T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKTOARM YILDIZ TİPİ POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2016

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKTOARM YILDIZ TİPİ POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe YILMAZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2016

Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR danışmanlığında, Ayşe YILMAZ'ın hazırladığı "**Miktoarm Yıldız Tipi Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu** 'konulu bu çalışma „„„„/…./2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğiyle Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR …….

Üye : …….

Üye : ……

Bu tezin Kimya Anabilim Dalında yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına göre düzenlediğini onaylarım.

Prof. Dr. Şerafettin ÇELİK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No:13111

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İÇİNDEKİLER i
ÖZET iii
ABSTRAT iv
TEŞEKKÜR v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ viii
1. GİRİŞ 1
1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması 2
1.1.1. Kaynağına göre polimerler 3
1.1.2. Zincir omurgasına göre polimerler 3
1.1.3. Yapısına göre polimerler 3
1.1.4. Polimerleşme şekline göre polimerler 4
1.1.5. Moleküler etkileşimlerine göre polimerler 5
1.1.6. Bileşenlerine göre polimerler 6
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 7
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri ve Polimer Sentezi 7
2.1.1. Kontrollü polimerizasyon 7
2.1.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP) 8
2.1.1.2 Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP) 10
2.1.1.3. Tersinir katılma-bölünme zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) 10
2.1.1.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP) 13
2.1.2. Fotopolimerizasyon 15
2.1.2.1. İyonik fotopolimerizasyon (Fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon) 15
2.1.2.2. Serbest radikal fotopolimerizasyonu 17
2.1.2.3. Fotobaşlatıcılar ve Makrofotobaşlatıcılar 18
2.1.3. Kopolimerizasyon 19
2.1.3.1. Miktoarm yıldız tipi polimerler 20
2.1.4. Polimer sentezinde kullanılan diğer kimyasal reaksiyonlar 21
2.1.4.1. Click reaksiyonları 21
3. MATERYAL ve YÖNTEM 25
3.1. Materyal 25
3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler 25
3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler 25
3.1.3. Kullanılan cihazlar 26
3.2. Yöntem 27
3.2.1. Kullanılan malzemeler 27
3.2.2. Karakterizasyon 27
3.3. Sentez 28
3.3.1. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) sentezi 28
3.3.2. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε -kaprolakton)'un bromlanması (PCL-$(Br)_2$) 29
3.3.3. Dibromosikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton)'un Azidlenmesi (PCL-$(N_3)_2$) 29
3.3.4. Asetilen uç fonksiyonlu benzoin (PI-alkin) sentezi 30
3.3.5. (PCL-$(N_3)_2$) ve PI-alkin'den klik tepkimesi ile bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) sentezi 30
3.3.6. Serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile AB_2-türü miktoarm star kopolimer sentezi ((PCL)-*b*-$(PCHO)_2$) 31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 32
4.1.Sikloheksen Uç-Fonksiyonlu Poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) 32
4.2. Dibromo- ve diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu PCL sentezi 35

4.3. Bisbenzoin uç-fonksiyonlu PCL Makrofotobaşlatıcı (PCL-$(PI)_2$) Sentezi 39
4.4. AB2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ sentezi 43
4.5. Polimerlerin Termogravimetrik Analizleri 49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 52
KAYNAKLAR 53
ÖZGEÇMİŞ 56

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKTOARM YILDIZ TİPİ POLİMERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe YILMAZ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR
Yıl: 2016, Sayfa:52

Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ve klik kimyası kullanılarak benzoin grubu uç fonksiyonlu iyi tanımlanmış yeni bir poli(ε-kaprolakton) (PCL) makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Hidroksil fonksiyonel grubuna sahip 3-sikloheksen-1-metanol isimli bir başlatıcı ile ε-kaprolakton monomerinin kalay-2-etilhaksanoat ($Sn(Oct)_2$) katalizörü yardımıyla 110 °C'de çözücü kullanmadan yapılan halka açılma polimerizasyonu zincir ucunda sikloheksen grubu bulunan iyi tanımlanmış bir PCL polimeri verdi. Sikloheksen grubunun bromlanması ve sonrasında azidlenmesi sonucunda bisazido fonksiyonlu PCL (PCL-$(N_3)_2$) elde edildi. Benzoin ve propargil bromür kullanılarak asetilen grubu içeren benzoin fotobaşlatıcısı (PI-alkin) elde edildi. Daha sonra PCL-$(N_3)_2$ ve PI-alkin arasında Cu(I) katalizörü yardımıyla klik reaksiyonu gerçekleştirildi. Spektroskopik çalışmalar düşük polidispersite'ye sahip zincir ucunda fotofonksiyonel bisbenzoin grubu içeren poli(ε-kaprolakton) (PCL-$(PI)_2$) oluştuğunu gösterdi. Bu PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısı, fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon reaksiyonunda bir ön polimer olarak kullanılan poli(□-kaprolakton) (PCL, A bloğu) ve poli(sikloheksen oksit) (PCHO, B bloğu) bloklarını içeren AB_2-tipli miktoarm star kopolimer PCL-*b*-$(PCHO)_2$ isimli sentezlendi.

ANAHTAR KELİMELER: Halka açılma polimerizasyonu, Klik kimyası, Makrofotobaşlatıcı, Fotopolimerizasyon, Miktoarm yıldız tipi polimer

ABSTRACT

MSc Thesis

MIKTOARM STAR TYPE POLYMERS SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

Ayşe YILMAZ

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zafer UYAR
Year: 2016, Page: 52

A new well-defined bisbenzoin group end-functionalized poly(ε-caprolactone) macrophotoinitiator ($PCL\text{-}(PI)_2$) was synthesized by combination of ring opening polymerization (ROP) and click chemistry. The ROP of ε-CL monomer in bulk at 110 ^{0}C, by means of a hydroxyl functional initiator namely, 3-cyclohexene-1-methanol in conjunction with stannous-2-ethylhexanoate, , yielded a well-defined PCL with a cyclohexene end-chain group (PCL-CH). The bromination and subsequently azidation of the cyclohexene end-chain group gave bisazido functionalzed PCL ($PCL\text{-}(N_3)_2$). Acetylene functionalized benzoin photoinitiator (PI-alkyne) was synthesized by using benzoin and propargyl bromide. Then the click reaction between $PCL\text{-}(N_3)_2$ and PI-alkyne was performed by Cu(I) catalysis. The spectroscopic studies revealed that low-polydispersity poly(ε-caprolactone) with bisbenzoin photofunctional group at the chain end ($PCL\text{-}(PI)_2$) was obtained. This $PCL\text{-}(PI)_2$ macrophotoinitiator was used as a precursor in photoinduced free radical promoted cationic polymerization to synthesize an AB_2-type miktoarm star copolymer consisting of poly(*ε*-caprolactone) (PCL, as A block) and poly(cyclohexene oxide) (PCHO, as B block), namely $(PCL)\text{-}b\text{-}(PCHO)_2$..

KEY WORDS: Ring-opening polymerization, Click Chemistry, Macrophotoinitiator, photopolymerization, Miktoarm star type polymer

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam **Yrd. Doç. Dr. Zafer UYAR'a** ve **Prof. Dr. Mustafa Değirmenci'ye** teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen yüksek lisans öğrencisi Fatma TUMBUL'a ayrıca Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakârlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan ve her türlü desteği esirgemeyen annem Necla YILMAZ, babam Nihat YILMAZ'a ve aileme teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK'a çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Monomer molekülünün polimerizasyonu ile polimer eldesi 1
Şekil 1.2 Genel olarak polimer zincirlerinin şematik görünüşü 4
Şekil 2.1 ATRP tekniğinin genel mekanizması 8
Şekil 2.2 NMP'nin genel mekanizması 10
Şekil 2.3 RAFT polimerizasyonunun mekanizması 11
Şekil 2.4 Halka Açılma Polimerizasyonuna uğrayabilecek bazı yapılar 13
Şekil 2.5 Halka açılma polimerizasyonu 15
Şekil 2.6 Farklı blok kopolimer tipleri 16
Şekil 2.7. Monomerlerin bağlanış sırasına göre kopolimer tipleri 19
Şekil 2.8: Miktoarm yıldız tipi polimerin şematik gösterimi 21
Şekil 2.9: Klik reaksiyonu mekanizması 21
Şekil 2.10. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu) 23
Şekil 2.11. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi 23
Şekil 4.1. PCL-CH sentetik şeması 32
Şekil 4.2. (a) Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) ve (b) dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2)'nin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$ içerisinde) 33
Şekil 4.3. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH)'nin IR spektrumu 34
Şekil 4.4. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH)'nin GPC kromatografi 35
Şekil 4.5. PCL-CH'in bromlanma ve sonrasında azidlenme tepkimeleri 36
Şekil 4.6. (a) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL(N_3)$_2$) ve (b) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$'nin ^{1}H NMR spektrumu ((a) $CDCl_3$ (b) Dötero aseton içerisinde) 37
Şekil 4.7. (a) Dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2), (b) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL(N_3)$_2$ ve (c) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$)'nin IR spektrumları .. 38
Şekil 4.8. (a) Dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2), (b) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL(N_3)$_2$'nin GPC kromatogramları ... 39
Şekil 4.9. PI-alkin ve PCL-$(PI)_2$'nin sentetik şeması 40
Şekil 4.10 (a) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL(N_3)$_2$, (b) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$)'nin GPC kromatogramları 41
Şekil 4.11. PI-Alkin (6.15×10^{-4} mol.L^{-1}) ve PCL-$(PI)_2$ (0.16 g.L^{-1}) örneklerinin CH_2Cl_2'de UV absorpsiyon grafikleri 42
Şekil 4.12. PI-Alkin (1.6×10^{-2} mol.L^{-1}) ve PCL-$(PI)_2$ (4.0 g.L^{-1}) örneklerinin CH_2Cl_2'daki floresans grafikleri, uyarılma dalga boyu (λ_{exc}) = 320nm 43
Şekil 4.13. Fotobaşlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısından AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ sentezi şeması 44
Şekil 4.14. AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$ içerisinde) 47
Şekil 4.15. (a) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) ve (b) AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin IR spektrumları 48
Şekil 4.16. (a) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) ve (b) AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin GPC kromatogramları 49
Şekil 4.17. Sentezlenen polimerlerin DTA izleri. 49
Şekil 4.18. Sentezlenen polimerlerin TGA termogramları 51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

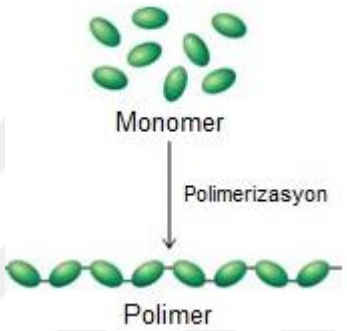
Çizelge 1.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar 3
Çizelge 1.1. ATRP sisteminde kullanılan başlatıcılar 9
Çizelge 4.1 PCL-CH[a)], PCL-$(Br)_2$[b)], PCL-$(N_3)_2$[c)] and PCL-$(PI)_2$[d)] 'ye ait reaksiyon koşulları ve sonuçları 34
Çizelge 4.2 PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısı kullanılarak CHO'den fotobaşlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon yöntemi ile AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimeri sentezi [a] 45
Çizelge 4.3 Polimerlerin termal davranışları ve bozunma sıcaklıkları 50

SİMGELER DİZİNİ

LC-MS	Sıvı Kramotografisi - Kütle Spektroskopisi
THF	Tetrahidrofuran
$CHCl_3$	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklormetan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
ROP	Halka Açılma Polimerizasyonu

1. GİRİŞ

Polimer çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli şekilde bağlanması sonucu oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. "Poli" Latincede çok sayıda anlamına gelir. Polimerler birçok monomerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna "Polistren" örnek verilebilir. Polistren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.



Şekil 1.1. Monomer molekülünün polimerizasyonu ile polimer molekülü eldesi

Polimerlerin monomer moleküllerinden sentezlenmesi ve endüstride kullanımlarının oldukça yaygın olması polimerler üzerindeki ilgiyi her geçen gün arttırmatadır. Zira polimerin üzerine bir takım klasik veya yeni geliştirilen kimyasal yöntemlerin uygulanması ile farklı grupların bağlanması polimerik yapının modifiye edilmesini ve bu nedenle polimerin mevcut fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesini mümkün kılmaktadır. Bu sebeple, türetildikleri polimer yapılarına göre modifiye polimerler endüstriyel alanda çoğu zaman tercih edilmekte ve daha yaygın biçimde kullanım alanı bulunmaktadır (Wanyunus, 2002).

Polimerik malzemeler günümüzde çok yaygın bir kullanım alanına sahiptir. PVC, naylon ve teflon yaygın olarak kullanılan polimerik malzemelere verilebilecek en basit örneklerdir. Ayrıca çok geniş bir kullanım yelpazesine sahip olan plastik ve kauçuk malzemelerin tümü polimer yapılıdır.

Dünya'da kullanımı sınırlı olan malzemeler bilim ve teknolojideki yeni gelişmeler sonucunda çeşit ve kalite yönünden büyük gelişmeler göstermiştir. Bu malzemelerden bir tanesi veya en önemlisi plastiklerdir. Plastiklerin önemi son 20 yılda giderek artmakta ve daha yaygın bir kullanım alanı bulmaktadır.

Plastiğe bu özelliği veren faktörler ise;

- Hafiflik
- Yüksek kimyasal dayanıklılık
- Yalıtkanlık (elektrik, ısı ve ses)
- Hijyen
- Yüksek esneklik ve darbe mukavemeti
- Yüksek tokluk
- Optik özellikler (şeffaflık)
- Kolaylıkla işlenebilirlik (şekillendirilebilme)
- Özelliklerin istekler doğrultusunda değiştirilebilmesi
- Düşük maliyet (hammadde ve imalat)
- Kolay dizayn edilebilme
- Atmosferik koşullara dayanımı şeklinde çoğaltılabilir.

1.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler monomer adı verilen küçük moleküllerin ard arda dizilmesi ile oluşan uzun zincirli yapılardır ve tek bir polimer zincirinde milyonlarca monomer bulunabilir. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimlerini polimer malzemelerin belirleyici özelliklerini oluşturmaktadır. Yaygın olarak polimerler birçok farklı şekilde sınıflandırılabilir bunlar;

- Kaynağına göre
- Zincir omurgasına göre
- Yapısına göre
- Polimerleşme şekline göre
- Moleküler etkileşimlerine göre

- Bileşenlerine göre gruplandırılabilir.

1.1.1. Kaynağına göre polimerler

a. **Doğal polimerler:** Bu polimerler bitkilerde ve hayvanlarda bulunur. Bunlara örnek olarak protein, selüloz, nişasta, reçine ve kauçuk buna örnek verilebilir.
b. **Yarı-sentetik polimerler:** Bu polimerler doğal polimerlerin modifiye edilmesi sonucu oluşan polimer türleridir. Selüloz asetat veya selüloz nitrat gibi selüloz türevleri bunlara örnek verilebilir.
c. **Sentetik polimerler:** Sentetik yöntemlerle elde edilen polimerlerdir. Polietilen, naylon, sentetik kauçuk bunlara örnek verilebilir.

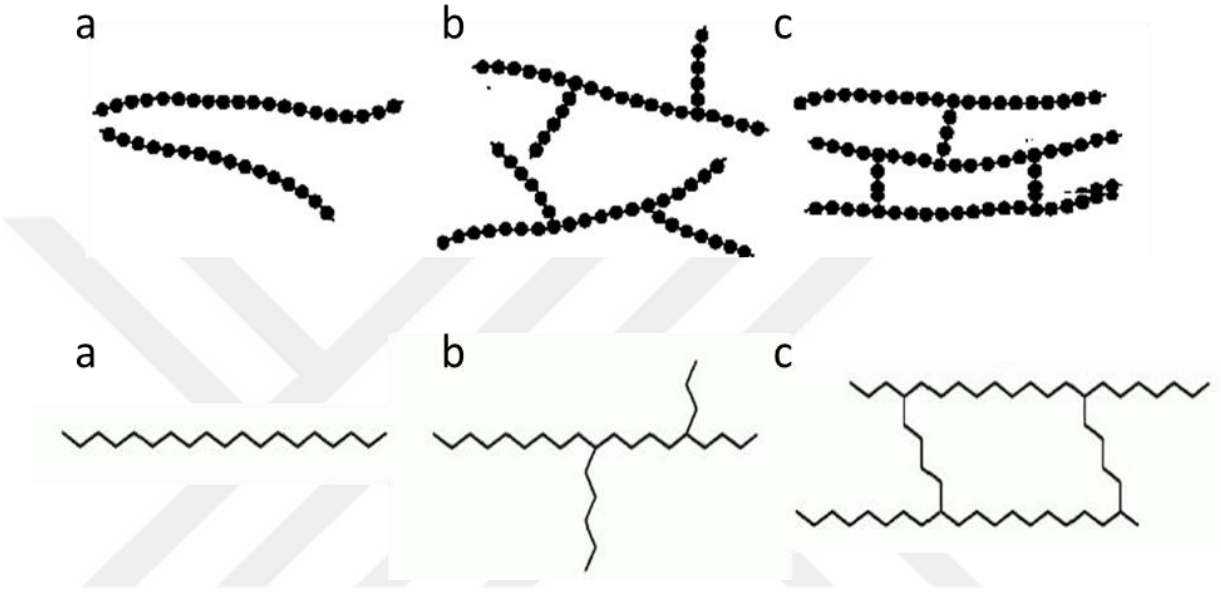
1.1.2. Zincir omurgasına göre polimerler

a. **Organik polimerler:** Ana zinciri karbon atomlarından oluşan polimerlere organik polimer adı verilir. Çoğu zaman bu zincir hidrojen, oksijen ve azot gibi atomlar da içermektedir. Sentetik polimerlerin çoğunu organik polimerler oluşturmaktadır.
b. **İnorganik polimerler:** Ana zincirinde karbon atomu bulundurmayan polimerlere inorganik polimerler denir. Genelde ilk akla gelen polimer organik polimerler olmasına rağmen inorganik polimerler de oldukça yaygındır. Cam, silikon ve plastik buna örnek olarak verilebilir.

1.1.3. Yapısına göre polimerler

a. **Doğrusal Polimerler:** Bu polimerler uzun ve düz zincirler içermekte genelde yumuşak ve lastiğimsi maddeler olup ısıtıldıklarında eriyen ya da yumuşayan ve belli çözücülerde çözünen polimerlerdir. Yüksek yoğunluklu polietilen ve PVC buna örnek olarak verilebilir.
b. **Dallanmış Polimerler:** Polimer zincirleri lineer olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilir. Bu durumda ana zincirden yan dallar ayrılmaktadır. Düşük yoğunluklu polietilen buna örnek verilebilir.
c. **Çapraz bağlı polimerler:** Bunlar genelde bi-fonksiyonel ya da tri-fonksiyonel monomerlerden oluşurlar. Çeşitli doğrusal polimer zincirleri

arasında güçlü kovalent bağlar bulunmaktadır. Diğer bir değişle, dallanmış polimerdeki yan dallar başka ana zincire bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Günümüzde kullanılan polimerlerin çoğu çapraz bağlı yapıdadır. Çapraz bağlı polimerler serttirler, erimezler ve çözücüde çözünmezler. Ancak sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluşturlar.



Şekil 1.2. Genel olarak polimer zincirlerinin şematik görünüşü a) Doğrusal polimer b) Dallanmış polimer c) Çapraz bağlı polimer

1.1.4. Polimerleşme şekline göre polimerler

a. **Katılma Polimerleri:** İkili ya da üçlü bağa sahip monomer moleküllerinin tekrar eden katılmaları sonucu oluşan polimerlerdir. Polietilenin etenden oluşumu ya da polipropilenin propenden oluşması katılma polimerlerine örnek verilebilir. Aynı monomer birimlerinden oluşan katılma polimerleri homopolimer olarak adlandırılırken birden fazla monomerin katılma sonucu oluşan katılma polimerlerine ise kopolimer denir.

b. **Kondenzasyon Polimerleri:** En az iki farklı bi-fonksiyonel ya da tri-fonksiyonel monomer arasındaki tekrar eden kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan polimerlerdir. Bu tür polimerleşmede su, alkol, hidrojen klorür gibi küçük moleküllerin atılması yani eliminasyonu sonucu gerçekleşir.

Kondenzasyon polimerlerine terilen (dacron), nylon 6, 6 örnek verilebilir. Örneğin nylon 6,6 heksametilen diamin ile adipik asit arasındaki kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşur. Ayrıca üç fonksiyonel gruba sahip monomerlerin iki ya da üç boyutlu uzun bağlantılı zincirler oluşturması sonucu çapraz bağlı polimerler de oluşabilir.

1.1.5. Moleküler etkileşimlerine göre polimerler

Polimerlerin mekanik özellikleri polimerin sahip olduğu Van der Waals etkileşimi ve hidrojen bağı gibi moleküller arası kuvvetler tarafından belirlenir ve aynı zamanda polimer zincirlerini de birbirine bağlarlar. Genelde polimerlerde amorf ve kristal bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılganlık özelliği kazandırırken buna karşılık amorf bölgeler ise malzemeye tokluk özelliği kazandırır. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da doğrusal zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığının altında donmuş bir yapıda geçiş sıcaklığının üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları zincirin sertliği ya da yan gruplar belirlemektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemede çekme - uzama testleri kullanılır.

Polimerler sahip oldukları moleküller arası kuvvetlerin şiddetine bağlı olarak bu kategori altında aşağıdaki gruplara sınıflandırılabilirler.

- Elastomerler
- Fiberler (Elyaflar)
- Sıvı Reçineler
- Plastikler (a) Thermoplastik b) Thermosetting plastik)

1.1.6. Bileşenlerine göre polimerler

a. **Homopolimer:** Tek tip monomer molekülünün polimerleşmesi sonucu oluşan polimerlere homopolimer denir.
b. **Kopolimer:** Değişik monomer moleküllerinin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerlere kopolimer denir (Rudin, 1982; Campbell, 1994).

Kopolimer ya da homopolimer oluşurken, doğrusal ya da dallanmış yapıya sahip polimerik ürünler oluşurken bunun yanı sıra seçilen tekniğe uygun olarak çapraz bağlı yapılarda olan polimerlerde oluşturulabilmektedir. Çapraz bağlı polimerler, güçlü kovalent bağlarla birbirlerine bağlandıkları ve üç boyutlu - ağ yapıda oldukları için hiçbir çözücüde çözünmezler. Çapraz bağlı polimerler uygun seçilmiş çözücüler içinde bekletilerek karakteristik "Şişme" davranışı gösterirler (Campbell, 1994; Saraydın ve Karadağ, 2000; Karadağ ve ark., 2005).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimerizasyon Yöntemleri ve Polimer Sentezi

2.1.1. Kontrollü polimerizasyon

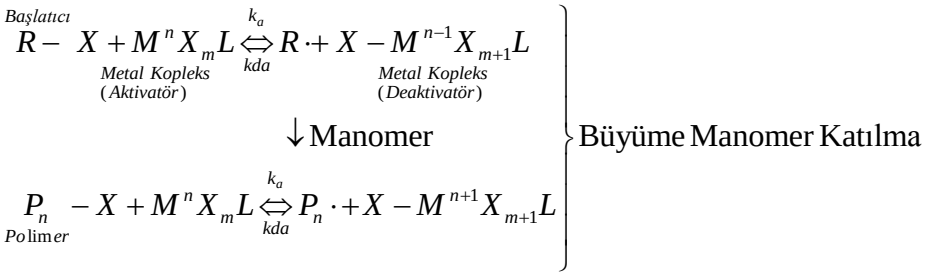
Radikal polimerizasyon yöntemi, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasında önemli bir yöntemdir çünkü bu yöntem birçok vinil monomeri için uygun reaksiyon koşulları altında kullanılır. Bu reaksiyon, oksijenin olmadığı suyun kullanılabildiği geniş bir sıcaklık aralığına sahiptir (-20 ^{o}C – 200 ^{o}C). Ayrıca birçok monomer kolayca radikale dönüşüp yardımcı monomerlerle kopolimerleşebilirler. Genel olarak radikal polimerizasyonun dezavantajları vardır. Bunun nedeni polimerizasyon derecesinin, polidispersitenin, sonlanmış grubun, zincir yapısının ve oluşan yapının kontrollü olmamasıdır. Yaşayan polimerizasyon tekniği, aşı ve blok kopolimer, yıldız polimer, fonksiyonel uç gruplu polimer, makrobaşlatıcı ve makromonomerler hazırlamaya imkân sağlar. Daha önceki senelerde kontrolü zor olan birçok yaşayan polimerizasyon tekniği geliştirilmiştir. Higashimura tarafından gerçekleştirilen yaşayan polimerizasyon ile HI / I_2 veya ZnI_2 kullanarak alkil vinil eterlerin polimerizasyonu oluşturulmuştur (Matyjaszewski, 1998).

Son zamanlarda yeni kontrollü/yaşayan polimerlerin sentez yöntemleri geliştirilmiştir bu polimer kimyasında kontrollü/yaşayan polimerler büyük öneme sahiptir. Son yıllarda üç kategoriye ayrılan ve daha etkin kontrollü yaşayan serbest radikal polimerizasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Matyjaszewski, 1998; Matyjaszewski, 2000). Bunlar;

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

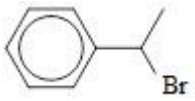
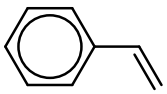
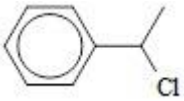
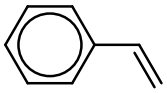
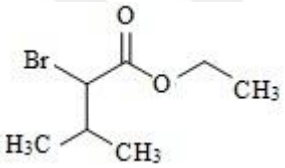
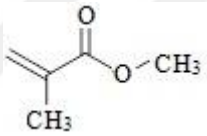
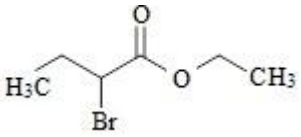
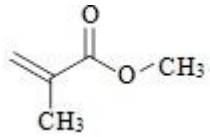
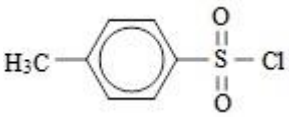
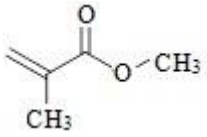
2.1.1.1. Atom transfer radikal polimerizasyon (ATRP)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) Matyjaszewski ve grubu (Wang ve Matyjaszewski 1995; Kickelbick ve ark., 1999; Matyjaszewski ve ark., 2000) ile Sawamoto ve grubu tarafından geliştirilmiş yeni bir kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu tekniğidir. Şekil 2.1'de verilen Matyjaszewski ve grubu tarafından önerilen ATRP mekanizmasına göre metal kompleks (katalizör) varlığında alkil halojenür tersinir redoks tepkimesi ile aktive edilerek polimerizasyonu başlatacak radikali oluşturur (R•). Daha sonra oluşan radikale monomerin ilave edilmesiyle büyüyen polimerik radikal (Pn•) aktivasyon sırasında yükseltgenerek oluşan metal kompleksi tarafından tersinir bir reaksiyon ile deaktive edilir. Polimer zincirleri bu aktivasyon ve deaktivasyon döngüsü sırasında birbirlerine çok yakın hızlarda büyümeye devam eder. Aktivasyonun reaksiyon hızı deaktivasyon hızına göre kıyaslandığında daha düşük olduğu bilinmektedir. Bu durum polimerizasyonun kontrolünü sağlamakta ve ortamda büyüyen polimerik radikallerin (Pn•) derişiminin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu durumun Pn• radikallerin kendi aralarında birleşerek sönümlenmesini de en aza indirdiği düşünülmektedir. İstenildiği takdirde bu polimer üzerinden tekrar polimerizasyon yürütülebilmektedir ve bu şekilde yaşayan polimer korunmaktadır (Wang ve Matyjaszewski, 1995; Kickelbick ve ark., 1999; Matyjaszewski ve ark., 2000).



Şekil 2.1. ATRP tekniğinin genel mekanizması

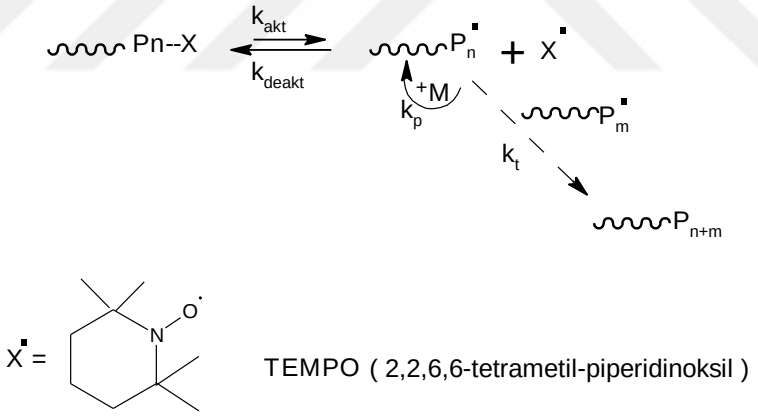
Çizelge 1.1. ATRP sisteminde kullanılan bazı başlatıcılar ve monomerler

Başlatıcı	Monomer
 1-Brom-1-fenil etan	 Stiren
 1-klor-1-fenil etan	 Stiren
 Ethyl 2-bromo-3-methylbutyrate	 Metil metakrilat
 Etil-2-bromobütanoat	 Metil akrilat ve diğer akrilatlar
 p-toluen sülfonilklorür	 Metilmetakrilat

2.1.1.2 Kararlı serbest radikal polimerizasyonu (SFRP)

Serbest radikaller, çoğunlukla katalizör ya da başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanmasıyla oluşmaktadır. Bu serbest radikal, birincil monomerinin çifte bağıyla reaksiyona girmekte ve monomer katılarak tekrardan çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal vermektedir. Böylece çok sayıda ve kısa sürede monomer molekülü büyümekte olan zincire katılmaktadır ve en sonunda da iki serbest radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülleri oluşturmaktadır (Top, 2004).

Aşağıda bu yöntemde kararlı radikallerle ($X^{\bullet}$) çoğalan türlerin ($P_n^{\bullet}$) reaksiyonu verilmiştir. Sonda oluşan ölü tür (P_n-X) tekrardan bölünerek serbest radikaller verebilir. $P_n^{\bullet}$ radikali monomerlerle reaksiyona girerek çoğalır ve yaygın olarak kullanılan kararlı nitroksit radikallerine özellikle 2,2,6,6-tetrametil piperidinoksi (TEMPO) örnek verilebilir (Şekil 2.2) (Bachofner ve ark., 1958).

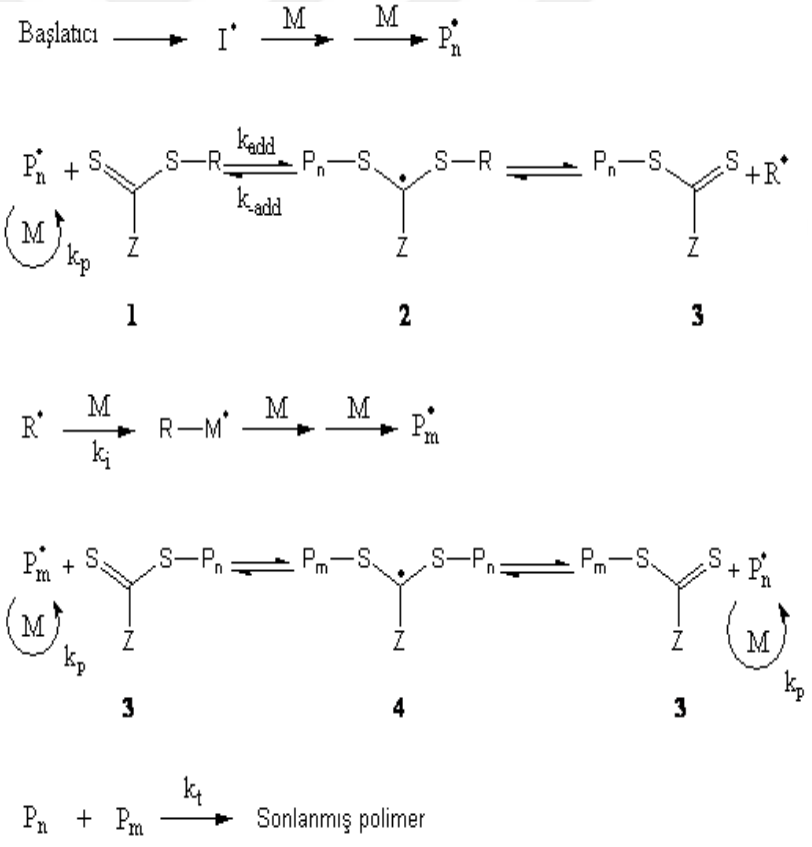


Şekil 2.2 NMP'nin genel mekanizması

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

Tersinir Katılma-Parçalanma Zincir Tansfer Polimerizasyonu (RAFT) yakın bir geçmişe sahip ve kontrollü-yaşayan serbest radikal polimerizasyonu teknikleri arasında en son bulunan bir tekniktir. RAFT tekniği ATRP ve NMP'ye göre kıyaslandığında daha çeşitli polimerizasyon koşullarına ve geniş bir monomer

aralığına sahiptir (Mitsukami ve ark., 2001; Zhu ve ark., 2004; Vasilieva ve ark., 2005; Biasutti ve ark., 2005). RAFT polimerizasyonunun son yıllarda daha yaygın olarak tercih edilmesi, ATRP'de polimerizasyon sonucunda elde edilen polimerde yer alan metal katalizörün daha sonraki basamaklarda bu polimerin kullanımını kısıtlaması ve NMP'de gerekli olan yüksek sıcaklık neden olmuştur (Chiefari ve ark., 1998; Biasutti ve ark., 2005). ATRP sonunda elde edilen polimerin metal katalizörden temizlenebilmesi uzun sürebilmektedir ayrıca vinilester grupları ATRP ve NMP ile polimerleştirilemezken, RAFT ile polimerleştirilebilmektedir (Chiefari ve ark., 2003). Kontrollü radikal polimerizasyonlarının genel avantajları molekül ağırlığının önceden ayarlanabilmesi ile dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerin üretimi RAFT'ın da önemli avantajları arasındadır (Chiefari ve ark., 1998; Mitsukami ve ark., 2001; Zhu ve ark., 2004; Vasilieva ve ark., 2005; Convertine ve ark.,2005; Biasutti ve ark., 2005).



Şekil 2.3. RAFT polimerizasyonunun mekanizması

RAFT polimerizasyonunun önemli özelliği Şekil 2.3'de gösterildiği gibi katılma parçalanma eşitliklerinin ard arda olmasıdır (Chiefari ve ark., 1998). Başlama ve radikal - radikal sonlanması serbest radikal polimerizasyonlarındaki gibi klasik bir şekilde meydana gelir. Klasik başlatıcı ile oluşturulan başlatıcı radikalleri ortamdaki monomerleri uyararak polimerizasyonu başlatmaktadır ve polimerizasyonun ilk basamaklarında büyüyen radikalin (Pn•) tiyokarboniltiyo bileşiğine [RSC(Z)=S,1] katılmasını ara radikalin parçalanmasıyla polimerik tiyokarboniltiyo bileşiği [PnS(Z)C=S, 4] ve yeni radikal (R•)'nin oluşması takip eder. Monomer ile radikalin (R•) reaksiyonu yeni bir büyüyen radikal (Pm•) oluşturur. Aktif büyüyen radikaller ile hareketsiz polimerik tiyokarboniltiyo bileşikleri arasındaki hızlı denge bütün zincirlerin eşit büyümesini sağlar. Ve bu durum dar molekül ağırlık dağılımlı polimerlerin üretilmesine izin verir (Vasilieva ve ark., 2005). Polimerizasyon tamamlandığında ya da durduğunda, çoğu zincirler tiyokarboniltiyo son grubunu içerir ve kararlı materyaller olarak izole edilirler.

İdeal RAFT Polimerizasyonunun ana özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Moad, 2005) :

1) RAFT polimerizasyonu geleneksel serbest radikal polimerizasyonuna seçilen uygun RAFT'ın eklenmesiyle yapılabilir ve genellikle aynı monomerler, başlatıcılar, çözücüler ve sıcaklıklar kullanılabilir.
2) RAFT polimerizasyonu yaşayan polimerizasyon ile ortak özelliklere sahiptir. Bütün zincirler polimerizasyonun başlangıcında büyümeye başlar ve ortamdaki monomer tükenene kadar büyümeye devam eder. Molekül ağırlığı dönüşümle doğrusal olarak artar. Aktif zincir uçları korunur.
3) Aşağıdaki eşitliği kullanarak RAFT polimerizasyonunda molekül ağırlığı önceden bulunabilir:

$$M_{n(teorik)} = \frac{\text{Harcanan monomer}}{\text{Başlatılan zincirler}} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]_0} M_m$$

($[M]t - [M]_0$ tükenen monomer derişimi ve M_m monomerin molekül ağırlığıdır.)

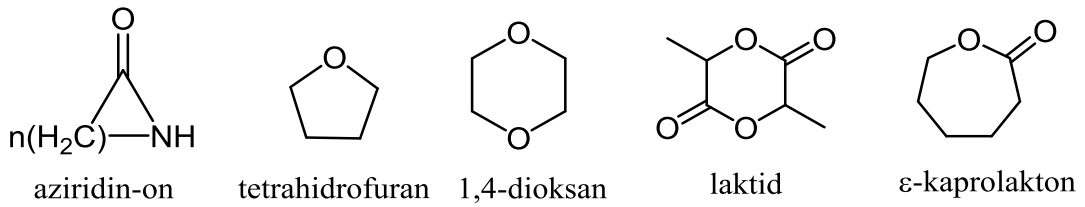
4) Dar molekül ağırlığı dağılımları elde edilir.
5) Blok, yıldız ve kompleks molekül yapıları elde edilir.

2.1.1.4. Halka açılma polimerizasyonu (ROP)

Halka-açılma Polimerizasyonu halkalı monomerlerin polimerleşmesini ifade edilir. Bu mekanizma ile tepkimeye giren ve polimer oluşturan halkalı monomerlere halkalı eterleri (ör. etilenoksid/epoksi), halkalı esterleri, halkalı asetalleri, halkalı amitleri (ör. laktamlar), halkalı aminleri (ör. aziridin) ve siloksanları örnek verebiliriz. Halka-açılma polimerizasyonu kullanılarak sentezlenen ticari polimerlere poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin) ve polikaprolaktam örnek verilebilir. Halka-açılma polimerleşmeleri genel olarak anyonik ve katyonik polimerleşmede kullanılan başlatıcılarla başlatılır. Katyonik polimerleşme başlama, büyüme, sonlanma ve zincir transferi şeklinde gerçekleşir.

Halkalı yapıdaki eterler, asetaller, esterler, amidler ve siloksanlar halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşirler. Polimerizasyon moleküler ve iyonik katalizör yardımıyla başlatılabilir ve halka açılması ile yeni bir başlatıcı meydana gelir. Çoğalma reaksiyonu, monomer moleküllerinin başlatıcıya sık sık katılması ile oluşur. Kinetik veriler sayesinde hangi tip polimerizasyon ile incelenebileceğini gösterebilir. Halka açılması polimerizasyonlarının çoğunda polimerizasyon - depolimerizasyon dengelerinin bulunması nedeniyle karmaşık bir mekanizma gösterir.

Aşağıda halka açılması polimerizasyonuna uğrayabilecek yapılardan bazıları gösterilmiştir.



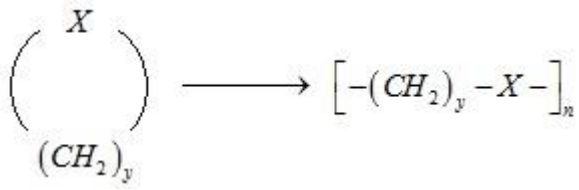
Şekil 2.4. Halka Açılma Polimerizasyonu'na uğrayabilecek bazı yapılar

Halkalı monomerlerin (halkalı eterler, asetaller, esterler, amidler, siloksanlar) polimerleşme eğilimleri üç faktöre bağlanabilir. Bunlar;

1- Halkanın Yapısı: 3-4 üyeli halkalar kolay polimerleşirken 5 ve 6 üyeli halkalarda gerginlik söz konusu olmadığından kolayca polimerleşmezler.
2- Halkadaki fonksiyonlu grubun reaksiyon verme kabiliyeti
3- Kullanılan katalizör

Zincir polimerizasyonu ya da basamaklı polimerizasyon gibi halka açılması polimerizasyonuda incelenebilir. Polimerizasyonun başlatılabilmesi için iyonik ve moleküler katalizör varlığında başlatılabilir. Halka açılması polimerizasyonu iyonik mekanizma ile yürür ve çoğalma aşaması serbest zincir polimerizasyonuna benzer çünkü büyümekte olan zincirlere oligomerler katılmazken sadece monomerler katılır. Halka açılması polimerizasyonu zincir polimerizasyonu veya kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi incelenebilir bunlardan hangi tipe girdiğini anlamak için deneysel kinetik verileri incelemek gerekir. Uzun süreler sonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde ediliyorsa kondensasyon polimerizasyonunda olduğu gibi halka açılması polimerizasyonu bu kinetiğe göre ilerliyor demektir.

Katılma polimerizasyonuna benzer bir şekilde halka-açılma polimerizasyonuda monomer moleküllerine birer birer zincirlere katılırlar. Polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir ve ayrıca monomerden büyük iki molekül tepkimeye giremez. Katılma polimerizasyonuyla polimerleşebilen monomerlerin yapılarında çift bağ bulunurken, halka-açılma polimerizasyonuna yatkın monomerlerin çift bağ içerme zorunlulukları yoktur. Katılma polimerizasyonunda, polimerizasyonun ilk aşamalarında yüksek mol kütleli polimere ulaşılır. Bazı halka açılma polimerizasyonunda basamaklı polimerizasyonda olduğu gibi polimerizasyonun son aşamalarında yüksek mol kütleli polimer ürünleri oluşmaktadır. Katılma polimerizasyonunda herhangi bir denge tepkimesi oluşması söz konusu değildir bazı halka-açılma polimerizasyonu sistemleri basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde gözlenen denge tepkimeleri üzerinden ilerler.



(X =O, S veya NH, -O-CO-, -NH-CO, -C=C- gruplar)

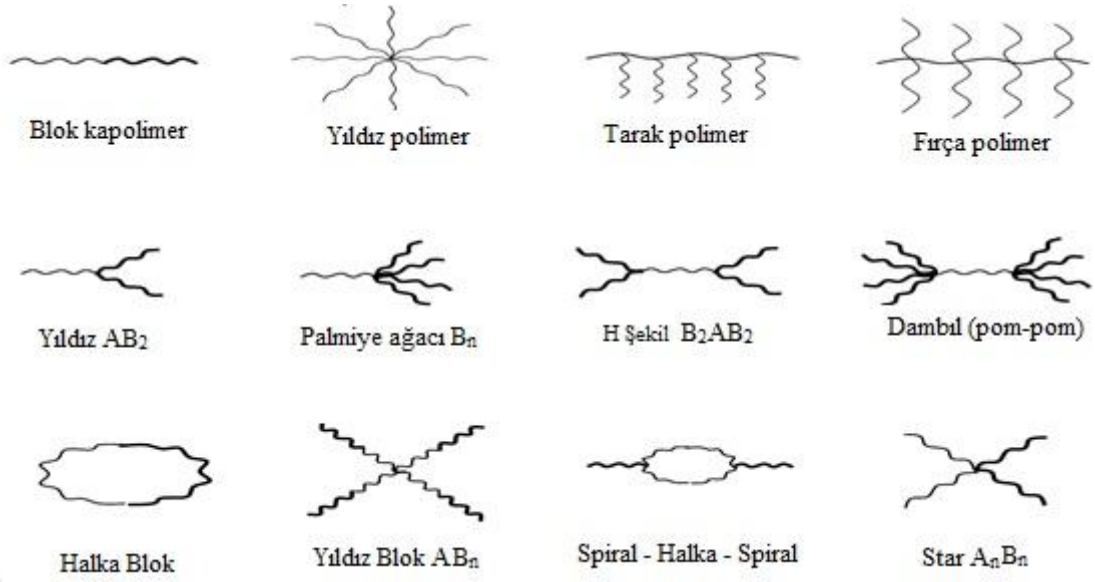
Şekil 2.5. Halka açılma polimerizasyonu

2.1.2. Fotopolimerizasyon

Fotobaşlatıcı sistemlerinden yüksek performans elde etmenin etkili yollarından biri polimerik fotobaşlatıcılardır. Son zamanlarda polimerik fotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili değişik özelliklere sahip yeni birçok çalışma yapılmıştır. Bunlar düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılara göre iyi uyumluluk gösteren, düşük göçmelere sahip, düşük uçuculuk gibi bazı avantajlara sahiptir (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark.,2000; Degirmenci ve ark., 2002; Degırmencı, 2005). Polimerik fotobaşlatıcılar (makrofotobaşlatıcı) bir çok alanlarda kullanılabilir. Molekül ağırlığı yüksek olan fotobaşlatıcılar, uçucu özelliğe sahip değillerdir ve bu nedenle polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar, ucucu olmadıklarından dolayı yüksek sıcaklıklara maruz bırakılabilir. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar kaplama işlemlerinde kullanılır. Sık sık görülen çözünmeme ve karışmama olayları bunların yüksek molekül ağırlıklı analoglarında rastlanmamaktadır çünkü polimerik fotobaşlatıcılar sertleşen reçine ve son ürün ile kolaylıkla karışabilmektedir. Tüm bunlara ek olarak polimerik fotobaşlatıcılar tasarlanmış blok kopolimerlerin sentezinde de kullanılabilirler (Mıshra ve Yagcı, 1998).

2.1.2.1. İyonik fotopolimerizasyon (Fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon)

Fotokimyasal katyonik polimerizasyon endüstriyel açıdan önemli bir yöntemdir. Bunlar kaplama, baskı endüstrisi, yapıştırıcı ve fotolitografi gibi birçok alanlarda kullanılmaktadır (Dietliker, 1991; Pappas, 1978; Fouassier, 1995). Bu yöntemin temeli, fotokimyasal yolla katyonik olarak polimerleşebilen monomerlere karşı aktif olan karbokatyon veya bronşted asidi elde etmeye dayanmaktadır.



Şekil 2.6. Farklı blok kopolimer tipleri

Katyonik polimerizasyonda kullanılan başlatıcılar üç çeşittir.

- Klasik mineral asitler: HCl, H_2SO_4, $HClO_4$, H_3PO_4, Cl_3CCOOH
- Lewis asitleri ve Friedel Craft katalizörleri: $AlCl_3$, BF_3, $TiCl_2$, $SnCl_4$, R_3Al ve PF_5 Lewis asitleri değişik şartlar altında lewis bazları veya proton verici bileşikler gibi katalizörler ile birlikte kullanılır (Ledwıth, a.and Sherrıngton, d.c.,1974).
- Kararlı Karbenyum Tuzları: $(C_7H_7)^+PF_6^-$ ve $(C_6H_5)_3C^+SnCl_6^-$

Polimerizasyonun ilerleme (çoğalma) hız sabiti ve mekanizması üzerinde, monomerin yapısı (rezonans, sterik ve polar etkiler), karşı iyon türü, çözücü (polarlık ve hidrojen bağı yeteneği) ve sıcaklık etkilidir.

Polimerizasyon mekanizması; başlama, ilerleme ve sonlanma basamaklarını içerir.

1.Başlama Basamağı:

$$X^-Y^+ + CH_2 = CHR \rightarrow YCR_2^+ - CHRX^-$$

$$\underset{\text{kovalent}}{R-X} \Leftrightarrow \underset{\text{iyon çifti}}{R^+X^-} \Leftrightarrow \underset{\substack{\text{çözücü ile}\\ \text{ayrılmış iyon}\\ \text{çifti}}}{R^+ // X^-} \Leftrightarrow \underset{\text{serbest iyonlar}}{R^+X^-}$$

Katyonik polimerizasyon ortamında oluşan karbenyum iyonu, farklı yapıda bulunabilir.

2.İlerleme Basamağı:

$$YCH_2 -^{+} CHRX^{-} + nCH_2 = CHR \rightarrow\approx\approx CH_2 - CHR - CH_2 -^{+} CHRX^{-}$$

3.Sonlanma Basamağı:

Sonlanma; Birleşme, bölüşme ve transfer reaksiyonları ile gerçekleşebilir (AKAR, A.,1989).

2.1.2.2. Serbest radikal fotopolimerizasyonu

Radikalik mekanizma üzerinden yürüyen serbest radikal; etkin bir başlatıcının ısısal, fotokimyasal veya redoks reaksiyonları ile kovalent bağların homolitik parçalanması sonucu oluşur (İmamoğlu, 1994). Bu radikallerin sahip oldukları aktiviteleri monomorlerin aktivitelerinden daha yüksek olduklarından dolayı tepkimeye girerler ve böylece aktif merkez üreterek zincir reaksiyonu başlatırlar (Akar, 1989).

Serbest radikal polimerizasyonu başlama, ilerleme ve sonlanma olmak üzere üç ayrı aşamadan oluşur (Mishra ve Yağcı, 1998).

1. Başlama Aşaması

$$I \xrightarrow{k_d} 2R\cdot$$

$$R\cdot + M \rightarrow RM\cdot$$

2.İlerleme Aşaması

$$RM\cdot + M \xrightarrow{k_P} RM - M\cdot$$

$$RM - M\cdot + M \rightarrow RM_2 - M\cdot$$

$$RM_2 - M + M \rightarrow RM_3 - M\cdot$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

3. Sonlanma Aşaması

$$RM_{n-1}M\cdot + M \rightarrow RM_1M\cdot$$

2.1.2.3. Fotobaşlatıcılar ve Makrofotobaşlatıcılar

Fotobaşlatıcılar, reaktif türler ortaya çıkaran ve ışığın absorblanması sonucu fotoreaksiyona giren bir bileşendir. Bu malzemeler tepkime başlatma veya kimyasal reaksiyonların katalizlenmesini sağlarlar ve bunun sonucu olarak formülasyonun çözünürlük ve fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere yol açarlar. Böylece fotobaşlatıcılar, reaktif aracı olarak ışığın fiziksel enerjisini uygun kimyasal enerjiye çevirir bu değişiklikler genellikle polimerizasyon reaksiyonları ile elde edilir. Proses bir fotobaşlatıcı ve ışık ile başlatılır ve buna fotopolimerizasyon veya radyasyon kürlenmesi denir. Kürlenmiş kaplama kimyasal ve fiziksel olarak dayanıklıdır bunlar plastik, ahşap ve metal gibi yüzeylerin korunmasında kullanılır.

Radikal fotobaşlatıcılar: İki şekilde serbest radikal fotobaşlatıcı vardır. Bunlardan birincisi ışıma sonucu iki serbest radikale ayrılırlar ve genellikle bunlardan bir tanesi reaktif olup polimerizasyonu başlatırlar. Örnek olarak benzoin ve benzoin eterler verilebilir.

Diğer radikal fotobaşlatıcı ise ışıma sonucu uyarılmış bir hale gelirler ve daha sonra verici bir molekülden (sinerjist), bir atom veya elektronu kendilerine çekerler. Genelde benzofenon kullanılır. Benzofenonlar ile tersiyer aminler sinerjist olarak kullanılıp çok etkili bir biçimde reaksiyona girerler.

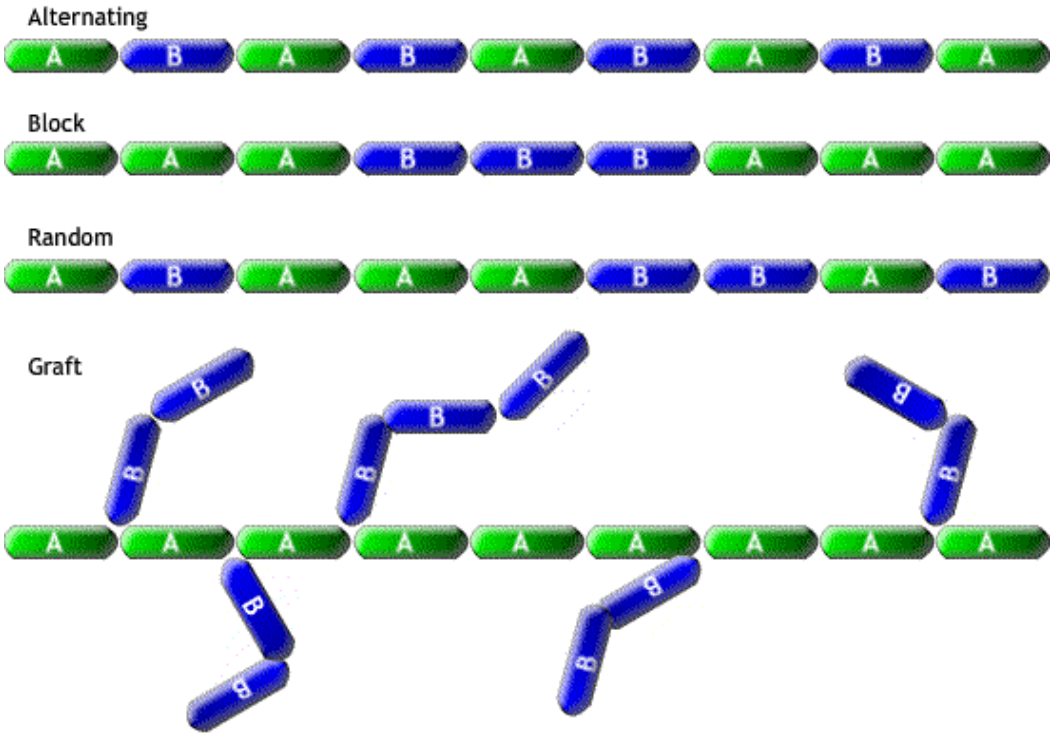
Katyonik fotobaşlatıcılar : Brönsted veya Lewis asitlerini üreterek bunların katyonik polimerizasyon malzemelerinde veya polikondenizasyon reaksiyonları ile çapraz bağ oluşturabilen reçinelerde başlatıcı olarak kullanılmasını sağlarlar.

Polimerik fotobaşlatıcılar : Polimerik fotobaşlatıcılar, özellikle paketleme, özel mürekkepler ve kaplama sektörlerinde istenilen düşük migrasyon gibi özellikleri ile ön plana çıkan ürünlerdir.

2.1.3. Kopolimerizasyon

İki ya da daha fazla monomerin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerlere kopolimerizasyon yada heteropolimer denir. Kopolimerler, monomerlerin bağlanış sırasına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar.

a. **Ardışık kopolimerler:** Bunlar monomerlerin birbiri ardına sırasıyla dizilmesi sonucu oluşan kopolimerlerdir. A-B-A-B-A-B-A-B-A-B gibi.
b. **Rastgele kopolimerler:** Monomerler herhangi bir kalıp izlemeden rastgele olarak dizilen kopolimerlerdir. A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B gibi.
c. **Blok kopolimer:** Bir monomer tipinin uzun bir blok halinde diğer monomer bloğuna bağlı olduğu polimerlerdir. AAA-BBB-AAA-BBB gibi.
d. **Graft kopolimer (Aşı kopolimer):** Bir monomer tipinin oluşturduğu uzun zincirler diğer monomerin oluşturduğu ana zincire yan dallar olarak bağlanırlar. Diğer bir deyişle bir graft polimer iki farklı homopolimerin birbirine uçlarından bağlı olduğu bir kopolimer olarak düşünülebilir.



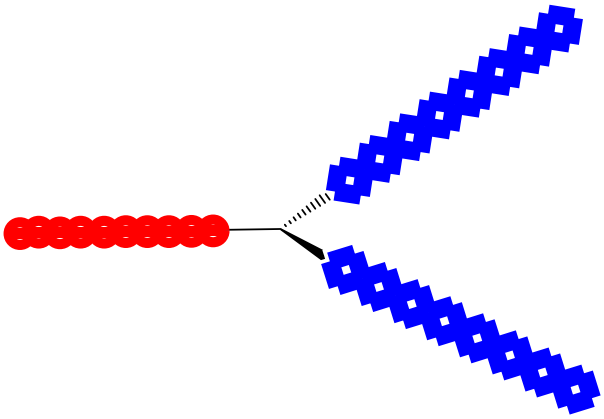
Şekil 2.7. Monomerlerin bağlanış sırasına göre kopolimer tipleri

2.1.3.1. Miktoarm yıldız tipi polimerler

Çok kollu yıldız polimerler, pek çok doğrusal polimer zincirlerinin tek bir çekirdeğe bağlanmasıyla elde edilen yapılardır (Gao ve Matyjaszewski, 2009). Dallanmış yapıları sayesinde yıldız şeklini alır. Bu kompakt üç boyutlu makromoleküller, özellikle biyoteknoloji ve malzeme bilimlerinde ilgi çekici kullanım alanlarına sahiptirler. Örneğin, suda çözünebilen çok kollu yıldız polimerler, ilaç salınımı için tercih edilen yapılardır. Çünkü aynı moleküler ağırlığa sahip lineer polimere kıyasla dallanmış polimerin vücuttan daha geç atıldığı ve dolayısıyla vücut içinde daha uzun sirkülasyon zamanına sahip olduğu saptanmıştır (Gillies ve Fréchet, 2005). Bu dallı yapılara dendritik başlatıcılar kullanılarak ulaşılması, sentezlenen çok kollu yıldız polimerin daha dar polidispersiteye sahip olmasını sağlamaktadır. Biyouyumlu veya biyobozunur polimerler zincirlerinin oluşturduğu yıldız polimerler, biyolojik uygulamalarda önemli avantaj sağlamaktadır (Veronese ve ark., 2005; Kose ve ark., 2011) .

Yıldız polimerler birkaç doğrusal (lineer) polimer zincirinin bir merkez çekirdeğe bağlı olduğu dallanmış yapılardır. Miktoarm (Farklı kollu ya da heteroarm) yıldız polimerlerin ilgi uyandırması sahip oldukları farklı molekül ağırlığı ve kimyasal kompozisyonda kollardan dolayı sebebiyet vermektedir (Khanna ve ark., 2010). Çok farklı kombinasyonlara sahip farklı kollu miktoarm yıldız polimerler sentezlenmiştir. Bunlara 3-kol ABC, 4-kol ABCD, 5-kol ABCDE, 6-kol ABCDEF ya da $A_2B_2C_2$ ve 7-kol ABCDEFG gibi örnekler verilebilir (Shotaro ve ark., 2013). Kontrollü polimerizasyon sistemleri iyi tanımlanmış kompleks makromoleküler yapıların sentezi için oldukça etkili bir yöntemdir.

Genel olarak elde edilecek miktoarm yıldız tipi polimerin şematik gösterimi aşağıdaki gibidir.

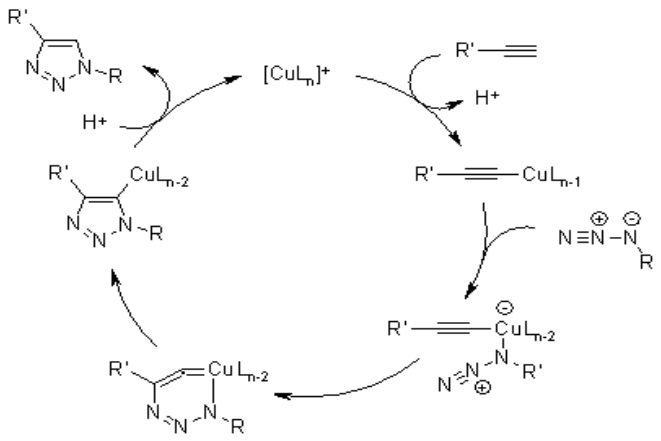


Şekil 2.8. Miktoarm yıldız tipi polimerin şematik gösterimi

2.1.4. Polimer sentezinde kullanılan diğer kimyasal reaksiyonlar

2.1.4.1. Click reaksiyonları

Click Kimyası Huisgen reaksiyonu olarak bilinmekte ve son yıllarda sıkça gündeme gelen, temelleri 2001 yılında Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından sağlamlaştırılan click kimyası organik sentez dünyasına yeni bir yaklaşım getirmiştir. Huisgen reaksiyonu bir azit ile bir alkin grubu arasında 1,3-dipolar halkalanması sonucunda 1,2,3-triazole sentezidir fakat Huisgenin 1,3-dipolar halkalanması katalizsiz ortamda gerçekleştiği için genellikle yavaş bir reaksiyondur.

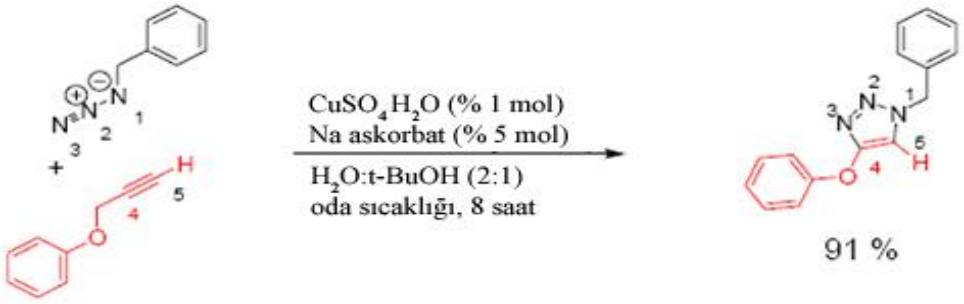


Şekil 2.9. Klik reaksiyonu mekanizması

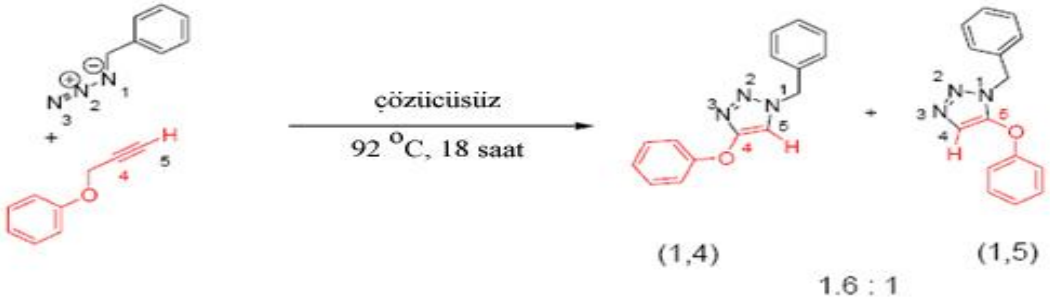
Klik kimyası, çok çeşitli tepkimeler yapılmasına rağmen Cu^{I} katalizli asit-alkin siklokatılma reaksiyonları en çok ilgiyi toplayan konu olmuş ve günümüzde polimerlerin fonksiyonlandırılması ve madde sentezi üzerine çalışmalar günbegün artmaktadır. Özellikle ATRP gibi kontrollü radikal polimerleşme metodu bu fonksiyonlandırmada önemli paya sahiptir. Cu^{I} katalizli klik tepkimeleri, polimer ve metalürjide kullanım alanlarını genişletmiş ve çeşitli mekanistik araştırmalara konu olmuştur. Klik tepkimeleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlar; virüslere biyolojik polimerlerin birleştirilmesinde, sentetik polimer ve katı yüzeyleri siklodekstrin ve siklopeptid benzerlerinin sentezinde, ayrıca makromonomer sentezinde, blok kopolimerler, yıldız polimerler, dendrimerler, organometalik polimerlerin eldesinden kullanılmaktadır. Aslında klik kimyası bir Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesidir ve reaksiyon terminal alkinlerle sınırlıdır. Ancak çeşitli katalizlerin seçiminden sonra iç alkinlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bunlara ek olarak Ru^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} gibi Cu^{I} dışında diğer metallerde azid alkin siklo katılmayı katalizlemek için kullanılmaktadır (Golas ve ark., 2007).

ATRP ve Azid-alkin siklokatılma aynı Cu bazlı kompleksler tarafından katalizlenir. Buna rağmen iki teknik birbirinden mekaniksel olarak oldukça farklıdır. ATRP, düşük oksidasyon kademeli geçiş metal kompleks ve alkil halid arasındaki tersinir tepkime tarafından ara bulucu bir redoks prosesidir. Çoğalan radikalleri ve daha yüksek oksidasyon kademeli metal kompleksleri yaratır. Cu^{I} katalizli azid-alkin siklokatılma mekanizması ise Cu^{I}-asetilid π-kompleks oluşumuyla başlar. Azid kompleksleşmesi ve siklikleşme ile devam eder. Piridinler, aminler, triazoller, fosfinler gibi ligandlar ile su, DMF, DMSO ve asetonitril gibi çözücüleri içeren çok çeşitli bileşik bu proseste kullanılabilir. Farklı koşullar altında oluşturulan deneyler sırasında, katalitik aktivite üzerinde gözlemlenen ligand etkisini karşılaştırmak çok zordur çünkü katalizör ve alkine göre tepkime sırası, derişim ve tepkime koşullarına bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Polimer sentezi sırasında ATRP ve Cu bazlı klik kimyası birlikte kullanıldığında her iki teknik için aynı katalitik kompleksle çalışmak uygun olmasına rağmen, bu verimli bir yaklaşım değildir.

Cu katalizörü varlığında ve yokluğunda yapılan tepkimeler Şekil 2.10. ve Şekil 2.11.' de gösterilmiştir (Molengraft, 2005).



Şekil 2.10. Bakır Varlığında Azid Alkil Siklo Katılma Tepkimesi (Klik Reaksiyonu)



Şekil 2.11. Bakır Yokluğunda Gerçekleştirilen Azid Alkin Siklo Katılma Tepkimesi

Klik reaksiyonları terminal asetilenler ve azidler arasında gerçekleşen reaksiyonlardır bu reaksiyonlarının tercih edilir olmalarının sebepleri arasında; makul reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilebilmeleri, yüksek verim alınabilmesi, yüksek seçicilik ile gerçekleşmeleri, fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları, kısa reaksiyon sürelerine sahip olmaları ve kullanılan çözücülere karşı hassas olmamaları avantajları arsında gösterilebilir. Klik reaksiyonlarının uygulama alanları kullanılacak polimer tiplerine bağlı olarak çeşitlendirilebilir (Matyjaszewski ve Xia, 2001).

Sharpless ve çalışma arkadaşları tarafından bulunup isimlendirilen klik kimyası ve klik reaksiyonları, yüksek verim, kısa reaksiyon süresi, makul reaksiyon koşulları, yüksek seçicilik ve fonksiyonel grup çeşitliliğine olanak sağlamaları bakımından

büyük öneme sahiptirler (Kolb ve ark., 2001; Demko ve Sharpless, 2002). Bir azit ve bir alkin arasında 1,2,3- triazole ile Cu(I) katalizörlüğünde sonuçlanan Huisgen dipolar siklokatılma reaksiyonu klik kimyasının en önemli reaksiyonudur (Lewis ve ark., 2002). Polibutadienler ile yapılan bir çalışmada polibutadienin uygun koşullarda bromlanarak azidleme reaksiyonuna hazır hale getirilip, polibutadienazid elde edilmesi ve daha sonra klik kimyası uygulanarak propargilbenzoksazin fonksiyonlarının polybutadiene bağlanarak halka kapanması sonrası reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi ve böylece yüksek oranlarda ısıya dayanıklı özellikteki polimerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntem sayesinde azidleme ve klik reaksiyonu sonucunda polibutadienin mekanik özelliklerindeki değişimler ve avantajları incelenmiş benzoksazin fonksiyonu içeren polybutadienlerin ısısal olarak sertleştirilebilir oldukları gösterilmiştir. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıkları ile polidisperistelerinin belirlenmesinde GPC kullanılmıştır (Kukut ve ark., 2009).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç, gereç ve cam malzemeler

- Cam malzeme olarak çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, şilenk tüpü, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, pastör pipeti, nuçe krozesi, nuçe erleni, baget, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- Azot gazı.
- Argon gazı
- 1 ile 25 ml arasında cam pipet.
- Cam Kromatografi Kolonları
- Yağ Banyosu
- Gres
- Alüminyum Oksit (Al_2O_3)
- Silikajel

3.1.2. Kullanılan kimyasal ve çözücüler

- Diklormetan (CH_2Cl_2)
- Metanol (CH_3OH)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- N,N Dimetilformamid (DMF)
- Aseton

- Tetrahidrofuran (THF)
- Potasyumbromür (KBr)
- 3-siklohekzen-1-metanol
- $Sn(Oct)_2$ (Tin(II) 2-etilheksanoat)
- Sodyum azid (NaN_3)
- ε-Kaprolakton (ε-Cl)
- İyodik asit (HIO_3)
- Sodyum Hidroksit (NaOH)
- Benzoin
- Propargil Bromür
- Tetra-n-butilamonyum bromür (TBAB)
- Bakır (I) bromür (Cu-Br)
- Sikloheksen oksit (CHO)
- Bipiridin
- 1-Etoksi-2-metillpiridinyum hekzaflorofosfat ($EMP^+SbF_6^-$)
- Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat ($PH_2I^+PF_6^-$)

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- FT-IR Spektofotometre: Elde edilecek bileşiklerin yapı tayininde kullanılmıştır.
- UV-Vis Spektofotometre : Fotobaşlatıcı ve makrofotbaşlatıcıdaki fotokromik grupların tayini gerçekleştirilmiştir.
- Fotoreaktör : Fotopolimerizasyonu gerçekleştirmek için 16 Philips 8 W/08 lamps emitting light model monokromatör kullanıldı.
- NMR spektroskopisi : Elde edilecek bileşiklerin yapı tayini için kullanılmışır.
- Jel Geçirgenlik Kromotografisi (GPC): Elde edilen polimerlerin ağırlık ve sayıca ortalama molekül ağırlıklının ölçülmesi amacıyla kullanıldı.
- Etüv: Memmert UN 110
- Rotary Evaporator: Heidolph – Hei-VAP Advantage
- Hassas Terazi: AW 320 SHIMADZU
- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcılar: Heidolph-MR Hei-End

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan malzemeler

ε-kaprolakton (ε-CL) (Aldrich) ve sikloheksen oksit (CHO) (Aldrich) kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden distile edilmiş ve kullanımdan önce azot altında buzdolabında tutulmuştur. Asetilen uç-fonksiyonlu benzoin (PI-alkin) literatürde belirtilen prosedürün çok az değiştirilmesi ile sentezlenmiştir (Değirmenci ve Genli, 2009). Benzoin kullanılmadan önce etil alkol içerisinde kristallendirilmiştir. Kalay 2-etilheksanoat ($Sn(Oct)_2$) (Aldrich) kullanılmadan önce vakum altında distillenmiştir. 3-sikloheksen-1-metanol (Aldrich), Sodyum azit (Aldrich), Propargil bromür (80 wt. % toluen içerisinde, Aldrich), Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat (Fluka), CuBr (Aldrich), Iyodik asit (HIO_3) (Sigma-Aldrich), Potasyum bromür (KBr) (Sigma-Aldrich), Sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) (Sigma-Aldrich), Sodyum azit (NaN_3) (Merck), Tetrabutilamonyum bromür (Sigma-Aldrich), ve 2,2'-bipiridin (Merck) satın alındıkları şekilde kullanılmışlardır. 1-Etoksi-2-metilpiridinyum hekzaflorofosfat ($EMP^+PF_6^-$) yayınlanmış işlemlere göre hazırlanmıştır (Yağci, 1992). Çözücüler, diklorometan (CH_2Cl_2), toluen ve tetrahidrofuran (THF), kurutma ajanları üzerinden distile edilerek kullanımdan önce azot altında tutulmuştur.

3.2.2. Karakterizasyon

^1H NMR spektrumları oda sıcaklığında Agilent 400 MHz NMR spektrometre ile alınmıştır. Fourier transform infrared (FT-IR) spectraları Perkin-Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Sayıca ve ağırlıkça ortama moleküler ağırlıklar (M_n ve M_w) ve moleküler dağılımlar, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile bir pompa, kırılma indis dedektörü ve iki adet Waters Styragel kolondan (HR 5E, HR 4E) oluşan Agilent GPC Instrument (Model 1100) cihazında THF'in 0.5 mL/dak hızla ve 23 °C sıcaklıkta çözücü ve toluenin standart olarak olarak kullanıldığı bir sistemde ölçülmüştür. Molekül ağırlıkları monodağılımlı polisitren standartları kullanılarak hesaplanmıştır. UV-vis spektraları Schimadzu 1601 spektrofotometre ile alınmıştır. Floresans spektraları Shimadzu RF-1501 spektroflorofotometre ile ölçülmüştür. Polimerlerin termal kararlılıkları ve camsı geçiş sıcaklıkları N_2

ortamında ve 20 °C/min ısıtma hızında Perkin–Elmer TGA/DTA 7300 termal analiz sistemi ile araştırılmıştır. PCL-CH, PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$ ve PCL-$(PI)_2$'nin moleküler ağırlıkları polistiren standartların yardımıyla aşağıdaki dönüşüm formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Dubois, 1993).

$M_{PCL} = 0.259\ M_{PSt}^{1.073}$.

3.3. Sentez

3.3.1. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) sentezi

Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) literatürde daha önceden belirlenmiş olan yönteme göre (Degirmenci, 2004), $Sn(Oct)_2$ katalizörü ve 3-sikloheksen-1-metanol başlatıcısı varlığında ε-kaprolakton'un (ε-CL) halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile elde edildi. Manyetik karıştırıcı eklenerek bir Schlenk tüpü ısı tabancası ile kurutulup ve azot geçirildikten sonra, tüp içerisine azot atmosferi altında 3-siklololoheksen-1-metanol (253 mg, 2.25 mmol), ε-kaprolakton (5.15 g, 45 mmol) ve kalay (II) 2-etilheksanot (2.30 mg, $5.63x10^{-3}$mmol) konuldu. Tepkime karışımı freze-thaw döngüleriyle (x3) gazdan arındırıldıktan sonra, reaksiyon kabı N_2 ile doldurulup tepkime karışımı bir yağ banyosunda 110 °C'ye ısıtıldı. 5 günlük karıştırmadan sonra, vizkozitesi oldukça yükselen karışım su-buz banyosunda ani olarak soğutuldu. Soğumayla birlikte beyaz renkli katı polimer oluşumu gözlendi. Oluşan katı polimer, viskoz bir çözelti elde edilecek şekilde diklorometan içinde çözülmüş ve 300 ml soğuk methanol içerisine karıştırılarak damlatılarak çöktürme yapıldı. Elde edilen çökelek Gooch kröze kullanılarak süzülmüş ve soğuk methanol ile yıkanarak vakum altında oda sıcaklığında kurutularak PCL-CH elde edildi.

Verim: 4.89 g, % 95. $M_{n\ H\ NMR}$ =2300, $M_{n\ GPC}$ = 2500, M_w/M_n = 1.22

3.3.2. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton)'un bromlanması (PCL-$(Br)_2$)

Sikloheksen uç fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) (4g, 2.93 mmol) iki boyunlu bir balonda 50 ml diklorometan içerisinde çözüldükten sonra, 50 ml saf su içerisinde hazırlanmış KBr çözeltisi (1.05g, 8.7 mmol) tepkime balonuna eklendi. Daha sonra HIO_3 (1.8 g, 10.23 mmol) tepkime karışımına eklendi ve reaksiyon oda sıcaklığında karışmaya bırakıldı. İlk anda, üstteki su fazının sarımsı, alttaki dikoloromethan fazının ise renksiz olduğu gözlemlendi. 5 dakika sonra alt faz turuncuya dönmüştü. Tepkime ilerleyişi TLC ile takip edildi. 24 saat karıştırmanın ardından tepkime 100 mL, 10%'luk, $Na_2S_2O_3$ çözeltisi eklenerek sonlandırıldı. Bu karışım bir ayırma hunisine alındı ve organik faz diklorometan ile ekstrakte edildi (3 x 70 mL) ve susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutularak süzüldü. Çözücü uçurulduktan sonra kalan gri renkli katı diklorometan içinde çözülerek viskoz bir çözelti elde edildi ve soğuk methanolde çöktürülerek saflaştırıldı. Dibromosiklolohekzan uç fonksiyonlu PCL (PCL-$(Br)_2$) süzüldükten sonra vakum altında oda sıcaklığında kurutularak depolandı. Verim: 4.30 g, >% 99. $M_{n\ H\ NMR}$ = 2510, $M_{n\ GPC}$ = 2900, M_w/M_n = 1.24

3.3.3. Dibromosikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-*k*aprolakton)'un Azidlenmesi (PCL-$(N_3)_2$)

20 ml DMF içindeki dibromosiklolohekzan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-$(Br)_2$) (3.50 g, ~2.30 mmol) ve NaN_3 (0.89 g, 13.75 mmol) süspansiyonu oda sıcaklığında 100 mL'lik bir balonda 24 saat süreyle karıştırıldı. Çözünmeyen madde (NaN_3) filtre kâğıdı ile süzülerek uzaklaştırıldı. Berrak çözelti vakum altında konsantre edildi ve elde edilen vizkoz çözelti, soğuk 200 ml metanol ve 50 ml su karışımına damla damla eklenerek çöktürme yapıldı. Beyaz renkli diazidosiklolohekzan uç fonksiyonlu polimerik bileşik (PCL-$(N_3)_2$) daha sonra bir Gooch kröze ile süzülerek soğuk methanol-su karışımı ile yıkandı ve oda sıcaklığında ve yüksek vakum altında kurutuldu. Verim: ~3.50 g, >% 99. $M_{n\ H\ NMR}$ = 2480, $M_{n\ GPC}$ = 3000, M_w/M_n = 1.25

3.3.4. Asetilen uç fonksiyonlu benzoin (PI-alkin) sentezi

Asetilen uç-fonksiyonlu benzoin 1,2-difenil-2-(propargiloksi)etanon (PI-alkin) literatürde tanımlanan prosedürün çok az modifiye edilmesiyle sentezlendi (Değirmenci ve Genli, 2009). 100 mL saf su içerisindeki NaOH (2.35g, 58.75 mmol) çözeltisi 500 mL'lik iki boyumlu bir balonda hazırlandı. Daha sonra benzoin (10g, 47.00 mmol) bu çözeltiye eklenmiş ve reaksiyon 50 °C'ye ısıtıldı. Sonra benzoin tamamen çözünüp berrak bir çözelti oluşuncaya kadar kuru toluen (50 mL) karıştırma devam ederken çözeltiye eklendi. Bu işlem sırasında karışımın rengi turuncu-sarı oldu. Bu berrak çözeltiye, faz transfer katalizörü olarak tetrabutilamonyum bromür (1.89 g, 5.87 mmol) (TBAB) eklendi. Propargil bromür (7.00g, 58.75 mmol) 50 mL kuru toluen içinde çözülerek ayrı bir çözelti hazırlandı ve bu çözelti damla damla 30 dakika boyunca reaksiyon balonuna eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat boyunca 50 °C'de karıştırıldı ve tepkimenin ilerlemesi TLC ile takip edildi. TLC'de başlangıç maddesinin kaybolmaması üzerine, 5 g NaOH ve 100 mL DMSO tepkime ortamına eklendi ve karışım 2 saat daha karıştırıldı. Renk turuncudan siyaha dönüştü. Bu karışım bir ayırma hunisine alındı ve toluen (100 mL) ve su (100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik faz susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutulduktan sonra süzüldü. Ham ürün kolon kromatografi ile saflaştırılarak (SiO_2, CH_2Cl_2) asetilen uç-fonksiyonlu benzoin elde edildi. Verim: 5.40 g, % 46, Rf 0.55

3.3.5. (PCL-$(N_3)_2$) ve PI-alkin'den klik tepkimesi ile bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(*ε-k*aprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) sentezi

Diazid uçlu poli-*ε*-kaprolakton (PCL-$(N_3)_2$) (581 mg), 1,2-difenil-2-(prop-2-ynyloxy)etanon (PI-alkin) (300 mg, 1.2 mmol), kuru CuBr (344 mg, 2.4 mmol) ve bipiridin (750 mg, 4.8 mmol) 100 mL'lik Schlenk tüpüne konuldu ve karışım vakum altında ısı tabancası ile uygun ısı uygulanarak kurutuldu. Balon N_2 ile doldurulduktan sonra kuru THF (20 mL, N_2 ortamında Na üzerinden taze distillenmiş) eklendi. Tepkime karışımı freze-thaw işlemiyle (x4) gazı giderildikten

sonra karışım N_2 ortamında oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. İlk aşamada koyu kahverengi olan rek ilerleyen zamanlarda gri-kül rengine döndü. Çözücü kuruluğa kadar uçurulduktan sonra katı madde diklorometan (30 mL) içinde çözülmüş ve su ile ayırma hunisinde (30 ml x 4) su fazında bakır katalizörün mavi rengi görünmeyene kadar yıkandı. Organik tabaka susuz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve süzüldü. Elde edilen çözelti nötr Al_2O_3 kolondan geçirilerek karışımdaki eser miktardaki bakır uzaklaştırıldı. Fazla çözücü buharlaştıktan sonra karışım soğuk metanolde çöktürüldü. Bisbenzoin uç-fonksiyonlu PCL Macrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) Gooch kröze ile filtre edilerek vakum altında kurutuldu. Verim: 650 mg, > % 99, $M_{n\ H\ NMR}$ = 2810, $M_{n\ GPC}$ = 3200, M_w/M_n = 1.24

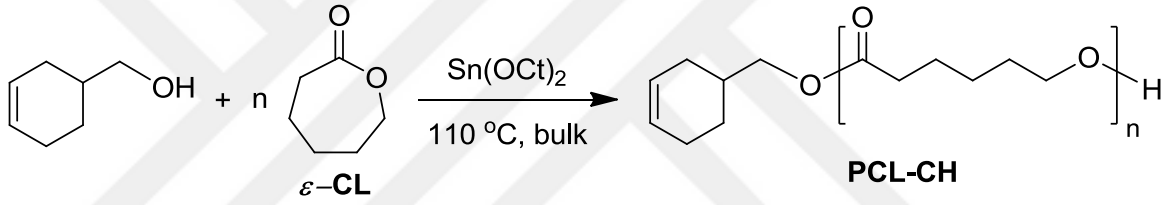
3.3.6. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile AB_2-türü miktoarm star kopolimer sentezi ((PCL)-*b*-$(PCHO)_2$)

Pyrex tüp içerisinde ışık ile muamele edilmeden önce, onyum tuzu içiren (Ph_2I^+ or EMP^+) belli bir miktardaki makrofotobaşlatıcı (PCL-$(PI)_2$) ve monomer (siklolohekseN oksit, CHO) bulk karışımının azot ile gazı giderildi. 350 nm ışık yayan 16 Philips 8 W/08 lambalı bir merry-go-round tip fotoreaktör ile ışığa maruz bırakıldıktan sonra oda sıcaklığında çözeltiler soğuk methanol içinde döküldü. Çöken AB_2-tipli miktoarm yıldız kopolimeri süzüldü ve vakum altında kurutuldu.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1.Sikloheksen Uç-Fonksiyonlu Poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) Sentezi

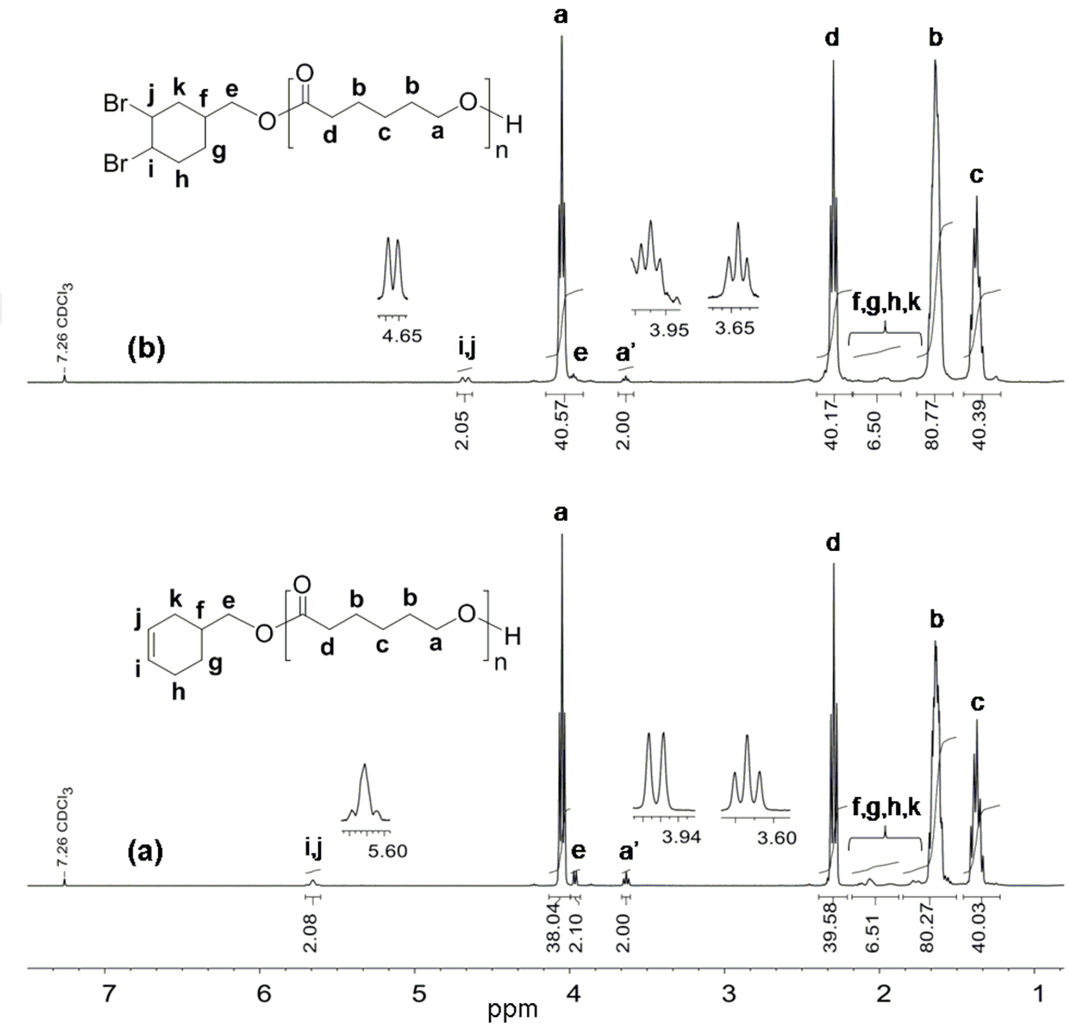
Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) literatürde daha önceden belirlenmiş olan yöntemlere göre (Degirmenci, 2004) $Sn(Oct)_2$ katalizörü ve 3-siklohekzen-1-metanol başlatıcısı varlığında ε-CL'un ROP yöntemi ile polimerleşmesi sonucu elde edilmiştir. [ε-CL]/[3-siloheksen-1-metanol] ve [3-siklohekzen-1-metanol]/[$Sn(Oct)_2$] molar oranı srasıyla 20/1 ve 400/1 olarak alınmıştır. Bu başlatıcı sistemi ile şekil 4.1.'de gösterildiği gibi sikloheksen uç grubu ile fonksiyonlaştırılmış PCL elde edilmiştir.



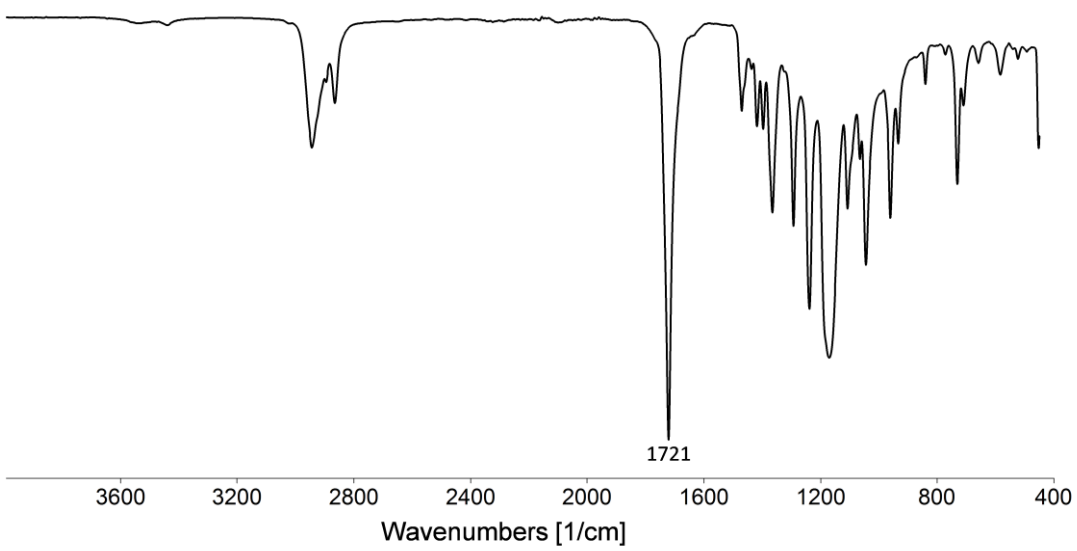
Şekil 4.1. PCL-CH sentetik şeması

PCL-CH, ^{1}H NMR, FT-IR ve GPC spectral ölçümleri ile karakterize edilmiştir. PCL-CH'nin ^{1}H NMR spektrumunda (Şekil 4.2.a) siklohekzen halkasının çift bağ protonları (PCL zincir ucunda) 5.71-5.60 ppm'de, −C*H*$_2$−O−CO protonları 3.97 ve 3.95 ppm'de, PCL'nin tekrar eden birimlerindeki protonlar 4.06-4.03, 2.33-2.27, 1.71–1.58 ve 1.42–1.31 ppm'de rezonans sinyalleri vermektedir. ω-zincir ucu hidroksil gruplarına bitişik metilen protonlarına (proton a') ait sinyaller net bir şekilde 3.65-3.62 ppm'de gözlemlenmektedir ve bu ROP'un gerçekleştiğini ispatlamaktadır. PCL-CH polimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.3.'de verilmiştir. FT-IR spektrumunda 1721 cm^{-1}'de C=O gerilme ve 1243 cm^{-1}'de C–O–C asimetrik gerilme ya da 1045 cm^{-1}'de C–C gerilmesi gibi tipik PCL bandları açıkça görülmektedir. Bu çalışmada sentezlenen tüm polimer türleri için deneysel koşullar ve bu polimerlerin moleküler ağırlıkları hakkında elde edilen veriler Çizelge 4.1.'de

özetlenmiştir. PCL-CH'nin GPC ölçümleri $M_{n\,GPC}$ = 2500 ve M_w/M_n = 1.22 unimodal ve dar GPC değerleri vermiştir (Şekil 4.4). Ayrıca hesaplanan M_n ($M_{n\,theo}$ = 2280) ve ölçülen M_n ($M_{n\,GPC}$ = 2500 ve $M_{n\,HNMR}$ = 2300) değerleri birbiriyle uyumlu olup iyi tanımlanmış sikloheksen uç-fonksiyonlu PCL oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.2. (a) Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH) ve (b) dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2)'nin ^{1}H NMR spektrumu ($CDCl_3$ içerisinde)



Şekil 4.3. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH)'nin IR spektrumu

Çizelge 4.1 PCL-CH[a)], PCL-$(Br)_2$[b)], PCL-$(N_3)_2$[c)] and PCL-$(PI)_2$[d)] 'ye ait reaksiyon koşulları ve sonuçları

No	Polimer	Sıcaklık (^oC)	Dönüşüm (%)	$M_{n\ theo}$	$M_{n\ HNMR}$	$M_{n.GPC}$[e)]	M_w/M_n
1	PCL-CH	110	95	2 280	2 300	2 500	1.22
2	PCL-$(Br)_2$	25	>99	2 440	2 510	2 900	1.24
3	PCL-$(N_3)_2$	25	>99	2 365	2 480	3 000	1.25
4	PCL-$(PI)_2$	25	>99	2 865	2 810	3 200	1.24

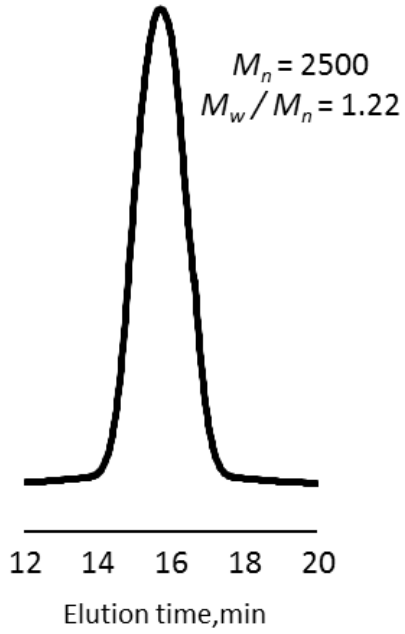
[a)] ε-CL'dan ROP ile hazırlandı. $[\varepsilon\text{-CL}]_0$ = 9.02 mol L^{-1}(in bulk), [I]/[$[\varepsilon$-CL] = 1/20 ve $[Sn(Oct)_2]/[I]$ = 1/400, 110 ^0C

[b)] PCL-CH'ın bromlanması ile hazırlandı

[c)] PCL-$(Br)_2$'nin azidlenmesi ile hazırlandı

[d)] PCL-$(N_3)_2$ ve PI-alkin arasında klik reaksiyonu ile hazırlandı

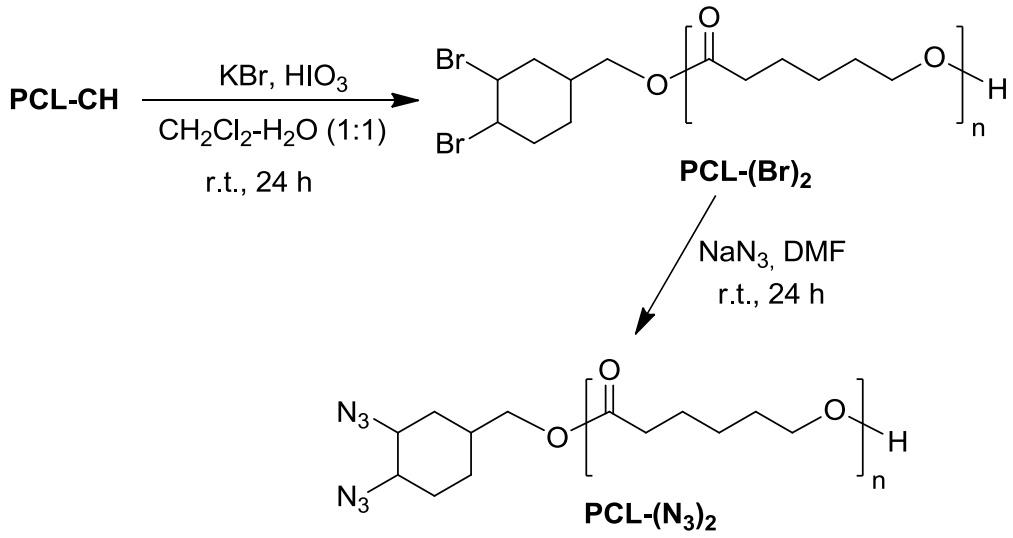
[e)] PSt standartlarına göre GPC ile saptandı



Şekil 4.4. Sikloheksen uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-CH)'nin GPC kromatografı

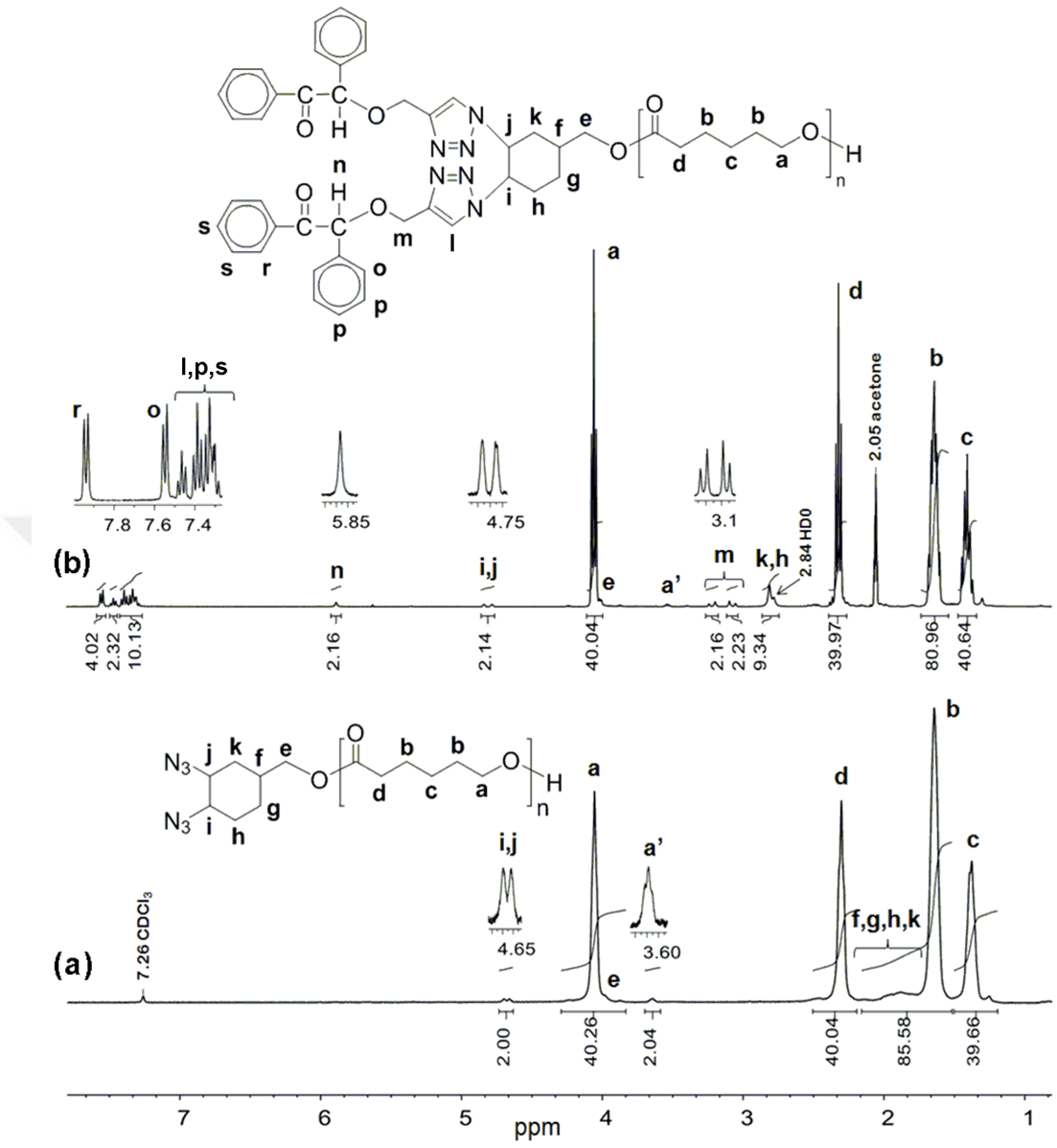
4.2. Dibromo- ve diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu PCL sentezi

Sikloheksen uç-fonksiyonlu PCL'nin bromlanması potasyum bromür (KBr) ve iyodik asit (HIO_3) kullanılarak oda sıcaklığında CH_2Cl_2/H_2O (1/1)'den oluşan iki fazlı bir sistemde gerçekleştirilmiştir (Zolfigol, 2010). Dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu polimer (PCL-Br_2) yaklaşık % 99 verim ile elde edilmiştir. Sonrasında, PCL'nin zincir uçlarındaki brom grupları NaN_3 kullanılarak basit nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi ile DMF içerisinde azido gruplarına (PCL(N_3)$_2$) kantitatif verimle dönüştürülmüştür. PCL'nin bromasyon ve azidasyon tepkimeleri Şekil 4.5.'de gösterilmiştir.

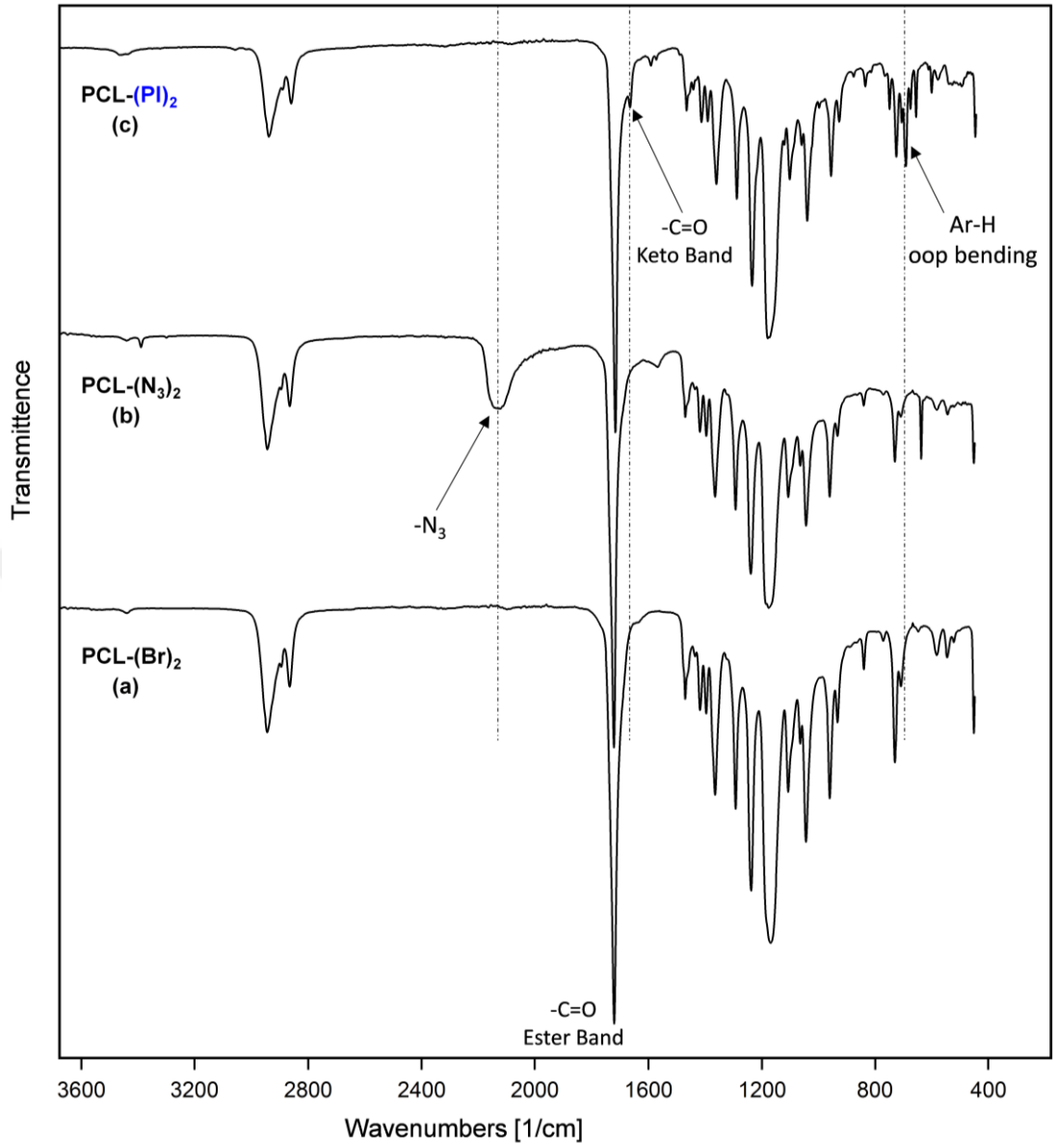


Şekil 4.5. PCL-CH'in bromlanma ve sonrasında azidlenme tepkimeleri

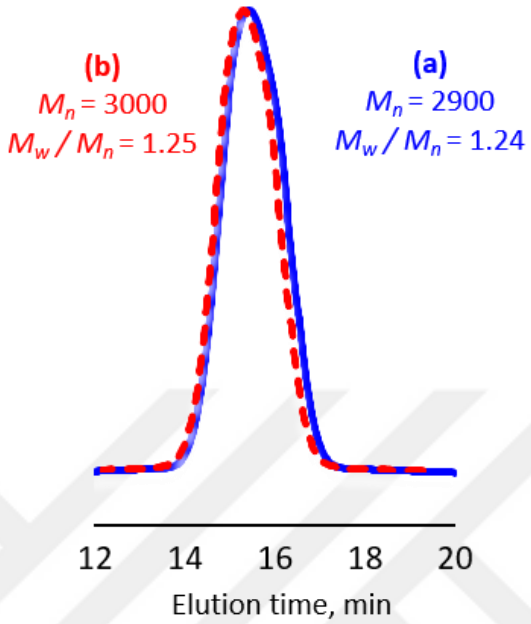
Dibromo- ve diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu PCL öncül polimerleri GPC, ^{1}H NMR ve FT-IR analizleri ile tanımlanmıştır. Şekil 4.2.b PCL-CH'nin brominasyonu sonucu elde edilen önpolimerin ^{1}H NMR spektrumunu göstermektedir. Bromlama sonrası sikloheksen uç grubu çifte bağ protonlarına ait 5.71-5.60 ppm'deki karakteristik sinyaller (Şekil 4.2.a) tamamen kaybolup, 4.70 ve 4.66 ppm'de CH-Br protonlarına ait yeni rezonans pikleri (şekil 4.2.b) ortaya çıkmıştır. Bu polimer aynı zamanda başlatıcıdan kaynaklanan ilgili sinyaller ile beraber 4.07-4.04 ppm (proton a), 2.32-2.28 ppm (proton d); 1,69-1,55 ppm (proton b) ve 1,42-1,32 ppm'de (proton c) PCL ana yapısından gelen sinyallerinde göstermiştir. Diazido uç-fonksiyonlu ön polimerin ^{1}H-NMR spektrumu şekil 4.6.a'da gösterilmiştir. PCL polimerlerinin moleküler ağırlık dağılımları (PDI) ile hesaplanan ve ölçülen *Mn* 'ler (Çizelge 4.1) arasındaki uyum brominasyon ve nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları esnasında herhangi bir yan reaksiyon oluşmadığını ve iyi tanımlanmış dibromo ve diazido uç-fonksiyonlu PCL oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.7'de gösterildiği gibi IR spektrumlarından elde edilen veriler de PCL-$(Br)_2$ ve PCL$(N_3)_2$ yapılarını desteklemektedir. PCL$(N_3)_2$'nin IR spektroskopisi (Şekil 4.7.b) 2120 cm^{-1}'de ortaya çıkan tipik titreşim bandı ile azid birimlerinin varlığını doğrudan kanıtlamaktadır. Ayrıca PCL-$(Br)_2$ ve PCL$(N_3)_2$ için GPC kromotogramları unimodal ve dardır (Şekil 4.8.a ve 4.8.b).



Şekil 4.6. (a) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL(N_3)$_2$) ve (b) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-(PI)$_2$'nin ^{1}H NMR spektrumu ((a) $CDCl_3$ (b) Dötero aseton içerisinde)



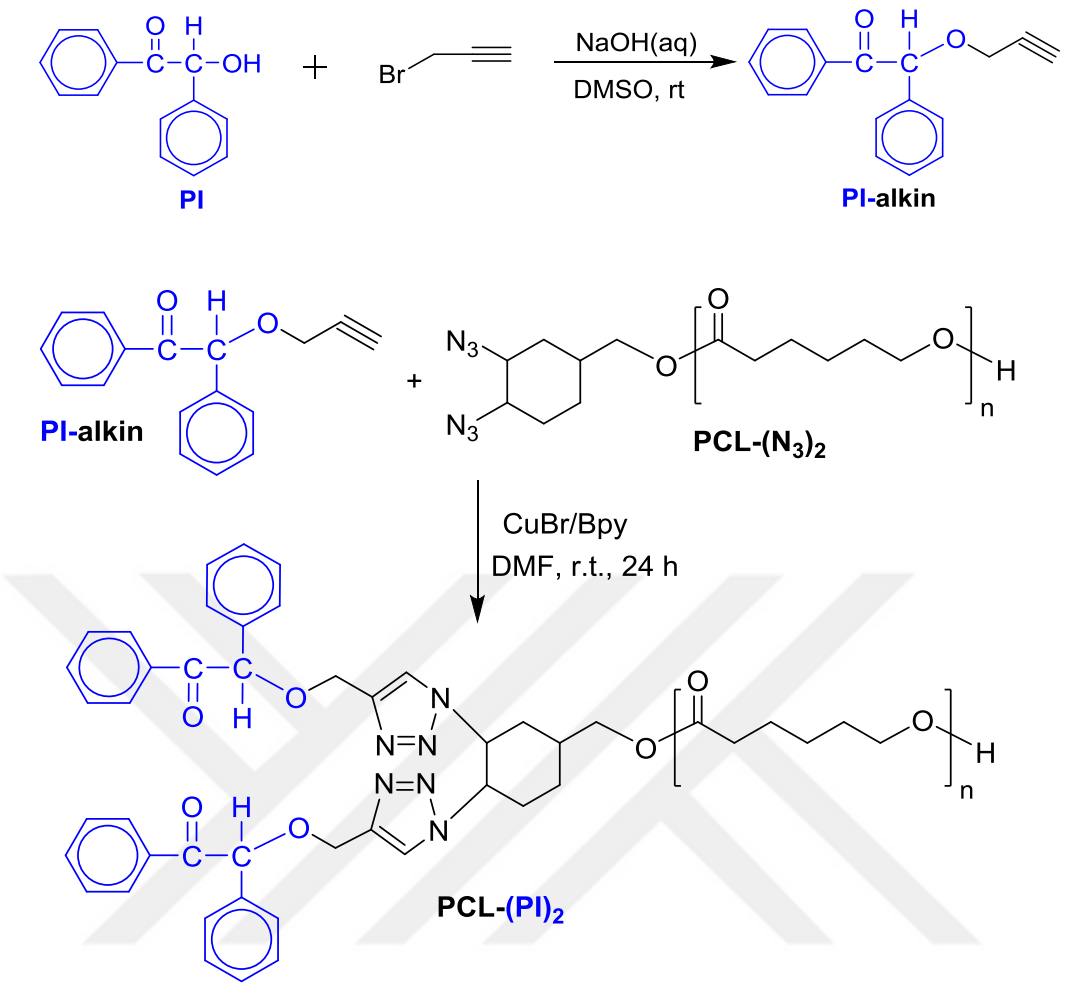
Şekil 4.7. (a) Dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2), (b) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL$(N_3)_2$ ve (c) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$)'nin IR spektrumları



Şekil 4.8. (a) Dibromo-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) (PCL-Br_2), (b) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL$(N_3)_2$'nin GPC kromatogramları

4.3. Bisbenzoin uç-fonksiyonlu PCL Makrofotobaşlatıcı (PCL-$(PI)_2$) Sentezi

Bisbenzoin uç-fonksiyonlu PCL makrofotobaşlatıcısı PCL-$(PI)_2$'nin sentezlenmesinde bakır-katalizli azid-alkin siklokatılma tepkimesi (klik tepkimesi) kullanılmıştır. Bir klik reaksiyonu bileşiği olan asetilen-uçlu benzoin (PI-alkin) % 46 verimle daha önceden literatürde tanımlanmış olan yöntemin (Değirmenci ve Genli, 2009) biraz modifiye edilmesiyle sentezlenmiştir. PCL$(N_3)_2$'nin PI-alkin ile klik tepkimesi Şekil 4.9.'da gösterildiği gibi 24 saat oda sıcaklığında CuBr/bipiridin katalizör sistemi varlığında dimetilformadid (DMF) içinde gerçekleştirilmiştir. Bakır tuzu ve reaksiyon kalıntılarını uzaklaştırmak için polimer çözeltisi nötr alümina kolondan geçirilmiş ve daha sonra çözücüsü uçurulmuştur. Ürün beyaz katı olarak metanol içerisinde çöktürmeyle elde edilmiştir.



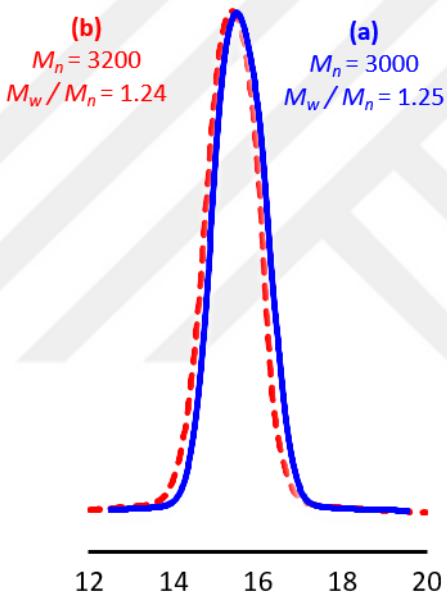
Şekil 4.9. PI-alkin ve PCL-$(PI)_2$'nin sentetik şeması

PCL-$(PI)_2$'nin IR spektrumu (Şekil 4.7.c) 2100 cm^{-1} civarındaki azido gruplarına ait absorpsiyon pikinin ortadan kaybolmasıyla tepkime ürününde tepkimeye girmemiş azid uç-fonksiyonlu polimer kalmadığını desteklemektedir. Ayrıca klik reaksiyon ürünü olan (PCL-$(PI)_2$)'nin IR spekrumu, 1722 cm^{-1}'de PCL zincirine ait olan karakteristik C=O ester bandını ve 1670 cm^{-1}'de fotobaşlatıcı kısmına ait olan C=O keto grubunu ve 697 cm^{-1}'de benzoin uç gruplarına ait olan Ar-H oop (düzlem dışı) eğilme titreşimlerini içermekte olup kantitatif bir birleşmenin ve PCL-$(PI)_2$'nin başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermektedir.

Makrofotobaşlatıcının oluşumuna dair daha fazla kanıt ^1H NMR spektrumunda (Şekil 4.6.b) görülebilir. Makrofotobaşlatıcı PCL-$(PI)_2$'nin tekrar eden birimlerine ait

karakteristik sinyaller ile beraber uç gruplarındaki benzoin aromatik protonlarına ait 7.88 ve 8.06 ppm'deki sinyaller spektrumda gözlemlenmektedir.

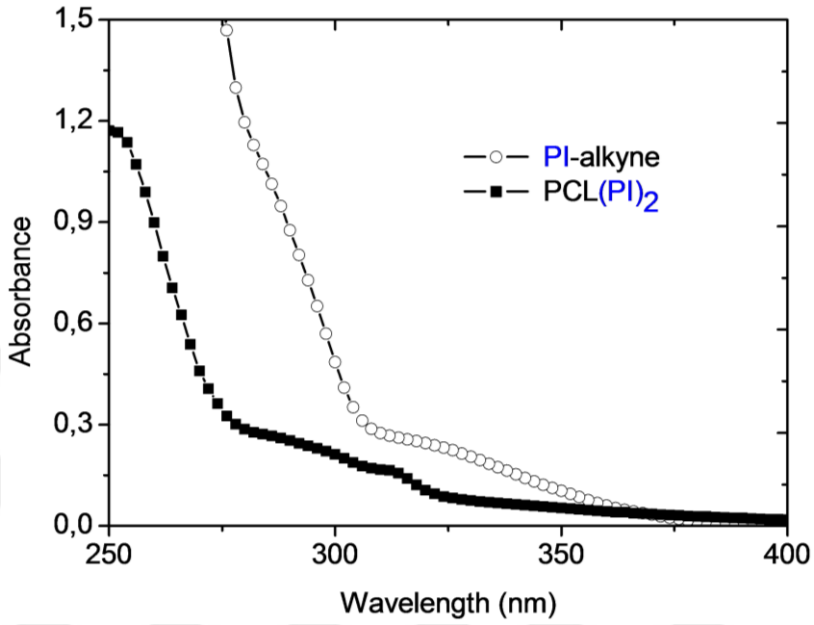
PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısının GPC kromatogramı Şekil 4.10.'da verildiği gibi bir unimodal pik göstermiş ve başlangıç maddesiyle kıyaslandığında yüksek molekül ağırlığı bölgesine doğru küçük bir kaymanın olduğu görülmüştür. Ayrıca molekül ağırlık dağılımı hala dardır ve PCL-$(PI)_2$'nin teorik, GPC ve ^{1}H NMR moleküler ağırlıkları birbirleriyle uyumlu olup iyi tanımlamış yapıdaki makrofotobaşlatıcının oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.10. (a) Diazido-sikloheksan uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) PCL$(N_3)_2$, (b) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$)'nin GPC kromatogramları

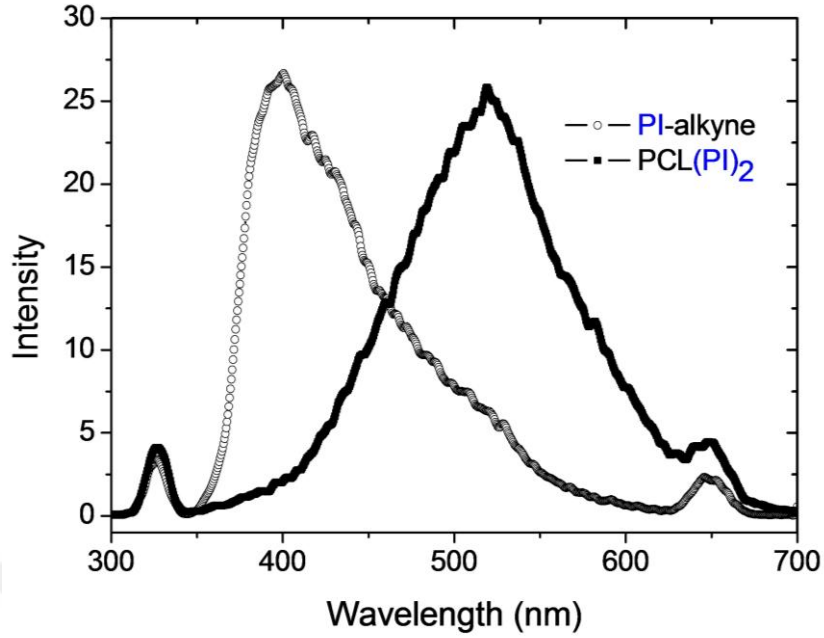
Benzoin gruplarının PCL-$(PI)_2$ son zincirlerine bağlandığını ve click siklizasyon tepkimesinin tamamlandığını gösteren daha başka ikna edici deliller UV-vis ve Floresans ölçümleri ile elde edilmiştir. Şekil 4.11 sentezlenen PI-alkin ile beraber PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcının absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. Her bir spekrum 300-400 nm arasında spesifik absorbanslara sahiptir. Polimerik fotobaşlatıcı PCL-$(PI)_2$'nin uzak UV'de güçlü bir şekilde soğurma yapan ve 320 nm civarında n→π* geçişlerine ait maksimum soğurmaya sahip ($\lambda_{max} \approx 320$ nm, $\varepsilon \approx 100$-

200 L mol^{-1} cm^{-1}) tipik bir benzoil cromofor spekturumu verdiği görülebilir [Crivello, 1998]. Bu sebeple bu bölgede kuvvetli absorplama yapmayan monomer ve bileşikler varlığında bu tip polimerik fotobaşlatıcıların kullanımları uygundur.



Şekil 4.11. PI-Alkin (6.15 x 10^{-4} mol.L^{-1}) ve PCL-$(PI)_2$ (0.16 g.L^{-1}) örneklerinin CH_2Cl_2'de UV absorpsiyon grafikleri

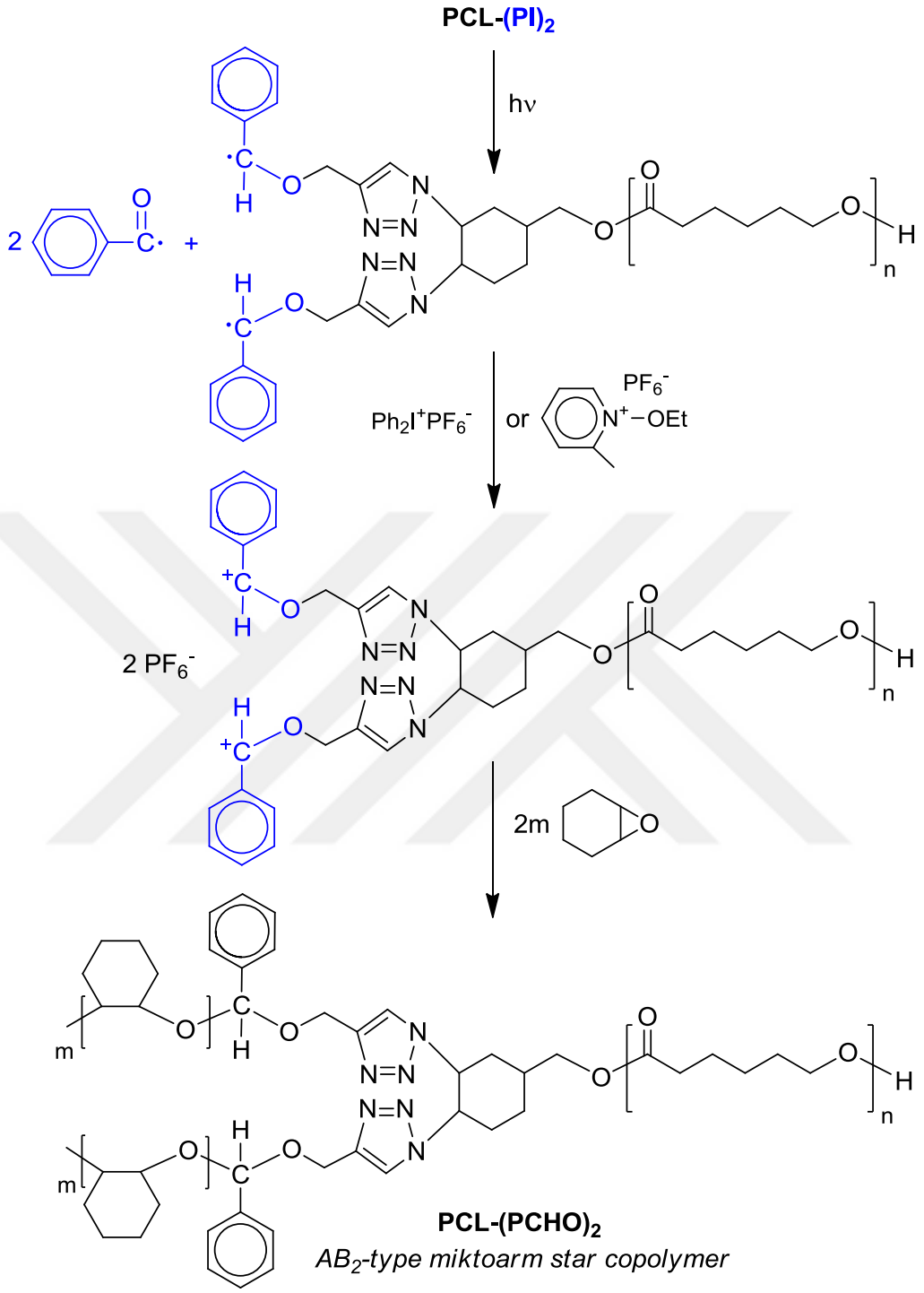
Şekil 4.12. oda sıcaklığında PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısı ile onun öncülü PI-alkinin CH_2Cl_2 içindeki floresans emisyonlarını göstermektedir. Tüm spektrumlar fenil keton kromoforunun vibrasyonel yapısını göstermektedir. Tüm bu spektroskopik bulgular fotokromoforik benzoin gruplarının klik tepkime koşullarında korunduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.12. PI-Alkin (1.6 x 10^{-2} mol.L^{-1}) ve PCL-$(PI)_2$ (4.0 g.L^{-1}) örneklerinin CH_2Cl_2'daki floresans grafikleri, uyarılma dalga boyu (λ_{exc}) = 320nm

4.4. AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ sentezi

(PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin (AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer) hazırlanmasında fotobaşlatıcı olarak PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcıcısının ve monomer olarak da siklohekzen oksit (CHO)'in kullanıldığı fotobaşlatılmış katyonik polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere, PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısına UV aydınlatması bölünmesine neden olmakta ve sonuçta benzoil radikaları ile birlikte ve polimer bağlı radikalleri oluşturmaktadır. $Ph_2{}^+PF_6{}^-$ ve $EMP^+PF_6{}^-$ gibi belli onyum tuzlarının fotokimyasal yollarla oluşan elektron salıcı sebest radikalleri etkin bir şekilde oksitledikleri (katyona yükseltgedikleri) bilinmektedir (Yagci, 2003). Fotoliz katyonik olarak polimerleşebilen bir monomer olan siklohekzen oksit (CHO) varlığında gerçekleştirilmiştir. Böylece polimerik radikaller başlatıcı katyonlarına dönüşürek CHO 'nun katyonik polimerizasyonunu başlatır ve sonuçta poli(ε-kaprolakton) (PCL, A bloğu) ve poli(siklohekzen oksit)'ten (PCHO, B bloğu) oluşan AB_2-tipi miktoarm yıldız kopolimer elde edilir.



Şekil 4.13. Fotobaşlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon ile PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısından AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ sentezi şeması

PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısı kullanılarak CHO monomerinin bulk olarak oda sıcaklığındaki fotokimyasal indüklenmiş serbest radikal destekli katyonik kopolimerizasyonuna ait deneysel koşullar ve sonuçlar Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Makrofotobaşlatıcı (PCL-$(PI)_2$) olmaksızın gerçekleştirilen bir kontrol deneyi aynı aydınlatma süresinde ihmal edilebilir miktarda polimer vermiştir.

Çizelge 4.2. PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısı kullanılarak CHO'den fotobaşlatılmış serbest radikal destekli katyonik polimerizasyon yöntemi ile AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimeri sentezi [a].

No	Onium tuzu	Aydıntlatma Süresi (dak)	Dönüşüm[b] (%)	(PCL)-*b*-$(PCHO)_2$	
				M_n[d]	M_w/M_n
5	Ph_2I^+	50	43	4 000	1.56
6	EMP^+	100	25	4 000	1.62

[a)][CHO] = 9.91 mol L^{-1}, [PCL-$(PI)_2$] = 50 mg, [Onium salt] = 5 x 10^{-3} mol L^{-1} λ_{inc}= 350 nm, bulk reaksiyon, oda sıcaklığında.
[b)]CHO dönüşümü
[d)]PSt standartlarına göre GPC ile belirlenmiştir.

AB_2-tipi miktoarm yıldız kopolimerin yapısı ^{1}H-NMR ve IR spektral ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.14'deki NMR spektrumu AB_2-tipi miktoarm yıldız kopolimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ispatlamaktadır. İlgili kopolimerin NMR grafiğinden PCL segmentinin tekrar eden brimlerine ait proton sinyalleri 4.06 ppm (proton a), 2.30 ppm (proton d) ve 1.40 ppm'de (proton c) gözlemlenirken, PCHO segmentlerine ait tekrar eden karakteristik −OC*H* protonlarına ait (proton e ve f) sinyaller 3.59-3.23 ppm'de gözlenmiştir. PCHO segmentinin tekrar eden diğer birimleri olan –CH_2– protonları (proton g ve h) ise PCL segmentinin yüksek bölgede rezonans gösteren protonları (proton b ve c) ile overlap olmuş bir şekilde 2.11-1.06 ppm aralığında gözlemlenmiştir.

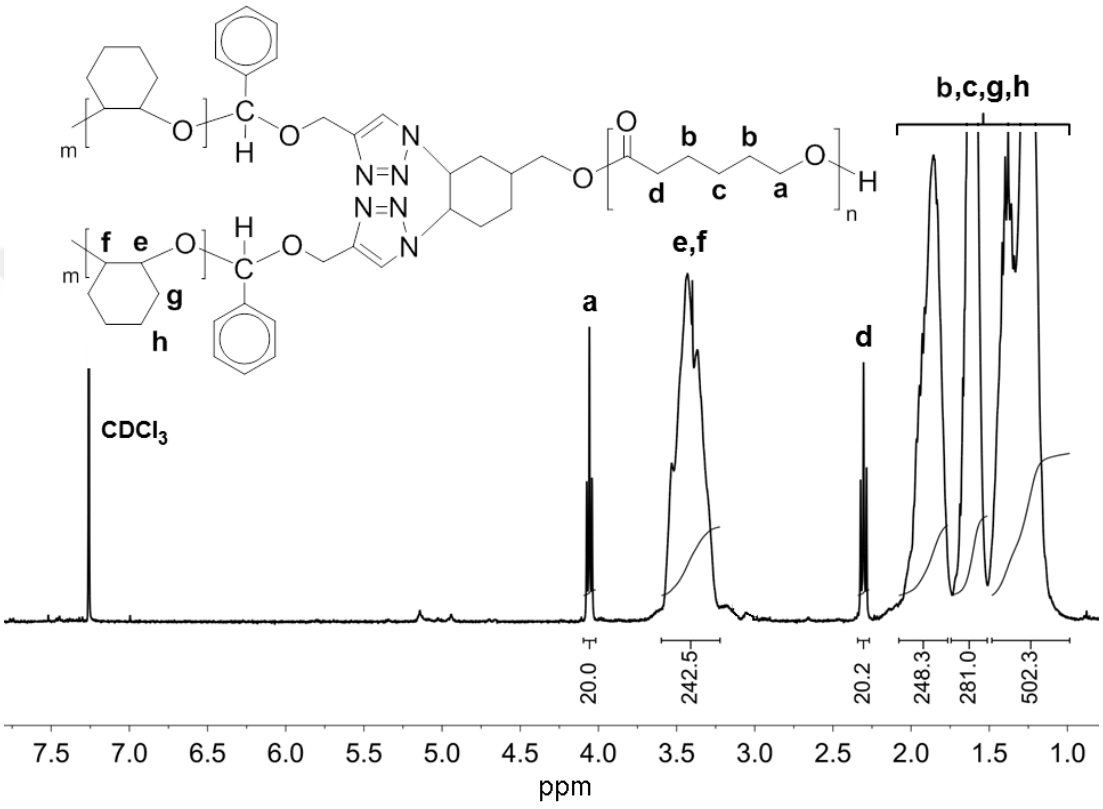
(PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin molekül ağırlığı GPC ve ^{1}H NMR ölçümleriyle bulunmuştur. NMR spektrumunda PCL zincirinin 4.06 (proton a) ya da 2.30 (proton d) ppm'deki metilen protonunun integral şiddetinin, 3.59–3.23 ppm aralığındaki PCHO segmentinin metin protonlarının (−OC*H*) (proton e ve f) şiddetiyle

kıyaslanmasıyla PCHO segmentinin ortalama polimerizasyon derecesi bulunabilir. 1/20 oranında başlatıcı/monomer sisteminin kullanıldığı kontrollü bir polimerizasyon yöntemi olan ROP ile elde edilen PCL zincirinin teorik ve NMR hesaplamaları sonucunda ortalama tekrar eden 20 tane merden oluştuğu görülmüştür. Bu bilgi ışığında, (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin ^{1}H NMR spekturumunda PCL zincirinde bulunan proton **a** ya da proton **d**'nin integrasyon şiddetinin 20 birim olarak alınması durumunda $(PCHO)_2$ segmentinin her bir zinciri ortalama 120 birim olmak üzere toplamda ortalama 240 birim monomer kalıntısından oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla her bir PCHO zincirine ait ortalama polimerizasyon derecesi 120 olarak bulunmuştur.

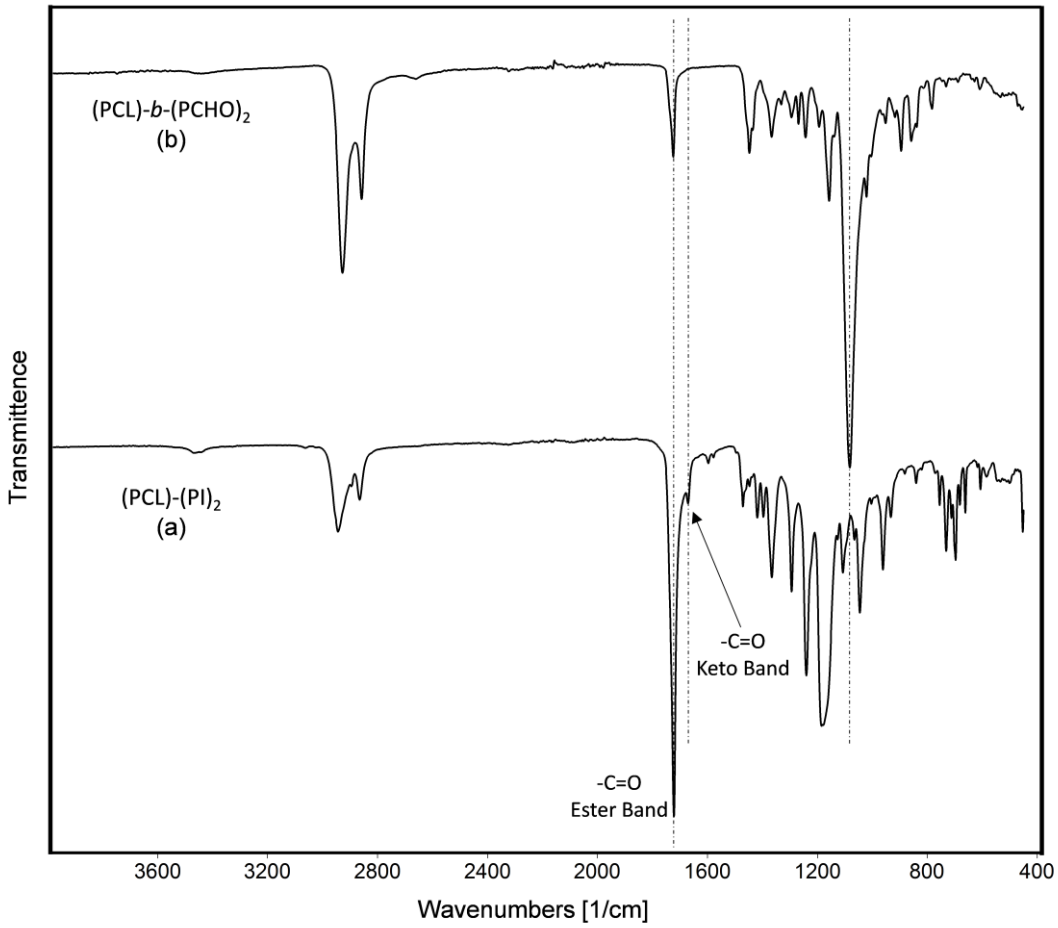
Şekil 4.15'de (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ AB_2-tipi miktoarm yıldız polimeri ve PCL-PI_2 makrofotobaşlatıcısına ait FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'in FT-IR spektrumunda (Şekil 4.15.b) PCL ve PCHO segmentlerine ait karakteristik absorpsiyon bandları görülmektedir. Spektrumlar karşılaştırıldığında PCL-$(PI)_2$' nin sahip olduğu 1670 cm^{-1}'deki keton bandının kaybolduğu görülmektedir. Bu durum fotopolimerizasyon esnasında makrofotobaşlatıcının keton grubunu içeren segmentin radikalik olarak parçalandığını ispatlamaktadır. Ayrıca 1081 cm^{-1}'de ortaya çıkan çok güçlü bir yeni band ise PCHO segmentinin tekrar eden eterik C-O gerilme bantlarına tekabül etmektedir. 1081cm^{-1}'deki bu eterik band 1722 cm^{-1}'deki karakteristik C=O ester bandı ile karşılaştırıldığında, ester bandının şiddetinin eter bandı şiddetine göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmektedir. Bu daha önce teorik ve NMR hesaplamaları ile bulunan PCHO segmentinin polimerizasyon derecesinin PCL segmentinin polimerizasyon derecesinin yaklaşık olarak 12 katı olduğu sonucunu açık bir şekilde doğrulamaktadır.

(PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ miktoarm yıldız kopolimerinin GPC kromatogramı monomodaldır ve Şekil 4.16'da gösterildiği gibi (PCL-$(PI)_2$) başlangıç makrofotobaşlatıcısına ait herhangi bir pik monomodal dağılım eğrisinde gözlenmemiştir. Bu durum (PCL-$(PI)_2$) ön-polimerinin tamamen tükenerek AB_2-tip yıldız kopolimerine dönüştüğünü ve fotobaşlatılmış polimerizasyon esnasında yan tepkimelerin oluşmadığını göstermektedir. Çizelge 4.2' de gösterildiği gibi GPC ile ölçülen M_n değerleri NMR ile bulunanlardan daha düşüktür. Bu durum muhtemelen

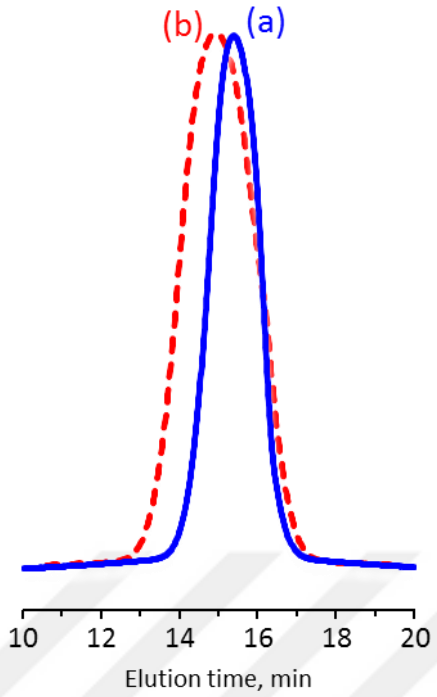
PSt standartlarının (GPC kalibrasyonunda kullanılan) ve sentezlenen (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin hidrodinamik hacimlerindeki farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Diğer bir olasılık da PCHO blokları kısmen GPC kolonlarına adsorplanarak alıkonma süresinin artmasına ve böylece daha düşük molekül ağırlıkları bulunmasına neden olmaktadır.



Şekil 4.14. AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin ^1H NMR spektrumu ($CDCl_3$ içerisinde)



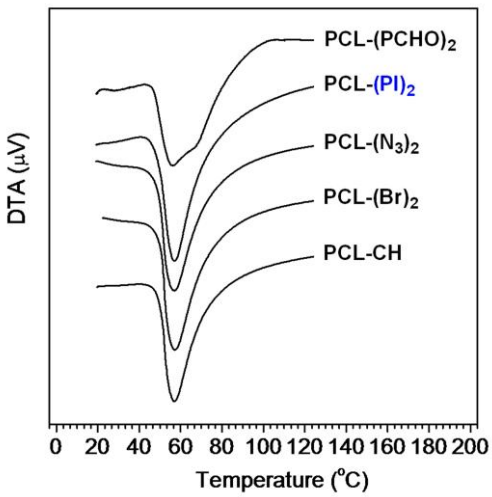
Şekil 4.15. (a) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) ve (b) AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin IR spektrumları



Şekil 4.16. (a) Bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) ve (b) AB_2-tip miktoarm yıldız kopolimer (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin GPC kromatogramları

4.5. Polimerlerin Termogravimetrik Analizleri

Sentezlenen PCL-CH, PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$, PCL-$(PI)_2$ ve (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ polimerlerinin termal geçiş parametreleri ve termal stabiliteleri diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile N_2 atmosferi altında tespit edilmiştir. Elde edilen polimerlerin DTA analizi Şekil 4.17'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Sentezlenen polimerlerin DTA izleri.

Homopolimer tipi her bir PCL sadece bir geçiş sıcaklığına (erime noktası, T_m) sahip iken, AB_2 tipi farklı kollu yıldız kopolimer, (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$, ise birisi PCL segmenti için T_m, diğeri de PCHO segmentleri için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olmak üzere iki geçiş sıcaklığına sahiptir. Polimerlerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. PCL, molekül ağırlığına ve polimere bağlı olan grupların yapısına bağlı olarak, 56 ila 67 °C arasında değişen bir erime noktasına sahip olan hidrofobik ve yarı kristalin bir polimerdir. Bu çalışmada PCL-CH, PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$, and PCL-$(PI)_2$ için bulunan T_m değerleri literatür ile uyumlu olan tipik yarı kristalin PCL polimer sıcaklıklarıdır. (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ yıldız tipi kopolimer için PCL segmentine ait bir erime sıcaklığı (T_m = 55.16 ° C) ve PCHO segmenti için de bir camsı geçiş sıcaklığı (T_g = 67,91 ° C) tespit edilmiştir. Öncül homo PCL ile karşılaştırıldığında (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ için gözlemlenen daha düşük T_m değeri kopolimer etkisine bağlanabilir.

Çizelge 4.3. Polimerlerin termal davranışları ve bozunma sıcaklıkları

No	Polimerler	T_m (°C)	T_g (°C)	T_{onset}[a] (°C)	T_{max}[b] (°C)	$T_{10\%}$[c] (°C)	$T_{50\%}$[c] (°C)	$T_{90\%}$[c] (°C)
7	PCL-CH	56.92	-	293	421	358	412	436
8	PCL-$(Br)_2$	57.11	-	290	419	358	410	437
9	PCL-$(N_3)_2$	56.96	-	280	420	368	413	437
10	PCL-$(PI)_2$	57.26	-	234	418	328	403	441
11	(PCL)-*b*-$(PCHO)_2$	55.16	67.91	164	409	346	401	427

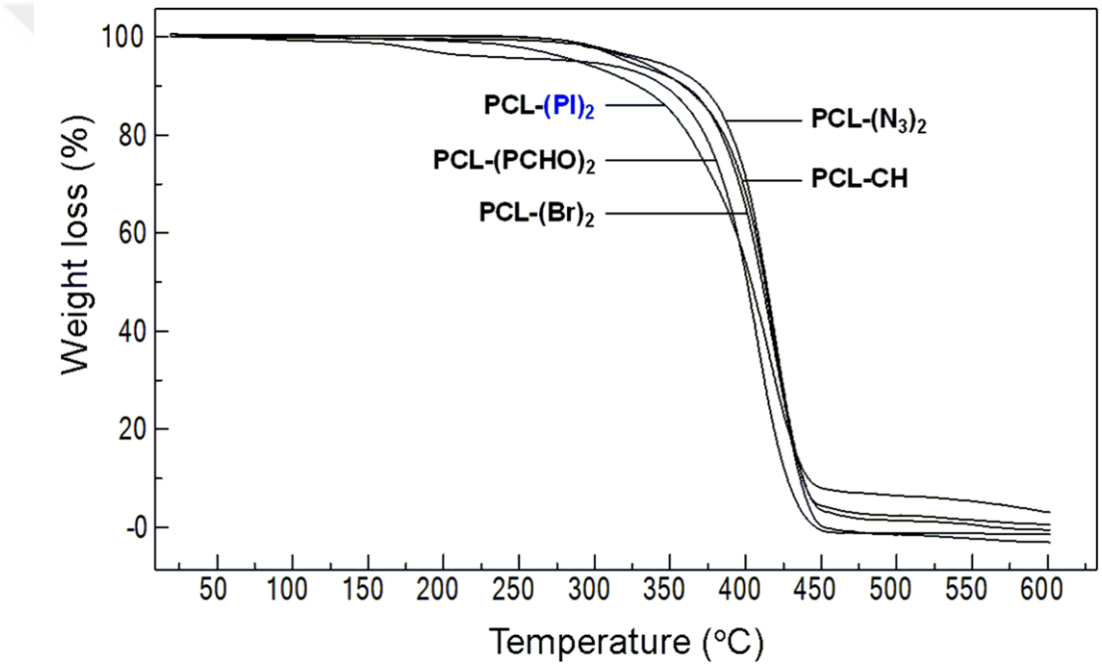
[a]Onset bozunma sıcaklığı

[b]Maksimum oranda ağırlık kaybına tekabül eden sıcaklık

[c]Sırasıyla %10, %50 and %90 ağırlık kayıplarının olduğu sıcaklıklar.

Sentezlenen polimerlerin termogravimetrik (TGA) eğrisi ve bozunma sıcaklıkları Şekil 4.18 ve Çizelge 4.3'de gösterilmiştir. PCL-CH, PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$, PCL-$(PI)_2$ ve (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ için bozunma sıcaklıkları sırasıyla 293 °C, 290 °C, 280 °C, 234 °C, and 164 °C olarak bulunmuştur. Örneklerin TGA termogramında görüldüğü üzere, PCL-CH 421 °C'de bir maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max\ 1}$) gösterirken, PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$, PCL-$(PI)_2$ ve (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ iki tane

maksimum bozunma sıcaklığı göstermiştir (PCL-$(Br)_2$ için $T_{max\ 1}$ = 312 °C ve $T_{max\ 2}$ = 419 °C; PCL-$(N_3)_2$ için $T_{max\ 1}$ = 304 °C ve $T_{max\ 2}$ = 420 °C, PCL-$(PI)_2$ için $T_{max\ 1}$ = 367 °C and $T_{max\ 2}$ = 418 °C; (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ için $T_{max\ 1}$ = 183 °C and $T_{max\ 2}$ = 409 °C). PCL-$(Br)_2$, PCL-$(N_3)_2$, PCL-$(PI)_2$'nin ilk aşamaları PCL'nin uç grubunun bozunmasına (Lenoir ve ark., 2004) ve ikinci aşamaları ise muhtemelen PCL bozunmasına tekabül etmektedir. (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ yıldız tipi kopolimer için ise, birinci aşama PCL ve PCHO arasında bir bağ kopmasına ikinci aşama ise PCL ve PCHO polimerlerinin her ikisinin bozunması anlamına gelebilir.



Şekil 4.18. Sentezlenen polimerlerin TGA termogramları.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

ROP ve 'Klik kimyası' kombinasyonu ile yeni ve iyi tanımlanmış bisbenzoin uç-fonksiyonlu poli(ε-kaprolakton) makrofotobaşlatıcısı (PCL-$(PI)_2$) sentezlenmiştir. FT-IR, ^{1}H NMR, UV, floresans ve GPC analizleri yapıların uygun olduğunu ve tüm tepkimelerin kontrol edilebilir şekilde gerçekleştirilerek kontrollü moleküler yapıya ve düşük relatif polidispersiteye sahip PCL-$(PI)_2$ makrofotobaşlatıcısının elde edilebileceğini göstermiştir. Böylesi dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip makrofotobaşlatıcı fotopolimerizasyon tepkimelerinde kullanılabilir. UV aydınlatması ile PCL-$(PI)_2$ 'den ilk önce radikaller oluşturmaktadır. İyodonyum ve piridinyum tuzları gibi yükseltgeyici ajanlar varlığında polimerik radikaller CHO monomerlerinin katyonik polimerizasyonunu sağlayabilecek başlatıcı katyonlara dönüşürler. Bu yolla poli(ε-kaprolakton) (PCL, Blok A) ve poli(siklohekzen oksit)'ten (PCHO, Blok B) oluşan ve kısaca (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$ olarak adlandırılan AB_2-tipi miktoarm yıldız kopolimeri sentezlenmiştir. Elde edilen (PCL)-*b*-$(PCHO)_2$'nin yapısı çeşitli spektral yöntemler ve GPC ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Ayrıca hazırlanan polimerlerin termal davranışları diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz yöntemleriyle incelenmiştir.

KAYNAKLAR

AKAR, A., 1989. Polimer Kimyasına Giriş. İ.T.Ü. Fen Ed. Fakültesi Yayınları, İstanbul, 2.Baskı, p.49.

ANGIOLINI, L., CARETTI, D., and SALATELLI, E., 2000. Macromol. Chem.Phys. 01: 2646.

ARDESHİR, K., ZOLFİGOL, M. A., KOLVARİ, E., KOUKABİ, N., SOLTANİ, H. and BAYANİ, L., 2010. Electrophilic Bromination of Alkenes, Alkynes, and Aromatic Amines with Iodic Acid/Potassium Bromide Under Mild Conditions Synthetic Communications 40 : 2954–2962.

BACHOFNER, H. E., BERINGER, F. M., and MEITES, L. 1958. Diaryliodonium Salts. The Electroreduction of Diphenyliodonium Salts. J. Am. Chem. Soc., 80: 4269-4274.

BIASUTTI, J., DAVIS, T., LUCIEN, F., and HEUTS, J., 2005. Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension, Jounal of Polyner Science Part A: Polymer Chemistry, 43: 2001-2012.

CAMPBELL, I. M., 1994. Introduction to Synthetic Polymers, Oxford University Press, Inc., New York.

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

CHIEFARİ, J., CHONG, Y.K., ERCOLE, F., KRSTİNA, J., JEFFERY, J., LE, T.P.T., MAYADUNNE, R. T. A., MEİJS, G. F., MOAD, C. L., MOAD, G., RİZZARDO, E., and THANG, S.H., 1998. Living free-radical polymerization by reversible addition- fragmentation chain transfer: the raft process. 31:5559-5562.

CHIEFARI, J., MAYADUNNE, R. T. A., MOAD, C. L., MOAD, G., RİZZARDO, E., POSTMA, A., SKİDMORE, M. A., and THANG, S.H., 2003. Thiocarbonylthio compounds (S:C(Z)S-R) in free radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer RAFT polymerization effect of the activating group Z, Macromolecules, 36(7): 2273-2283.

CONVERTINE, A., LOKITZ, B., LOWE, A., SCALES, C., MYRICK, L., and MCCORMICK, C., 2005. Aqueous RAFT polymerization of acrylamide and n,n-dimethylacrylamide at room temperature, Macromol. Rapid. Commun., 26: 791-795.

CRIVELLO, J. V., and DIETLIKER., K.Unimoleculer UV Photoinitiator Systems (Type Photoinitiators), in: Photoinitiators for Free Radical, Cationic & Anionic Photopolymerization, 2nd edition, G.Bradley, Ed., John Wiley & Sons, Chichester 1998, p 115.

DEMKO, Z.P., and SHARPLESS, K. B., 2002. Angew Chem Int Ed. 41:2113–2116.

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

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

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

DEGIRMENCI, M., IZGIN, O., and YAGCI, Y., 2004. Synthesis and Characterization of Cyclohexene Oxide Functional Poly(ε-caprolactone) Macromonomers and Their Use in Photoinitiated Cationic Homo- and Copolymerization, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem 42: 3365-3373.

DİETLİKER, K., 1991. Free Radical Polymerization. Chemistry and Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints, SITA Technology Ltd.: London, Vol.III, 204-208.

DUBOIS, Ph., BARAKAT, I., JEROME, R., and TEYSSIE P., 1993. Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 12. Study of the Depolymerization Reactions of Poly(ε–caprolactone) with Functional Aluminum Alkoxide End Groups, Macromolecules, 26: 4407-4412.

FOUASSİER, J-P., 1995. Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: fundamentals and applications. Munich Germany: Hanser.

GAO, H., and MATYJASZEWSKİ, K. 2009. Synthesis of funetional polymer with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers from start to gels. Prog. Polym. Sci., 34: 317-350.

GİLLİES E. R., and FRÉCHET J. M. J., 2005. PH-Responsive copolymer assamblies for controlled release of doxorubicin. Bioconjugate Chem., 16: 361-368.

GOLAS, PL., and MATYJASZEWSKI, K., 2007. Click Chemistry and ATRP: A Beneficial Union for the Preparation of Functional Materials, QSAR Comb. Sci., 26:1116-1134.

İMAMOĞLU, T., 1994. Azo Açiloksim Ester Başlatıcısı ile Blok Kopolimer Sentezi. İ.T.Ü., Fen bilimleri ensititüsü, Master Tezi. İstanbul, syf : 2.

KARADAĞ, E., ÜZÜM, Ö.B. and SARAYDIN, D., 2005. "Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-*co*-crotonic acid) hydrogels", Materials and Design.26 (4): 265-270.

KHANNA, K., VARSHNEY S., and KAKKAR, A. 2010. Miktoarm star polymers advances in syhtesis, self-assembly and applications. Polym. Chem., 1: 1171-1185

KICKELBICK, G., PAIK, H.J., and MATYJASZEWSKI, K., 1999. Immobilization of the copper catalyst in atom transfer radical polymerization, Macromolecules, 32(9): 2941-2947.

KOLB, H. C., FINN, M. G., and SHARPLESS, K. B., 2001. Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions. Angew. Chem. Int. Ed. 40: 2004–2021.

KOSE M. M., ONBULAK S., YİLMAZ I. I., and SANYAL, A., 2011. Orthogonally ''Clickable'' Biodegradable Dendrons. Macromolecules, 44 (8): 2707-2014.

KUKUT, M., KISKAN, B., and YAGCI, Y. 2009. Designed Monomers and Polymers 12: 167–176

LEDWITH, A., and SHERRINGTON, D. C., 1974. Reactivity Mechanism and Structure in Polymer Chemistry. Ed JENKISN A.D and LEDWITH A.,Wiley, London.

LENOIR S, RIVA R, LOU X, DETREMBLEUR CH, JEROME R, and LECOMTE PH 2004. "Ring-Opening Polymerization of α-Chloro-ε-caprolactone and Chemical Modification of Poly(α-chloro-ε-caprolactone) by Atom Transfer Radical Processes". Macromolecules 37:4055-4061

LEWIS, W.G., GREEN, L.G., GRYNSZPAN, F., RADIC, Z., CARLIER, P. R., and TAYLOR, P., ET AL. 2002. Angew Chem Int Ed 41:1053–1057.

MATYJASZEWSKI, K., 1998. Controlled Radical Polymerization, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC.685p.

MATYJASZEWSKI, K., Ed., 2000. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT. Journal of American Chemical Society, 7: 36-41.

MATYJASZEWSKI, K., and XİA, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. Chem. Rev.101: 2921-2990

MISHRA, M. K., and YAGCI, Y., 1998. Handbook of radical vinyl polymerization, Marcel Dekker, New York, 181-201.

MITSUKAMI, Y., DONOVAN, M., LOWE, A. and, MC.CORMICK, C., 2001. Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hyrophilic styrenic based homopolymers and block copolymers in aqueoous solution via RAFT, Macromolecules, 34: 2248-2256.

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

MOLENGRAFT, A., 2005. Click Chemistry a New Approach to Familiar Reactions.

PAPPAS, SP., 1978. UV curing: science and technology vol. 1 technology. Norwalk, CT: Marketing Corp;

RUDIN, A., 1982. The Elements of Polymer Science and Engineering, Academic.

SANDLER, R. S., and KARO, W., 1992. Polymer Syntheses, Vol.1, Third Edition, p.3-5, Academic Press Inc., London.

SARAYDIN, D. and KARADAĞ, E., 2000. "Binding of some dyes onto crosslinked poly (Nvinylpyrrolidone)" Polymer Bulletin, 44 (5-6), 501-508.

SHOTARO, I., RAITA, G., TAKASHI, I., SAEJO, S, and AKIRA, H. 2013. Macromolecules, 46 (3): pp 819–827

TOP, B., R., 2004. Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bitirme Tezi, 45s.

VASILIEVA, Y., SCALES, C., THOMAS, D., EZEL, R., LOWE, A., AYRES, N. and, MCCORMİCK, C., 2005. Controled/living polymerization methacrylamide in aqueous media via the RAFT process, Jounal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, (43): 3141-3152.

VERONESE F, M., SCHİAVON, O., PASUT, G., MENDİCHİ, R., ANDERSSON, L., TSİRK, A., FORD, J., WU, G., KNELLER, S., DAVİES, J., and DUNCAN, R., 2005. PEG-doxorubicn conjugates influence of polymer structure on drug release in ultra cyctotoxicity biodistribution and antitumor actitivity. Bioconjugate Chem., 16: 775-784.

WANG, J., and MATYJASZEWSKİ, K., 1995. Living/controlled radical polymerization transition-metal-catalyzed atom transfer radical

polymerization in the Presence of a Conventional Radical Initiator, Macromolecules 28: 7572-7573.

WANYUNUS, W. M. Z., 2002. Chemical Modification of Polymers: Current and Future Routes for Synthesizing New Polimeric Compound: 1-43.

YAGCI, Y., and DEĞIRMENCI, M., Advences in Controlled/ Living Radical Polymerization, K. Matyjaszewski, Ed., ACS Sym-posium Series, American Chemical Society, Washington, DC 2003, Vol. 854, Chapt.27, p.383.

YAGCI, Y., KORNOWSKI, A., and SCHNABEL, W., 1992. N-alkoxy-pyridinium and N-alkoxy-quinolinium salts as initiators for cationic photopolymerizations, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 3: 1987-1991.

ZHU, J., ZHOU, J., ZHU, X., and CHEN, G., 2004. Reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of glycidyl methacrylate with 2-cyanoprop-2-yl 1-ditionaphthalate as a chain transfer agent, Jounal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 42: 2558-2565.

ZOLFIGOL, M.A., KHAZAEI, A., KOLVARI, E., KOUKABI, N., SOLTANI, H., BEHJUNIA, M., and KHAKYZADEH, V., 2009. HIO3/KI: A new combination reagent for iodination of aromatic amines and trimethylsilylation of alcohols and phenols through in situ generation of iodine under mild conditions. Arkivoc, 13: 200-210.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	**Ayşe YILMAZ**
Uyruğu	**:**	**T.C**
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	**Şanlıurfa/ 31.01.1990**
Telefon	**:**	**05447967769**
Faks	**:**	
e-mail	**:**	**aysee__2929@hotmail.com**

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**:**	**Orhangazi Lisesi Şanlıurfa**	**2007**
Üniversite	**:**	**Harran Üniversitesi-Şanlıurfa**	**2012**
Yüksek Lisans	**:**	**Harran Üniversitesi-Şanlıurfa**	**2015**
Doktora	**:**		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

Kimya

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER