Lisans Tezi” Hacettepe Üniversitesi, 2015.
- [36]**Sop E. S.,** Doku Genişletme Amaçlı Hidrojel Sentezi, Karakterizasyonu Ve Şişme Kinetiği, “Yüksek Lisans Tezi”, 2013.
- [37]**Karaca N., Temel G., Balta D. K., Aydın M., Arsu N.,** Preparation of hydrogels by photopolymerization of acrylates in the presence of Type I and one-component Type II photoinitiators, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 209 (2010) 1–6.
- [38] **Yolcu F.,** Biyoaktif Molekülün Kontrollü Salımında Kullanılmak Üzere Biyouyumlu Taşıyıcı İmplantların Sentezlenmesi Ve Kontrollü Salım Mekanizmasının Belirlenmesi, “Yüksek Lisans Tezi”, Gazi Üniversitesi, 2009.
- [39]**Selen F.,** Uv Işıklı Çapraz Bağlanma Derecesi Değişebilen Hidrojellerin Sentezi Ve Çeşitli Özelliklerinin İncelenmesi, “Yüksek Lisans Tezi”, Yalova Üniversitesi, 2015.
- [40]**Yanagawa F., Mizutani T., Sugiura S., Takagi T., Sumaru K., Kanamori T.,** Partially photodegradable hybrid hydrogels with elasticity tunable by light irradiation, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126 (2015) 575–579.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Sema ŞİMŞEKLİ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Bursa(Osmangazi) 03.01.1989

**Adres:** BahçelievlerMah., Fatih Cad., Öğretmen Cihan Aras Sok., Onur Apt. Yalova (Merkez).

**E-Posta:** sema\_18\_77@hotmail.com

**Lisans:** Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Şimşekli, S.,** Ozdemir, K. Tasdelen, M. A., Benzofenon/Polietilenimin Fotobaşlatıcı Sistemiyle Hidrojel Sentezi, *Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 2018, Eskisehir, Türkiye

