

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARLA LİNEER KOPOLİMERLERE
DÖNÜŞTÜRÜLEBİLEN YÜKSEK DALLANMALI KOPOLİMERLERİN TEK
KADEMEDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seçil BABAÖĞLU

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2016

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARLA LİNEER KOPOLİMERLERE
DÖNÜŞTÜRÜLEBİLEN YÜKSEK DALLANMALI KOPOLİMERLERİN TEK
KADEMEDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Seçil BABAĞLU
(145101013)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL

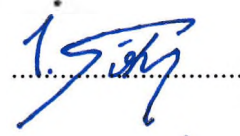
HAZİRAN 2016

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 145101013 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Seçil BABAÖĞLU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARLA LİNEER KOPOLİMERLERE DÖNÜŞTÜRÜLEBİLEN YÜKSEK DALLANMALI KOPOLİMERLERİN TEK KADEMEDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

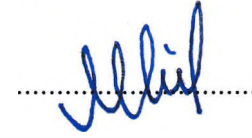
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL**
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA
Yalova Üniversitesi



Doç. Dr. Demet KARACA BALTA
Yıldız Teknik Üniversitesi



Teslim Tarihi : 12 Mayıs 2016
Savunma Tarihi : 2 Haziran 2016

Babama,

ÖNSÖZ

Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'ne çalışmalarım için gerekli imkanı sağladığı için teşekkür ederim.

Sağladıkları imkanlarla çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK (Proje numarası: 214Z170)' a teşekkür ediyorum.

Üniversite hayatıma başladığım andan itibaren kapıldığım her umutsuzlukta yanımda olan, yeri geldiğinde beni yüreklendiren tavıyla yeri geldiğinde laboratuvar çalışmalarında ve aldığım derslerimde yanımda olan, desteğini her daim yanımda hissettiğim ve her zaman örnek aldığım saygı değer hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. İ. Gökhan TEMEL' e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Sayın jüri üyelerim Doç. Dr. Demet KARACA BALTA ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet Arif KAYA' ya,

Tez analizlerim için yardımını esirgemeyen Dr. Nurcan KARACA' ya,

Tez çalışmalarım boyunca her konuda maddi manevi desteğini benden esirgemeyen değerli meslektaşlarım Merve ÜN, Çağdaş ASLAN, Tolga YİRMİBEŞOĞLU ve sıkıldığım her an desteği ile yanımda olan Reyhan ÖZDOĞAN' a ayrıca teşekkür ediyorum,

Üniversite hayatım boyunca her zaman yanımda olan, zor zamanlarımda bana destek olan, mutlu zamanlarımı benimle paylaşan en yakınlarım Furkan DİYEN, Ozan ÖZTÜRK ve Büşra ALKAN' a teşekkür ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca yanımda olup maddi manevi desteklerini benden esirgemeyen, bu günlere gelmemde büyük emek harcayan, sevgileri ve inançları ile destekleyen, zor zamanlarımda saatlerce beni bıkmadan dinleyen ve bana güvenen annem Müşref BABAOĞLU ve babam Ali BABAOĞLU' na sonsuz teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Haziran 2016

Seçil Babaoğlu
Polimer Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	2
2. IŞIK VE FOTOPOLİMERİZASYON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER	5
2.1 Işık	5
2.2 Elektromanyetik Spektrum	7
2.3 Beer-Lambert Yasası	9
2.4 Jablonski Diyagramı	10
2.5 Fotobaşlatıcılar	12
2.5.1 Tip I fotobaşlatıcılar	13
2.5.2 Tip II fotobaşlatıcılar	15
2.6 Radikalik Fotopolimerizasyon	16
2.6.1 Başlama basamağı	17
2.6.2 Çoğalma basamağı	18
2.6.3 Sonlanma	19
3. DENDRİTİK POLİMERLER	21
3.1 Yüksek Dallanmış Polimerler	23
3.1.1 Yüksek dallanmış polimerlerin tarihçesi	23
3.1.2 Yüksek dallanmış polimerlerin genel özellikleri	26
3.1.2.1 Dallanma derecesi	26
3.1.2.2 Isıl özellikler	27
3.1.2.3 Mekanik ve Reolojik Özellikler	27
3.1.3 Yüksek dallanmış polimerlerin uygulama alanları	28
4. YÜKSEK DALLANMIŞ POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ	29
4.1 Tek Monomer Metodu (SMM)	29
4.1.1 AB _n Tipi monomerlerin polikondenizasyonu	30
4.1.2 Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu (SCVP)	31
4.1.3 Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan halka açılması polimerizasyonu (SCROP)	33
4.1.4 Proton transferi polimerizasyonu (PTP)	35
4.2 Çift Monomer Metodu (DMM)	37
4.3 İkili Monomer Metodu (CMM)	38
4.4 Çoklu Bileşen Metodu (MCM)	38
5. DENEYSEL BÖLÜM	41
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	41

5.2 Kullanılan Aletler	41
5.3 Antril Metanolün Metakrilasyonu	41
5.4 Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu	42
5.5 Yapısında Dimerleşmiş Antrasen Üniteleri Bulunduran Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin UVC Işık Altında Lineer Kopolimerlere Dönüştürülmesi.....	43
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
6.1 Metakrillenmiş Antrasenin Karakterizasyonu (Antmac).....	45
6.2 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karakterizasyonu.....	46
6.2.1 Yüksek dallanmış kopolimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemi ile karakterizasyonu	46
6.2.2 UV, Floresans ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹ H NMR) İle Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin İncelenmesi	49
6.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yüksek dallanmış polimerlerin incelenmesi.....	52
6.2.4 Antidimerizasyon Deneyleri	53
7. SONUÇ.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALAR

Antmac	: Metakrillenmiş Antrasen
CMM	: İkili Monomer Metodu
DendriMacro	: Dendrigraft veya dendrimerisi yıldız tipi makromoleküller
DMM	: Çift Monomer Metodu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Infrared
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HPBs	: Yüksek Dallanmış Fırça Polimerler
HPG	: Yüksekdallanmış Poligliserol
HPs	: Yüksek Dallanmış Polimerler
HyperMacro	: Yüksek Dallanmış Yıldız Yapılı Makromoleküller
ISC	: Sistemler Arası Geçiş
MCM	: Çoklu Bileşen Metodu
MethCl	: Metakriloil Klorür
MMA	: Metil Metakrilat
PTP	: Proton Transferi Polimerizasyonu
SCROP	: Kendiliğinden Polimerizasyona Uğrayan Halka Açılması Polimerizasyonu
SCVP	: Kendiliğinden Polimerizasyona Uğrayan Vinil Polimerizasyonu
SMM	: Tek Monomer Metodu
UV	: Ultraviyole
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı organik kromofor grupların absorpsiyon bantları.....	9
Çizelge 3.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin tarihi [18].	24
Çizelge 3.2 : Yüksek dallanmış polimerlerin uygulama alanları.....	28
Çizelge 6.1 : Irgacure-184 (%1 mol) ile fotobaşlatılmış farklı monomer karışımlarının kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi ^a	47
Çizelge 6.2 : Irgacure 184 (%1 mol) ile başlatılmış, molce %1 AntMac %99 MMA kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerlerin kütle polimerizasyonları.	49
Çizelge 6.3 : Irgacure 184 (%1 mmol) ile başlatılmış, AntMac ve MMA kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerizasyon sonuçları ^a	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapılarının genel gösterimi.	1
Şekil 2.1 : Elektromanyetik dalga.	6
Şekil 2.2 : Elektromanyetik spektrum.	7
Şekil 2.3 : Beer-Lambert Yasasının şematik gösterimi.	10
Şekil 2.4 : Jablonski Diyagramı şematik gösterimi.	11
Şekil 2.5 : Fotobaşlatıcılar veya fotobaşlatıcı sistemlerinin gruplandırılması.	13
Şekil 2.6 : Tip I Fotobaşlatıcıların parçalanma mekanizmasının şematik gösterimi.	13
Şekil 2.7 : Benzoin türevlerinin radikal oluşturma mekanizması.	14
Şekil 2.8 : Fotosensitizerlerin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.	14
Şekil 2.9 : Tip II Fotobaşlatıcıların hidrojen abstraksiyonu parçalanma mekanizmasının şematik gösterimi.	15
Şekil 2.10 : Benzofenonun radikal oluşturma mekanizması.	16
Şekil 2.11 : Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması.	17
Şekil 2.12 : Radikalik fotopolimerizasyonun başlama basamağı.	18
Şekil 2.13 : Radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonunun çoğalma basamağı.	18
Şekil 2.14 : Radikalik büyüyen polimer zincirlerinin birleşerek sonlanma reaksiyonuyla sonlanması.	19
Şekil 2.15 : Radikalik büyüyen polimer zincirlerinin orantısız sonlanma reaksiyonuyla sonlanması.	19
Şekil 3.1 : Sentezlemiş makromoleküllerin yapısal incelenmesi; (a) lineer, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı, (d) halkalı, (e) yıldız, (f) merdiven, (g) dendritik, (h) lineer fırça tipi, (i) halkalı fırça tipi, (j) düzlemsel, (k) tübular ve (l) birbirine geçmiş.	21
Şekil 3.2 : Farklı yapılardaki dendritik polimerler; (a) Dendrimer, (b) Lineer-dendritik hibrit yapılar, (c) Dendronize polimerler, (d) DendriMacro, (e) Yüksek dallanmış polimerler, (f) Çok kollu yıldız tipi polimer veya yüksek dallanmış fırça tipi polimer, (g) HP- graft edilmiş polimer, (h) HyperMacro, (i) Başlangıç ünitesi ile HP' nin üç boyutlu görünümü, (j) Dendronun üç boyutlu modeli, (k) Çekirdeği ile bir HP'nin üç boyutlu görünümü ve (l) Dendrimerin üç boyutlu görünümü.	22
Şekil 3.3 : Dendronize polimerlerin sentez yaklaşımları; (a) makromonomer yaklaşımı, (b) bağlanma yaklaşımı, (c) ayrı yaklaşım ve (d) a,b ve c' nin kombinasyonları.	23
Şekil 3.4 : Flory' nin teorisi ile AB ₂ tipi monomerin polikondenizasyonu ile hazırlanmış yüksek dallanmış polimer modeli.	25
Şekil 3.5 : Yüksek dallanmış polimerler konusunda yıllara göre yazılan yayın sayıları grafiğidir.	26
Şekil 4.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.	29

Şekil 4.2 : AB ₂ tipi monomer ile yüksek dallanmış polimer sentezi.	30
Şekil 4.3 : Yüksek dallanmış polimerler için polikondenizasyona uygun monomer örnekleri.	31
Şekil 4.4 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu mekanizmasının şematik gösterimi.	32
Şekil 4.5 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu için monomer örnekleri.	32
Şekil 4.6 : HPG topolojileri: doğrusal-HPG blok kopolimer(a), çekirdek-HPG kabuk tipi blok kopolimer (b), bir bloğu yüksek aşılınmış doğrusal-HPG kopolimeri (c), ve doğrusal-HPG üçlü blok kopolimer (d).	34
Şekil 4.7 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan halka açılması polimerizasyonu mekanizmasının şematik gösterimi.	35
Şekil 4.8 : SCROP' da kullanılan bazı monomerler.	35
Şekil 4.9 : Proton transferi polimerizasyonunda kullanılan monomer örnekleri.	36
Şekil 4.10 : Proton transferi polimerizasyonu mekanizması.	36
Şekil 4.11 : Çift monomer metodunda kullanılan monomer örnekleri; (a) A ₂ tipi monomer, (b) B ₃ tipi monomer.	37
Şekil 4.12 : A ₂ +B ₃ metodunun şematik gösterimi.	38
Şekil 5.1 : Metakrillenmiş antrasen sentezi.	42
Şekil 5.2 : MMA ve Antmac monomerlerinden yüksek dallanmış polimerlerin sentez mekanizması.	43
Şekil 6.1 : Antmac monomerinin ¹ H NMR spektrumu.	45
Şekil 6.2 : Antmac monomeri FT-IR spektrumu.	46
Şekil 6.3 : %1 AntMac-%99 MMA formülasyonunun çözücüsüz ve DMF içerisindeki süre-% dönüşüm grafiği.	48
Şekil 6.4 : Poli (AntMac) _{0.5-ko} -(MMA) _{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin UV spektrumu (2 mg/mL).	50
Şekil 6.5 : Poli (AntMac) _{0.5-ko} -(MMA) _{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin floresans spektrumu (2 mg/mL).	51
Şekil 6.6 : Poli (AntMac) _{0.5-ko} -(MMA) _{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin ¹ H NMR spekturumu.	52
Şekil 6.7 : Çözücülü ve çözücüsüz ortamlarda sentezlenen HPAnt kopolimerlerinin DSC grafikleri.	53
Şekil 6.8 : HPVAnt-THF-2 yüksek dallanmış kopolimerin absorpsiyon spektrumu a), floresans spektrumu b) (Polimer 3 mg/mL konsantrasyonunda hazırlanmıştır.)54	

FOTOKİMYASAL REAKSİYONLARLA LİNEER KOPOLİMERLERE DÖNÜŞTÜRÜLEBİLEN YÜKSEK DALLANMALI KOPOLİMERLERİN TEK KADEMEDE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Antrasen bileşiği UV görünür bölge ışığı ($\lambda >350$ nm) altında fotokimyasal bir değişime uğrayarak kenetlenme reaksiyonu verir ve kendisi gibi bir antrasen molekülüyle dimerleşir. Elde edilen bu dimer molekül, UVC ışık altında ($\lambda <254$ nm) tekrar antrasen oluşturmak üzere birbirlerinden kolaylıkla ayrılır.

Bu projede sentezlenen monomerik yapıdaki antrasen bileşiği ile metil metakrilat monomeri ve Irgacure 184 fotobaşlatıcısı varlığında UV görünür bölge ışığı varlığında antrasen molekülünün dimerleşmesinden faydalanarak tek kademede yüksek dallanmalara sahip kopolimerler sentezlenmiştir. Çeşitli kopolimer oranlarında elde edilen yüksek dallanmış kopolimerler, UV ışık altında ($\lambda <254$ nm) lineer kopolimerlere dönüştürülmüştür. Yüksek dallanmış kopolimerlerin ve lineer kopolimerlere dönüştürülmüş makromoleküllerin, molekül ağırlığı, ısı ve fotofiziksel özellikleri incelenerek karakterize edilmiştir.

ONE POT SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED COPOLYMERS PHOTOCHEMICALLY CONVERTED TO LINEAR COPOLYMERS

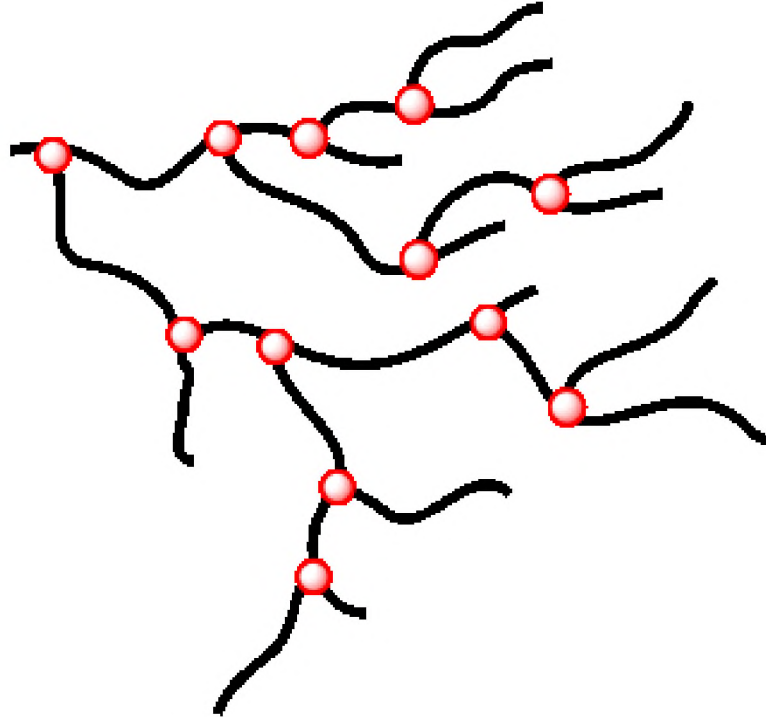
SUMMARY

Anthracene compound undergoes a coupling reaction with photochemically changing under the UV visible light ($\lambda >350$ nm) and it dimerizes with another anthracene molecule. Resulting the dimer molecule is able to easily separate each other under the UVC light ($\lambda <254$ nm).

In this project, hyperbranched copolymers were synthesized in one pot reaction procedure using with photochemically dimerization of anthracene molecules in the presence of monomeric anthracene, methyl methacrylate and Irgacure 184 as a photoinitiator under the UV visible light. Obtained various hyperbranched copolymers were transformed into the linear copolymers under the UV visible light irradiation. Molecular weights, thermal and photophysical properties of dimerized hyperbranched and linear copolymers were investigated and characterized.

1. GİRİŞ

Son yıllarda, polimerik malzemelerin geliştirilmesi üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Yeni özellikler eklenebilmesi ve özelliklerinin kolaylıkla geliştirilmesi açısından yüksek dallanmış polimerler makromoleküller ve malzeme bilimi konusunda çalışan bilim insanlarının dikkatini çekmektedir (Şekil 1.1). Yüksek dallanmış polimerler dendirimerler ile aynı aile içinde anılan polimerlerdir. Lineer ve dendiritik analoglarına kıyasla bir çok ilave özellik kazandırılabilmesi açısından etkileyici bir doğrultuda gelişmektedir. Bu etkileyici özelliklerden bazıları; tek basamakta ve kolay sentez yöntemleri ile sentezlenebilmeleri, oldukça düşük eriyik viskozite, bir çok çözücü içinde yüksek çözünürlük, yüksek çözelti viskozitesi ve modifiye edilebilir reolojik özellikleri, fazla sayıda uç grup fonksiyonallitesi içermesi şeklinde sıralanabilmektedir.



Şekil 1.1: Yüksek dallanmış polimerlerin mimari yapılarının genel gösterimi.

Yüksek dallanmış polimerler; düşük maliyetli sentezleri, yüksek tanımlı moleküler yapıları ve çoklu fonksiyonallitenin yanında düşük molekül ağırlıklı olabilmeleri gibi

özellikleri nedeniyle; biyomalzemeler alanında özellikle biyobozunur malzeme yapımında oldukça ön plana çıkmıştır. Aynı zamanda reçine ürünlerinde taban bileşeni, yüksek esneklikleri nedeniyle paketlenme ürünlerinde kaplama ajanı, ilaç salınım sistemleri, gen taşınımı, biyomühendislikte viskozite dengeleyicisi gibi bir çok alanda çözümlükleri, düşük viskoziteleri ve oldukça fazla sayıda uç grup fonksiyonallitesi içermeleri nedeniyle yıldızı parlayan malzemelerdir.

Fotopolimerizasyon elektromanyetik spektrumda UV ve görünür bölge aralığındaki ışık ile gerçekleştirilen bir polimerizasyon türüdür. Fotopolimerizasyonda fotobaşlatıcı olarak adlandırılan başlatıcılar ışığı absorplayarak monomerlerin vinil gruplarına katılabilen reaktif türler üretebilen kimyasal moleküllerin reaksiyonu başlatması ile başlama basamağı, büyüyen zincirlere eklenen monomerler ile çoğalma ve transferler ile sonlanma basamakları gelişmektedir.

UV ışık kullanımıyla polimerizasyon yapılması 60'lardan sonra endüstriyel anlamda gelişen bir teknolojidir. Daha çok kaplama,baskı, elektronik, ahşap ve ambalaj endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotopolimerizasyonun endüstriyel anlamda tercih edilme sebebi ise özellikle kullanım etkinliği, ısı yöntemlere göre düşük maliyetli enerji kullanımı ve fiziksel olarak zorlu parçaların kaplanma kolaylığı olarak sıralanabilmektedir.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında antrilmetanolün, metakriloil klorür ile metakrilasyonu reaksiyonu gerçekleştirilerek, metakrillenmiş antrasenin (Antmac) elde edilmesi ve Antmac' in monomer olarak kullanıldığı formülasyonlarda uygun fotobaşlatıcı seçimiyle yüksek dallanmış kopolimerlerin serbest radikalik kopolimerizasyon yöntemiyle antrasen dimerleşmeleriyle sentezi amaçlanmıştır.

Metakrilasyon ile elde edilen Antmac bir monomer olmasının yanında dimerleşebilme özelliği göstererek yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezinde ajan olarak görev yapmaktadır. Antmac monomerinin fotopolimerizasyon formülasyonunda kullanımıyla tek kademedede yüksek dallanmış polimerlerin sentezlenmesi öngörülmüştür.

Bu çalışmada Antmac monomerinin komonomer olarak kullanıldığı sistemlerde MMA monomeri ve uygun fotobaşlatıcı varlığında farklı monomer % mol oranlarında sabit

fotobaşlatıcı % mol oranında fotopolimerizasyonları gerçekleştirilerek, sentezlenen polimerlerin % donüşümü ve moleköl ağırlıkları incelenecektir. Buna ek olarak, elde edilen yüksek dallanmış kopolimerler ısı ve kimyasal açıdan karakterize edilecektir.

2. IŞIK VE FOTOPOLİMERİZASYON İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2.1 Işık

İnsanlık tarihi boyunca ışık insanlar için ilgi çekici bir olgu olmuştur. Kimi medeniyetlerde iyileştirme gücünün varlığına inanılmış, kimi medeniyetlerde tanrı kabul edilmiştir. Yüzyıllar boyunca ışık insanlar için ilgi odağı olmayı başarmıştır.

Günümüze doğru geldiğimizde ise bilim insanlarının da çalışmalarında ışık ile ilgili farklı teoriler ortaya attıkları ve bu teorileri kanıtlamak için çeşitli deneyler yaptıkları görülmüştür. 19. yüzyıl'da Newton' un (1642-1727) ışığın bir ışık kaynağından parçacıklar olarak yayıldığını kabul eden teorisi bilim insanları tarafından geniş bir yelpazede kabul görmüştür. Aynı zamanda Newton teorisinde ışığın bir çeşit dalga hareketi ile yayıldığını da açıklamıştır.

1678 yılında Christian Huygens (1629-1695) ışığın maddesel transfer gerçekleştirmeden enerji transfer edebilen dalgalar olduğu teorisini ortaya atmış ve buna ek olarak ışık dalgalarının çeşitli dalga boylarında, frekanslarda, hızlarda ve büyüklüklerde olduğunu ileri sürmüştür. Thomas Young (1773-1829) ışığın Dalga Teorisini destekleyerek uygun koşullar sağlandığında bir ışın demetinin bir başka ışın demeti ile girişim oluşturduğunu göstermiştir.

Michael Faraday (1791-1867) sezgisel olarak, ışık olaylarının "elektromanyetik dalga" özelliğine sahip olabileceğini ileri sürdü, buna dayanarak James Clerk Maxwell (1831-1879) elektromanyetik teoriyi matematiksel olarak ortaya koymuştur. Işığın elektromanyetik dalga kuramı deneysel olarak Heinrich Hertz tarafından (1857-1894) kanıtlanmıştır. Buna göre, ışık dönemsel olarak değişen bir titreşim hareketidir. Işık bir ortamda yayılırken, bu dalgasal özelliği korumaktadır. Işığın bir ortamda yayılması mekanik dalgaların yayılmasında kullanılan matematiksel bağıntılarla gösterilebilmesine karşın, mekanik bir titreşim hareketi değildir. Heinrich Hertz aynı zamanda radyo dalgalarını keşfeden bilim insanıdır.

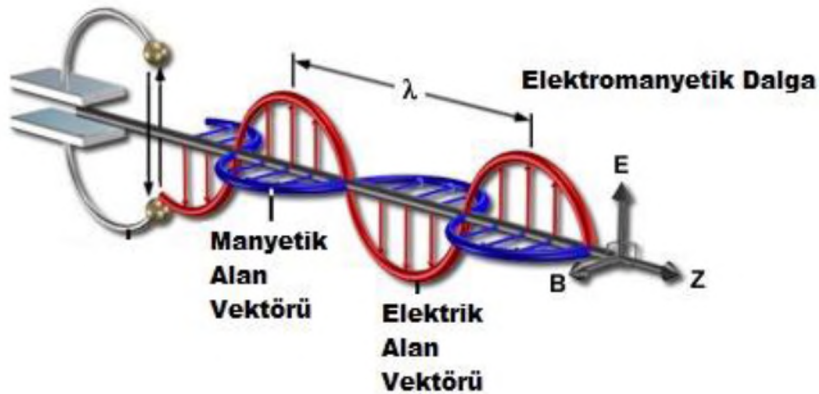
William Konrad Roentgen (1845-1923) röntgen ışınları olarak da bilinen X-ışınlarını üretmiş ve dedekte etmeyi başarmıştır. 1901 yılında ise Fizik alanında Nobel Ödülü

almıştır. Max Planck (1858-1947) ve Albert Einstein (1879-1955)' in yaptıkları çalışmalar ile ışığın parçacık modeli tekrar gündeme gelmiştir. Max Planck, ışık enerjisinin bir dalga gibi devamlı olmadığını daha çok küçük paketler (tanecikler) halinde dağılan bir enerji olduğunu ortaya atmıştır. Sonralarda Albert Einstein ışık enerjisinin taşınımını sağlayan bu tanecikleri "foton" olarak isimlendirmiştir. Işığın Parçacık Teorisine göre fotonlar ışık enerjisi taşıdığı kabul edilen ve kütsüz, hızlı taneciklerdir. Albert Einstein'e göre foton enerjisi olan ve dalga boyuna göre frekansı olan taneciklerdir.

Louis Victor Pierre Raymond De Broglie (1892-1987) 1922 yılında yayınlanmış tezinde ışığın bazen dalga bazense parçacık davranışı gösteren bir tür enerji olduğunu ortaya atmıştır. Yani ışığın bir elektromanyetik dalga olduğunu savunmuştur.

Elektromanyetik dalga uzayda ya da maddesel bir ortamda elektrik alana dik bir manyetik alan varlığında bu iki bileşene dik olarak yayılan dalgadır (Şekil 2.1) [1].

Dalgaların dalga boyu ve frekans olmak üzere iki temel özelliği vardır. Dalga boyu(λ) bir dalga üzerinde birbirini takip eden iki tepe ya da iki çukur arasındaki mesafedir. Belli bir noktadan belli bir zaman dilimi içinde geçen dalga sayısı frekans(θ) olarak adlandırılır. Dalganın frekansı, ışığın geçtiği ortamdan bağımsız olup ışık kaynağının cinsine bağlıdır [1].

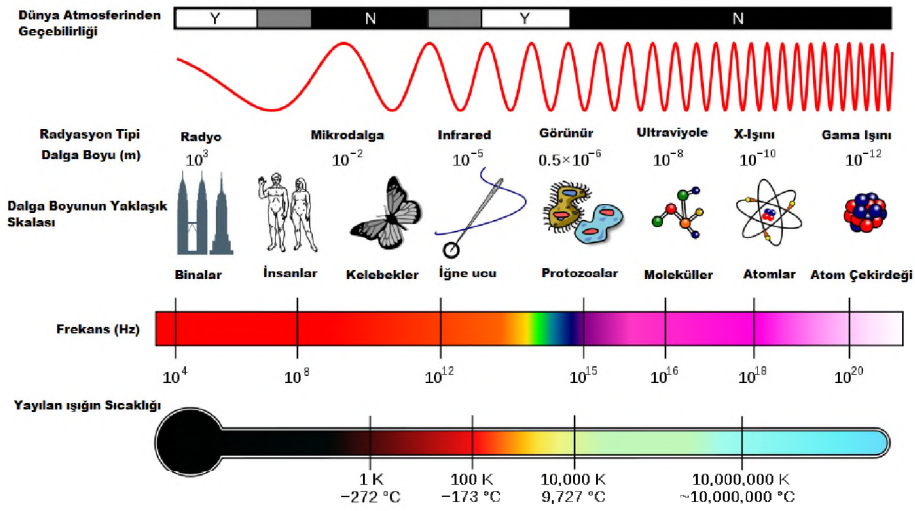


Şekil 2.1 : Elektromanyetik dalga.

2.2 Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum, elektromanyetik dalgaların mümkün olan tüm frekans değerlerinin sıralandığı bir spektrumdur. Spektrum üzerinde ışık en yüksek frekanstaki gamma dalgalarından en düşük frekanstaki radyo dalgalarına kadar bütün frekans değerleri gruplanmıştır (Şekil 2.2). Enerjilerine göre büyükten küçüğe gama ışınları, X-ışını, ultraviyole (morötesi), görünür bölge, infrared (kızılötesi), mikrodalga ve radyo dalgaları olarak elektromanyetik spektrumda sıralanmıştır.

Fotokimyada kullanılan ışık elektromanyetik spektrumun 200nm (uzak ultraviyole) ile 1500nm (yakın infrared) bölgeleri ışığıdır. Elektromanyetik spektrumun ultraviyole bölgesi 40-400nm aralığında dalga boyu değerindedir. Ultraviyole bölgesi UV-Vakum (40-200 nm), UV-C (200-280 nm), UV-B (280-315 nm), UV-A (315-400 nm) olmak üzere dört bölgeye bölünmüştür [2].



Şekil 2.2 : Elektromanyetik spektrum.

Elektromanyetik radyasyon, foton olarak adlandırılan partiküllerden oluşmaktadır. Bir foton tarafından taşınan enerjinin büyüklüğü “Planck Denklemi” ile verilmektedir [3]. Planck denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (J. foton^{-1}) \quad (2.1)$$

Planck Denklemi

h = Planck Sabiti ($6,6256 \times 10^{-34}$ J.s.foton)

c = Işık Hızı ($2,9979 \times 10^8$ m.s⁻¹)

λ = Dalga Boyu (m)

ϑ = Işığın Frekansı (s⁻¹)

Eşitlik 2.1' e göre dalga boyu ile frekans ters orantılı olup, frekans enerji ile doğru orantılıdır. Buna göre; yüksek frekanslı dalgalar, yüksek enerjiye fakat kısa dalga boyuna sahipken; düşük frekanslı elektromanyetik dalgalar, düşük enerjiye fakat uzun dalga boyuna sahiptir.

Fotonlar kısa bir zaman diliminde maddeler tarafından absorplanabilirler. Foton absorplayan molekülün elektronik yapısında değişiklik olmaktadır. Moleküllerin fotonları absorplayabilmesi için kromofor gruplar içermesi gerekmektedir ve iki enerji seviyesi arasındaki geçiş molekülün yük dağılımında bir değişikliğe neden olmamalıdır [4].

Elektromanyetik dalgalar uygun sistemlerle fotopolimerizasyon reaksiyonları için enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarda kullanılan ışığın dalga boyu kullanılan sisteme göre görünür bölge ışığı olarak da belirlenebilmektedir. Gelen ışığın dalga boyunda çalışan bütün moleküller veya moleküllerin hepsi fotonları absorplamamaktadır. Bununla birlikte absorpsiyon işleminin gerçekleşmesi serbest radikal, katyon ya da anyon oluşumu anlamına gelmemektedir [5].

Kromofor gruplar UV veya görünür bölge ışığında fotonların absorplanabilmesi için gereklidir. Kromofor grup ışık absorpsiyonunu sağlayabilen atom ya da atomlar grubu olarak tanımlanabilmektedir. Absorpsiyon; sabit bir ortama gelen ve geçen ışık yoğunluğu arasındaki fark olarak tanımlanabilmektedir. Absorpsiyon spektrumu ise maddenin absorpsiyonuna karşılık gelen ışığın dalga boyu değerleri ile çizilebilmektedir [6]. Bazı kromofor grupların absorpsiyon bantları çizelge 2.1' de verilmiştir. Kromofor grupların aromatik karakterleri ve konjugasyonu arttıkça absorpsiyon yaptıkları dalga boyu görünür bölgeye doğru kaymaktadır.

Çizelge 2.1 : Bazı organik kromofor grupların absorpsiyon bantları.

Kromofor	$\lambda_{\text{maks.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{maks.}}$	Geçiş Tipi
C-C	<180	1000	σ, σ^*
C-H	<180	1000	σ, σ^*
C=C	180	10000	π, π^*
C=C-C=C	220	20000	π, π^*
Benzen	260	200	π, π^*
Naftelen	310	200	π, π^*
Antrasen	380	10000	π, π^*
C=O	280	20	n, π^*
N=N	350	100	n, π^*
N=O	660	200	n, π^*
C=C-C=O	350	30	n, π^*
C=C-C=O	220	20000	π, π^*

Işık kuantlarının absorpsiyonundan sonra çeşitli sayıda kimyasal ve fiziksel olaylar oluşturabilmektedir. Bir fotokimyasal reaksiyonda, reaksiyona giren veya oluşan bir sayı molekül arasındaki kantitatif ilişki ve birim zamanda absorplanan foton sayısı kuantum verimi olarak tanımlanmaktadır ve “ Φ ” ile gösterilmektedir (Eşitlik 2.2).

$$\Phi = \frac{\text{Reaksiyona giren veya oluşan molekül sayısı}}{\text{Sistem tarafından absorplanan molekül sayısı}} \quad (2.2)$$

Kuantum verimi ile fotokimyasal reaksiyonların oluşum mekanizması kantitatif olarak anlaşılabilir. $\Phi=1$ olduğu durumda absorplanan her fotonun bir fotokimyasal reaksiyona yol açtığı, $\Phi<1$ olduğu durumda diğer reaksiyonların ana reaksiyonla yarış halinde oldukları, $\Phi>1$ olduğu durumda ise bir zincir reaksiyonunun gerçekleşmekte olduğu anlaşılabilir [7].

2.3 Beer-Lambert Yasası

Homojen sistemlerde monokromatik ışığın absorpsiyonu genellikle Beer-Lambert kanunu ile açıklanmaktadır [3].

$$I = I_0 \times 10^{-\epsilon[c]l} \quad (2.3)$$

I= Geçen Işık Yoğunluğu

I_0 = Gelen Işık Yoğunluğu

ϵ = Molar Absorpsiyon Katsayısı

[c]= Molar Konsantrasyon

l= Işık Etkisinde Bırakılan Ortamın Kalınlığı

(2.3)' de verilen eşitlik incelendiğinde geçen ışık şiddetinin (I), alınan yolun uzunluğu (l) ve örneğin konsantrasyonu (c) ile ters orantılı olarak değiştiğini görülmektedir. Eşitlik düzenlendiğinde eşitlik (2.4) elde edilmektedir.

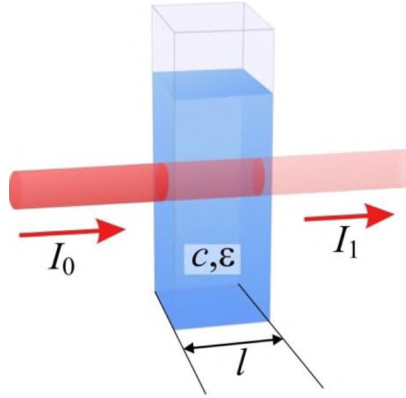
$$OD = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log T = A = \epsilon[c]l \quad (2.4)$$

OD= Optik Yoğunluk

T= Geçirgenlik

A=Absorbans

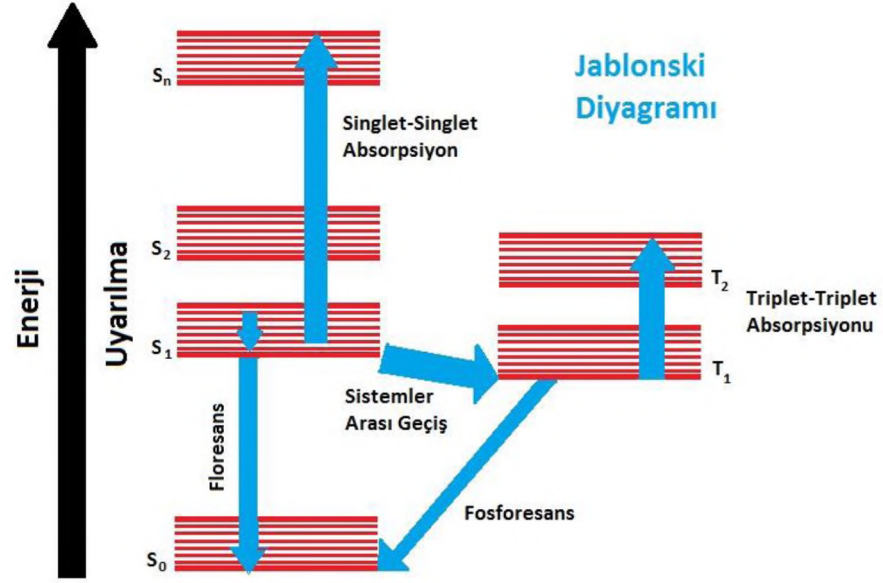
Eşitlik (2.4)'de [c] konsantrasyonu göstermekle birlikte birimi mol/L' dir. l ise kabın kalınlığını cm cinsinden ifade etmektedir. ϵ , molar absorpsiyon katsayısı olup birimi L/mol.cm⁻¹'dir.



Şekil 2.3 : Beer-Lambert Yasasının şematik gösterimi.

2.4 Jablonski Diyagramı

Jablonski diyagramı Polonyalı fizikçi Aleksander Jablonski adıyla anılan, moleküllerin elektronik halleri ve bu haller arasındaki geçişleri şematize eden bir diyagramdır (Şekil 2.4). Diyagramda dikeyde enerji, yatayda ise spin çeşitliliği gruplanmış ve ışımali geçişler keskin çizgilerle belirtilmiştir. Temel enerji seviyeleri kalın çizgiler ile gösterilirken, titreşim halleri ince çizgilerle gösterilmiştir.



Şekil 2.4 : Jablonski Diyagramı şematik gösterimi.

Işığın absorpsiyonu ve emisyonu arasındaki olaylar genellikle Jablonski diyagramı ile anlatılmaktadır. Temel hal (Singlet Elektronik hal), birinci ve ikinci elektronik haller sırasıyla S₀, S₁ ve S₂ ile gösterilmektedir. Bütün elektronik enerji seviyelerinde temel hallerin yanında titreşim halleri mevcuttur. Işığın anlık absorpsiyonlarını açıklamak için haller arasındaki geçişler dikey çizgiler ile gösterilmiştir. Geçişler 10^{-15} saniye gibi kısa bir sürede gerçekleşir ve bu sayede çekirdek yer değiştirmesi olmamaktadır (Frank-Condon Kuralı) [8].

Uyarılan elektronlar temel singlet elektronik hal S₀'dan sırasıyla enerjisi artan yüksek enerjili S₁, S₂, S₃, ..., S_n singlet hallerine yükselmektedir. Bu uyarılma Singlet-Singlet absorpsiyonu olarak tanımlanmaktadır ve elektron spinlerinde değişiklik gözlenmemektedir. Jablonski diyagramı üzerinde yapılan geçişler ışımalı ya da ışımaz olarak gerçekleşebilmektedir. Işımallı olarak gerçekleşen S₁ yüksek enerjili singlet halden S₀ temel singlet hal geçişi *floresans* olarak adlandırılmaktadır ve 10^{-9} s'de gerçekleşmektedir [9-11].

Triplet hallerde elektronlar temel hal ile aynı spine sahiptir. Triplet hallerin enerjisi her zaman kendisine karşılık gelen singlet halin enerjisinden düşüktür. Yüksek enerji seviyelerine çıkan elektronlar singlet hallerden triplet hallerine geçerek spinlerinde değişiklik gözlenebilmektedir. Bu geçiş sistemler arası geçiş olarak adlandırılmaktadır. Triplet hallerine geçen elektron temel hal ile aynı spindedir. Temel

hal ile aynı spindeki triplet elektronunun ışıklı bir geçiş ile temel hale dönüşü *fosforesans* olarak adlandırılmaktadır. Spin değişimi nedeniyle fosforesans ışıklı geçişi floresans ışıklı geçişine göre daha yavaş gerçekleşmektedir ($>10^{-3}$ saniye) [12].

Uygulanan enerji ile triplet hallere ulaşan moleküller triplet halde biradikal olarak bulunurken, uygulanan enerjinin yeterliliğine göre serbest radikaller oluşturabilme kabiliyetine sahiptirler. Oluşan serbest radikaller polimerizasyon ya da çeşitli reaksiyonlarda kullanılabilirler [4]. Aşağıda Jablonski diyagramı üzerinde bulunan bazı geçişler şematik olarak gösterilmiştir.



Yukarıda; h: Planck sabiti olmak üzere; ν , ν' , ν'' : absorplanan veya yayılan ışığın frekanslarını göstermektedir.

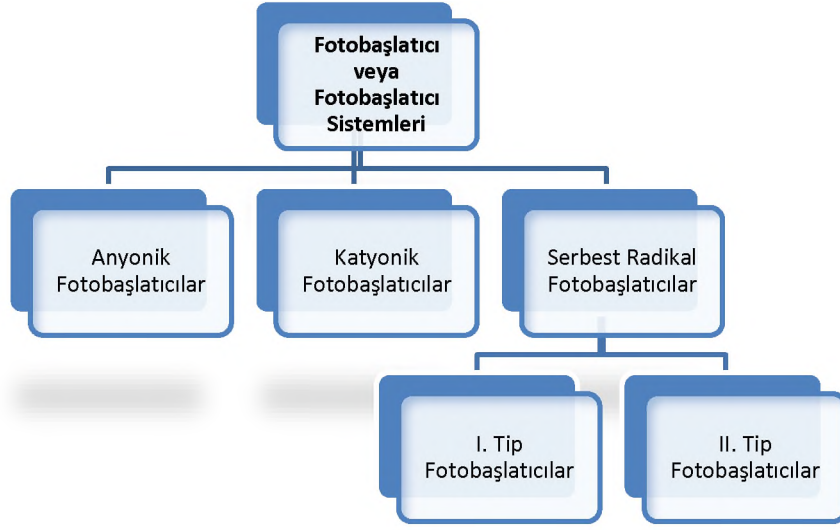


2.5 Fotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar; yapılarında bulunan kromofor gruplar ile ışığı absorplayarak serbest radikaller gibi aktif türler oluşmasını sağlayan moleküllerdir. Fotobaşlatıcılar tek başlarına da ışığı absorplayabilirken bir başka yaklaşımla bir yardımcı başlatıcı varlığında da aktif türler üretebilmektedirler. Burada yardımcı başlatıcının görevi ışık absorplamak değildir. Fotobaşlatıcı molekül ile birlikte reaksiyona girerek fotobaşlatıcının aktif türleri oluşturmasına yardım etmektir [13]. Fotobaşlatıcı sistemlerinde bir ya da birden fazla yardımcı başlatıcı kullanılabilir.

Fotobaşlatıcılar veya fotobaşlatıcı sistemleri uygulanacak olan polimerizasyon sistem türüne göre serbest radikal, katyonik ve anyonik fotobaşlatıcılar olarak üç grupta incelenebilmektedirler. Bunun yanında serbest radikal başlatıcıları, başlatıcı radikalın oluşturulma sistemi değerlendirilerek I. tip ve II. tip fotobaşlatıcılar olmak üzere iki

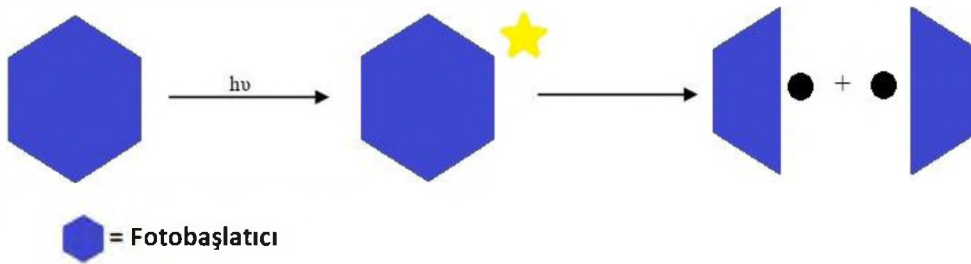
grupta incelenmektedirler [6]. Fotobaşlatıcı sistemlerinin gruplandırılması şekil 2.5’ te gösterilmektedir.



Şekil 2.5 : Fotobaşlatıcılar veya fotobaşlatıcı sistemlerinin gruplandırılması.

2.5.1 Tip I fotobaşlatıcılar

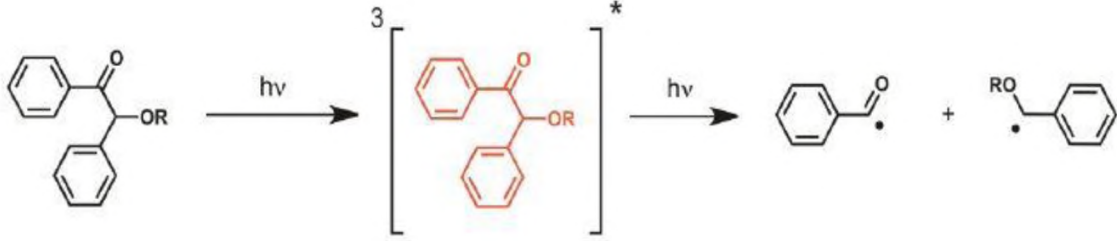
Fotobaşlatıcının uyarılma enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması durumunda, ışığa maruz kalan fotobaşlatıcı molekül karbonil fonksiyonuna bağlı C-C, C-Cl, C-O veya C-S bağlarından unimoleküler bağ bölünmesi gerçekleştirerek aktif başlatıcı radikaller oluşturur [14].



Şekil 2.6 : Tip I Fotobaşlatıcıların parçalanma mekanizmasının şematik gösterimi.

Gözlemlenen bağ kırılması sadece karbonil fonksiyonuna bağlı yapılardan gerçekleşmemekle birlikte fotobaşlatıcı üzerindeki zayıf bağdan gerçekleşmektedir; C-N veya C-S gibi. Ancak bir çok durumda bağ kırılması karbonil karbonuna bağlı alfa karbonu üzerinden gerçekleşmektedir. Bölünme alkil ketonunun alfa karbonu

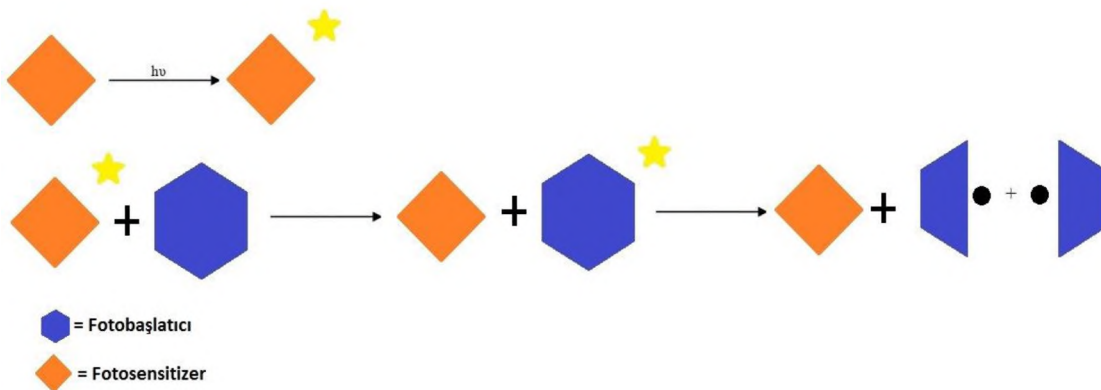
üzerinden gerçekleştiğinde aynı zamanda Tip I Norrish reaksiyonu olarak adlandırılmakla birlikte Tip I fotobaşlatıcı moleküllerinde sıklıkla görülmektedir [6]. Benzoin fotobaşlatıcısının parçalanarak radikal oluşturma mekanizması şekil 2.7’ de gösterilmektedir.



Şekil 2.7 : Benzoin türevlerinin radikal oluşturma mekanizması.

Bölünme reaksiyonu çok hızlı gerçekleşir ($k_{dis} > 10 \text{ sn}^{-1}$). Ketonun sistemler arası geçiş (ISC) ile oluşmuş uyarılmış triplet halinden çok daha hızlı olduğu için I. tip fotobaşlatıcılar daha kısa triplet ömrüne sahiptir. Bu hız farkı oksijenin sönmeme etkisinde oluşan olumsuzlukların gözlenmemesine neden olmaktadır [5].

Parçalanabilen bir fotobaşlatıcı molekülünün absorpsiyon karakteristiği çok düşük dalga boyunda absorpsiyon gibi istenilen özellikte değilse fotobaşlatıcı sisteminde uygun bir sensitizer kullanılması uygundur. Sensitizer moleküllerin görevi gelen ışığı absorbe edip enerji transferleri ile fotobaşlatıcı moleküllerinin aktif türler oluşturmasını sağlamaktır. Ekzotermik olarak gerçekleşen bu reaksiyonda fotobaşlatıcının triplet enerjisi sensitizlerden küçük olmalıdır [14]. Şekil 2.8’ de fotosensitizerlerin çalışma mekanizmaları şematik olarak gösterilmektedir.

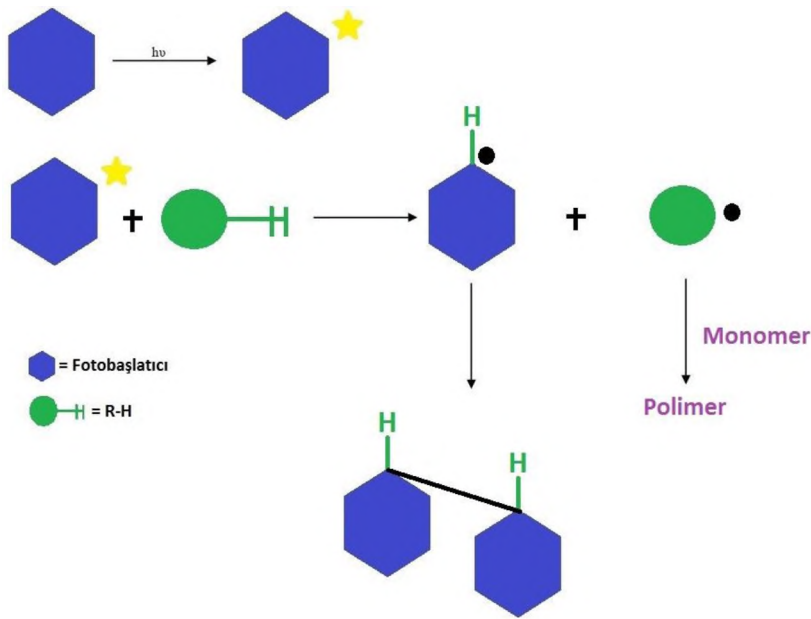


Şekil 2.8 : Fotosensitizerlerin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.

2.5.2 Tip II fotobaşlatıcılar

Uyarılma enerjileri bağ kırılması için yeterli olmayan bazı moleküllerin uyarılmış halleri bölünme reaksiyonu vermemektedir. II. tip fotobaşlatıcılar uyarılma enerjileri bağ kırılması için yetersiz olup bir yardımcı başlatıcı varlığında bimoleküler reaksiyon vererek radikal oluşturan fotobaşlatıcı türüdür [15]. II. tip fotobaşlatıcılar; uyarılmış başlatıcı tarafından hidrojen abstraksiyonu ve fotoindüklenmiş elektron transferi olmak üzere iki tip mekanizma ile bölünme reaksiyonu vermektedir.

UV uyarılma ile Hidrojen verici moleküllerden benzofenon türevleri ve tiyokzanton türevleri benzeri aromatik keton yapıları hidrojen abstraksiyonu yaparak fotobaşlatma mekanizmasını gerçekleştirirler. Fotoindüklenmiş elektron transferi daha genel bir yöntem olmakla birlikte yöntemde uyarılmış triplet diaril ketonlar alfa bölünmesi gerçekleştirerek radikal oluşumunu sağlamaktadırlar [6].

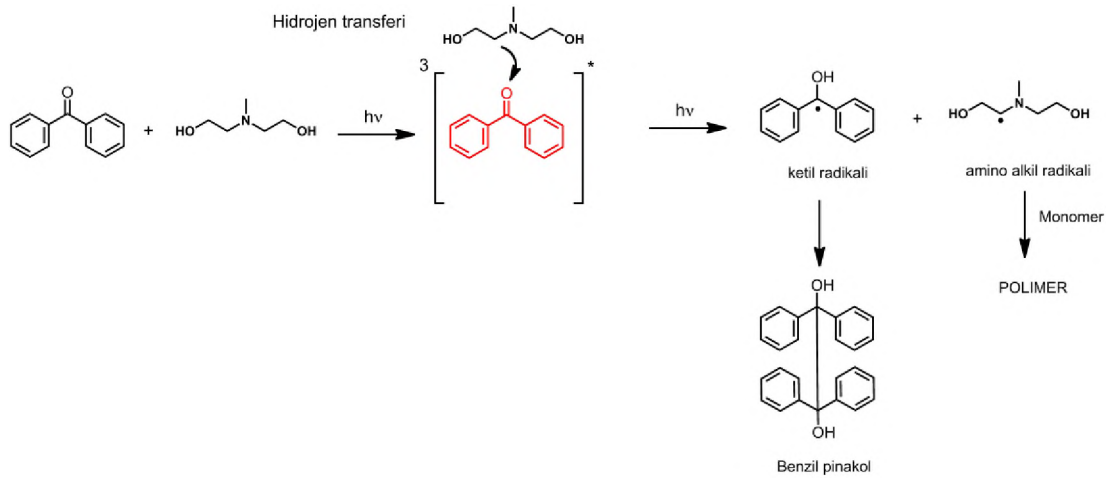


Şekil 2.9 : Tip II Fotobaşlatıcıların hidrojen abstraksiyonu parçalanma mekanizmasının şematik gösterimi.

Karbon hidrojen bağının kuvveti, keton grubun triplet hal enerjisi ve keton grubun triplet hal konfigürasyonu hidrojen abstraksiyonunu etkileyen faktörler olarak sıralanabilmektedir. Hidrojen abstraksiyonu mekanizmasında hidrojen donör olan yardımcı başlatıcı molekül uyarılmış başlatıcı parçacık üzerine hidrojen abstraksiyonu gerçekleştirir. Hidrojen abstraksiyonu yapan yardımcı başlatıcı üzerinde oluşan aktif merkez fotopolimerizasyon mekanizmasının başlamasını sağlarken, uyarılmanın

gerçekleştiği kromofor grupları taşıyan benzofenon, tiyokzanton gibi II. tip fotobaşlatıcı üzerinde oluşan radikalik merkez yapı üzerinde bulunan sterik engeller nedeniyle fotobaşlatma kabiliyetine sahip değildir. Hidrojen abstraksiyonu mekanizmasında yardımcı başlatıcı olarak; alkoller, eterler, tiyoller ve aminler kullanılmaktadır. Genellikle ekonomik nedenlerden dolayı aminler kullanılmaktadır. Ancak aminler zamanla sarılaşmaya sebep olması nedeniyle şeffaf kaplamalarda tercih edilmemekte ya da düşük oranlarda kullanılmaktadırlar.

Fotobaşlatıcı moleküllerin I. tip ve II. tipleri arasında kıyaslama yapıldığında; II. tip fotobaşlatıcılar bimoleküler çalışan sistemler oldukları için I. tip fotobaşlatıcılara göre daha yavaşlırlar ve uyarılmış triplet halin söndürülmesine karşı daha hassastırlar. I. tip fotobaşlatıcıların kullanıldığı stiren gibi düşük triplet enerjisine sahip monomerler veya oksijen tarafından sönmeme çok fazla gözlenmediği için sertleştirme reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir [15]. Benzofenonun hidrojen abstraksiyonu ile radikal oluşturma mekanizması şekil 2.10' da gösterilmektedir.

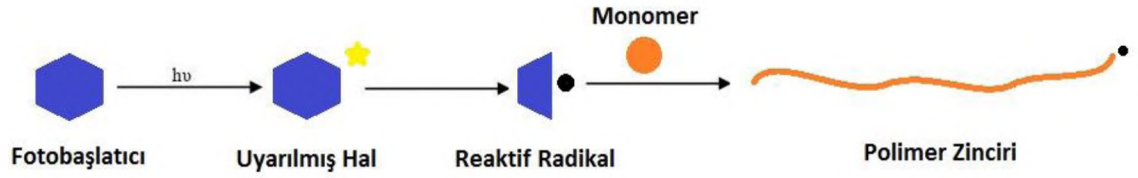


Şekil 2.10 : Benzofenonun radikal oluşturma mekanizması.

2.6 Radikalik Fotopolimerizasyon

Fotobaşlatılmış radikal polimerizasyonu ışıkla radikalik aktif merkez oluşturan fotobaşlatıcı sistemleri ile başlangıç adımının gerçekleştiği zincir reaksiyonlarıdır. Fotopolimerizasyonda gerçekleşen fotokimyasal reaksiyon; radikalik fotopolimerizasyonun başlangıç basamağında fotobaşlatıcının aktif radikal merkezler üretiminde gerçekleşmektedir.

Fotopolimerizasyon reaksiyonunda kullanılan monomerler fotoreaktif olmayan malzemeler olmakla birlikte reaksiyonun başlayabilmesi ve gerçekleşebilmesi için reaksiyon ortamına ışığı absorplayabilecek ve uyarılmış halden reaksiyon verebilecek bir molekülün polimerizasyon formülasyonuna eklenmesi gerekmektedir. Radikalik polimerizasyonda ışığı absorplayarak aktif radikalleri oluşturan molekül veya molekül sistemleri radikalik fotobaşlatıcılar olarak adlandırılmaktadır [16]. Fotobaşlatılmış polimerizasyonun şematik gösterimi şekil 2.11’ de görülmektedir.



Şekil 2.11 : Fotobaşlatılmış polimerizasyonun genel şeması.

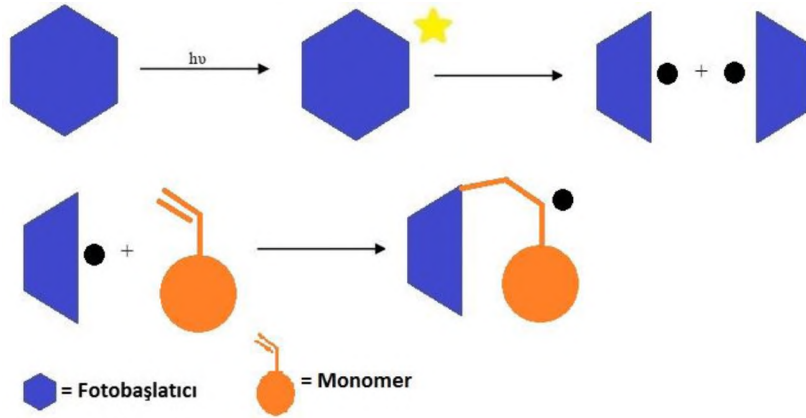
Serbest radikal polimerizasyonu genel olarak dört ayrı basamakta meydana gelmektedir;

- Başlama
- Çoğalma
- Zincir Transferi
- Sonlanma

2.6.1 Başlama basamağı

Polimerizasyonun başlama basamağında radikaller ultraviole ya da görünür bölge ışığı absorplayarak parçalanan fotobaşlatıcılar ile oluşturulmaktadır [17].

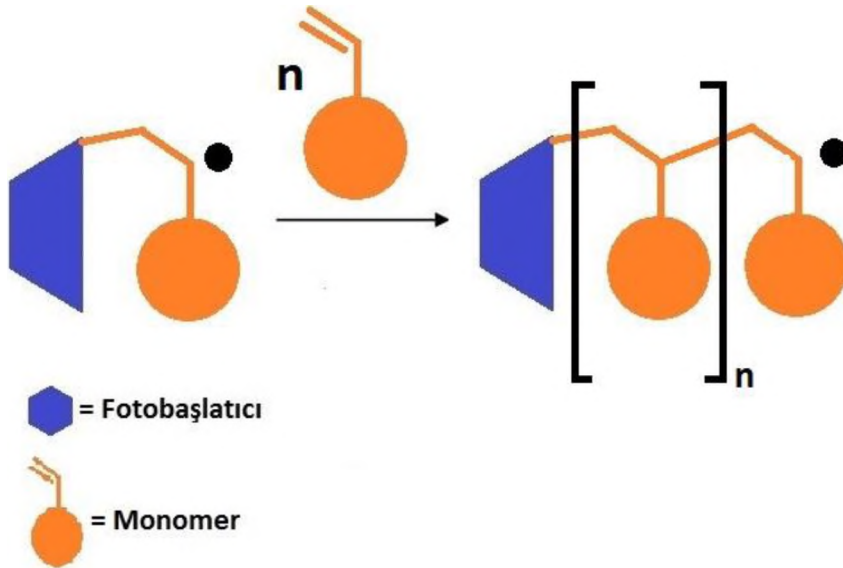
Fotobaşlatıcının ışık absorpsiyonuyla oluşan radikaller formülasyon içerisindeki ilk monomere atak ederek başlama basamağının gerçekleşmesini sağlamaktadır. Başlama basamağı başlatıcı radikallerin ilk monomere atak etmesiyle son bulmaktadır. Şekil 2.12’ de fotobaşlatılmış bir serbest radikal polimerizasyonunun başlama basamağı görülmektedir.



Şekil 2.12 : Radikalik fotopolimerizasyonun başlama basamağı.

2.6.2 Çoğalma basamağı

Başlama basamağı ile fotobaşlatıcı radikallerin başlattığı aktif zincirlere formülasyon içindeki monomerlerin katılması ile zincirlerin büyüdüğü basamak büyüme basamağı olarak tanımlanmaktadır. Şekil 2.13' de çoğalma basamağı şematik olarak gösterilmektedir.

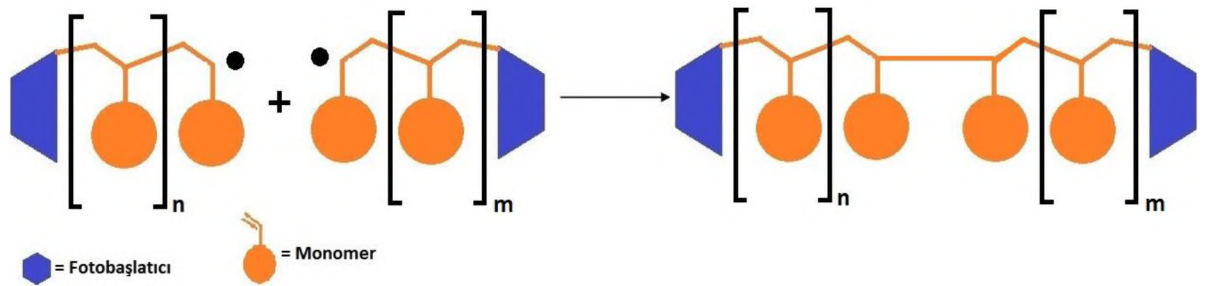


Şekil 2.13 : Radikalik fotopolimerizasyon reaksiyonunun çoğalma basamağı.

2.6.3 Sonlanma

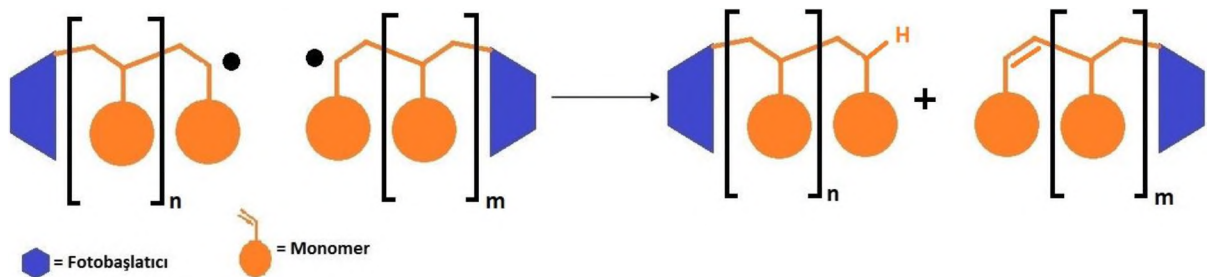
Radikalik fotopolimerizasyonda birleşerek sonlanma (Şekil 2.14) ve orantısız sonlanma (Şekil 2.15) isimleriyle anılan iki tip sonlanma olup, sistem içindeki radikallerin herhangi bir molekül ile ya da büyüyen zincirlerin birbirleri ile etkileşimleriyle varolan aktifliğin kaybedilmesiyle gerçekleşmektedir.

Birleşerek sonlanma radikalik büyüyen iki polimer zincirinin reaksiyon ortamında baş-baş düzeninde aktif radikal uçlardan birleşmesiyle polimer zincirlerinin sonlanmasını kapsamaktadır.



Şekil 2.14 : Radikalik büyüyen polimer zincirlerinin birleşerek sonlanma reaksiyonuyla sonlanması.

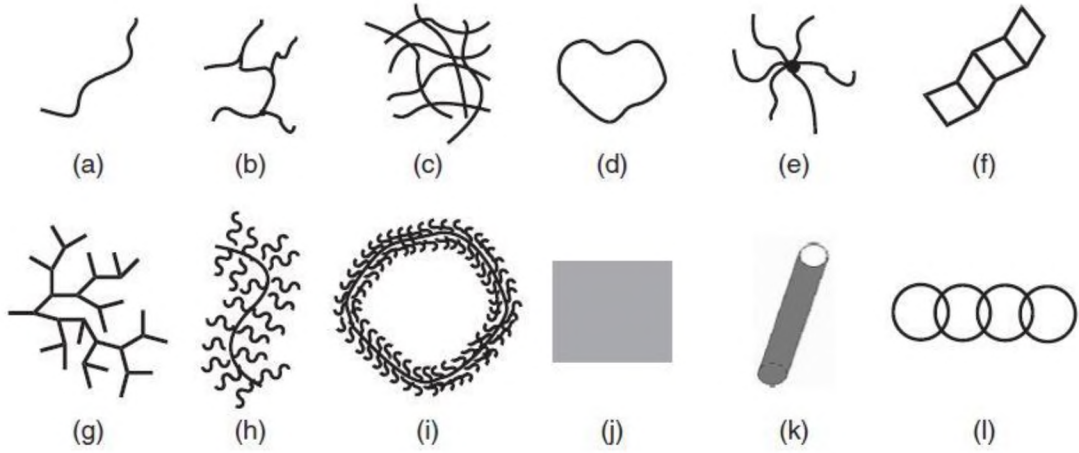
Orantısız sonlanma reaksiyonunda radikalik büyümekte olan iki polimer zincirinden bir tanesinin alfa karbonuna bağlı olan bir hidrojen bir diğer radikalik büyümekte olan zincirin aktif radikal ucunu kapatarak sonlanma gerçekleştirmektedir. Transferin gerçekleştiği zincir üzerinde ise radikalik büyüyen uç ile transferin gerçekleştiği alfa karbonu arasında bağ kurularak sonlanma gerçekleştirilmiş olur. Oluşan polimer zincirleri birbirlerinden farklı olarak sonlanmışır.



Şekil 2.15 : Radikalik büyüyen polimer zincirlerinin orantısız sonlanma reaksiyonuyla sonlanması.

3. DENDRİTİK POLİMERLER

1980'lerde bir çeşit dallı yapıya sahip üç boyutlu makromoleküller dendritik polimerler olarak isimlendirilmiş ve kısa zamanda polimer bilimi ve mühendisliği alanında oldukça popüler bir araştırma alanı haline gelmiştir.

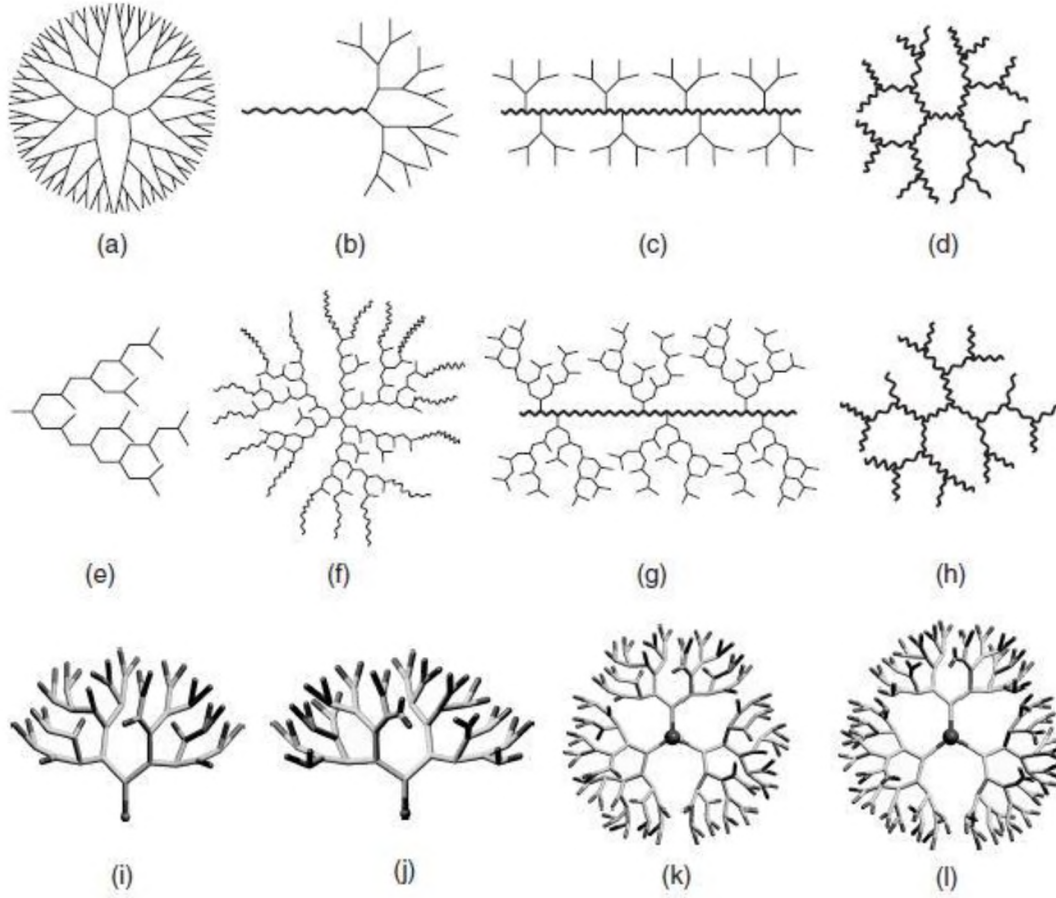


Şekil 3.1: Sentezlemiş makromoleküllerin yapısal incelenmesi; (a) lineer, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı, (d) halkalı, (e) yıldız, (f) merdiven, (g) dendritik, (h) lineer fırça tipi, (i) halkalı fırça tipi, (j) düzlemsel, (k) tübular ve (l) birbirine geçmiş.

Şekil 3.1' de görülen 12 tip polimer yapısı içinde dendritik polimer yapısı; geleneksel ve oldukça geniş çalışma alanına sahip lineer, çapraz bağlı ve dallanmış yapılardan sonra dördüncü sıradaki yerini almıştır [18]. Bu zamana kadar dendritik polimerler 8 alt sınıfa ayrılmıştır;

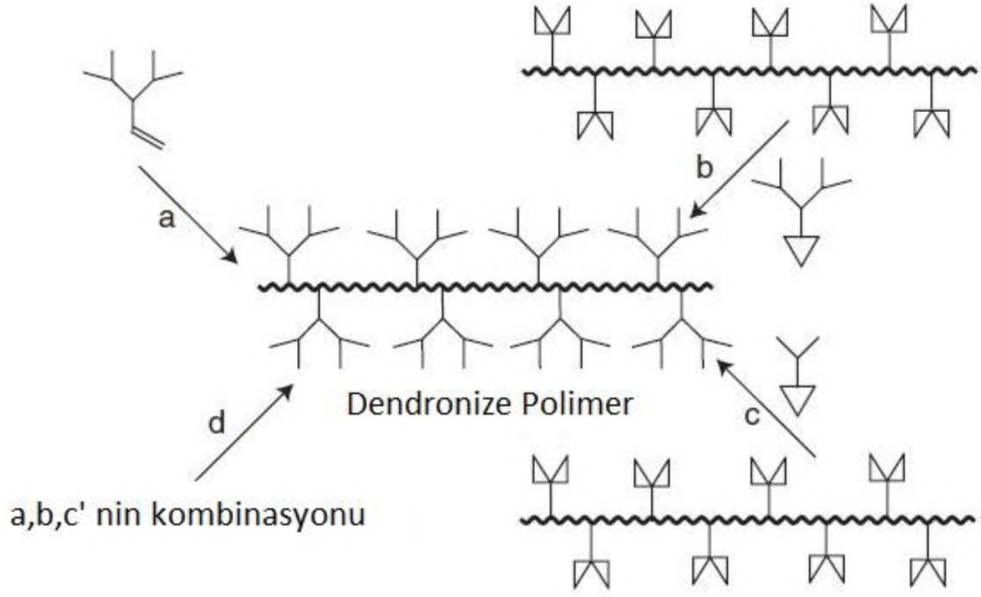
- Dendronlar ve dendrimerler
- Lineer-dendritik hibrit yapılar
- Dendronize polimerler
- Dendrigraft veya dendrimerisi yıldız tipi makromoleküller(DendriMacro)
- Yüksek dallanmış polimerler (HPs)
- Yüksek dallanmış fırça polimerler (HPBs)
- Yüksek dallanmış polimer graflanmış lineer makromoleküller

- Yüksek dallanmış yıldız yapılı makromoleküller (HyperMacro)



Şekil 3.2: Farklı yapılarıdaki dendritik polimerler; (a) Dendrimer, (b) Lineer-dendritik hibrit yapılar, (c) Dendronize polimerler, (d) DendriMacro, (e) Yüksek dallanmış polimerler, (f) Çok kollu yıldız tipi polimer veya yüksek dallanmış fırça tipi polimer, (g) HP- graft edilmiş polimer, (h) HyperMacro, (i) Başlangıç ünitesi ile HP'nin üç boyutlu görünümü, (j) Dendronun üç boyutlu modeli, (k) Çekirdeği ile bir HP'nin üç boyutlu görünümü ve (l) Dendrimerin üç boyutlu görünümü.

Dendronlar ve dendrimerler ayrı (divergent methodology) ve yakınsak (convergent methodology) metotları kullanılarak sentezlenebilmektedir (Şekil 3.3) [18]. Genel olarak sentezleri adım adım yapılmaktadır. Adım adım sentezlendikleri için kontrollü moleküler yapıları, şekilleri, büyüklükleri, ve fonksiyonel grupları bulunmaktadır. Dendronize polimerler lineer bir ana zincir üzerine yan grup olarak yüksek yoğunlukta dendronların bağlanmasıyla oluşmaktadır. Dendronize polimerler dört farklı yaklaşımla hazırlanmaktadır; dendronların doğrudan polimerizasyonu (makromonomer yaklaşımı), dendronların lineer polimere aşılması yöntemiyle (bağlanma yaklaşımı), lineer polimer çekirdekten ayrı basamaklı polimerizasyon (ayrı yaklaşım) ve bu yöntemlerin kombinasyonları yoluyla hazırlanmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Dendronize polimerlerin sentez yaklaşımları; (a) makromonomer yaklaşımı, (b) bağlanma yaklaşımı, (c) ayrı yaklaşım ve (d) a,b ve c' nin kombinasyonları.

Dendrigraft ve hipergraftlar yüksek dallanmış yıldız polimerlerin lineer polimerik bloklara kontrollü ve rastgele olarak takılmasıyla oluşturulan yapılardır. Sentezlerinde; ayrı grafting onto, ayrı grafting from ve yakınsak grafting through olmak üzere üç yöntem kullanılmaktadır. Her iki yapının da boyutu 10-100nm gibi boyutlarda değişmektedir.

3.1 Yüksek Dallanmış Polimerler

3.1.1 Yüksek dallanmış polimerlerin tarihçesi

1980'lerin sonlarında Kim ve Webster yüksek dallanmış polimer terimini tek basamaklı polikondenizasyon ile AB_2 tipi monomerlerden sentezlenen rastgele dallanmalara sahip dendritik makromoleküller için kullanmıştır [18]. İlk bilinçli olarak yapılan yüksek dallanmış polifenilen 1987 yılında patentlenmiş ve 1988 yılında American Chemical Society tarafından düzenlenen bir toplantıda Los Angeles' da açıklanmıştır [18]. Aynı süreçlerde Tomalia ve Frechet ve ekibi aynı zamanda yüksek dallanmış yapılar elde ettiklerini rapor etmiştir. Ancak yüksek dallanmış yapılar üzerine oldukça geniş bir gelişim süreci bulunmaktadır. Bu gelişim süreci tablo 3.1' de

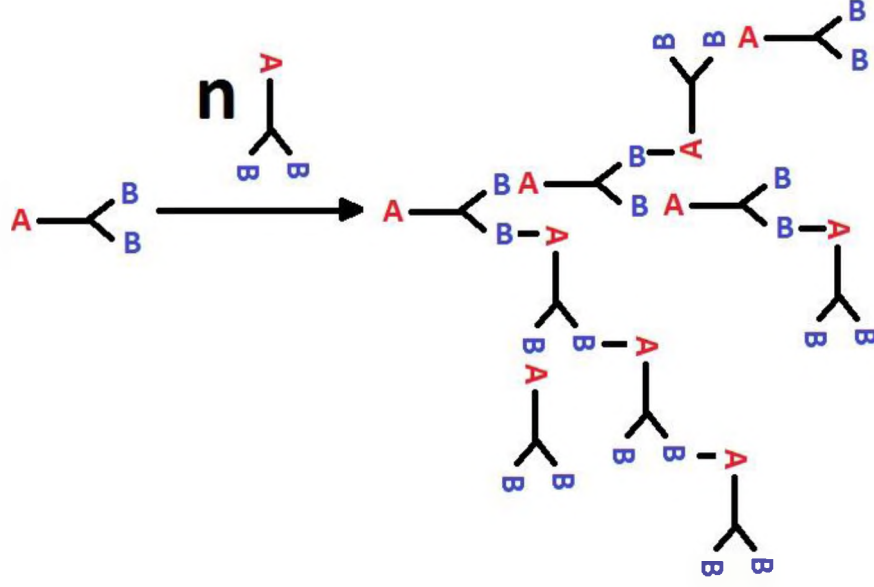
görülmektedir. 19. yüzyılın sonlarında fikir aşamasında olan yüksek dallanmış polimerler, Berzelius tarafından A_2B_2 tip monomer olan tartarik asit ve B_3 tip monomer olan gliserol ile oluşturulan bir reçine ile gerçekleştirilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin tarihi [18].

YIL	KONU	BAŞ YAZAR	KAYNAK
1900' ler öncesi	Tartarik asit+Gliserol	Berzelius	[18]
1901	Gliserol+Ftalik Anhidrit	Smith	[18]
1909	Fenolik+Formaldehit	Baekeland	[18]
1929-1939	Gliserol+Ftalik Anhidrit	Kienle	[18]
1941	Molekül Boyutu Dağılımı Teorisi	Flory	[18]
1952	AB_n Polimerizasyonu Teorisi	Flory	[18]
1982	AB_2+AB kopolimerizasyonu	Kricheldorf	[18]
1987-1991	AB_2 homopolimerizasyonu	Kim/Webster O'dian/Tomalia Frechet/Hawker	[18] [18] [18]

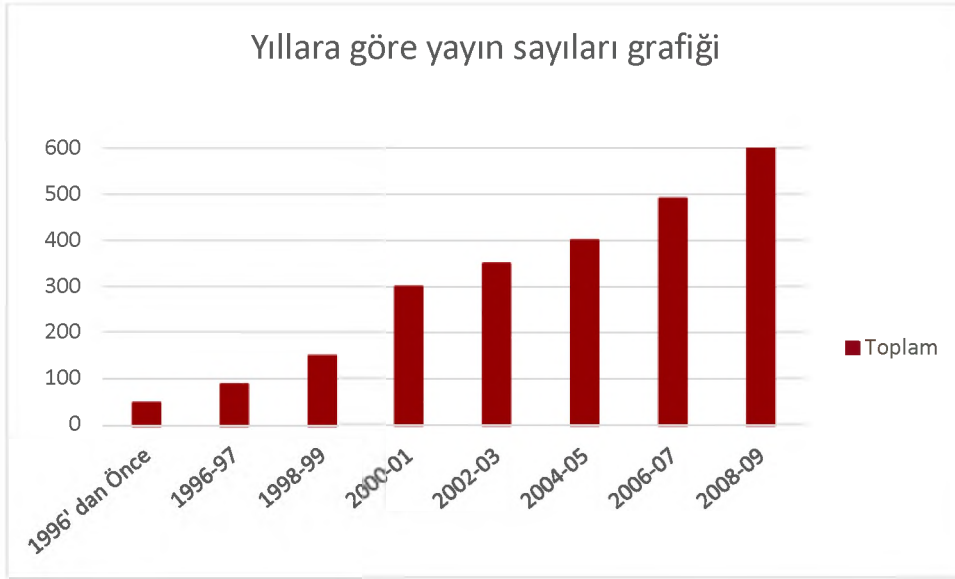
1901' de Watson Simith ftalik anhidrit (potansiyel A_2 tip monomer) veya ftalik asit (A_2 tip monomer) ve gliserol (B_3 tip monomer) monomerlerini kullanarak yüksek dallanmış polimer sentezlemiştir [18]. 1909 yılında Baekeland ilk ticari sentetik plastik ve fenolik polimerleri Bakelite Firması' nda formaldehit (potansiyel A_2 tip monomer) ile fenol (potansiyel B_3 tipi monomer) kullanarak üretmiştir [18].

1940' larda Flory ve ekibi jel halindeki üç boyutlu polimerlerin molekül ağırlığı (M_w) dağılımını hesapladığında, "dallanma derecesi" konsepti ve "yüksek dallanmış örnekleri" ortaya atmıştır [18]. 1952 yılında Flory teorik olarak yüksek dallanmış polimerlerin jelleşme riski olmadan, A ve B fonksiyonel grupları kondenzasyon reaksiyonu verebilir olmak üzere, aynı monomer üzerinde bir A ve iki ya da daha fazla B fonksiyonel grubu olan bir monomerden (AB_2 tipi monomer) sentezlenebileceğine dikkat çekmiştir (Şekil 3.4) [18].



Şekil 3.4: Flory' nin teorisi ile AB₂ tipi monomerin polikondenzasyonu ile hazırlanmış yüksek dallanmış polimer modeli.

Bu çalışma yüksek dallanmış polimerlerin teorik olarak temelini oluşturmaktadır. Aynı zamanda bu çalışma sayesinde yüksek dallanmış polimerlerin; güçlü mekanik özellikleri, yüksek ısı dayanım sıcaklığı ve bunun gibi bir çok özelliğinin olabileceği merakını uyandırmıştır, sonraki otuz yıllık periyot boyunca doğrusal, çapraz bağlı ve zincir dallanmış polimerler üzerine yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Bununla birlikte Vögtle [18], Tomalia ve ekibi [18], Newkome ve ekibi [18] ve Frechet ve ekibi [18] gibi bilimsel grupları başta olmak üzere, polimer bilimi ve teknolojisi üzerine yapılan çalışmaların odağı basamaklı moleküler yapılar veya dendrimerlere çevrilmiştir. Dendrimerler üzerine yapılan çalışmaları takiben düzenli dallanmış üniteler içeren dendrimerlerin keşfi, 1980'lerin sonuna doğru bir diğer dendritik polimer olan rastgele dallanmış üniteleri içeren yüksek dallanmış polimerlerin tek basamaklı AB₂ tipi monomerlerden sentezlenmesine ışık tutmuştur. Kim' in tanımından önce 1982 yılında Kricheldorf ve ekibi tek basamaklı kopolimerizasyon ile AB- ve AB₂ tipi monomerlerden yüksek dallanmış polimer sentezlemiştir [18]. Kim ve Webster' in yaptığı çalışmalar öncülüğünde; yüksek dallanmış polimerlerin benzersiz özellikleri, yüksek reaktiviteleri ve çok sayıda uç grup gibi özellikleri nedeniyle; hem polimer bilimcilerin hem mühendislerinin yüksek dallanmış polimerler üzerine dikkatlerini topladığı şekil 3.5' de gösterilen konuyla ilgili yayın şemasından anlaşılmaktadır [18].



Şekil 3.5: Yüksek dallanmış polimerler konusunda yıllara göre yazılan yayın sayıları grafiğidir.

3.1.2 Yüksek dallanmış polimerlerin genel özellikleri

Yüksek dallanmış polimerlerin genel özellikleri üç ana başlık altında toplanabilmektedir;

- Dallanma derecesi,
- Isıl özellikler,
- Mekanik ve reolojik özellikler.

3.1.2.1 Dallanma derecesi

Dallanma derecesi polimerin kusursuz bir dendrimer olabilmesi için dallanmış ünite oranı olarak kabul edilmektedir. Bu tanıma dayanarak bir lineer polimer için dallanma derecesi sıfırken, mükemmel bir dendrimer için bu rakam birdir [19]. Polimer yapının özkütlesi ile birlikte uç grupların sayısı ve lokasyonu ile doğrudan ilişkili olduğu için dallanma derecesi dallanmış polimerler için önemli bir parametredir [20].

3.1.2.2 Isıl özellikler

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dendritik polimerler için en önemli parametrelerden birisidir. Uygulanan ısı ile, amorf bileşenler T_g sıcaklığına ulaşıldığında zincir hareketleri başlamaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerin karmaşık yapısından dolayı segment hareketleri dallanma derecesinden ve yapı üzerinde bulunan fonksiyonel gruplardan etkilenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı sadece zincir-uç grup kompozisyonundan etkilenmez, aynı zamanda molekül ağırlığı ve makromoleküler bileşimden de etkilenmektedir [21].

Dendritik polimer sistemleri için camsı geçiş sıcaklığı jenerasyon sayısı ile birlikte artmaktadır, jenerasyon sayısının limit değerine yaklaşıldıkça sabit kalmaktadır. Jenerasyon sayısındaki artışın dallanma nedeniyle zincir hareketliliğini azalttığı ve bu nedenle camsı geçiş sıcaklığının yükseldiği düşünülmektedir. Uç grupların kimyasal yapısı nedeniyle camsı geçiş sıcaklığını oldukça etkilediği bilinmektedir [22].

3.1.2.3 Mekanik ve Reolojik Özellikler

Çok sayıda uç grup içermeye yüksek dallanmış polimerlerin tipik bir karakteristik özelliğidir. Uç grup sayısı polimer özelliklerini doğrudan etkilemekle birlikte sonradan yapılabilecek modifikasyonlar için çeşitlilik sağlamaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerde özelliklerin değişimi kimyasal yapıdan çok yüksek dallanmış polimerin mimari yapısından kaynaklanmaktadır.

Ana zincir üzerindeki dallanmaların kristalizasyon yeteneğini düşürmesi nedeniyle aynı kimyasal yapıdaki lineer polimerler ile karşılaştırıldığında yüksek dallanmış polimerler sıklıkla amorf polimerler olarak anılmaktadır. Yüksek dallanmış polimerlerin gelişmiş tokluk özellikleri yapıştırmacı sanayisinde sıklıkla tercih sebebi olmalarını sağlamaktadır.

Yüksek dallanmış küre yapısındaki polimerler, zincir dolaşıklığı düşük olan polimerlerdir. Düşük zincir dolaşıklığı düşük mekanik özellikler sergilediğinden bu şekilde bulunan dendritik yapıların termoplastik olarak kullanımı sınırlıdır [23]. Yüksek dallanmış polimerlerin gerilim-gerinim davranışı yumuşak/sünek metallerin davranışlarıyla benzerdir. Sünek metallerde olduğu gibi, yüksek dallanmış polimerlerde gerinimle katılma göstermez. Bu durum yapılarından dolayı olup, yapıları zincir genişlemesine ve yönelimine müsait değildir [24].

3.1.3 Yüksek dallanmış polimerlerin uygulama alanları

Yüksek dallanmış polimerler düzensiz yapıda olup yüksek polidispersite gösterirler, ancak sentetik prosedürler ve küresel şekilleri ile çok sayıda fonksiyonel grubu yapılarında bulundurmaları endüstriyel uygulamalar için kolaylık sağlamaktadır.

Bu polimerler termosetler için toklaştırıcı, sertleştirme, çapraz bağlayıcı veya yapıştırıcı ajan, uyumlaştırıcı gibi birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak yüksek dallanmış polimerlerin uygulama alanları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

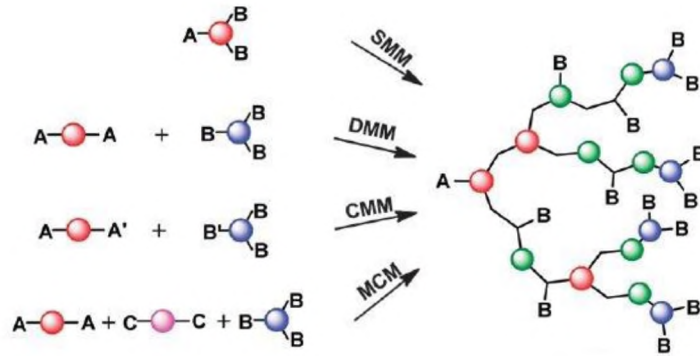
Çizelge 3.2 : Yüksek dallanmış polimerlerin uygulama alanları.

Yüksek Dallanmış Polimerlerin Uygulama Alanları	
Kağıt Kaplama	Doku Büyütülmüş Aktif Hidrojellerde Bileşen (Hydrogel components for tissue-growth active hydrogels)
Petrol Yatağı Kimyasalları	Katalizörler için Bağlayıcı (Anchor for catalysts)
Yakıt Katkıları	Manyetik Rezonans Görüntüleme Ajanı
Suda Kullanılacak Ekipmanlar için Katkı ve Reçine	İlaç Dağıtım Sistemleri
UV Sertleştirme Uygulamaları için Oligomer Prekursör	İmmünohistokimyasal
Yapıştırıcılar	Boya Transfer İnhibitörü
Dağıtım Ajanları	Miseller
Reoloji Modifiyesi	Plastik Katkıları
Elastomer Çapraz Bağlayıcısı	Diş kompozitleri
Köpük Ajanı	Kozmetikte Nem Geciktirme
Yüzeyaktif Madde	Kontrollü Salınım Ajanı
Yağlayıcı	İşleme Yardımcıları
Emülsiyonlaştırıcı	Işığa Duyarlı Malzemelerde Katkı
Membranlar	Sensör Malzemesi
Uyumlaştırıcı	Toklaştırıcı Katkı

4. YÜKSEK DALLANMIŞ POLİMERLERİN SENTEZ YÖNTEMLERİ

Yüksek dallanmış polimerlerin sentezi için önerilen bir çok sentez yöntemi vardır. Polimerizasyonda kullanılan monomerlerin sayısına göre yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemleri dört ana sınıfta toplanmaktadır (şekil 4.1);

- Tek monomer metodu (SMM),
- Çift monomer metodu (DMM),
- İkili monomer metodu (CMM),
- Çoklu bileşen metodu (MCM).



Şekil 4.1 : Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.

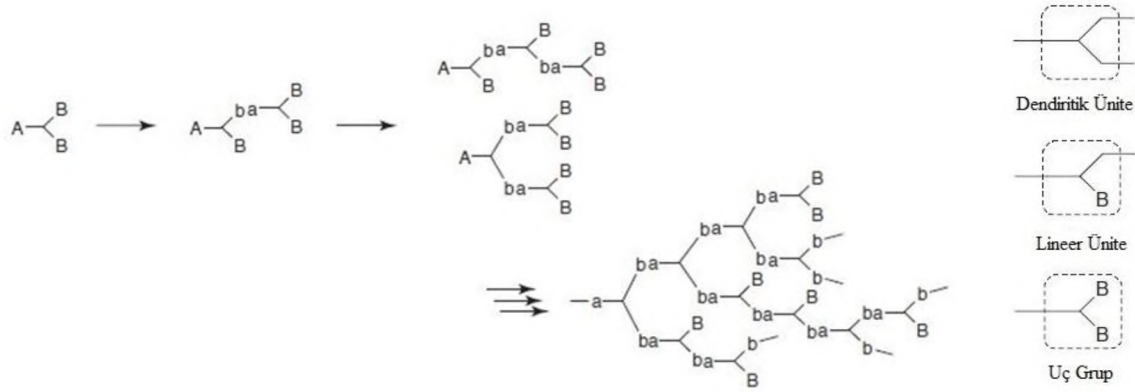
4.1 Tek Monomer Metodu (SMM)

Tek monomer metodu sentez sırasında AB_n tipi veya potansiyel AB_n tipi monomerlerin kullanıldığı ve tek çeşit monomerin kullanıldığı sentez yöntemidir. Tek monomer metodu genel olarak dört farklı sentez tekniği ile anılmaktadır;

- AB_n tipi monomerlerin polikondenzasyonu,
- Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu (SCVP),
- Halka açılması polimerizasyonu,
- Proton transferi polimerizasyonu (PTP).

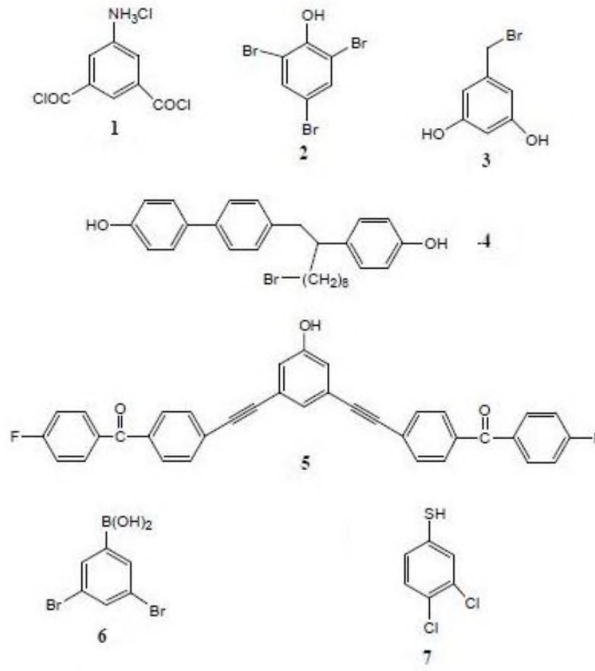
4.1.1 AB_n Tipi monomerlerin polikondenizasyonu

Yüksek dallanmış polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler arasında en sık kullanılan yöntem AB_n tipi monomerlerin polikondenizasyonu yöntemidir. Bu yöntemde genellikle AB₂ tipi monomerler kullanılmaktadır. Eğer A grupları B grupları ile reaksiyona girerse bir dallanmış ünite elde edilmektedir. Eğer AB₂ tipi bir monomerin sadece B grupları reaksiyona girerse lineer üniteler elde edilmektedir.



Şekil 4.2 : AB₂ tipi monomer ile yüksek dallanmış polimer sentezi.

Neredeyse tüm kondenzasyon polimerleri yüksek dallanmış polimer sentezine uygundur; poliamidler (örnek: şekil 4.3-1), polieterler (örnek: Şekil4.3-2, Şekil4.3-3, Şekil4.3-4), polietersülfon ve ketonlar (örnek: Şekil4.3-5), polifenilenler (örnek: Şekil4.3-6), polifenilensülfidler (Şekil4.3-7), poliarileneterler, polifenilenoksit gibi bir çok polimer kondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenebilmektedir.

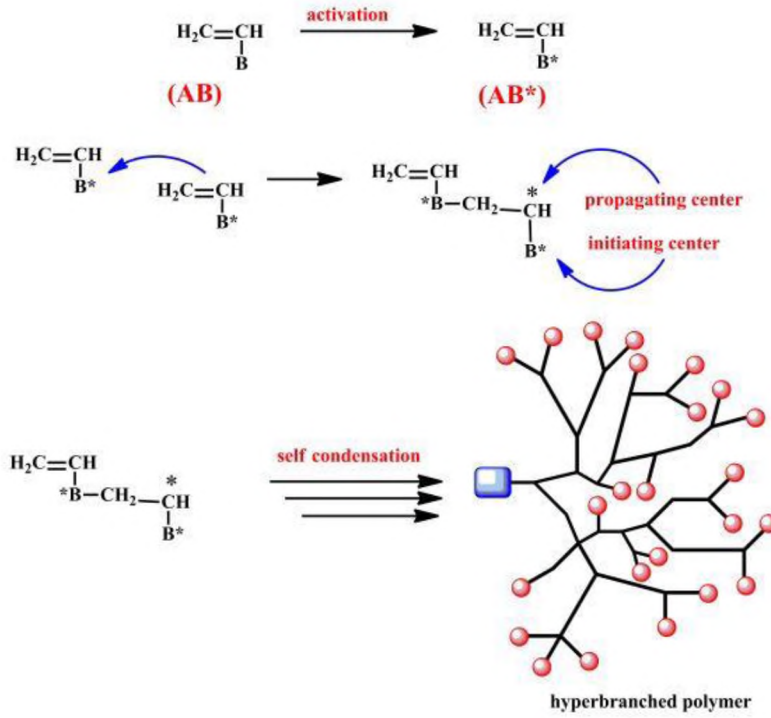


Şekil 4.3 : Yüksek dallanmış polimerler için polikondenizasyona uygun monomer örnekleri.

Polikondenizasyon reaksiyonları genellikle çözücüsüz olarak yapılmaktadır, çözeltili polimerizasyonlarda polikondenizasyon için uygundur, ancak solventli sistemler yan reaksiyonları önlemektedir. Bütün polikondenizasyon reaksiyonlarında olduğu gibi yüksek dallanmış polimerlerin sentezinde kullanılan polikondenizasyon reaksiyonlarında da kondenzasyon küçük moleküller açığa çıkmaktadır. Reaksiyonun ilerlemesi ve yüksek dönüşümlere ulaşılabilmesi için vakum yardımıyla kondenzasyon olan küçük moleküller reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalıdır.

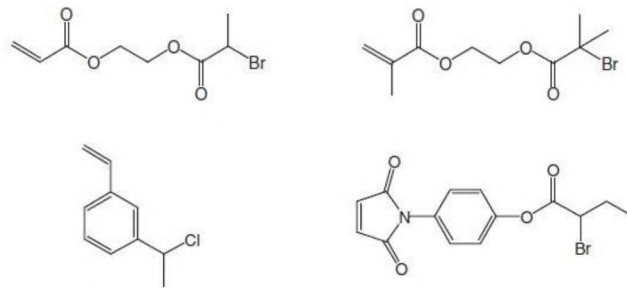
4.1.2 Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu (SCVP)

Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu (SCVP) Frechet ve ekibi tarafından 1995 yılında keşfedilmiştir [25]. SCVP çok yönlü bir polimerizasyon olup, AB tipi monomerlerin vinil polimerizasyonu yaklaşımına dayanmaktadır. Reaksiyonda AB monomerlerinin B grupları, B* başlatılmış türlerini oluşturmak için aktive edilirler. B*, monomerin A kısmındaki vinil gruplarının çoğalmasını başlatmaktadır. Vinil grupları ile oluşan dimer yapı büyüyen uç ve başlatılmış uç olmak üzere iki yapıyı üzerinde barındırmaktadır.



Şekil 4.4 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu mekanizmasının şematik gösterimi.

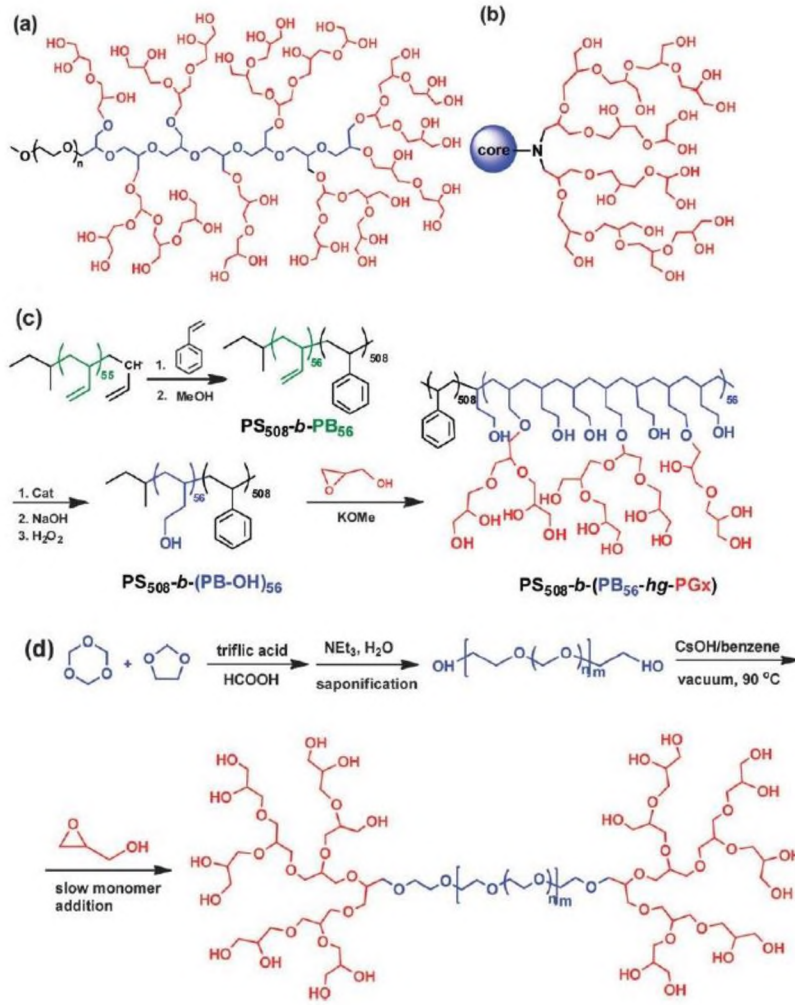
Bu polimerizasyon yönteminde kullanılan monomer yapılar inimer olarak da anılmaktadır. AB tipi inimer monomer yapılar hem polimerizasyona uğrayacak vinil monomer kısmı hem de başlatıcı kısmı yapısında ihtiva etmektedir. Şekil 4.5’ de SCVP için bazı örnek monomer yapıları verilmiştir.



Şekil 4.5 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan vinil polimerizasyonu için monomer örnekleri.

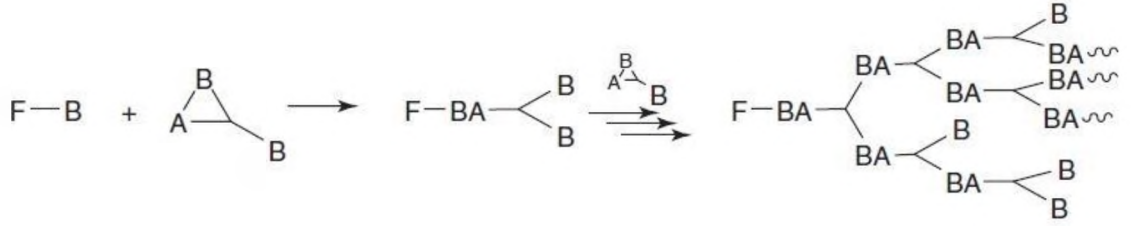
4.1.3 Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan halka açılması polimerizasyonu (SCROP)

Yüksek dallanmış polimerlerin sentez yöntemlerinden biri olan SCROP 1999 yılında eş zamanlı olarak Frechet ve Hedrick tarafından bulunmuştur [26,27]. Frey yüksek dallanmış poligliserol'ü (HPG) anyonik inimer aracılığıyla farklı topolojilerde elde ettiğini bildirmiştir (Şekil 4.6)[28-30]. Genellikle yüksek dallanmış-doğrusal-yüksek dallanmış şeklindeki triblok kopolimer lineer poli(oksümetilen) bloğu ve çift HPG bloğu kompozisyonundan meydana gelmiştir. İlk olarak bishidroksil fonksiyonlitesindeki poli(oksümetilen), trioksan ve 1,3-dioksolan' ın katyonik halka açılması kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir, zincir transfer ajanı olarak formik asit kullanılmıştır. Format gruplarının hidrolizinden sonra, poli(oksümetilen) elde edilmiştir ve bir sonraki basamak olan glisidolün anyonik halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı görevi yapmıştır.



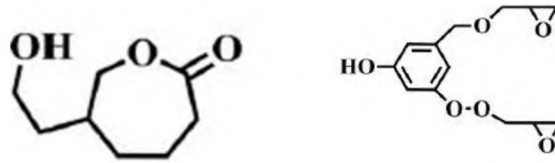
Şekil 4.6 : HPG topolojileri: doğrusal-HPG blok kopolimer(a), çekirdek-HPG kabuk tipi blok kopolimer (b), bir bloğu yüksek aşılansız doğrusal-HPG kopolimeri (c), ve doğrusal-HPG üçlü blok kopolimer (d).

Yüksek dallanmış poliaminler, poliesterler ve polieterler SCROP ile sentezlenebilmektedir. Suzuki tarafından SCROP reaksiyonlarında potansiyel AB_n tipi monomerlerin kullanıldığı rapor edilmiştir [31]. Halkalı AB_n tipi monomerlerin kullanıldığı SCORP halkanın açılış yöntemine göre kayonik, anyonik ve katalitik halka açılması polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 4.7 : Kendiliğinden polimerizasyona uğrayan halka açılması polimerizasyonu mekanizmasının şematik gösterimi.

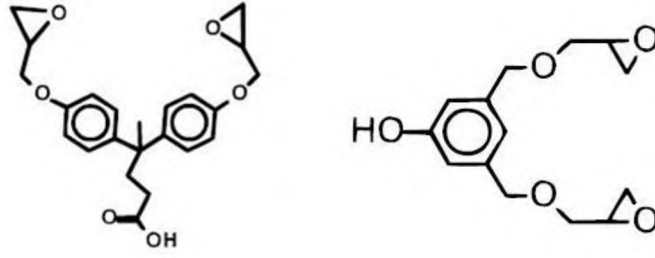
Reaksiyonda potansiyel AB_n tipi ve AB_n tipi monomerler kullanılır. Potansiyel AB_n tipi monomer halka açılması gerçekleştiikten sonra AB_n tipi monomer haline gelebilen monomerlerdir. Polimerizasyon sırasında açılan her halkalı yapı iki potansiyel büyüyen zincir kolu oluşturmaktadır. Şekil 4.8’de SCROP için kullanılan bazı monomerler gösterilmektedir.



Şekil 4.8 : SCROP’ da kullanılan bazı monomerler.

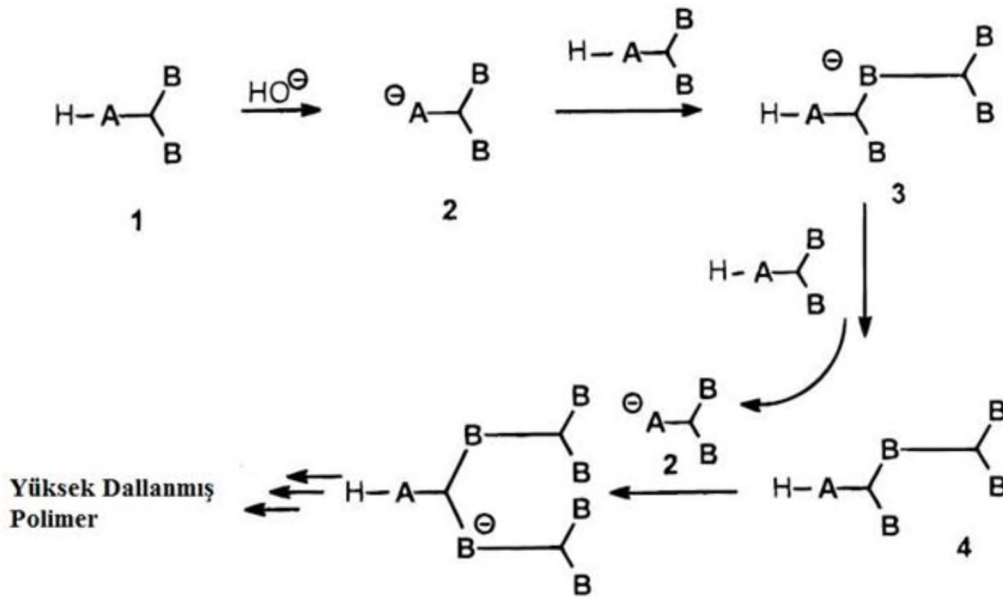
4.1.4 Proton transferi polimerizasyonu (PTP)

Son yıllarda proton transferi polimerizasyonu yüksek dallanmış polimerlerin sentezi için uygulanabilir bir yöntem haline gelmiştir. Bu polimerizasyon sistemine göre yüksek dallanmış polimerlerin sentezlenebilmesi için hazırlanan sistemler yapısında asidik proton bulunduran AB_2 tipi monomer içermelidir (şekil 4.9).



Şekil 4.9 : Proton transferi polimerizasyonunda kullanılan monomer örnekleri.

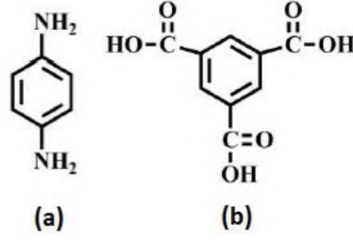
Asit-baz kontrollü bir reaksiyon olması nedeniyle, reaksiyon için monomerlerin asitlik ve bazlık durumu önem teşkil etmektedir. Reaksiyon için gerekli olan AB_2 tipi monomerde A; bir başlatıcı gibi davranarak kararsız durumda olan hidrojeni abstrakte ederek yeni türler oluşturmaktadır. Bu aktif nükleofilik türler AB_2 tipi monomerin B grubuna dimerin anyonik kısmını oluşturmak için katılır. Aktif nükleofilik türler anyonik kısımlardan daha reaktif olmakla birlikte, B grupları yani anyonik kısımlar nükleofilik katılma yapmak yerine monomerden proton almayı tercih ederler. Bu proses sonucunda yeni nükleofil ve aktif olmayan dimer oluşmaktadır. Polimerizasyon mekanizması bu rotayı izleyerek devam etmektedir ve sonuç olarak yüksek dallanmış polimer sentezlenmiş olur (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Proton transferi polimerizasyonu mekanizması.

4.2 Çift Monomer Metodu (DMM)

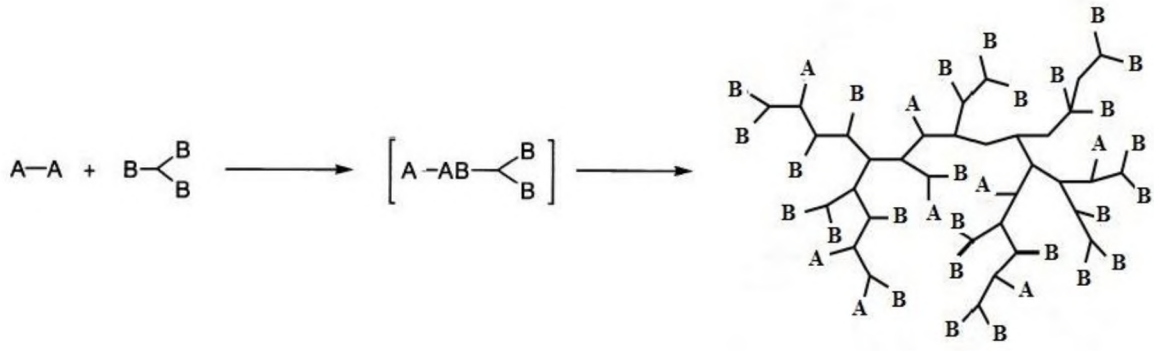
Çift monomer metodu farklı monomer çiftlerinin yüksek dallanmış polimer elde etmek için polimerize edilmesi ilkesine dayanmaktadır. DMM iki ana katogoriye ayrılmaktadır. En iyi bilinenlerinden bir tanesi A_2+B_3 metodu olarak isimlendirilmiş olup A_2 ve B_3 tipi bir çift monomerin polimerizasyonunu içermektedir. Şekil 4.11' de A_2 ve B_3 tipi monomerlere örnek verilmiştir.



Şekil 4.11 : Çift monomer metodunda kullanılan monomer örnekleri; (a) A_2 tipi monomer, (b) B_3 tipi monomer.

Bu yöntem ilk olarak bir diamin ve trimezik asitin polikondenzasyon reaksiyonu ile Kakimoto ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir [32]. Buna ek olarak Voit ve ekibi bir başka çalışma olarak p-fenilen diamin ve trimesic asit monomerlerinin polikondenzasyonuyla yapılan yüksek dallanmış polimerleri rapor etmiştir [33].

A_2+B_3 metodunun polikondenzasyon için seçilen monomerler ile ilgili olarak bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlardan ilki jelleşme bir diğeri ise çözünmeyen dallanmış yapıların oluşumudur. Bu durumlar göz önünde bulundurularak çökme olmadan polimerizasyonun durdurulması veya özel katalizörler ya da kondenzasyon ajanları kullanımı mümkündür. Şekil 2.12' de A_2+B_3 metodu için örnek bir sentez şeması verilmiştir.



Şekil 4.12 : A_2+B_3 metodunun şematik gösterimi.

4.3 İkili Monomer Metodu (CMM)

İkili monomer metodu (CMM) Gao ve Yan tarafından bulunmuştur [34]. Polimerizasyon prensibi olarak aynı reaktiviteye sahip olmayan fonksiyonel grupların polimerizasyonuna dayanmakla birlikte SMM ve DMM' in avantajlı yönlerinin birleştirilmiş olduğu bir sistemdir. CMM sistemi sayesinde özellikle jelleşme problemi çözülebilmektedir.

İkili monomer metodunda AA' ve $B'B_2$ monomer çifti kullanılmaktadır. Monomer çiftlerinde A' A grubuna, B' ise B grubuna göre daha reaktif gruplardır, bu nedenle A' ve B' grupları daha hızlı reaksiyon vereceğinden ilk olarak AB_2 tipi bir ara ürün oluşmakta ($A-A'B'-B_2$) daha sonra A ve B grupları polimerizasyon aşamasında katkı sağlamaktadır (Şekil 4.1).

4.4 Çoklu Bileşen Metodu (MCM)

Çoklu bileşen metodu üç ya da daha fazla farklı monomerin tek bir basamakta polimerleştirilmesi ile yüksek dallanmış polimerlerin sentezlendiği bir yöntemdir[35-42].Diğer ismiyle çoklu bileşen reaksiyonu (MCR) basamaklı polimerizasyon mekanizmasını izleyerek sıra(seri) kontrollü yapıların oluşturduğu yüksek dallanmış mimarilerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır.

Üç bileşenden oluşan bir sistem için (Şekil 4.1), A ve C grupları arasındaki reaksiyon yüksek reaktivitedeki D gruplarının oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan yüksek reaktivitedeki D gruplarının ise polimerizasyon ortamında bulunan B grupları ile

reaksiyonu yüksek dallanmış polimerlerin sentezlenmesini sağlanmaktadır. Mekanizmada A grupları direkt olarak B gruplarıyla, ya da B grupları direkt olarak C grupları ile reaksiyon verememektedir, sadece A ve C gruplarının reaksiyonundan oluşan D grubu polimerizasyon reaksiyonunun devam edebilmesini tetiklemektedir.

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Metil metakrilat (MMA %99, Merck), bazik alümina kolondan geçirilerek kullanılmıştır. Metakriloil klorür (MethCl, %97, Alfa Aesar), diklorometan (DCM, %99.8, J.T Baker), metanol (CH₃OH, Merck), sodyum hidroksit (NaOH, % 97, Sigma-Aldrich), trietilamin (Et₃N, %99.5, Sigma -Aldrich), antril metanol (%97, Sigma -Aldrich), toluen (%99.5, Panreac), tetrahidrofuran (THF, % 99,8, J.T. Baker), sodyum klorür (NaCl, % 99, Sigma-Aldrich), sodyum sülfat (Na₂SO₄, % 97, Sigma-Aldrich), Irgacure 819 (Ciba) ve N,N' Dimetilformamid (DMF) ise hiçbir saflaştırma prosedürü uygulanmadan kullanılmıştır.

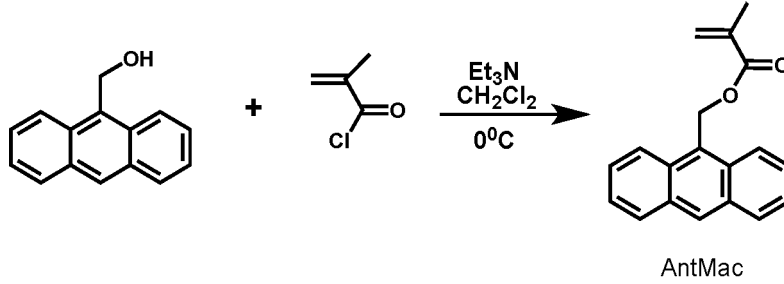
5.2 Kullanılan Aletler

UV-Visible spektrumları Varian Cary 50 Conic spektrofotometre, Infrared spektrum ölçümleri Nicolet 6700 FT-IR spektrofotometresi, floresans ölçümleri Hitachi F-4500 floresans spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. ¹H NMR ölçümleri, Bruker 500 Mhz cihazında ve çözücü olarak CDCl₃ kullanılarak alınmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisi (Viscotek GPC) ölçümleri, 1 mL/dk akış hızında mobil faz olarak THF ile birlikte üç yüksek çözünürlüklü kolon (G2000H HR, G3000H HR ve G4000H HR) kullanılarak, refraktif indeks (RI) ve ışık saçınım (LS) dedektörleri varlığında yapılmıştır. Molekül ağırlıklarının belirlenmesi için lineer polistiren standartları kullanılmıştır. DSC ölçümleri, Perkin cihazında 30 °C ile 200 °C aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızında ve azot atmosferi altında yapılmıştır. Fotopolimerizasyonlar için, 8 W'lık ve 350 nm dalgaboyunda ışık yayan 18 adet UV lamba bulunan hava soğutmalı fotoreaktör kullanılmıştır.

5.3 Antril Metanolün Metakrilasyonu

Metakrillenmiş antrasen monomeri antril metanol ve metakriloil klorür maddelerinin basit esterifikasyonu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.1). Esterifikasyon reaksiyonu için

çift boyunlu bir cam balon içinde antril metanolün (2.0g, 9.61 mmol) diklorometan (15 mL) içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Bu karışım üzerine trietilamin (1.34 mL, 9.61 mmol) eklenmesinin ardından 0 °C sıcaklıkta azot atmosferinde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda berrak turuncu bir çözelti elde edilmiştir.



Şekil 5.1 : Metakrillenmiş antrasen sentezi.

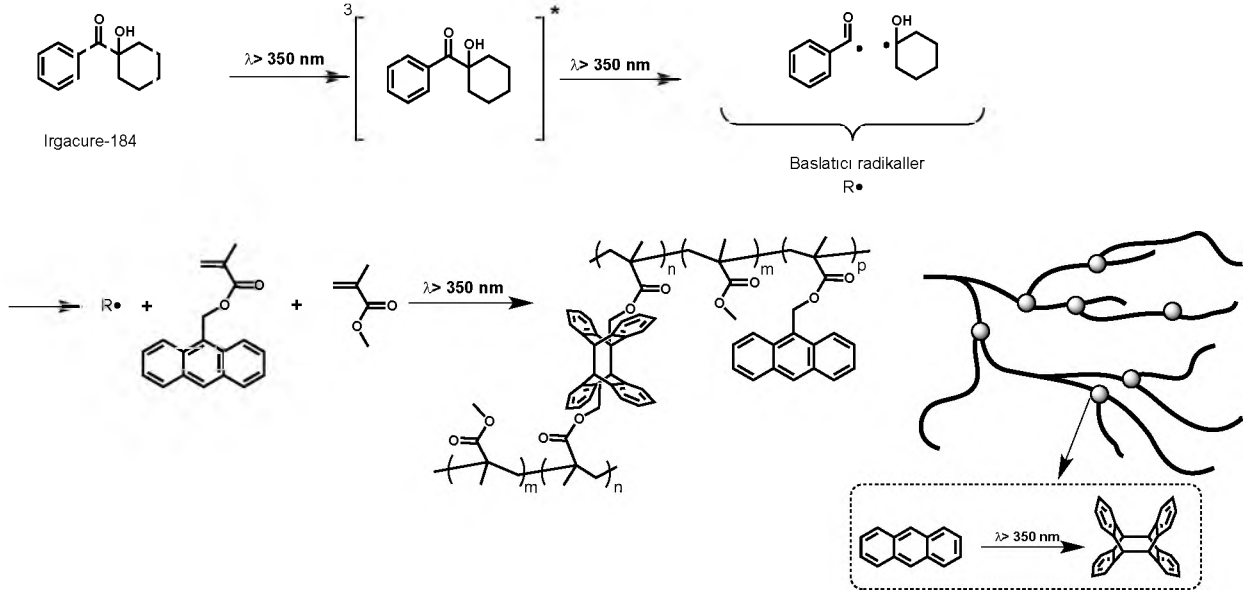
Ayrı bir beher içerisinde metakriloyl klorür (1.87 mL, 19.20 mmol) 2 mL diklorometan ile seyreltikten sonra 30 dk içerisinde, damla damla azot atmosferi altında karışmakta olan çözeltiliye eklenmiştir. Metakriloyl klorürün tümünün eklenmesinin ardından reaksiyon oda sıcaklığında bir gece karışmaya bırakılmıştır.

Metakrilasyon reaksiyonunun ardından saflaştırma basamağı için 500 mL ağırlıkça %2' lik sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmış ve karışım hazırlanan çözelti ile ekstrakte edilmiştir. Üç ekstraksiyonun ardından nötralleşme için 3 kez saf su ile ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi ardından organik faz susuz Na₂SO₄ kullanılarak kurutulmuş ve çözelti süzölmüştür. Döner buharlaştırıcı yardımıyla diklorometan uçurulmuştur.

Safsızlık içeren ham ürün kolon kromatografisi yöntemi kullanılarak (Hekzan/etil asetat: 5/1) saflaştırılmıştır ve yüksek saflıkta %65 verim ile Antmac monomeri elde edilmiştir.

5.4 Serbest Radikal Fotopolimerizasyonu

Pyreks tüpler içerisinde çözücülü ve çözücüsüz olarak farklı oranlarda MMA, Antmac ve Irgacure 184 formülasyonları hazırlanmıştır. Her tüpten 5' er dakika argon gazı geçirilmiştir. Pyreks tüplerde hazırlanan karışımlar fotoreaktör içerisinde ışığa maruz bırakılmıştır. Reaksiyon bitiminde alınan reaksiyonlar viskozluk durumlarına göre çözücü ilave edilerek ya da direkt aşırı miktarda metanol içerisinde çöktürülmüştür. Reaksiyon mekanizması Şekil 5.2' de görülmektedir.



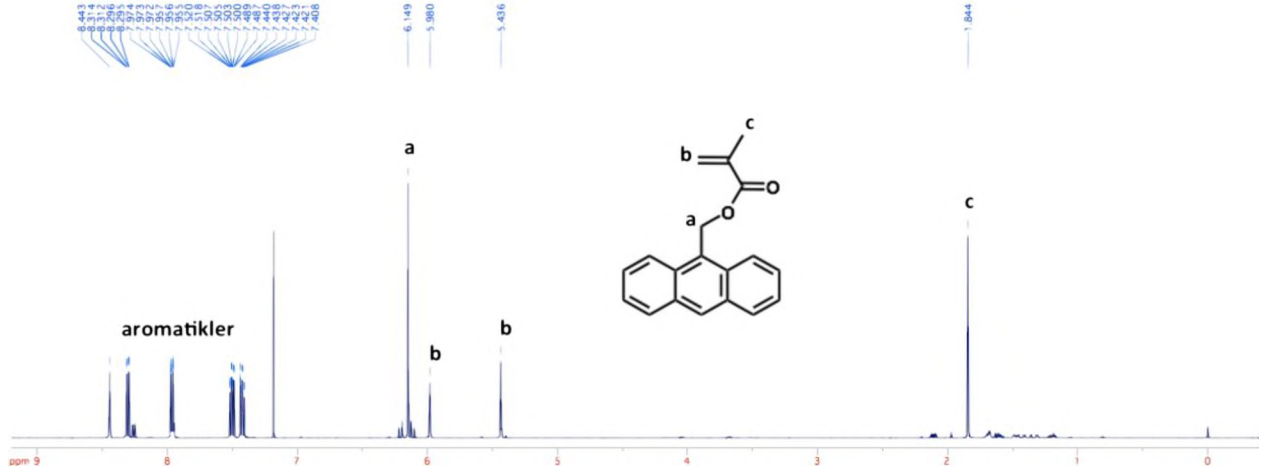
Şekil 5.2 : MMA ve Antrac monomerlerinden yüksek dallanmış polimerlerin sentez mekanizması.

5.5 Yapısında Dimerleşmiş Antrasen Üniteleri Bulunduran Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin UVC Işık Altında Lineer Kopolimerlere Dönüştürülmesi

Yüksek dallanmış kopolimerler UVC ışık ile aydınlatıldığında, süreye bağlı olarak, yapılarındaki antrasen dimerleri dekompoze olarak antrasen gruplarını oluşturmaktadır. Polimerizasyon formülasyonunda bulunan monomerlerden antrasen grupları içeren monomerin UVA ışığı ile dimerleşerek oluşturduğu yüksek dallanmış polimerler, uygulanan UVC ışığı ile antrasen dimerlerinin dekompozisyonuyla lineer polimerlere dönüşmektedir. Bu işlem için metakrillenmiş antrasen monomeri yerine, metakrillenmiş antrasen monomerinin UVC ışık altında ester bağlarının kopması nedeniyle, vinil antrasen monomeri tercih edilmiştir.

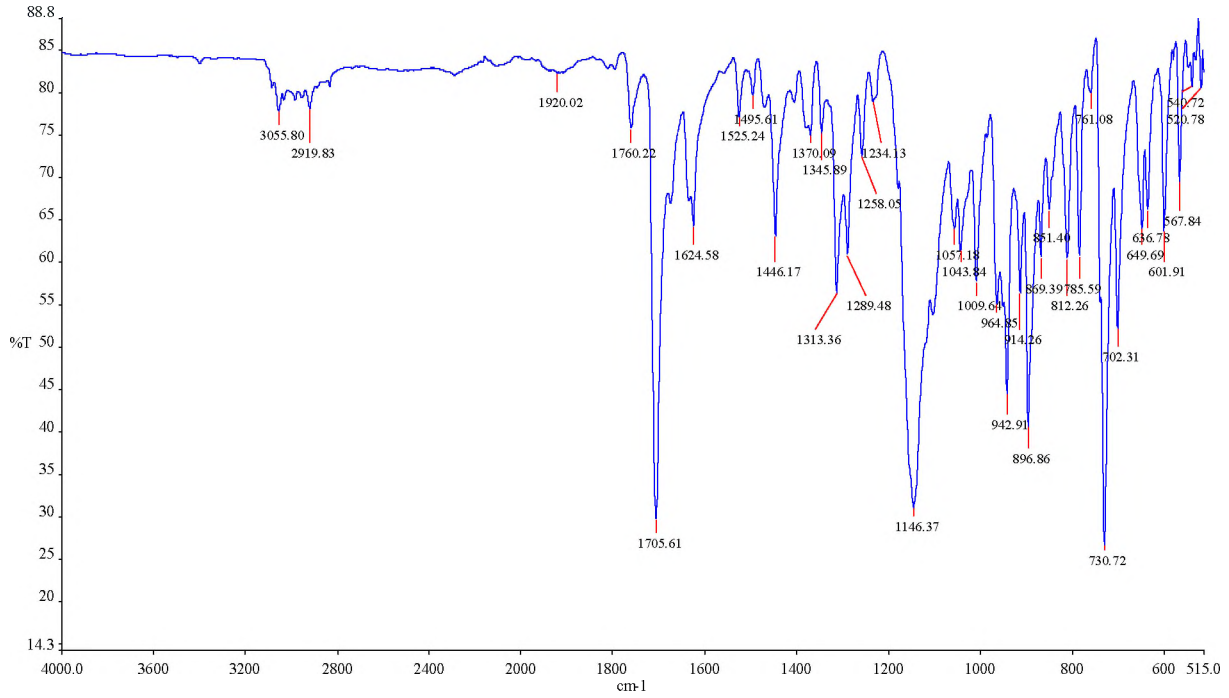
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1 Metakrillenmiş Antrasenin Karakterizasyonu (Antmac)



Şekil 6.1 : Antmac monomerinin ¹H NMR spektrumu.

¹H NMR spektrumu ile Antmac monomerine ait protonların kayma değerleri maddenin başarıyla sentezlendiğini göstermektedir (Şekil 6.1). Metakrillenmiş antrasen monomerine ait FT-IR grafiği incelendiğinde ise 1705 cm⁻¹ de O-C=O, 3055 ve 1624 cm⁻¹ de ise C=C fonksiyonitelerini gösteren pik değerlerinin mevcudiyeti görülmektedir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 : Antmac monomeri FT-IR spektrumu.

6.2 Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin Karakterizasyonu

Çalışmada sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerler için belirlenen şartlar doğrultusunda reaksiyon ortamına molce %1, 3 ve 5 değerlerinde Antmac eklenmiş ve fotobaşlatıcı ise sabit ve toplam mol sayısının %1' i olarak belirlenmiştir. Çözücülü (DMF ve toluen) ve çözücsüz ortamlarda belirli sürelerle UV ışığa maruz bırakılan reaksiyonlardan elde edilen yüksek dallanmış kopolimerlerin karakterizasyonu, fotobozunma deneyleri, GPC, ^1H NMR ve DSC ile yapılmıştır.

6.2.1 Yüksek dallanmış kopolimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemi ile karakterizasyonu

GPC analizi sentezlenen yüksek dallanmış polimerlerin M_w ve M_n değerleri ile birlikte R_M değerlerinin tespiti için kullanılmıştır. R_M değeri " $M_n(\text{GPC-RI}) / M_n(\text{GPC-LS})$ " ile hesaplanmaktadır. Başlangıçta 2 saat olarak belirlenen reaksiyon süresi dönüşümlerin düşük olduğu düşünülerek 4 saate yükseltilmiştir. Artan Antmac yüzdesiyle dönüşüm değerlerindeki düşüş Antmac monomerindeki antrasen grubunun, Irgacure 184 fotobaşlatıcısından daha çok ışık absorplayarak fotobaşlatıcının

reaktivitesini düşürmesi ve Antmac monomerinin sterik engelini fazla olması şeklinde açıklanmaktadır.

Yüksek dallanmış polimerler antrasenin dimerizasyonu sebebiyle oluştuğu için artan Antmac yüzdesi artan antrasen dimerizasyonunu, artan antrasen dimerizasyonu ise molekül ağırlıklarında artışları işaret etmektedir. Çözücü polaritesinden etkilenen serbest radikal polimerizasyonu Çizelge 6.1' deki toluen ve DMF içerikli malzemelerin sonuçlarına bakıldığında % dönüşüm açısından farklılıklar olduğu gözlenmektedir. Bu durum ele alındığında Antmac monomerinin çözünürlüğünün DMF içerisinde daha iyi olduğu için polimer % dönüşüm miktarının arttığı görülmektedir. Dallanmış polimerlerin lineer yapıdaki polimere göre daha farklı fiziksel özelliklerinin bulunması sebebiyle, lineer olmayan polimerler GPC kolonlarını daha geç terk etmekte ve bu da dallanmış polimerlerin M_n (GPC-RI) değerlerinin gerçek değerlerin altında çıkmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden R_M değerlerinin 1'den 0'a yaklaşması, dallanma miktarındaki artışın bir göstergesidir.

Çizelge 6.1 : Irgacure-184 (%1 mol) ile fotobaşlatılmış farklı monomer karışımlarının kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerlerin sentezi ^a.

Polimer ^a	Antmac [% mol]	Dönüşüm ^b (%)	$M_{n\text{GPC-RI}}$ ^c [g.mol ⁻¹]	$M_{n\text{GPC-LS}}$ ^d [g.mol ⁻¹]	R_M ^e
HPAnt-DMF-1	1.0	32.51	19550	27229	0.72
HPAnt-DMF-2	3.0	19.64	29716	43066	0.69
HPAnt-DMF-3	5.0	12.60	44571	67242	0.66
HPAnt-Toluen-1	1.0	19.20	29302	34250	0.86
HPAnt-Toluen-2	3.0	12.30	29430	35891	0.82
HPAnt-Toluen-3	5.0	5.10	30482	39200	0.78

^a MMA=1 mL, çözücü (%50 v/v), reaksiyon süresi=4 saat.

^b Gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

^c Lineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC' nin RI dedektörüne göre hesaplanmıştır.

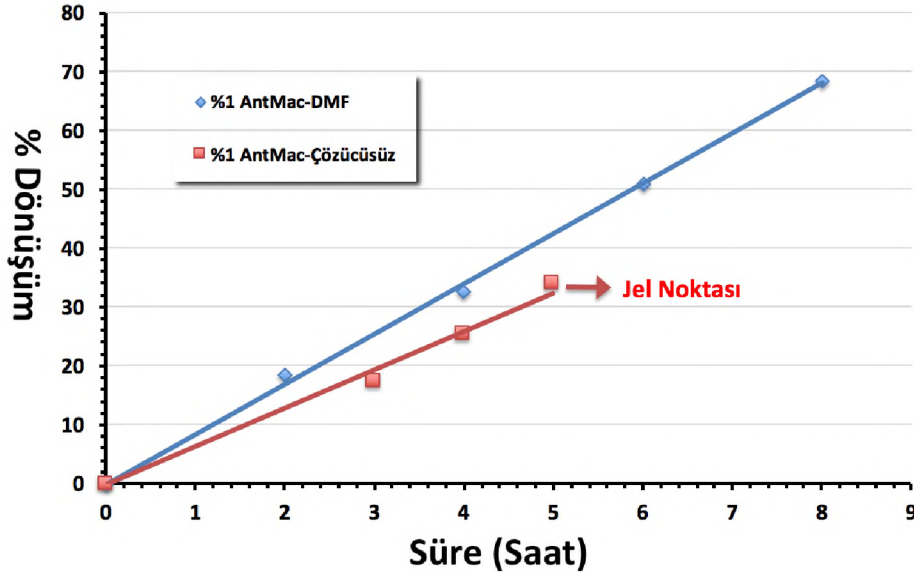
^d GPC' nin LS dedektörüne göre hesaplanmıştır.

^e $R_M = M_n \text{ (GPC-RI)} / M_n \text{ (GPC-LS)}$

%1 Antmac, %99 MMA monomer karışımı ve fotobaşlatıcı olarak toplam mol sayısının %1' i olarak belirlenen Irgacure 184 ile UV ile kütle polimerizasyon yöntemi

kullanılarak sentezlenen polimerler kinetik olarak incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 6.2' de verilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklarına hızlı çıktığı ve sürenin ilerlemesi ile molekül ağırlığı değerinin çok fazla değişmediği bilinmektedir. Reaksiyon süreleriyle değişen molekül ağırlığı geçen süre ile antrasen dimerleşmesinin gerçekleştiği ve zincirlerin dimerleşen antrasen ile büyüdüğü tespit edilmiştir. Çizelge 6.1' de görülen 4 saatlik %1 Antmac, %99 MMA içerikli DMF ve toluenli örnekler Çizelge 6.2' de bulunan %1 Antmac ve %99 MMA içerikli kütle kopolimerizasyonu ile kıyaslandığında ortamda bulunan çözücünün beklenildiği gibi molekül ağırlığını düşürdüğü görülmektedir.

Irgacure 184 ile başlatılmış, molce %1 AntMac-%99 MMA kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerlerin süreye bağlı % dönüşüm değerleri grafiğe geçirildiğinde, çözücüsüz sistemin 5 saatten sonra jelleştiği görülmüştür (Şekil 6.3). Çözücü olmadığı için ortamın viskozitesi çözücülü sisteme göre daha hızlı artmış ve zincirlere bağlı olan antrasen gruplarının dimerleşmesi daha erken sürelerde gerçekleşmiştir. Öte yandan çözücülü formülasyonda 8 saat sonrasında bile jelleşme gözlenmemiştir. Dallanma yoğunluğunun ise beklenildiği gibi çözücüsüz ortamda daha yüksek olduğu ve jelleşmeden önceki saatte en yüksek değere ulaştığı görülmektedir.



Şekil 6.3 : %1 AntMac-%99 MMA formülasyonunun çözücüsüz ve DMF içerisindeki süre-% dönüşüm grafiği.

Çizelge 6.2 : Irgacure 184 (%1 mol) ile başlatılmış, molce %1 AntMac %99 MMA kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerlerin kütle polimerizasyonları.

Polimer	Dönüşüm ^a (%)	M _n GPC-RI ^b [g.mol ⁻¹]	M _n GPC-LS ^c [g.mol ⁻¹]	R _M ^d
HPAnt-1-3h	17.40	50924	60645	0.84
HPAnt-1-4h	25.47	63870	173508	0.37
HPAnt-1-5h ^e	33.85	-	-	-

^a Gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

^b Lineer PS standartlarına göre kalibre edilmiş GPC' nin RI dedektörüne göre hesaplanmıştır.

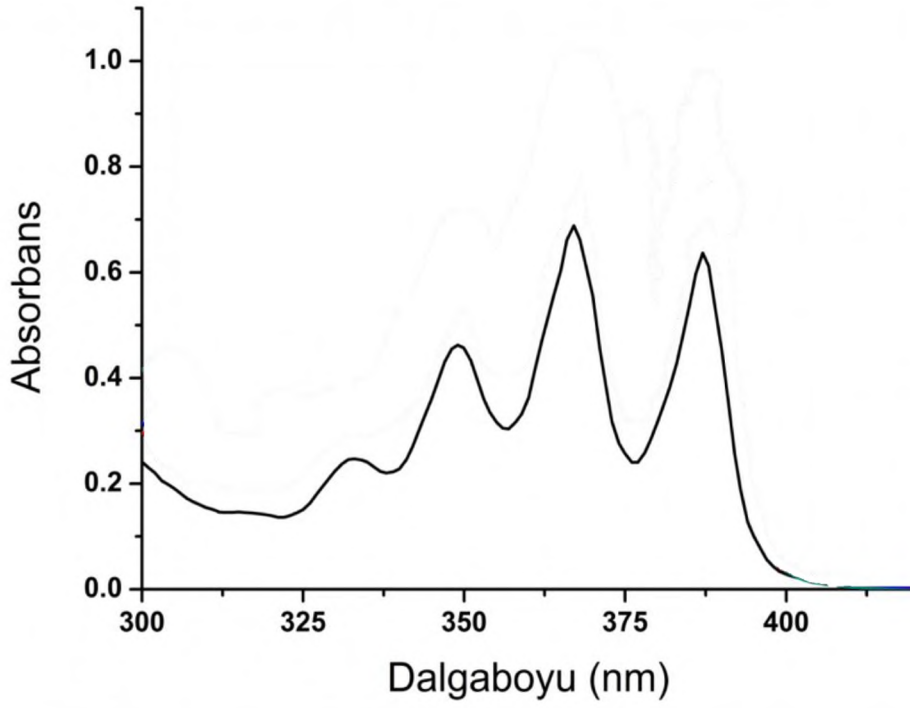
^c GPC' nin LS dedektörüne göre hesaplanmıştır.

^d $R_M = M_n \text{ (GPC-RI)} / M_n \text{ (GPC-LS)}$

^e Çapraz bağlı yapı elde edilmiştir.

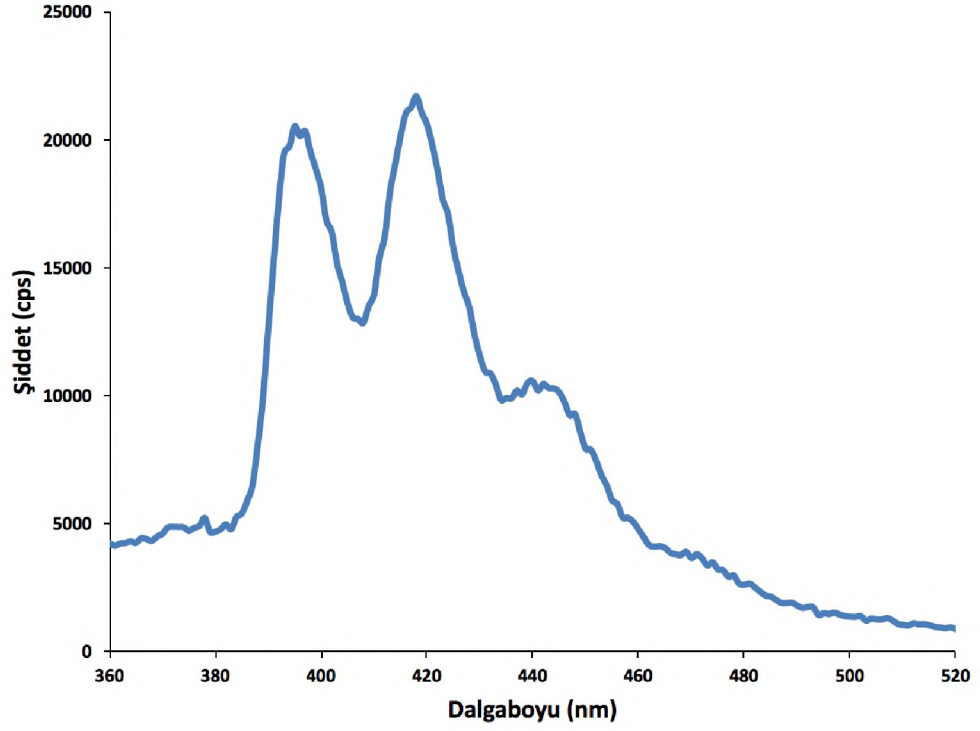
6.2.2 UV, Floresans ve Proton Nükleer Manyetik Rezonans (¹H NMR) İle Yüksek Dallanmış Kopolimerlerin İncelenmesi

Poli (AntMac)_{0.05}-*ko*-(MMA)_{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin UV spektrumuna bakıldığında yapıya bağlı dimerleşmemiş ancak metakrilat çift bağlarının açılmasıyla zincirlere takılmış olan antrasen gruplarının karakteristik pikleri görülmektedir (Şekil 6.4).



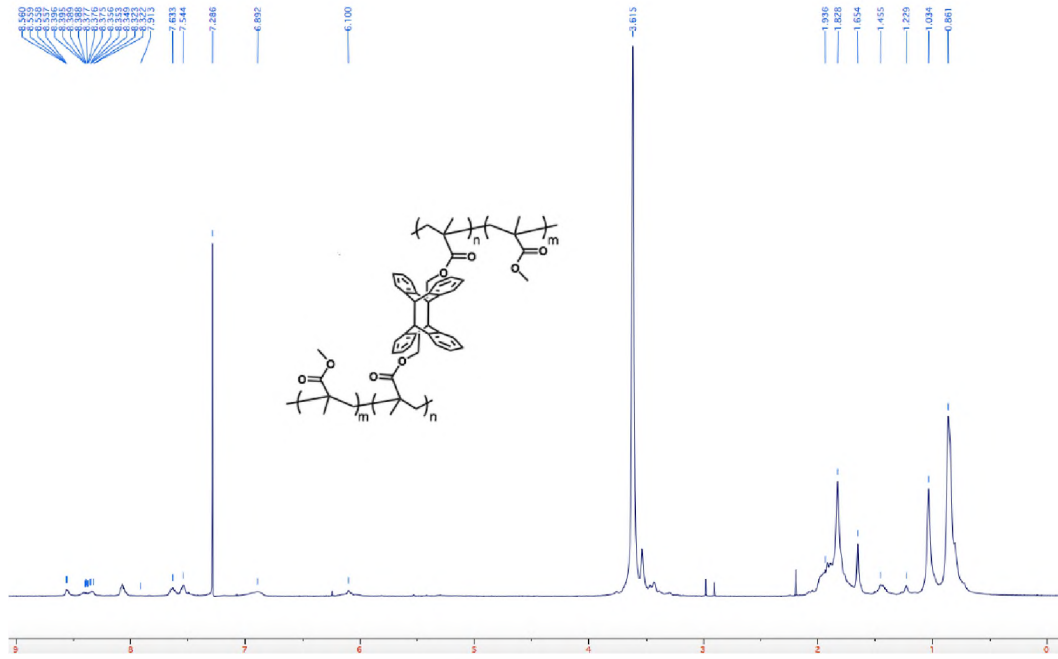
Şekil 6.4 : Poli (AntMac)_{0.5}-*ko*-(MMA)_{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin UV spektrumu (2 mg/mL).

Aynı şekilde poli (AntMac)_{0.05}-*ko*-(MMA)_{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin floresans spektrumu incelendiğinde yapıya bağlanmış ancak dimerleşmemiş antarsen gruplarının varlığı görülmektedir (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : Poli (AntMac)_{0.5}-*ko*-(MMA)_{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin floresans spektrumu (2 mg/mL).

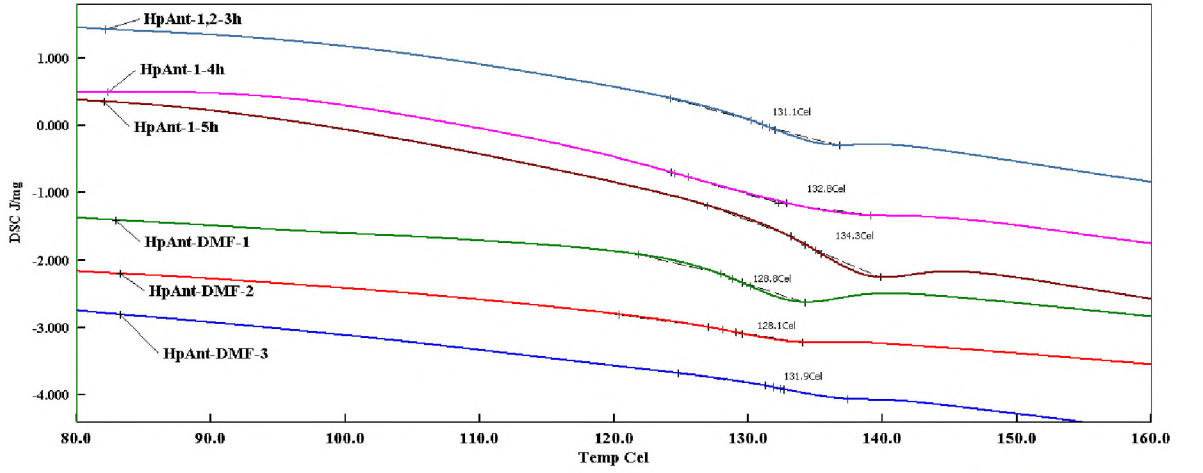
Elde edilen kopolimerlerden %5 AntMac-%95 MMA formülasyonu ile elde edilen kopolimerin ¹H NMR spektrumu Şekil 6.6' da görülmektedir. Aromatik protonlar 8.56-7.54 ppm'de, 6.89 ppm'de antrasen dimerizasyonu sonrası oluşan alifatik dimer protonları, PMMA segmentlerine ait olan OCH₃ protonları 3.61 ppm, ve alifatik protonlar 2.00-0.86 ppm arasında görülmektedir.



Şekil 6.6 : Poli (AntMac)_{0.5}-*ko*-(MMA)_{0.95} yüksek dallanmış kopolimerin ¹H NMR spektrumu.

6.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile yüksek dallanmış polimerlerin incelenmesi

Üst üste çakıştırılmış DSC eğrileri incelendiğinde %1 Antmac, %99 MMA içerikli HPAnt-1-3h, HPAnt-1-4h ve HPAnt-1-5h incelendiğinde, artan reaksiyon süresinin artan antrasen dimerizasyonuna sebep olduğu ve bunun da Tg değerlerinin yükselmesine sebep olduğunu görülmektedir. DMF içerisinde gerçekleştirilen fotopolimerizasyonlarda artan Antmac miktarıyla Tg değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir (Şekil 6.7).



Şekil 6.7 : Çözücülü ve çözücüsüz ortamlarda sentezlenen HPAnt kopolimerlerinin DSC grafikleri.

HPAnt-DMF-1-4h ve çözücüsüz HPAnt-1-4h için kıyaslama yapıldığında çözücülü sistemin çözücüsüz sisteme göre Tg değerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. DMF ile yapılan polimerizasyonlar sırasında Antmac gruplarının birbirinden daha uzak kaldığı için çözücülü sistemin dimerizasyonunun çözücüsüz sisteme göre daha düşük olduğu bu nedenle Tg değerlerinde daha düşük olduğu sonucuna varılmaktadır.

6.2.4 Antidimerizasyon Deneyleri

Antidimerizasyon deneyleri için HPAnt kodu ile sentezlenmiş metakrillenmiş antrasen (Antmac) ve metil metakrilat monomerlerinden oluşmuş yüksek dallanmış kopolimerlerin kullanımı sırasında uygulanan UVC ile kopolimer yapısındaki metakrillenmiş antrasenin ester bağlarının kopması nedeniyle fotobozunma deneyleri için vinil antrasen monomeri ile metil metakrilat monomerinden oluşan HPVAnt kodu ile yüksek dallanmış kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin yapısında %0.5-2.0 oranlarında vinil antrasen monomeri kullanılmıştır. HPVAnt yüksek dallanmış kopolimerleri ve içerikleri Çizelge 6.3' de verilmiştir.

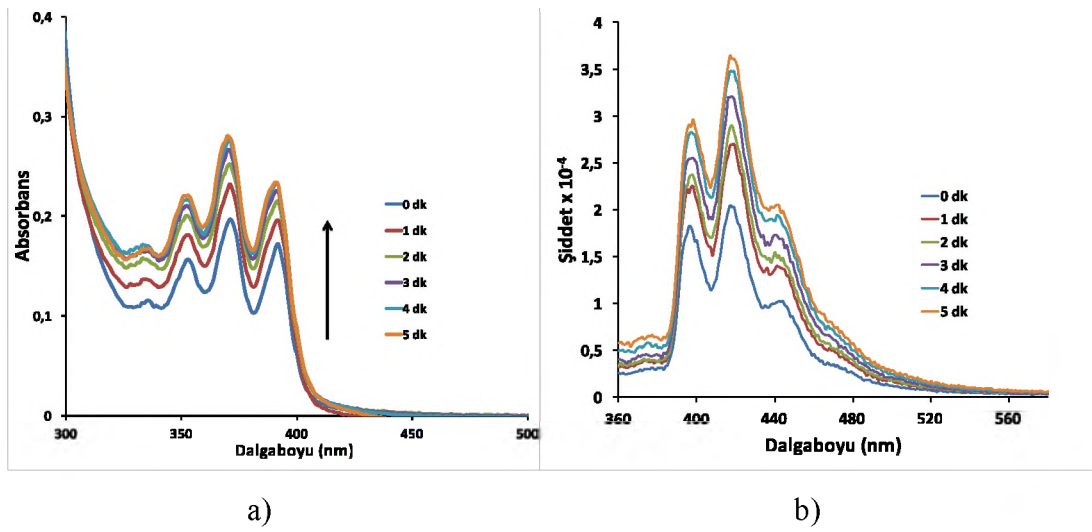
Çizelge 6.3 : Irgacure 184 (%1 mmol) ile başlatılmış, AntMac ve MMA kullanılmasıyla yüksek dallanmış kopolimerizasyon sonuçları ^a

Polimer	Vinil Antrasen (% mmol)	MMA (% mmol)	Dönüşüm ^b (%)
HPVAnt-THF-1	0.5	99.5	20.45
HPVAnt-THF-2	1.0	99.0	12.35
HPVAnt-THF-3	1.5	98.5	12.00
HPVAnt-THF-4	2.0	98.0	7.00

^a Polimerizasyon süresi=2 saat

^b Gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

Vinil antrasen içerikli yüksek dallanmış kopolimerler incelendiğinde 352 nm, 370 nm ve 390 nm’ de görülen karakteristik antrasen piklerinin absorpsiyon miktarları UVC uygulanmasıyla birlikte antrasen dimerlerinin dekompozisyonu ile oluşan antrasen grupları nedeniyle değerlerde artış görülmektedir. Bu artış şekil 6.8’ de verilen spektrofotometre ve floresans spektrumlarında tespit edilmiştir.



Şekil 6.8 : HPVAnt-THF-2 yüksek dallanmış kopolimerin absorpsiyon spektrumu a), floresans spektrumu b) (Polimer 3 mg/mL konsantrasyonunda hazırlanmıştır.)

7. SONUÇ

Metakrillemiş antrasen bileşiği (Antmac) antril metanol ile akrilol klorürün esterifikasyon reaksiyonuyla sentezlenmiş ve uygun saflaştırma işlemlerine tabii tutulmuştur. Metakrillenmiş antrasen monomeri UVA ışığı ile dimerleşebilme özelliğinden dolayı yüksek dallanmış polimerler için bir ajan ve yapısında bulunan metakrilik kısımdaki vinil grubu nedeniyle aynı zamanda da monomer özelliği göstermektedir. Sahip olduğu bu özellikler sayesinde AntMac, MMA ile polimerizasyonu sırasında yüksek dallanmış kopolimerleri oluşturmaktadır. UV polimerizasyon formülasyonunda bulunan metakrillenmiş antrasen monomerinin miktarındaki artış ile elde edilen polimerlerin ısı özelliklerinin daha iyi, molekül ağırlıklarının da daha yüksek olduğu gözlenmiş olup, bunun yanında sterik engeller sebebiyle metakrillenmiş antrasenin polimerizasyon esnasında % dönüşüm değerlerinde düşüşe sebep olduğu saptanmıştır.

Antidimerizasyon deneylerinde metakrillenmiş antrasenin UVC ışığı altında ester gruplarında ayrılma gözlenmiş olup, bu deneylerde yapısında ester grubu bulundurmeyen benzer bir monomer olan vinil antrasen monomeri kullanılmıştır. Vinil antrasen ile sentezlenen yüksek dallanmış kopolimerlerin UVC ışığa maruz bırakılması sonucunda UV ve floresans spektrometrelerindeki antrasen oluşumları, dallanmış kopolimerlerin lineer kopolimerlere dönüştüğünü göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Wayne, R.P., (1970), "Photochemistry", University Lectures, London.
- [2] Drobny, J.G., (2003), "Radiation Technology for Polymers", CRC Press LLC.
- [3] Guillet, J., (1985), "Polymer Photophysics and Photochemistry", Cambridge University Press, Cambridge.
- [4] Schnabel, W., (2007), "Polymers and Light, Fundamentals and Technical Applications", Wiley –VCH Verlag GmbH&Co.KGaa, Weinheim.
- [5] Davidson, R.S., (1999), "Exploring the Science, Technology and Applications of UV and E.B. Curing", SITA Technology Ltd., London.
- [6] Dietliker, K., (1991), "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coating, Inks and Paints", Vol.III "Photoinitiator for Free Radical and Cationic Polimerization", Ed.P.T.Oldring, SITA.
- [7] Rabek, J.F., (1996), "Photodegradation of Polymers", Springer, Berlin and NewYork.
- [8] Coon, J.B., DeWames, R.E., and Loyd, C. M., (1962), "Journal of Molecular Spectroscopy"; 8, 1-6, 285.
- [9] C.A. Parker, (1968), "in Photoluminescence of Solution", Elsevier Publication, Amsterdam, pp. 21.
- [10] Williams, R.T., Bridjes, J.W., J. Clin. Path, (1964), 17,371.
- [11] K. K. Rhoatgi-Mukharjee, (1988), Fundamental's of Photochemistry.
- [12] M. Kasha, Chem Rev., (1947), 41(2) 401.
- [13] Wayne, R.P., (1988), "Principles and Applications of Photochemistry", Oxford Science and Publications, Oxford.
- [14] Mishra, M.K., Yagci, Y., (1998), "Handbook of Radical Vinyl Polymerization", New York, Chapter 7.
- [15] Aydın, M., Arsu, N., Yagci Y., (2005), "Mechanistic Study of Photoinitiated Free Radical Polymerization Using Thioxanthone thioacetic acid as One-component type II Photoinitiator", Macromolecules, 38:4133-4138.
- [16] Pappas, S.P., (1987), "UV Curing Science and Technology", Vol. I, Technology Marketing Corporation, Standford,C.A.
- [17] Odian, G., (1981), "Principles of Polymerization", Wiley-Interscience Press, New York.
- [18] Yan, D., Gao, C., Frey, H., (2011), "Hyperbranched Polymers Synthesis", Properties, and Applications, Wiley-Sons. Press, New Jersey.
- [19] Schalley, C.A., Vögtle, F., Dendrimers V Functional and Hyperbranched Building Blocks Photophysical Properties Application in Materials and Life Science, p.10
- [20] Voit, B.I., Lederer, A., 2009, Chem Rev., 109, p.5924.
- [21] Wooley, K.L. Hawker, J.M., Pochan, J.M. and Frechet, J.M.J., (1993), Macromolecules, 26, p.1514.[22] Voit, B. 2005, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 43, p.2679.

- [23] Hult, A., Johansson, M., and Malmström, E., (1999), *Adv. Polym. Sci.*, 143, p.1.
- [24] Rogunova, M., Lynch, T.Y.S., Pretzer, W., Kulzick, M., Hiltner, A., Baer, E., (2000), *J. Appl. Polym. Sci.* 77, p.1207.
- [25] Fréchet, J.M.J., Henmi, M., Gitsov, I., Aoshima, S., Leduc, M., Grubbs, R.B., (1995), Self-condensing vinyl polymerization: an approach to dendritic materials. *Science*;269: 1080–3.
- [26] Liu, M.J., Vladimirov, N., Fréchet, J.M.J., (1999), *Macromolecules*, 32, 6881.
- [27] Trollsås, M., Löwenhielm, P., Lee, V.Y., Möller, M., Miller R.D., Hedrick, J L., (1999), *Macromolecules*, 32, 9062.
- [28] Wurm, F., Nieberle, J., Frey, H., (2008), *Macromolecules*, 41, 1184.
- [29] Barriau, E., Pastor-Pérez, L., Berger-Nicoletti, E., Kilbinger, A.F.M., Pérez-Prieto, J., Frey, H., Stiriba, S.-E., (2008), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46, 2049.
- [30] Barriau, E., García Marcos, A., Kautz, H., Frey, H., (2005), *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 862.
- [31] Suzuki, M., Ii, A., and Saegusa, T., (1992), “Multibranching Polymerization” Palladium-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbamate to Produce Hyperbranched Dendritic Polyamine. *Macromolecules*, 25(25), 7071-7072.
- [32] Jikei, M., Chon, S.-H., Kakimoto, M.,-a., Kawauchi, S., Imase, T., and Watanebe, J., (1999), “Synthesis of Hyperbranched Aromatic Polyamide from Aromatic Diamines and Trimesic Acid”, *Macromolecules*, 32(6), 2061-2064.
- [33] Monticelli, O., Mariani, A., Voit, B., Komber, H., Mendichi, R., Pitto, V., Tabuani, D., and Russo, S., (2001), “Hyperbranched Aramids by the A2 + B3 Versus Ab2 Approach: Influence of the Reaction Conditions on Structural Development” *High Performance Polymers*, 13(2), S45-S59.
- [34] Gao, C., Yan, D., (2004), *Prog. Polym. Sci.*, 29, 183.
- [35] Deng, X.X., Cui, Y., Du, F.S., and Li, Z.C., (2014), *Polym. Chem.*, 5, 3316.
- [36] R., Kakuchi, (2014), *Angew. Chem., Int. Ed.*, 53, 46.
- [37] Brauch, S., Van Berkel, S.S., and Westmann, B., (2013), *Chem. Soc. Rev.*, 42, 4948.
- [38] Kreye, O., Toth, T., and Meier, M.A.R., (2011), *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 1790.
- [39] Lee, J., Spagnuolo, L.A., and Rudick, J.G., (2012), *Org. Lett.*, 14, 3292.
- [40] Lee, I., Kimand, H., Choi, T., (2013), *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 3760.
- [41] Kakuchi, R., Theato, P., (2013), *ACS Macro Lett.*, 2, 419.
- [42] Punyacharoennon, P., Charuchinda, S., Srikulkit, K., (2008), *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 3336.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Seçil Babaoğlu

Doğum Yeri ve Tarihi: Balıkesir/Bandırma-31.07.1990

Adres: Bahçelievler mah. Fatih cad. İmar sok. Işık Apt. 22/5 Merkez/YALOVA

E-Posta: secilbabaoglu@hotmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi/ Polimer Mühendisliği (2009-2014)

Yayın ve Patent Listesi:

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Babaoğlu S., Temel G., (2016), “Fotokimyasal Reaksiyonlarla Lineer Kopolimerlere Dönüştürülebilen Yüksek Dallanmalı Kopolimerlerin Tek Kademede Sentezi Ve Karakterizasyonu”. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi - İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Ağustos 23-26, 2016 İzmir, Türkiye.