T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK MAKRO AZO POLİ(L-LAKTİD) FOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE BLOK KOPOLİMERİZASYONDA KULLANILMASI

Rohat HABİB

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK MAKRO AZO POLİ(L-LAKTİD) FOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE BLOK KOPOLİMERİZASYONDA KULLANILMASI

Rohat HABİB

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
1. GİRİŞ 1
1.1. Polimrler 1
1.2. Polimerizsyon 1
1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması 2
1.3.1.Kaynağına göre sınıflandırılması 2
1.3.1.1. Doğal polimerler 2
1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler 3
1.3.1.3. Sentetik polimerler 3
1.3.2. Yapılarına göre sınıflandırılması 3
1.3.2.1. Organik polimerler 3
1.3.2.2. Anorganik Polimerler 4
1.3.3. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması 4
1.3.3.1. Doğrusal polimerler 4
1.3.3.2. Dallanmış polimerler 4
1.3.3.3. Çapraz bağlı polimerler 5
1.3.4. Makromolekül zincirlerinin fiziksel şekillerine göre sınıflandırılması 5
1.3.4.1. Merdiven tipi polimerler 5
1.3.4.2. Yıldız tipi polimerler 6
1.3.4.3. Tarak tipi polimerler 6
1.3.4.4. Dendirmerler 6
1.3.5. Isısal davranışlarına göre sınıflandıdılması 6
1.3.5.1. Elastomerler 6
1.3.5.2. Termoplastik 7
1.3.5.3. Termoset 7
1.3.6. Sentez yöntemlerine göre sınıflandırılması 8
1.3.6.1. Basamaklı polimerizasyonu 8
1.3.6.2. Katılma polimerizasyonu 8
1.3.6.2.1. İyonik katılma polimerizasyonu 8
1.3.6.2.1.1. Anyonik polimerizasyonu 8
1.3.6.2.1.2. Katyonik polimerizasyonu 9
1.3.7. Monomer çeşitlerine göre sınıflandırılması 10
1.3.7.1. Homopolimerler 10
1.3.7.2. Kopolimerler 10
1.3.7.2.1. Rastgele kopolimerler 11
1.3.7.2.2. Ardışık kopolimerler 11
1.3.7.2.3. Blok kopolimerler 11
1.3.7.2.4. Aşı (Graft) koplimerler 11
1.4. Kontrollü/Yaşayan Serbest Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri 12
1.4.1. Halka-açılması polimerizasyonu 13
1.4.1.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması 13
1.4.1.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler 14
1.4.1.3. Katalizörsüz halka-açılma polimerizasyonu 15
1.4.1.4. Serbest radikalik halka-açılma polimerizsyonu 16
1.5. Polimerik Fotobaşlatıcısı 17
1.6. Blok Kopolimerizasyon 18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 21

3. MATERYAL ve YÖNTEM..... 24
3.1. Materyal..... 24
3.1.1. Kullanılana araç, gereçler ve cam malzemeler..... 24
3.1.1.1.Cam malzemeler..... 24
3.1.1.2. Araç ve gereçler..... 24
3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler..... 25
3.1.3.Kullanılan cihazlar..... 25
3.2. Yöntem..... 26
3.3. Sentez..... 27
3.3.1. İyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu PLLA makrofotobaşlatıcısının sentezi [B-PLLA]..... 27
3.3.2. İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) fotobaşlatıcısının sentezi [B-PLLA-B] 27
3.3.3. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi üç bloklu telekelik makrofotobaşlatıcı sentezi [B-PLLA-PSt-PLLA-B]..... 28
3.3.4 Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi [PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO]..... 29
3.3.5 Karakterizasyon..... 29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA..... 30
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..... 43
KAYNAKLAR..... 44
ÖZGEÇMİŞ..... 47

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYİ-TANIMLANMIŞ TELEKELİK MAKRO AZO POLİ(L-LAKTİD) FOTOBAŞLATICISININ SENTEZİ VE BLOK KOPOLİMERİZASYONDA KULLANILMASI

Rohat HABİB

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
YIL: 2023, Sayfa: 47

Bu tez çalışmasında, halka açılması polimerizasyonu (ROP) ve normal kondenzasyon yöntemlerinin birleştirilmesi ile iyi tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) (PLLA) fotobaşlatıcısı sentezlendi ve blok kopolimer eldesinde kullanıldı. Bu amaçla öncelikle, L-laktid (LLA) monomerinin halka açılması polimerizasyonu (ROP) benzoin (B) başlatıcısı ve $Sn(Oct)_2$ katalizörü varlığında gerçekleştirilerek zincir ucunda benzoin fotoaktif grubu bulunduran iyi tanımlanmış PLLA makrofotobaşlatıcısı (B-PLLA) sentezlendi. Daha sonra B-PLLA makrofotobaşlatıcısı 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ile kondenzasyona sokularak zincir ortasında azo grubu (-N=N-) ve zincirin her iki ucunda benzoin fotoaktif grubu bulunduran polimer bir polimer olan telekelik makro azo azo poli(L-laktid) fotobaşlatıcısı (B-PLLA-N=N-PLLA-B) elde edildi. Elde edilen bu makrofotobaşlatıcı blok kopolimer eldesinde bir ön polimer olarak kullanıldı. Bu ön polimer stiren (St) monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir makrobaşlatıcı olarak kullanılması ile telekelik blok tipi bir makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B) elde edildi. Makrofotobaşlatıcıların karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H NMR, GPC, UV-Vis ve floresans yöntemleri ile gerçekleştirilecektir. Son aşamada elde edilen telekelik B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısı siklohekzen oksit (CHO) monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonunda bir ön polimer olarak kullanılmasıyla ve ABCBA tipi beş bloklu bir kopolimer elde edildi. Sentezlennen ABCBA tipi blok kopolimerin karakterizasyonu FT-infrared, ^{1}H NMR ve GPC teknikleri ile yapıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Macro azo fotobaşlatıcı, telekelik, halka-açılma polimerizasyonu (ROP), fotokimyasal katyonik polimerizasyon, blok kopolimer

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF A WELL-DEFINED TELECHELIC MACRO AZO POLY(L-LACTIDE) PHOTOINITIATOR AND ITS USE IN BLOCK COPOLYMERIZATION

Rohat HABİB

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ
Year: 2023, Page: 47

In this thesis, a well-defined telechelic macro azo poly(L-lactide) (PLLA) photoinitiator was synthesized by combining ring-opening polymerization (ROP) and normal condensation methods and used in the synthesis of block copolymer. For this purpose first, a well-defined PLLA macrophotoinitiator (B-PLLA) with benzoin photoactive group (B) at one end of the chain was synthesized via ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide monomer in the presence of benzoin (B) initiator and $Sn(Oct)_2$ catalyst. Then, the condensation reaction between synthesized B-PLLA macrophotoinitiator and 4,4′-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACVA) gave a polymer with an azo group (-N=N-) in the middle of the chain and benzoin photoactive groups (B) at both ends of the chain, namely, telechelic macro azo PLLA photoinitiator (B-PLLA-N=N-PLLA-B). The obtained macrophotoinitiator was used as a prepolymer in the synthesis of block copolymer. This prepolymer was used as a macroinitiator in the thermal free radical polymerization of styrene (St) monomer to obtain a telechelic block type macrophotoinitiator (B-PLLA-PSt-PLLA-B). Characterization of the macrophotoinitiators was performed by FT-infrared, ^{1}H NMR, GPC, UV-Vis and fluorescence measurements. In the last step, an ABCBA type five-block copolymer was obtained by using the telechelic B-PLLA-PSt-PLLA-B macrophotoinitiator as a prepolymer in the photoinduced free radical promoted cationic polymerization of cyclohexene oxide (CHO) monomer. Characterization of the synthesized ABCBA type block copolymer was done by FT-infrared, ^{1}H NMR, and GPC techniques.

KEY WORDS: Macro azo photoinitiator, telechelic, ring-opening polymerization (ROP), photoinduced free radical promoted cationic polymerization, block copolymer

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında desteğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ'ye, laboratuvar çalışmalarımda bana yol gösteren ve destek veren sayın Dr. Öğr. Üyesi Zafer UYAR'a ve deney aşamasında bana yardımcı olan doktora öğrencisi Ülkü ARSLAN'a teşekkür ederim. Benim bugünlere gelmemi sağlayan, sabır ve pes etmemeyi öğreten emeklerini esirgemeyen canım annem Şaha, canım babam Mustafa'ya canı gönülden teşekkür ederim. Hayatımda en güzel anlarımı sevgili kardeşlerim Evin, Helin, Mahmut, Adil ve Telin'e ve yoldaşlarım ve benimle hep birlikte arkadaşlarım, Sevin ve Diyana'ya, son zamanlarda bana destek ve yardımcı olan hocama Dr. REYHAN teşekkürlerimi sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Monomer moleküllerinden polimer eldesi (şematik gösterim)..... 1
Şekil 1.2. Tipik polimerizasyon tepkimeleri..... 2
Şekil 1.3. Yarı sentetik bir polimer olan selüloz nitratın ve selüloz triasetat yapısı..... 3
Şekil 1.4. Doğrusal polimer şematik gösterim..... 4
Şekil 1.5. Dallanmış polimer şematik gösterim. 5
Şekil 1.6. Çapraz bağlı polimer şematik gösterim..... 5
Şekil 1.7. Merdiven tipi polimer şematik gösterim..... 5
Şekil 1.8. Yıldız tipi polimer şematik gösterim. 6
Şekil 1.9. Tarak (fırça) tipi polimer şematik gösterim..... 6
Şekil 1.10. Dendirmerler polimer şematik gösterim..... 6
Şekil 1.11. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları..... 7
Şekil 1.12. Tipik bir kondenzasyon tepkimesi..... 8
Şekil 1.13. Anyonik polimerizasyon mekanizması..... 9
Şekil 1.14. Katyonik polimerizasyon mekanizması..... 9
Şekil 1.15. Homopolimerlerin şematik gösterimi 10
Şekil 1.16. Stiren monomerinden homopolistiren eldesi..... 10
Şekil 1.17. Stiren-akrilonitril kopolimeri ……... 11
Şekil 1.18. Rastgele kopolimer şematik gösterim..... 11
Şekil 1.19. Ardışık kopolimer şematik gösterim……..... 11
Şekil 1.20. Blok kopolimer şematik gösterim..... 11
Şekil 1.21 Aşı (Graft) kopolimer şematik gösterim..... 12
Şekil 1.22. Halka-Açılması polimerizasyonu genel gösterim ……... 13
Şekil 1.23. Halka-Açılma Polimerizasyonu A Mekanizması..... 14
Şekil 1.24. Halka-Açılma Polimerizasyonu B Mekanizması..... 14
Şekil 1.25. Etilen Oksit genel tepkimesi..... 14
Şekil 1.26. Trioksan polimerizasyon tepkimesi..... 15
Şekil 1.27. Okzazolin ve propiyolakton katalizörsüz oda sıcaklığında kopolimerleşmesi…….. 16
Şekil 1.28. 2-metilen-1,3-dioksapenin Radikalik mekanizmayla polimerleşmesi……..... 16
Şekil 1.29 Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi…….. 17
Şekil 1.30. Blok kopolimer…….. 18
Şekil 1.31. İki bloklu kopolimer……. 18
Şekil 1.32. Üç bloklu kopolimer…… 18
Şekil 1.33. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi……... 18
Şekil 1.34. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer oluşturması…… 19
Şekil 1.35. poli(tetra metilen glikol)…… 19
Şekil 1.36. Spandex (poliüretan)……. 19
Şekil 1.37. Stirenin CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer Oluşması……... 20
Şekil 4.1. İyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA) sentezi..... 30
Şekil 4.2. İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) (B-PLLA-B) makrofotobaşlatıcısının sentezi..... 31
Şekil 4.3. Telekelik ABA tipi üç bloklu makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B) sentezi..... 31
Şekil 4.4. B-PLLA (a) ve B-PLLA-B (b) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) makrofotobaşlatıcısının FT-IR spektrumları..... 32
Şekil 4.5. B-PLLA (a), B-PLLA-B (b) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) makrofotobaşlatıcılarının ^1H NMR spektrumları..... 34
Şekil 4.6. B-PLLA (a), B-PLLA-B (b) , B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) ve PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO (d) polimerlerinin GPC kromatogramları..... 35
Şekil 4.7. B-PLLA (a) (6.00 g/L), B-PLLA-B (b) (1.40 g/L) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) (3.60 g/L) makrofotobaşlatıcılarının UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)..... 38

Şekil 4.8. B-PLLA (a) (6.00 g/L), B-PLLA-B (b) (2.34 g/L) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) (2.40 g/L) makrofotobaşlatıcılarının floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325nm)..... 39
Şekil 4.9. ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi..... 40
Şekil 4.10. PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO kopolimerinin FT-IR spektrumu..... 41
Şekil 4.11. PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO blok kopolimerinin ^1H NMR spektrumu..... 42

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. B-PLLA, telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının sentezi..... 36

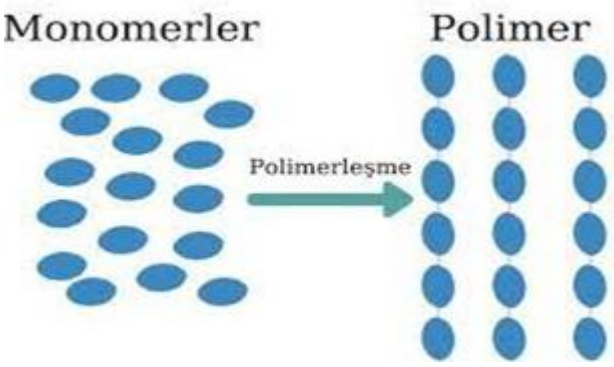
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACVA	Azobis(4-siyano pentanoik asit)
B	Benzoin
B-PLLA	İyi Tanımlanmış Benzoin Uç Fonksiyonlu PLLA
B-PLLA-B	Telekelik Makro Azo Fotobaşlatıcı
B-PLLA-PSt-PLLA-B	Telekelik ABA Blok Tipi Makrofotobaşlatıcı
CH_2CL_2	Diklorometen
CH_3OH	Metanol
DCC	Disikloheksilkarbodiimid
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
DMF	Dimetilformamid
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geirgenlik Kromatografisi
L-Laktid	L-Laktid
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PLLA	Poli(L-Laktid)
PSt	Polistiren
ROP	Halka-Açılma Polimerizasyonu
$Sn(Oct)_2$	Kalay Oktat
St	Stiren
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

1.1. Polimerler

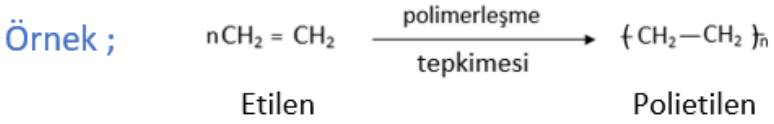
Monomer adı verilen küçük mol kütleli moleküllerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları büyük mol kütleli maddelere polimer denir. Tüm monomerler kendisi veya diğer monomer molekülleriyle kimyasal bağlar oluşturma yeteneğine sahiptir. Polimer molekülünü oluşturan monomer sayısı en az olmak üzere daha fazla da olabilir (Saçak, 2018).

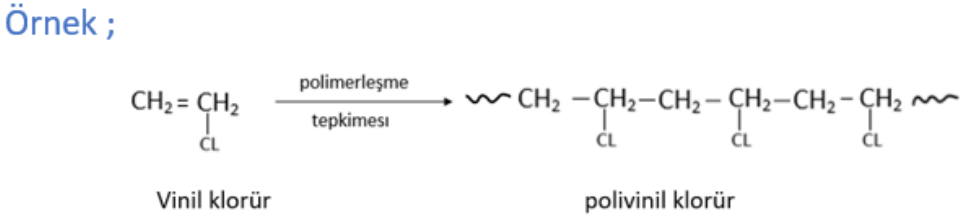


Şekil 1.1. Monomer moleküllerinden polimer eldesi şematik gösterim (Seçkin, 2015)

1.2. Polimerizasyon

Monomer adı verilen nispeten küçük moleküllerin kimyasal olarak birleşerek polimer adı verilen çok büyük bir zincir benzeri veya ağ molekülü oluşturduğu herhangi bir süreçtir. Monomer moleküllerin tüm benzer olabilir veya iki, üç veya daha fazla farklı bileşiği temsil edebilir (Saçak, 2020).





Şekil 1.2. Tipik polimerizasyon tepkimeleri (Beşergil, 2008)

1.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimer, farklı davranışlara sahip sayısız özelliğe sahip olduklarından, doğal olarak bulunabildiklerinden veya sentetik olarak oluşturulabildiklerinden çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler (Beşergil, 2008).

1.3.1. Kaynağına göre sınıflandırılması

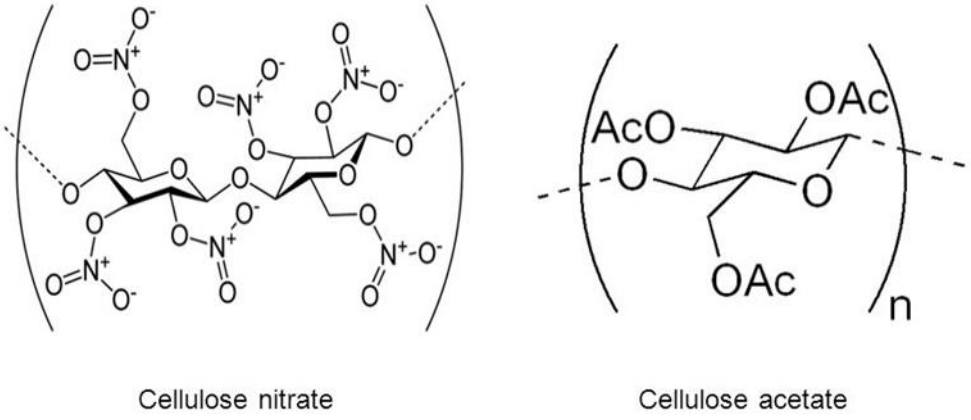
Polimerlerin ilk sınıflandırılması, kaynaklarına göre yapılır.

1.3.1.1. Doğal polimerler

Polimerleri sınıflandırmanın en kolay yolu, kaynaklarına göre olanıdır. Doğal polimerler, doğada oluşan ve bitkiler ve hayvanlar gibi doğal kaynaklarda bulunan polimerlerdir. Tırnak, saç, DNA, yün vb. Bazı yaygın örnekleri; proteinler (hem insanlarda hem de hayvanlarda bulunur), selüloz ve nişasta (bitkilerde bulunur) veya kauçuk (torpikal bir bitkinin latekesinden topladığımız) (Beşergil, 2008).

1.3.1.2. Yarı sentetik polimerler

Yarı sentetik polimerler, laboratuvarda yapay olarak doğal polimerlerin modifikasyonu sonucu elde edilen polimerlerdir. Kimyasal reaksiyonla (kontrollü bir ortamda) oluşan bu polimerler ticari öneme sahiptir. Örnek; Selüloz nitrat ve selüloz triasetat (Saçak, 2020).



Şekil 1.3. Yarı sentetik bir polimer olan selüloz nitratın ve selüloz triasetat yapısı (Seçkin, 2015)

1.3.1.3. Sentetik polimerler

Sentetik polimerler, insanların yapay olarak laboratuvarda oluşturabileceği/sentezleyebileceği polimerlerdir. Bunlar ticari olarak insan ihtiyaçları için endüstriler tarafından üretilmektedir. Her gün kullandığımız yaygın olarak üretilen bazı polimerler, polietilen (paketlemede kullandığımız seri üretilen bir plastik) veya Naylon Elyaflardır (genellikle giysilerimizde, balık ağlarımızda vb. kullanılır) (Saçak, 2020).

1.3.2. Yapılarına göre sınıflandırılması

1.3.2.1. Organik polimerler

Organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Bu tip polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomu bulunur. Bazılarında ise karbon yer almazken fosfor, sülfür, silisyum gibi atomlar bulunabilir (Saçak, 2020).

1.3.2.2. Anorganik polimerler

Anorganik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Bu tip polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomu bulunmayan, yan gurupları organik olabilir. Örnek verilecek olursa poli(dimetilsiloksan), polifosfazenler örnek verilebilir (Saçak, 2020).

1.3.3. Zincirin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması

Zincirlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre doğrusal polimerler, dallanmış polimerler ve çapraz bağlı polimerler olarak sınıflandırılabilirler (Beşergil, 2008).

1.3.3.1. Doğrusal polimerler

Bu polimerler, yapı olarak birbirine bağlı özdeş bağlantılar olan uzun düz bir zincire benzer. Bunların içindeki monomerler, uzun bir zincir oluşturmak için birbirine bağlanır. Bu polimerler yüksek erime noktalarına sahiptir. Ve daha yüksek yoğunluktadır. Bunun yaygın bir örneği PVC'dir (poli-vinil klorür). Bu polimer büyük ölçüde elektrik kabloları ve boruları yapmak için kullanılır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.4. Doğrusal polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.3.2. Dallanmış polimerler

Başlıktan da anlaşılacağı gibi, bu polimerlerin yapısı, tek bir doğrusal zincirden ve rastgele noktalardan kaynaklanan dalları bulunan polimer. Monomerler, farklı uzunluklarda bazı dallı zincirlerle uzun düz bir zincir oluşturmak için bir araya gelirler. Bu dalların bir sonucu olarak, polimerler birbirine sıkıca sarılmaz. Düşük erime noktalarına sahip düşük yoğunlukludurlar. Plastik torbalarda ve genel amaçlı

kaplarda kullanılan düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) yaygın bir örnektir (Beşergil, 2008).



Şekil 1.5. Dallanmış polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.3.3. Çapraz bağlı polimerler

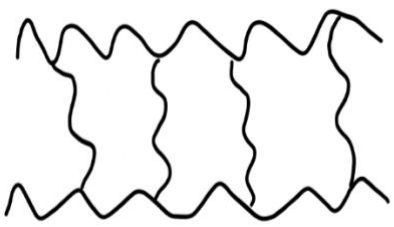
Bu tip polimerlerde, monomerler üç boyutlu bir ağ oluşturmak için birbirine bağlanır. Monomerler, doğada iki işlevli ve üç işlevli olduklarından güçlü kovalent bağlar içerir. Bu polimerler kırılgan ve serttir (Beşergil, 2008).



Şekil 1.6. Çapraz bağlı polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

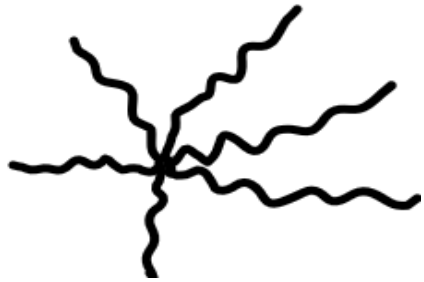
1.3.4. Makromolekül zincirlerinin fiziksel şekillerine göre sınıflandırılması

1.3.4.1. Merdiven tipi polimerler



Şekil 1.7. Merdiven tipi polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.4.2. Yıldız tipi polimerler



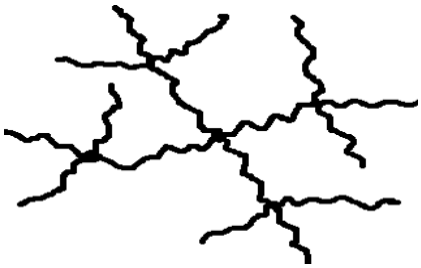
Şekil 1.8. Yıldız tipi polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.4.3. Tarak (Fırça) tipi polimerler



Şekil 1.9. Tarak (fırça) tipi polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.4.4. Dendirmerler



Şekil 1.10. Dendirmerler polimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.5. Isısal davranışlarına göre sınıflandırılması

1.3.5.1. Elastomerler

Elastomerler, doğası gereği elastik olan kauçuk benzeri katı polimerlerdir. Elastik dediğimizde, temel olarak polimerin biraz kuvvet uygulayarak kolayca gerilebileceğini kastediyoruz .Bunun en yaygın örneği lastik bantlarda (veya saç

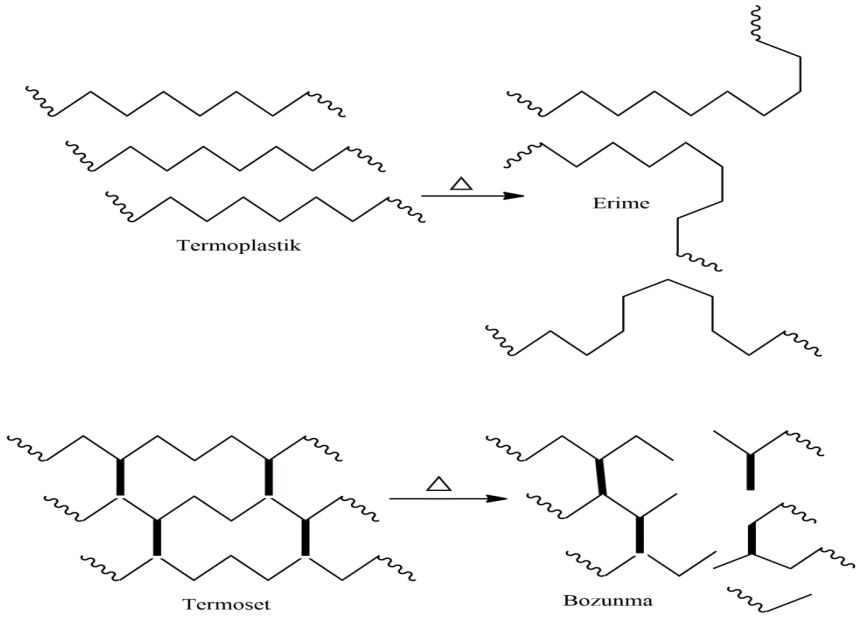
bantlarında) görülebilir .Biraz stres uygulamak bandı uzatır. Polimer zincirleri, en zayıf moleküller arası kuvvetler tarafından tutulur, dolayısıyla polimerin gerilmesine izin verir. Ancak bu stresi ortadan kaldırdığınız fark ettiğinizde, lastik bandın da orijinal şeklini almasına neden olur. Bu, polimer zincirleri arasında, orijinal konumuna geri çekilmesine ve orijinal şeklini almasına yardımcı olan çapraz bağlar oluşturduğumuzda gerçekleşir. Otomobil lastiklerimiz vulkanize kauçuktan yapılmıştır (Saçak, 2020).

1.3.5.2. Termoplastikler

Yeniden şekillendirilmek amacı ile ısı ile eritilebilen polimerlere termoplastikler denir. Termoplastiklerden bazıları polietilen, PVC, polistiren, poli(hegzametilen adipamit), poli(etilen teraftalat) şeklinde örneklendirilebilir (Saçak, 2020).

1.3.5.3.Termoset

Zincirleri arasında çözücülerde çözünmemelerini ve sertliklerini sağlayan çapraz bağların bulunduğu ısı ile eritilemeyen polimerlere denir. Melamin-formaldehit polimerler, üre-formaldehit polimerleri örnek verilebilir (Saçak, 2020).

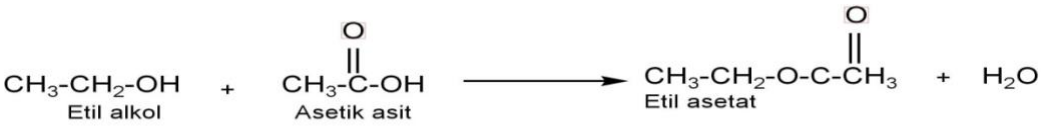


Şekil 1.11. Termoplastik ve termoset polimerlerin ısıl davranışları (Seçkin, 2015)

1.3.6. Sentez yöntemlerine göre sınıflandırılması

1.3.6.1. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyonu

Basamaklı polimerler kondenzasyon diels Alder katılması micheal katılması-friedel crafts tepkimeleri, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Polimer üretimine en uygun olanı kondenzasyon tepkimeleridir. İki molekülün kendi aralarında tepkime girerek daha büyük bir molekülü oluşturması ve küçük bir gurubun (H_2O, HCl) ayrılması şeklinde yürüyen tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir (Saçak,2020).



Şekil 1.12. Tipik bir kondenzasyon tepkimesi (Beşergil, 2008)

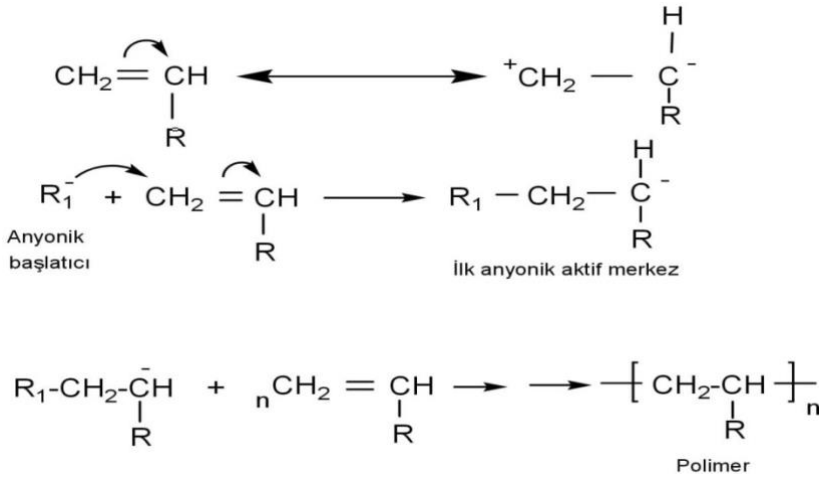
1.3.6.2. Katılma polimerizasyonu

1.3.6.2.1 İyonik katılma polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu; kısaca iyonik polimerizasyon zincir büyümesinde (+) ve (-) yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür (Saçak, 2020).

1.3.6.2.1.1. Anyonik polimerizasyonu

CH_2=CHR yapısındaki vinilik bir monomerde, eğer monomer yan grubundaki -R grubu (karbonil, siyano, keton, ester , aldehit veya asit) elektron çekici özellikte (Saçak, 2020).

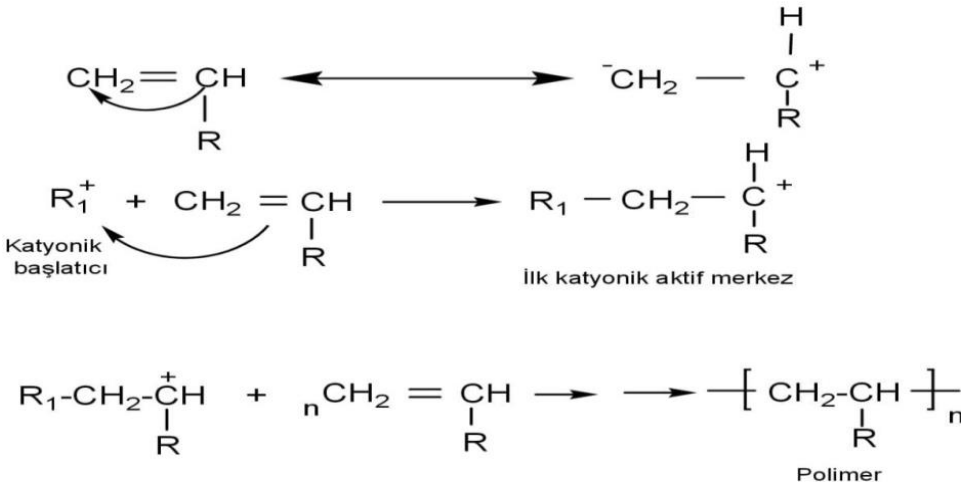


Şekil 1.13. Anyonik polimerizasyon mekanizması (Beşergil, 2008)

Yukarda görüldüğü gibi -R grubu karbon karbon ikili bağındaki elektron yoğunluğu azaltarak anyonik başlatıcıların etkisinin kolaylaştırır. Dolayısıyla bu tür monomerler anyonik yolla polimerleşirler (Saçak, 2020).

1.3.6.2.1.2. Katyonik polimerizasyonu

Eğer monomer yan grubundaki -R grubu (alkil, alkoksi, alkenik, 1-1dialkil ve fenil türü) elektron itici özellikte (Saçak, 2020).



Şekil 1.14. Katyonik polimerizasyon mekanizması (Beşergil, 2008)

Yukarda görüldüğü gibi -R karbon karbon ikili bağındaki elektron yoğunluğu artarak katyonik başlatıcıların etkisinin kolaylaştırır. Dolayısıyla bu tür monomerler katyonik yolla polimerleşirler (Saçak, 2020).

1.3.7. Monomer çeşitlerine göre sınıflandırılması

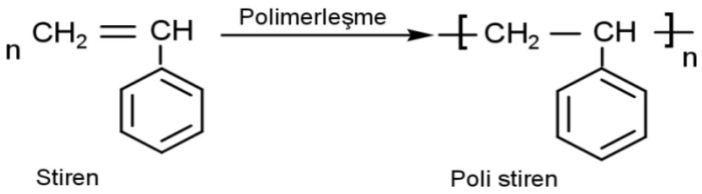
1.3.7.1 Homopolimerler

Tek tür monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer denir. Homopolimerler doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı olabilirler. Örneğin, Saf haldeki, poli(vinil klorür, polistiren, polietilen) polimerleri birer homopolimerdir (Beşergil, 2008).



Şekil 1.15. Homopolimerlerin şematik gösterimi (Beşergil, 2008)

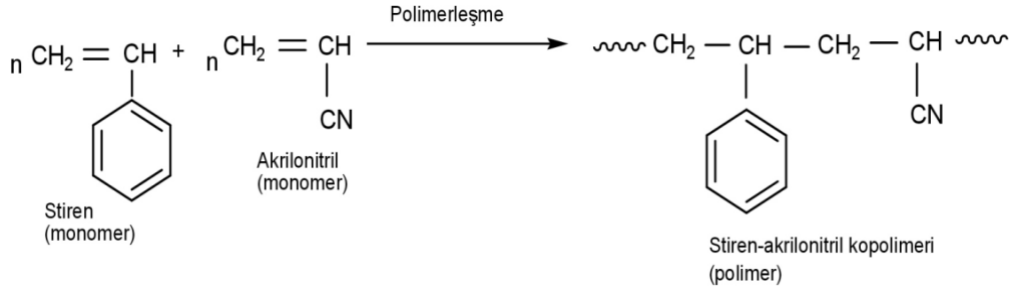
Örnek,



Şekil 1.16. Stiren monomerinden homopolistiren eldesi (Beşergil, 2008)

1.3.7.2. Kopolimerler

Kopolimer, birden fazla monomer türünden türetilmiş bir polimerlerdir. Birden fazla sayıda monomerden yola çıkılarak sentezlenen polimerlere kopolimerler denir. İki monomer türünün kopolimerizasyon ile elde edilen kopolimerler bazen bipolimerler olarak adlandırılır. Üç ve dört monomerden elde edilenler sırasıyla terpolimerler ve kuaterpolimer olarak adlandırılır. Ardışık kopolimer, blok kopolimer ve aşı (graft) kopolimer olmak üzere dörde ayrılmaktadır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.17. Stiren-akrilonitril kopolimeri (Beşergil, 2008)

1.3.7.2.1. Rastgele kopolimerler

Farklı monomerler polimer zinicirinde rastgele yer alınır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.18. Rastgele kopolimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.7.2.2. Ardışık kopolimerler

Farklı monomerler polimer zinicirinde ardışık olarak sıralanır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.19. Ardışık kopolimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.7.2.3. Blok kopolimerler

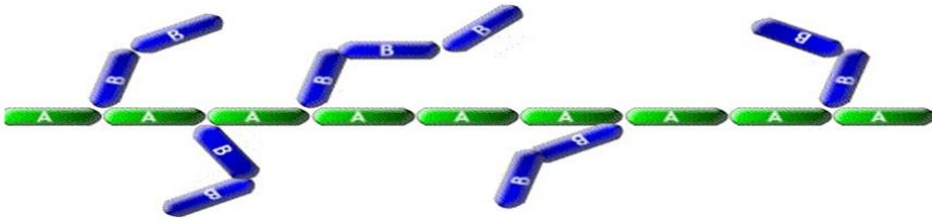
Farklı monomerler polimer zinicirinde ayrı bloklar halinde yer alınır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.20. Blok kopolimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.3.7.2.4. Aşı (Graft) kopolimerler

Monomerlerin her biri uzun zincir halinde polimer ana zincirine yan bağlanır (Beşergil, 2008).



Şekil 1.21. Aşı (Graft) kopolimer şematik gösterim (Beşergil, 2008)

1.4. Kontrollü/Yaşayan Serbest Radikalik Polimerizasyon Yöntemleri

Radikalik polimerizasyon, monomerlerin kolayca radikale dönüşebildiği oksijenin kullanılmadığı yüksek mol kütleli polimerlerin elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Kontrollü radikalik polimerleşme birçok araştırmaya konu olmuştur. Kontrollü polimerleşme ile makrofotobaşlatıcılar, blok, yıldız, aşı gibi polimerler sentezlenebilmektedir. Kontrollü polimerizasyon tekniklerinde araştırmacı molekül ağırlığı ve zincir uzunluğuna karar verebiliyorken serbest polimerizasyon tekniklerinde araştırmacı molekül ağırlığı ve zincir uzunluğunu kontrol edemez (Gregory, 2012).

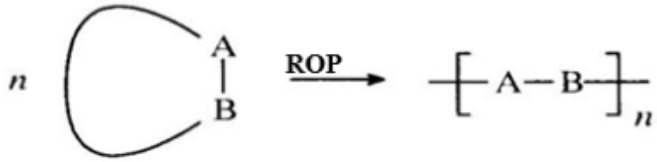
Günümüzde neredeyse dokunduğumuz her şeyin polimerik mimariler olduğunu biliyoruz. Bu bakış açısıyla bakarsak çok geniş bir çerçevede, farklı ve çeşit çeşit özelliklere sahip mimarilerin ihtiyacı doğduğunu görebiliriz. İstenilen özelliklere sahip polimer mimarileri elde etmek çok önem kazanmıştır. Bu kolaylığı sağlayan en önemli tekniğin kontrollü/'yaşayan' radikal polimerizasyonu olduğu, bize sunduğu;

- Tüm monomerler tükenmiş olsa dahi üretilmiş olan polimer zincirleri aktif uçlar içerirken monomer ilavesi ile polimerleşmenin yeniden başlayabilmesi,
- Molekül ağırlığının doğrusal olarak artışı,
- Üretilen polimerin molekül ağırlığının kontrol edilmesi,
- Dar molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilmesi,
- İkinci bir monomer ilavesiyle blok kopolimer elde edilmesi,

avantajları ile açıktır (Quirk, 1992).

1.4.1 Halka-açılma polimerizasyonu (ROP)

Halkalı yapıdaki monomerlere uygulanan bir polimerizasyon metodudur. Halkalı yapıdaki monomerler bu yöntemle polimerleşir. Halka-açılma polimerizasyonunda aşağıdaki tepkimeden anlaşılabileceği gibi monomerler birer birer zincire katılır. Polimerizasyon ortamında tepkime Katılma polimerizasyonunda olduğu gibi sadece aktif merkez ile monomer arasında gerçekleşir (Saçak, 2020).



Şekil 1.22. Halka-Açılması polimerizasyonu genel gösterim (Saçak, 2020)

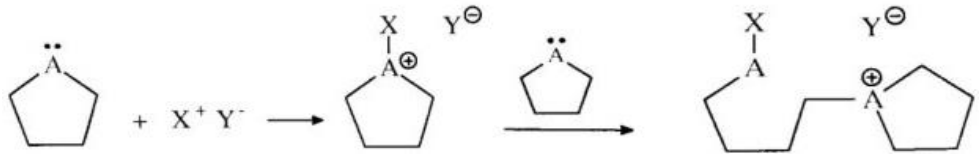
Fakat halka-açılma polimerizasyonu ile katılma polimerizasyonu arasında bazı farklılıklar vardır bunlar;

i) Katılma polimerizasyonunda monomer yapısında çift bağ bulunma zorunluluğu varken halka-açılma polimerizasyonunda yoktur.
ii) Katılma polimerizasyonunda polimerleşme ilk anda yüksek mol kütleli polimerler elde edilirken halka-açılma polimerizasyonunda basamaklı polimerizasyonuna benzer şekilde tepkime sonlarına doğru elde edilir.
iii) Katılma polimerizasyonunda denge tepkimesi yokken basamaklı polimerizasyonunda olduğu gibi halka-açılma polimerizasyonu da denge tepkimesi üzerinden yürür (Saçak, 2020).

1.4.1.1 Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması

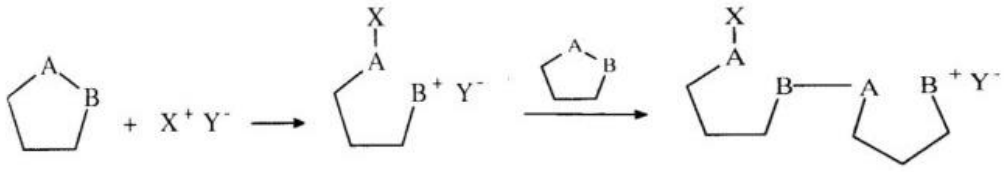
Halkalı bileşiklerin halka-açılma polimerizasyonu ya katyonik ya da anyonik mekanizme üzerinden ilerler (ancak bazı durumlarda katalizörsüz veya radikalik halka-açılma polimerizasyonu yoluyla polimerleşebilir). İki çeşit mekanizma üzerinden polimerizasyon başlayabilir (Saçak, 2020).

Mekanizma (A), halka açılmadan önce monomer ile başlatıcı arasında bir koordinasyon ara ürünü oluşur. Monomerin bu koordinasyon ara ürününe saldırısı ile ilk halka açılır. Daha sonra monomerlerin peşi sıra oluşan düz zincirli molekül ucundaki koordinasyon kısma saldırısı ile polimerizasyon ilerler (katyonik halka-açılma polimerizasyonu) (Saçak, 2020).



Şekil 1.23. Halka-Açılma Polimerizasyonu A Mekanizması (Saçak, 2020)

Mekanizma (B), halka açılır katalizörün etkisiyle saorasında meydana gelen bu iyonik uç grup diğer bir monomer ile etkileşerek tepkimeye girer. Polimerizasyon bu şekilde devam eder (Saçak, 2020).



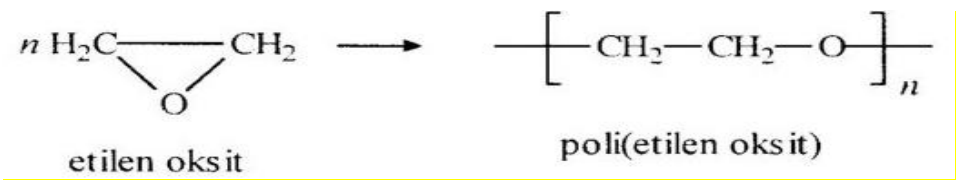
Şekil 1.24. Halka-Açılma Polimerizasyonu B Mekanizması (Saçak, 2020)

1.4.1.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler

Halkalı eterler

- **Epoksitler**

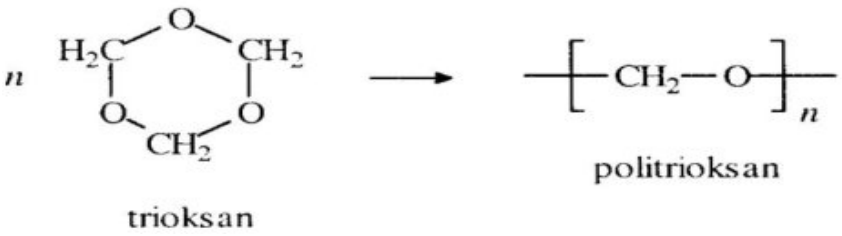
Etilen oksit, hem katyonik hem de anyonik katalizörler yanında polimerleşir. (Saçak, 2020).



Şekil 1.25. Etilen Oksit genel tepkimesi (Saçak, 2020)

- **Trioksan**

"Trioksan, polioksimetilen (veya poliformaldehit) aşağıdaki polimer verecek şekilde genel tepkimeyle katyonik mekanizma üzerinde polimerleşir" (Saçak, 2020).



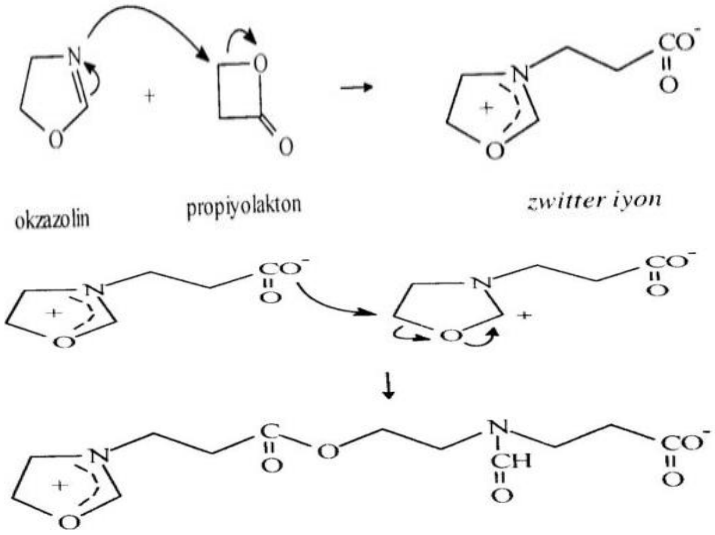
Şekil 1.26. Trioksan polimerizasyon tepkimesi (Saçak, 2020)

Diğer Lewis asit katalizörleri veya polimerizasyon, bortriflorür kristal trimerin γ –ışınları etkisinde bırakmasıyla veya halkalı trimerin varlığında süblimleştirilmesi yapılabilir (Saçak, 2020).

1.4.1.3. Katalizörsüz halka-açılma polimerizasyonu

Elektrofilik iki monomer ve nükleofilik etkileştirildiğinde, bir kopolimer elde edilebilinmesi için biri diğerinin halkalı-açılma polimerizasyonunun başlatılması gerekir. Polimerizasyon zewitter iyon ara ürünlerin üzerinde ilerlerken başlatıcı kullanılması gerektirmez. Birbirleriyle kopolimerizasyon tepkimeleri vermeye oldukça uygun elektrofilik olan monomerler ve nükleofiliklerin sayısı yeterli değildir (Saçak, 2020).

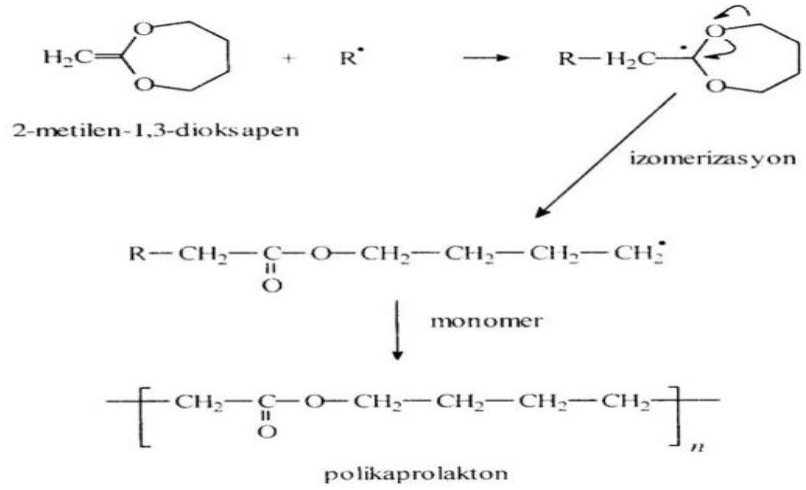
Örneğin; propiyolakton ve okzazolinin oda sıcaklığında katalizör kullanılmadan halka-açılmasıyla kopolimerleşirler (Saçak, 2020).



Şekil 1.27. Okzazolin ve propiyolakton katalizörsüz oda sıcaklığında kopolimerleşmesi (Saçak, 2020)

1.4.1.4. Serbest radikalik halka-açılma polimerizasyonu

Halkalı-açılma polimerizasyonu genellikle iyonik mekanizma **(**katyonik veya anyonik) üzerinde polimerleşebilmektedirler. Bazı halkalı monomerler radikalik mekanizma üzerinde ilerlemektedir. 2-Metilen-1,3-dioksapenin aşağıda verilen monomere radikal polimerizsyon tepkimesine girdikten sonra oluşan halkalı radikal doğrusal bir radikal verecek şekilde açılır. Monomer molekülleri radikalik aktif uca arka arkaya katıldığı zaman zincir büyütür (Saçak, 2020).

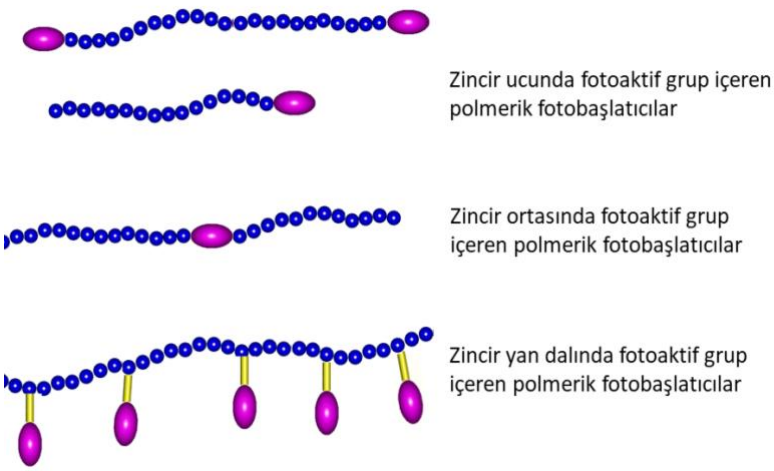


Şekil 1.28. 2-metilen-1,3-dioksapenin Radikalik mekanizmayla polimerleşmesi (Saçak, 2020)

1.5. Polimerik Fotobaşlatıcılar

"Fotobaşlatıcılar kimyasal tepkimeleri başlatırken enerjisini ışıktan alan başlatıcılardır. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında hem düşük mol kütleli fotobaşlatıcılar hemde yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılar (polimerik fotobaşlatıcı, makrofotobaşlatıcılar) birer başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple fotopolimerizasyon reaksiyonlarında kullanılan başlatıcıların yapıları ve hedef polimer üzerindeki etkileri önemlidir. Fotobaşlatıcılar geniş bir kullanım alanına sahiplerdir. Düşük mol kütleli fotobaşlatıcıların bazı özellikleri yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılardan farklıdır. Makrofotobaşlatıcıların çeşitli avantajları vardır. Örneğin yüksek mol kütleli fotobaşlatıcılar uçucu değillerdir. Uçuculuk özelliğini kazanabilmeleri için çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları gerekir" (Matyjaszewski ve ark., 1998).

Yüksek performans fotobaşlatıcı sistemlerinden elde etmenin tesirli metodlarından biri makrofotobaşlatıcıları kullanmaktır. Terminolojik olarak Makrofotobaşlatıcı terimi **Makromoleküler** ve **fotobaşlatıcı** kavramlarının kısaltılmış şeklidir. Genel olarak makrofotobaşlatıcılar ana-zincirde ya da zincir-ucunda veya zincir-yan dalında polimerizasyon tepkimelerinin başlatılmasını sağlayan bir fotoreaktif birim içeren makromoleküllere makrofotobaşlatıcılar denilmektedir (Matyjaszewski ve ark., 1998).



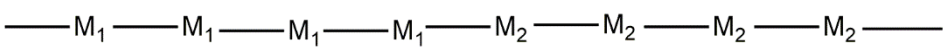
Şekil 1.29. Makrofotobaşlatıcıların şematik olarak gösterimi (Değirmenci, 2003)

1.6. Blok Kopolimerizasyon

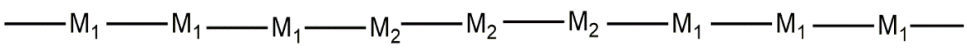
Kimyasal yapı olarak İki ve fazla farklı monomer ana zincirinde oluşan homopolimerik bloklar yer alınır (Saçak, 2020).



Şekil 1.30. Blok kopolimer (Saçak, 2018)

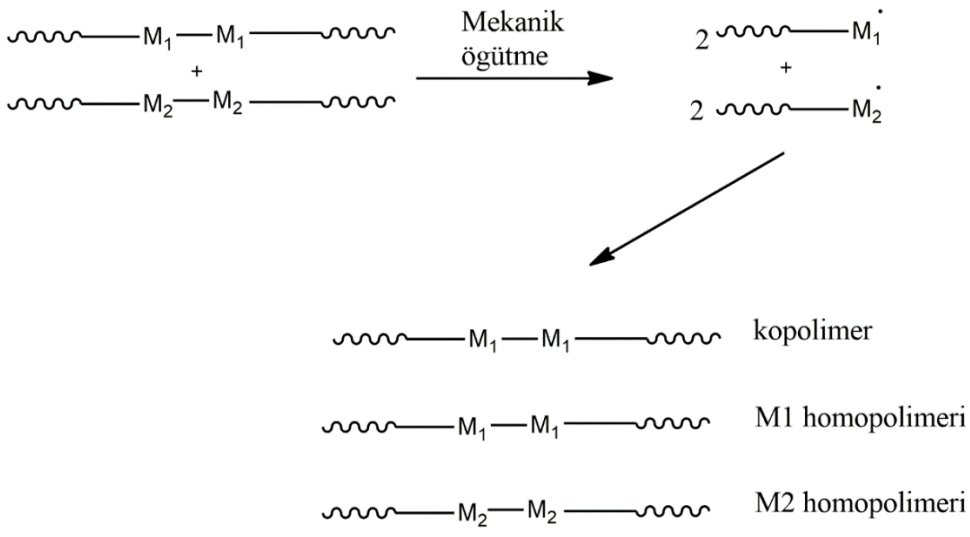


Şekil 1.31. İki bloklu kopolimer (Saçak, 2018)



Şekil 1.32. Üç bloklu kopolimer (Saçak, 2018)

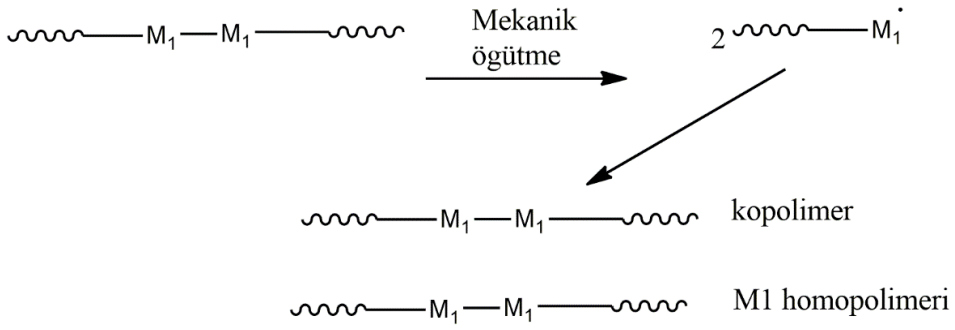
Polimer mekanik öğütüldüğünde kovalent bağlar homolitik olarak kırılır ve ana zincir etkilenir. Bu durum iki farklı homopolimer için birlikte uygulandığında yine zincir kırılır ve iki farklı aktif polimer zinciri birleşir blok kopolimer oluşturur (Saçak, 2020).



Şekil 1.33. Farklı iki polimer mekaniksel öğütüldüğünde blok kopolimer vermesi (Saçak, 2018)

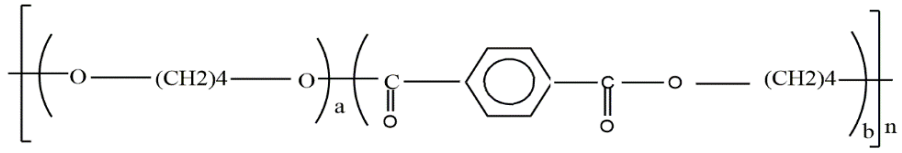
Kimyasal olarak yapıları farklı iki homopolimer UV ışınları veya iyonlaştırıcı başka ışınlara maruz bırakıldığında zincir kırılması şeklinde bozunan polimerler homopolimer oluşturur (Saçak, 2020).

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

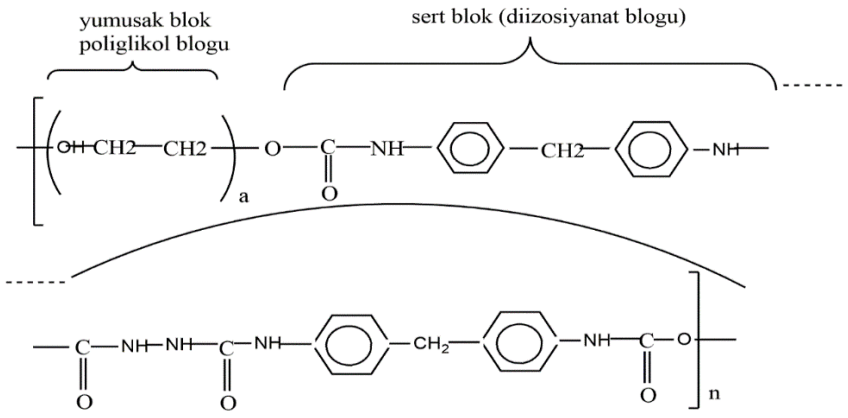


Şekil 1.34. Bir homopolimer farklı bir monomer ile mekaniksel kuvvet etkisiyle bir blok kopolimer Oluşturması (Saçak, 2020)

Basamaklı polimerizasyonla blok kopolimer sentezlenir. Spandex, Hytrel poli (tetrametilen glikol) oluşur (Saçak, 2020).

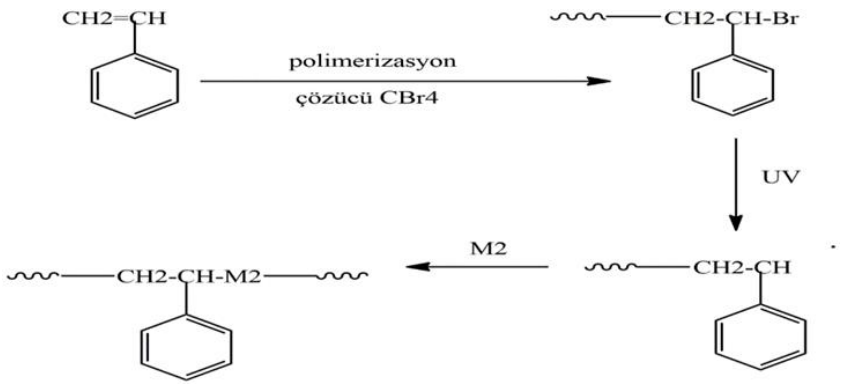


Şekil 1.35. poli(tetra metilen glikol) (Saçak, 2020)



Şekil 1.36. Spandex (poliüretan) (Saçak, 2020)

Bazı polimerlerinin zincirin uçlarında kolaylıkla bağlar kırılabilir. Böyle polimerlerden yararlanarak da blok kopolimer oluşturulabilir.



Şekil 1.37. Stiren CBr_4 ile radikalik yolla polimerleştirilmesi sonucu blok kopolimer oluşması (Saçak, 2020)

Blok kopolimerin eldesi ile ilgili son zamanlarda tek basamakta gerçekleştirilen RAFT ve ROP polimerleşme yöntemi de yaygın olrak kullanılmaktadır (Saçak, 2020).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmamızın genel konuları, Halka açılması polimerizasyonu (ROP), Kondenzasyon tekimesi, Serbest radikalik polimerizasyon, Telekelik polimerler, Makrofotobaşlatıcılar, Fotokimyasal katyonik polimerizasyon'dur.

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

Makrofotobaşlatıcılar ile ilgili olarak son zamanlarda çok sayıda ve çok farklı çalışmalar yapılmaktadır ve önemleri gittikçe artmaktadır. Makrofotobaşlatıcılarda bulunan fotoaktif gruplar ya zincir ucunda ya da ana zincirdedir. Bu da polimerizasyon reaksiyonlarını başlatır. Fotobaşlatıcı sistemlerinden faydalanarak yüksek performans makrofotobaşlatıcılar elde edilir. Son zamanlarda değişik özelliklere sahip yeni makrofotobaşlatıcıların sentezi ile ilgili birçok çalıma yapılmıştır. Elde edilen bu makrofotobaşlatıcılar bazı avantajlara sahiptir. Düşük göçme, düşük uçuculuk ve iyi uyumluluk gibi. (Carlini ve Angiolini, 1995; Angiolini ve ark., 2000; Degirmenci ve ark., 2002, 2008, 2009). Polimerik fotobaşlatıcı içeren formülasyonlar uçucu değildir (yüksek sıcaklıklarda işlenilebilir) çünkü yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Düşük molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar kaplama işlemlerinde bazı dezavantajlara sahiptir bunlar karışmama ve çözünmeme sorunları gibi ancak yüksek molekül ağırlıklı fotobaşlatıcılar bunun gibi sorunlarla karşılaşmaz çünkü sertleşen reçine ve son ürün ile polimerik fotobaşlatıcılar kolayca karışabilir. Bu tür polimerik fotobaşlatıcılar blok kopolimer sentezinde kullanılabilir (Mishra ve ark., 1998).

Halkalı yapıdaki eterler, esterler, amitler ve aminler gibi birçok monomere

uygulanabilen bir polimerizasyon yöntemi olan halka-açılma polimerizasyonu (ROP) son zamanlarda üzerinde çok çalışılan bir polimerizasyon yöntemidir. Halkalı monomerlerin bazıları metatez, katalizörsöz halka-açılma veya radikalik halka açılma gibi yöntemlerle polimerleşse de ROP genelde anyonik ve katyuonik mekanizmayı izler (Saçak, 2008). Laktonlar ve laktidler gibi halkalı yapıdaki monomerler hidroksil fonksiyonlu başlatıcılar ile "sözde-anyonik, pseudo-anionic" denilen bir yöntemle kontrollü/yaşayan tip halka-açılma polimerizasyonları (ROP) vermektedirler (Lofgren ve ark. 1995; Mecerreyes ve ark. 1999). Bu yöntemde başlatıcı sistemi olarak çoğunlukla metal alkoksitler kullanılmaktadır. Kısaca Sn $(Oct)_2$ şeklinde gösterilen kalay oktoat, $Sn(O(O)CCH(C_2H_5)C_4H_9)_2$, ε-kaprolakton'nun (ε-CL) (Stridsberg ve ark. 1999; Kowalski ve ark. 1998). halka-açılma polimerizasyonunda en çok kullanılan bir başlatıcıdır. Özellikle hidroksi fonksiyonel grubuna sahip bir bileşik veya önpolimer ile kullanıldığı zaman alkil oktoat olşumu sayesinde telekhelikler, makromonomeler, graft kopolimerler, linear ve yıldız tipi kopolimerler hazırlamak mümkündür (Degirmenci ve ark. 2002; Celik ve ark. 2009; Colak ve ark. 2006; Storey ve ark. 1993; Kim ve ark. 2002; Choi ve ark. 1998). Sn $(Oct)_2$ katalizör sisteminin kullanılmasıyla hazırlanılan PCL polimerleri iyi tanımlanmış olup düşük molekül ağırlığı dağılımına sahiplerdir. Bu yöntemin temeli, fotokimyasal metod ile katyonik olarak polimerleşebilen monomerlere karşı aktif olan karbokatyon veya bronşted asiti elde etmeye dayanır.

Blok kopolimer sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi yaşayan iyonik polimerizasyondur. Ancak bu yöntemin bazı dezavatajları vardır. Özel şartlar altında yapılır ve elde edilen monomer sayısı sınırlıdır. Bu nedenle bilim adamları dönüşüm polimerizasyon yöntemini buldular. Uygulanması oldukça kolay olan bu yöntem farklı mekanizmalarla polimerleşebilen monomerlere uygulanabilmektedir (Yagci ve Mishra., 1996; Yagci ve Reetz., 1997).

Dönüşüm polimerizasyonu metodu ile farklı polimerizasyon yöntemlerini birleştirerek farklı mekanizmalarla polimerleşen birçok monomerden blok kopolimer sentezlemek mümkündür. Son zamanlarda dönüşüm polimerizasyonu yöntemi kullanılarak, blok kopolimer sentezile ilgili birçok çalışma gerçekleştirilmiştir (Düz

ve Yagci., 1999; Yildirim ve Ark.,1999; Degirmenci ve ark., 2002; Tasdelen ve Ark., 2003; Degirmenci ve Ark., 2002, 2014; Uyar ve ark. 2016).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç, gereçler ve cam malzemeler

3.1.1.1. Cam malzemeler

- Balon jojeler
- Schlenk flaske
- Beherler
- Huniler
- Geri soğutucular
- Soğutucular
- Nuçe erleni
- Erlenmayerler
- Gooch krozesi
- Bagetler
- Pastör pipetleri
- Pyreks tüpü

3.1.1.2. Araç ve gereçler

- Yağ banyosu
- Termostat
- Soğutucu olarak buz-su banyosu
- Azot gazı
- Argon gazı
- Gres yağı
- Sıvı azot
- Hassas terazi

- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar
- Manyetik balıklar
- Manyetik ısıtıcılar
- Termostat
- 1 ile 25 mL arasındaki otomatik pipetler ve uçları
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ◦C arasını gösteren dijital termometre

3.1.2. Kullanılan kimyasallar ve çözücüler

- Stiren (St)
- Diklorometan (CH_2Cl_2)
- Metanol (CH_3OH)
- 4,4'-azobis (4-siyanovalerik asit) (ACVA)
- 4-(dimetilamino)piridin (DMAP)
- N,N'-disikloheksan carbodiimid (DCC)
- L-Laktid
- Benzoin
- Kalay oktoat ($Sn(Oct)_2$)
- Sodyum Hidrür (NaH)
- Siklohekzen oxit (CHO)
- Metilen Klorür (CH_2Cl_2)
- Benzene
- Toluen
- Kloroform ($CHCl_3$)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- Dietileter
- Difeniliyodonyum hekzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$)

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- Vakum Pompası

- Vakum Etüv
- Rotary Evaporator
- Argon Tüpü
- Hassas Terazi
- Manyetik Karıştırıcı
- Manyetik Karıştırıcılı Isıtıcı
- ^{1}H-NMR
- FT-IR
- Fotoreaktör
- Floresans Spektrometresi
- UV-görünür Spektrofotometresi
- GPC (Jel Geçirgenlik Kromotografisi)

3.2. Yöntem

Bu çalışmada kullanılan yöntemler; halka açılması polimerizasyonu (ROP), serbest radikalik polimerizasyon (SRP) ve fotokimyasal katyonik polimerizasyon (FKP) yöntemleridir. Çalışmamızda öncelikle ROP yöntemi ile benzoin uç fonksiyonlu poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısı (B-PLLA) sentezlendi. Sentezlenen B-PLLA ile 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) arasında gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesi ile iyi-tanımlanmış telekelik makro-azo poli(L-laktid) fotobaşlatıcısı (B-PLLA-B) elde edildi. Daha sonra elde edilen bu makrofotobaşlatıcı, B-PLLA-B, stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir önpolimer olarak kullanılarak blok tipi telekelik B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısı sentezlendi. Son aşamada ise, elde edilen telekelik B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısı fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön-polimer olarak kullanılarak beş bloklu bir polimer elde edildi.

3.3. Sentez

3.3.1. İyi-tanımlanmış benzoin uç fonksiyonlu PLLA makrofotobaşlatıcısının sentezi [B-PLLA]

İçerisinde manyatik karıştırıcı bulunan 25 mL'lik bir schlenk tüpüne , 1.50 mg (0.0037 mmol) $Sn(Oct)_2$ 10 ml´lik schlenk flaske eklendi ve üzerine (3.5 mL) diklorometan (DCM) ilave edilerek çözülmesi sağladı. Daha sonra 0.158 mL mikropipet ile alınarak schlenk tüpe konuldu) . Schlenk tüp içerisindeki çözücü kısımı evaparatorde uçuruldu ve yağ pompası ile iyice kurutuldu. (0.223 g, 0.0010 mol) benzoin tartılıp schlenk tüpe eklendi. 3 g (0.0208 mol) L-laktid tartılıp schlenk tüpe konuldu. ~ 40 dakika vakum uygulandı. Schlenk tüp 130℃'deki bir yağ banyosunda argon gazı (Ar) artında karıştırılarak polimerizasyona bırakıldı. Bir saat sonra hafif bir viskozlaşma gözlendi. 5 saat sonra tam bir viskozlaşma gözlendi, ve tüp bir su-buz banyosuna alınarak şoklandı ve polimerizasyon reaksiyonu sonlandırıldı. Tüp içerisine biraz DCM ilave edilerek karışım seyreltildi ve soğuk MeOH içerisine çöktürüldü. Daha sonra karışım bir Gooch krozesi yardımıyla süzüldü sıvı kısım atıldı katı kısım vakum altında oda sıcaklığında 3 gün boyunca kurutulmaya bırakıldı. Monomer dönüşümü gravimetri olarak hesaplandı.

Polimerizasyon süresi: 5 saat, Verim: 2.73 g, % 91, $M_{n\ Teo}$ = 2940 g/mol, D_p = 20, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 3026 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 2700 g/mol, M_w/M_n = 1.20

3.3.2. İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) fotobaşlatıcısının sentezi [B-PLLA-B]

İçerisinde manyatik karıştırıcı bulunan 100 mL'lik iki boyunlu bir cam balona azot gazı altında benzoin uç fonksiyonlu iyi-tanımlanmış poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısı (B-PLLA) (0.50 g, 0.161 mmol) ve 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) (22.64 mg, 0.0807 mmol) konuldu. Cam balona yaklaşık bir saat kadar vakum uygulandı. Sonra cam balona azot gazı altında 18 mL dry CH_2CL_2 eklendi ve karışımın iyice çözünmesi sağlandı ve üzerine 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (9.868

mg, 0.0807 mmol) eklendi. Cam balon daha sonra su-buz banyosuna alındı ve N_2 gazı altında balondaki karışıma N,N'-disikloheksilkarbodiimid (DCC) (33.33 mg, 0.161 mmol) eklendi. 10 dak. su-buz banyosunda karıştırıldıktan sonra reaksiyon 20℃'da karıştırılmaya bırakıldı (renk şefaf). 51 saat sonra reaksiyon sonlandırıldı (renk yarı şeffaf, biraz bulanık). Karışım süzüldü, fazla çözücü evaparatorde uçuruldu ve soğuk MeOH içerisinde çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesinde süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve katı kısım (polimer) 3 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutulmaya bırakıldı.

Polimerizasyon süresi: 51 saat, Verim: ~ 0.50 g, > % 99, $M_{n\ teo}$ = 6124 g/mol, D_p = 40, $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 6476 g/mol, M_{nGPC} = 6100 g/mol, M_w/M_n = 1.22

3.3.3. Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile ABA tipi üç bloklu telekelik makrofotobaşlatıcı sentezi [B-PLLA-PSt-PLLA-B]

İçerisinde manyetik karıştırıcı bulunan bir schlenk balona 200 mg B-PLLA-B konuldu. Yaklaşık 1 saat yağ pompası ile schlenk balona vakum uygulandı. Daha sonra bir şırınga yardımıyla 0.20 mL (181.20 mg, 1.74 mmol) dry stiren ve 0.50 mL dry dioxan N_2 gazı ile charge edilerek schlenk balona konuldu. Cam balona kabarcıklar tamamen kaybolana kadar 3 kez Freez-pump-thow işlemi uygulandı. Freez-pump-thow işleminden sonra schlenk balon 70℃'deki bir yağ banyosunda azot gazı altında polimerleştirilmeye bırakıldı. 2 saat sonra hafif bir viskozlaşma gözlendi, 4 saat sonra da polimerizasyon sonlandırıldı, cam balon yağ banyosundan çıkarıldı ve oda koşullarında oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmaya bırakıldı. Polimer karışımı diklorometan (DCM) ile seyreltilip soğuk MeOH içerisinde çöktürüldü. Karışım bir Gooch krozesinde süzüldü, süzülen sıvı kısım atıldı ve katı kısım (polimer) 3 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında kurutulmaya bırakıldı. Monomer dönüşümü gravimetrik olarak hesaplandı.

Polimerizasyon süresi: 4 saat, Verim: 44 mg, % 24, D_p = 28 (PSt segmenti için), $M_{n\ H\text{-}NMR}$ = 9378 g/mol, $M_{n\ GPC}$ = 24700 g/mol, M_w/M_n = 1.56

3.3.4. Fotokimyasal katyonik polimerizasyon yöntemi ile ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi [PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO]

Kuru ve temiz bir Pyrex tüpüne 70 mg ABA tipi makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B), $5x10^{-3}$ M (3.2 mg) difeniliyodonyum hekzaflorofosfat ($Ph_2I^+PF_6^-$), 1.5 mL (1.4565 g, 14.841 mmol) siklohekzen oksit (CHO, monomer) ve 1.5 mL diklorometan (çözücü) konulup iyice çözünmesi sağlandı. Daha sonra pyrex tüpdeki çözelti yaklaşık 5 dakika süreyle azot gazından (N_2) geçirildikten sonra tüp mery-go-round tipi bir fotoreaktörde aydınlatılarak polimerleştirilmeye bırakıldı. 15 dakika sonunda reaksiyon karışım tamamen vizkozlaştı (Reaksiyon süresi 15 dak.). Karışım diklorometan ile seyreltilip soğuk metanol içerisinde çöktürüldü. Sonrasında karışım, bir Gooch krozesi ile süzüldü. Elde edilen katı polimer (ABCBA tipi blok kopolimeri), yaklaşık bir hafta süreyle oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu.

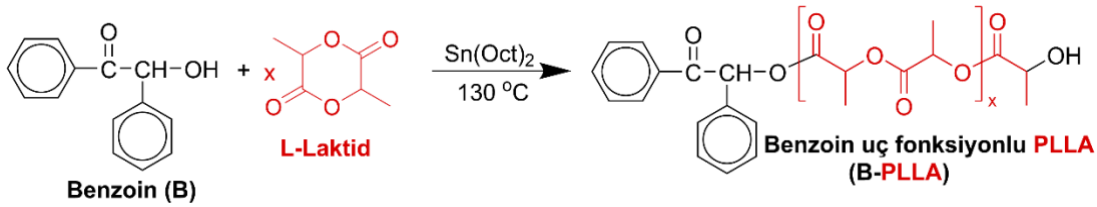
Polimerizasyon süresi: 15 dak., Verim: 0.9031 g, % 62, $M_{nH\text{-}NMR}$ = 141400 g/mol, M_{nGPC} = 7000 g/mol, M_w/M_n = 2.63.

3.3.5. Karakterizasyon

Polimerlerin ^1H NMR ölçümleri, ortam sıcaklığında döteryumlanmış çözücüler (aseton veya kloroform) kullanılarak 400 MHz'lik bir NMR spektrometre cihazı ile alındı. Polimerlerin fourier dönüşümü kızılötesi (FT-IR) spektrumları, bir Perkin-Elmer Spektrum İki FT-IR spektrofotometre cihazı kullanılarak alındı. Polimerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_n ve M_w) ve molekül ağırlığı dağılımları (M_w/M_n) bir TOSOH EcoSEC GPC cihazı ile elde edildi. Çözücü olarak akış hızı 40 ^oC'de 1 mL/dk şeklinde ayarlanmış THF kullanıldı. Kırılma indisi detektörü, dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip olan polistiren standartları ile kalibre edilmiştir. Veriler, Eco-SEC analiz yazılımı kullanılarak analiz edildi. UV-vis ve Floresans spektrumları, sırasıyla, bir Perkin-Elmer model Lambda 25 spektrofotometre ve bir Perkin-Elmer model LS 55 spektrometre cihazı kullanılarak alındı.

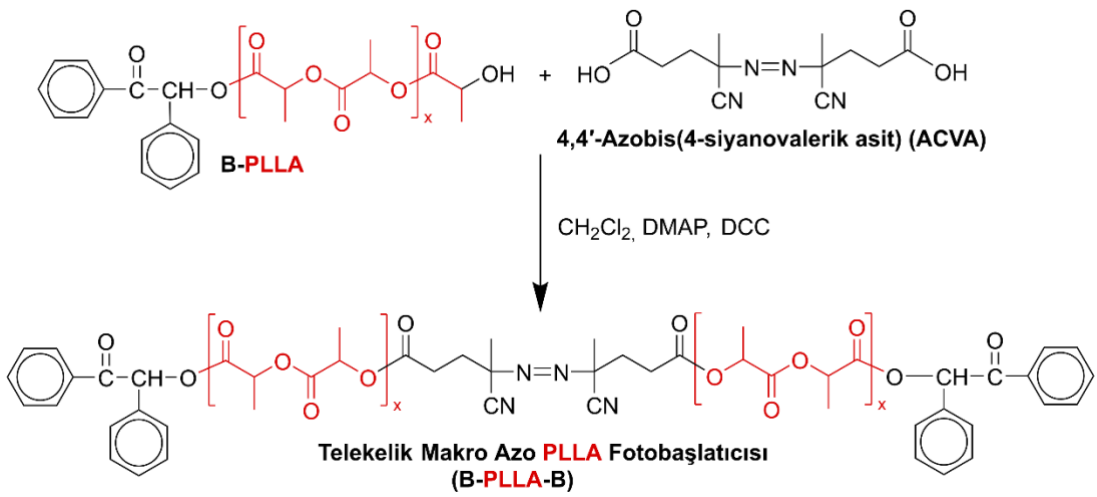
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının amacı, iyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-latid) fotobaşlatıcısının sentezi, karakterizasyonu ve blok kopolimerizasyonda kullanılmasıdır. Bu amaçla öncelikle, halka açılması polimerizasyonu metodu kullanılarak zincirin bir ucunda benzoin fotoaktif grubu (B) bulunduran iyi-tanımlanmış bir PLLA makrofotbaşlatıcısı (B-PLLA) sentezlendi. İyi-tanımlanmış poli(L-laktid) (B-PLLA) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA) sentezi, halka açılma-polimerizasyonu (ROP) yöntemiyle 130℃'de benzoin (B) başlatıcı, kalay oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizör ve L-laktid monomer olarak kullanılarak gerçekleştirildi. İyi-tanımlanmış B-PLLA'nin sentez tepkimesi Şekil 4.1'de verilmiştir.



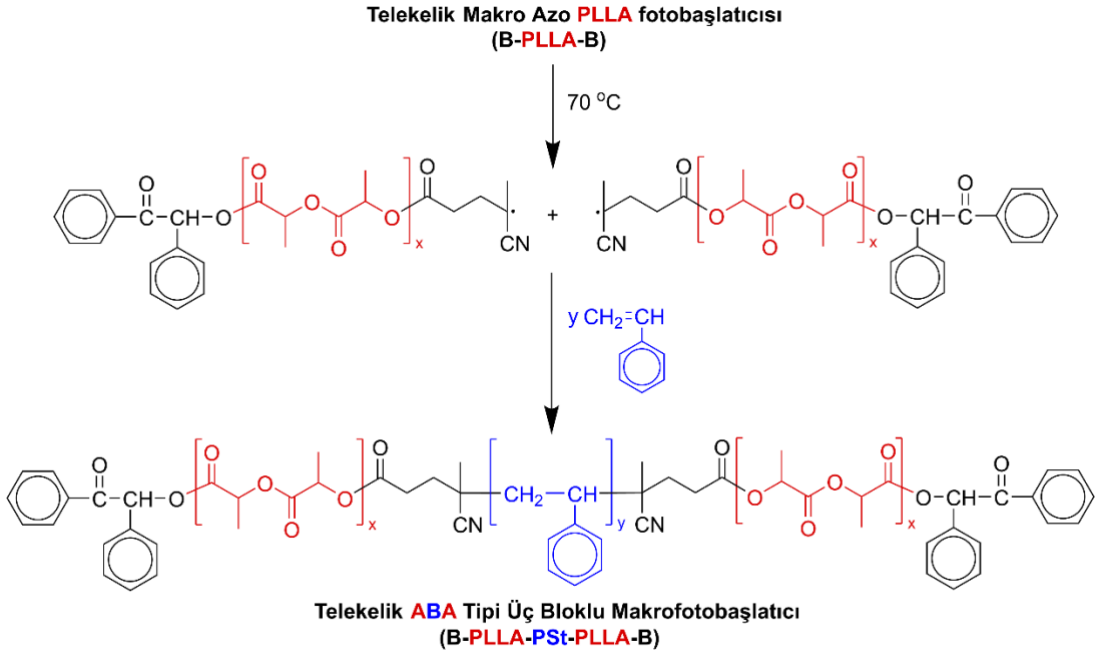
Şekil 4.1. İyi-tanımlanmış bezoin fonksiyonlu poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA) sentezi

İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA-B) sentezi, B-PLLA makrofotobaşlatıcısının 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ile diklorometan çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen kondenzasyon tepkimesi ile gerçekleştirildi. İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA-B) sentez tepkimesi Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



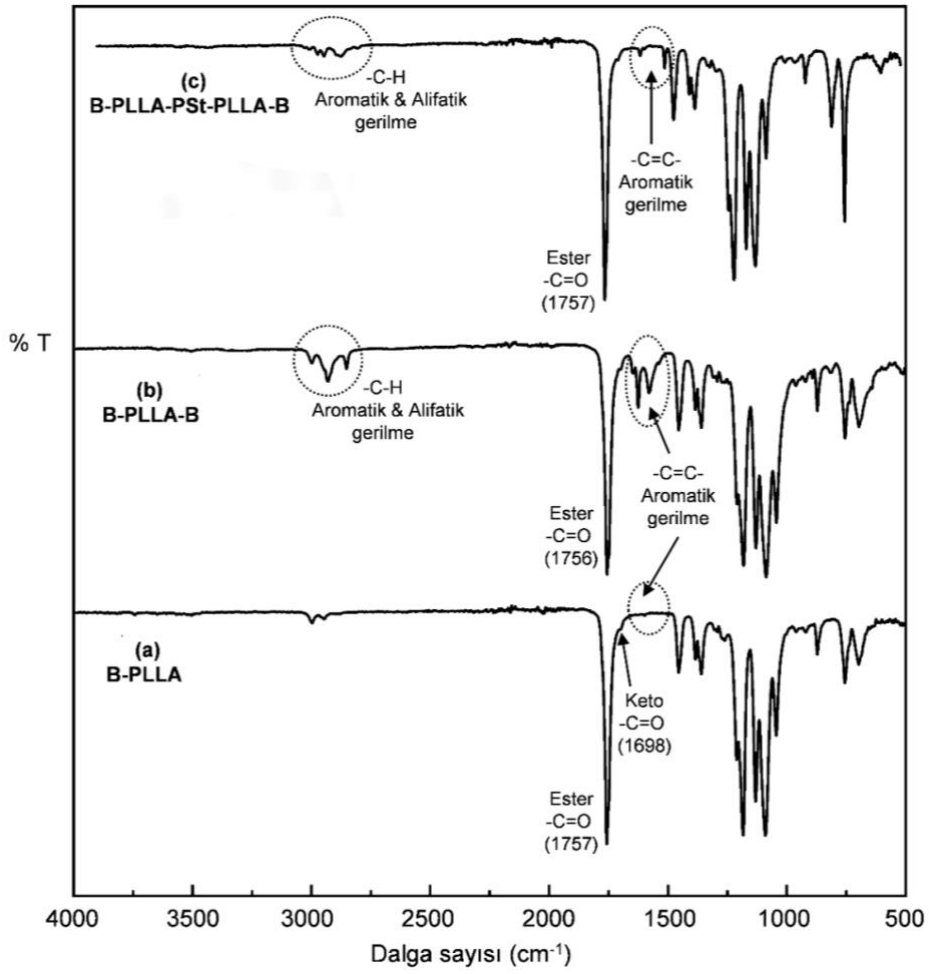
Şekil 4.2. İyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) (B-PLLA-B) makrofotobaşlatıcısının sentezi

Elde edilen telekelik B-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir önpolimer olarak kullanılmasıyla şekil 4.3'de sentez tepkimesi verilen telekelik üç bloklu bir makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B) sentezlendi.



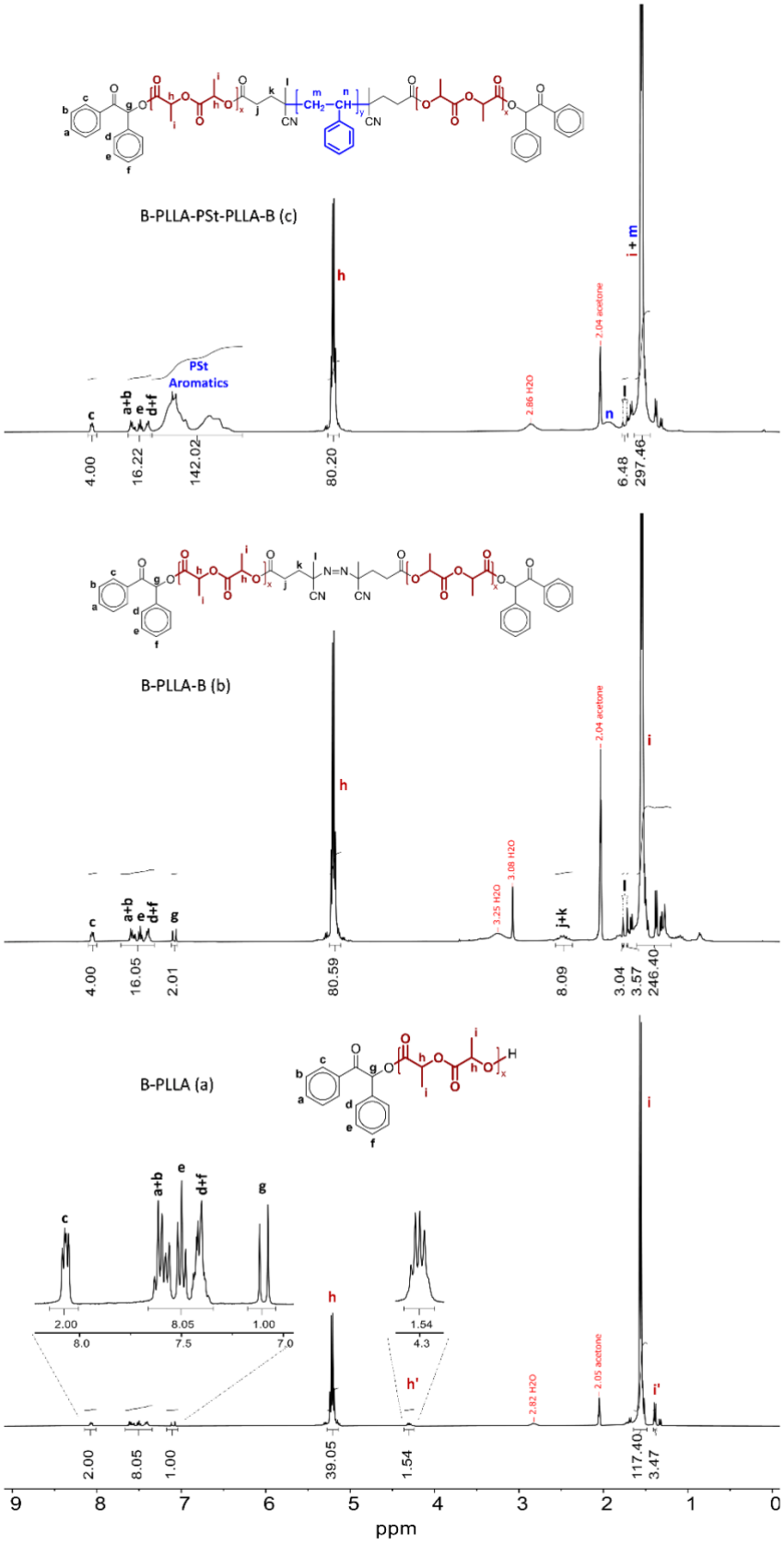
Şekil 4.3. Telekelik ABA tipi üç bloklu makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B) sentezi

Sentezlenen B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının karakterizasyonları FT-IR, ^{1}H NMR, UV–vis, GPC ve floresans spektroskopik teknikleri ile gerçekleştirildi. B-PLLA, B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.4 (a), Şekil 4.4 (b), Şekil 4.4 (c)'de verilmiştir. Makrofotobaşlatıcıların FT-IR spektrumlarına bakıldığında, polimer zincirlerindeki PLLA'den kaynaklanan karakteristik -C=O ester gerilmeleri B-PLLA için 1757 cm^{-1}'de, B-PLLA-B için 1756 cm^{-1}'de ve B-PLLA-PSt-PLLA-B için 1757 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Polimer zincir uçlarında bulunan benzoin grubuna ait keto (-C=O) pikleri ester gerilme pikleri 1698 cm^{-1}' civarında gözlenmiştir. Polimer zincir uçlarında bulunan benzoin ve üç bloklu makrofotobaşlatıcıdaki PSt segmentinden gelen aromatik -C=C- gerilmeleri ise 1700-1500 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



Şekil 4.4. B-PLLA (a) ve B-PLLA-B (b) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) makrofotobaşlatıcılarının FT-IR spektrumları

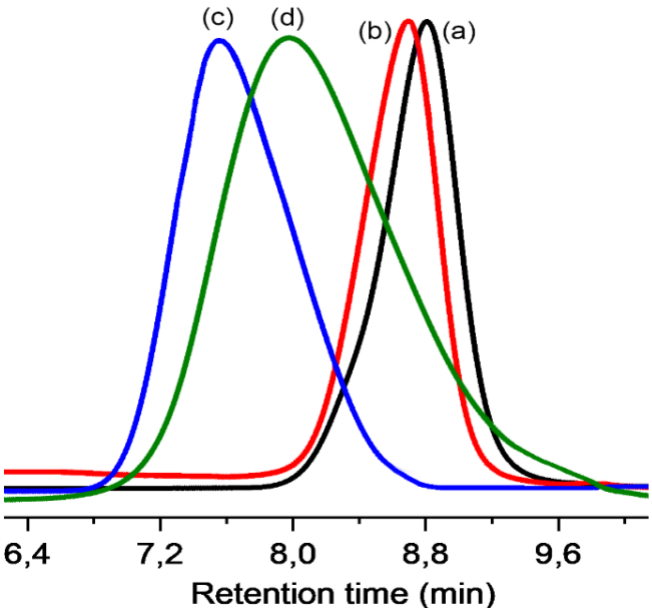
Makrofotobaşlatıcıların istenildiği yapıda sentezlenmiş olduğu ^{1}H NMR analizleriyle de kanıtlandı. Şekil 4.5'de B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının ^{1}H NMR spektrumleri verilmiştir. Şekil 4.5 (a)'da B-PLLA makrofotobaşlatıcısına ait ^{1}H NMR spektrumuna bakıldığı zaman; Polimer zincir uç grubunda bulunan benzoin fotoaktif grubuna ait aromatik **c** protonlarına ait pikler 8.10-8.01 ppm'de, **a, b, d, e** ve **f** protonlarına ait pikler 7.64-7.34 ppm'de gözlemlendi. Metin (-C*H*-) protonuna (**g** protonu) ait pik de 7.10 ve 7.06 ppm'de ikili pik şeklinde gözlemlendi. Bunun nedeni sterojenik (kiral) merkezden dolayı ortaya çıkan herbir enantiyomerin metin protonlarının farklı ppm lerde rezonansa gelmesidir. PLLA''nin tekrar eden birimlerine ait alifatik **h** ve **i** protonlarına ait sinyaller sırasıyla 5.32-5.06 ppm ve 1.58-1.50 ppm, gözlendi. PLLA'nın uç grubunda bulunan **h'** ve **i'** protonlarına ait sinyaller de sırasıyla 4.35-4.2 ppm ve 1.38-1.36 ppm'de gözlenmiştir. Şekil 4.5 (b)'de iyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-laktid) makrofotobaşlatıcısına ait (B-PLLA-B) ^{1}H NMR spektrumu verilmiştir. B-PLLA-B'nin ^{1}H NMR spektrumumda hem benzoin hem de PLLA segmentine ait proton piklerinin yanısıra 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) grubundan gelen protonlara ait pikleri de görmek mümkündür. ACVA grubundan gelen karakteristik metilen (-CH_2-) protonları (j+k protonları) 2.59-2.36 ppm'de ve metil (-CH_3-) protonları (l protonları) 1.77 pmm ve 1.72 ppm'de ikili bir pik vererek rezonansa gelmiştir. Şekil 4.5 (c)'de ise telekelik üç bloklu B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısına ait ^{1}H NMR spektrumu verilmiştir. B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR spektrumuna balıkdığı zaman hem PLLA ve hem de PSt segmentlerine ait proton sinyallerini görmek mümkündür. FI-IR ve ^{1}H NMR dan alınan tüm bu bulgu ve veriler bize B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının istenilen yapıda sentezlenmiş olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.5. B-PLLA (a), B-PLLA-B (b) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) makrofotobaşlatıcılarının ^{1}H NMR spektrumları

B-PLLA, telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının molekül ağırlıkları ve molekül ağırlığı dağılımları GPC cihazı ile belirlendi. Şekil 4.6 (a)'da B-PLLA, Şekil 4.6 (b)'de B-PLLA-B ve Şekil 4.6 (c)'de ise B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarına ait GPC kromatogramları verilmiştir. GPC grafiklerinin simetrik, dar ve monomodal olması makrofotobaşlatıcıların sentezleri sırasında herhangi bir yan reaksiyon veya ürünün oluşmadığını ve makrofotobaşlatıcıların sentezlendiğini göstermektedir.

Telekelik B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının molekül yapısını sonlanma tepkimesinin "birleşerek sonlanma" şeklinde olmasını göz önüne alarak Şekil 4.3 verildiği gibi gösterdik. Bilindiği gibi stiren monomeri serbest radikalik polimerizasyonda birleşerek sonlanmayı tercih etmektedir. Ayrıca Şekil 4.6 (c)'deki B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının GPC kromatografının monomodal ve tekli olması, GPC de başka bir pikin gözlenmemesi ve ayrıca ^{1}H NMR da B-PLLA bloğuna ait piklerin integral değerlerine de bakıldığında I_B/I_{PLLA} = 1/40 olması strien monomerinin polimerizasyonda birleşerek sonlanmayı tercih ettiğini ve blok kopolimer yapısının Şekil 4.3 verildiği gibi olması gerektiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.6. B-PLLA (a), B-PLLA-B (b) , B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) ve PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO (d) polimerlerinin GPC kromatogramları

Elde edilen B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcıların sentezleri sırasındaki deneysel koşullar ve elde edilen veriler Çizelge 4.1.' de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1. B-PLLA, telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşaltıcısının sentezi

Makrofotobaşlatıcı	Sıcaklık (ºC)	Süre (sa)	Verim (%)	$M_{n\ teo}$	$M_{n\ H\ NMR}$[d]	$M_{n.GPC}$[e]	M_w/M_n
B-PLLA[a]	130	5	91	2940	3026	2700	1.20
B-PLLA-B[b]	0-5	51	>99	6124	6476	6100	1.22
B-PLLA-PSt-PLLA-B[c]	70	4	24	-	9375	24700	1.56

[a]Halka açılma-polimerizasyonu (ROP) yöntemiyle 130℃ sıcaklıkta benzoin (B) başlatıcı, kalay oktoat [$Sn(Oct)_2$] katalizör ve L-laktid (LLA) monomer olarak kullanılarak gerçekleştirildi. [B]/[LLA] = 1/20 ve [B]/[$Sn(Oct)_2$] = 270/1. $Sn(Oct)_2$ miktarı monomere göre ağırlıkça % 0.05 olacak şekilde alındı.
[b]B-PLLA makrofotobaşlatıcısının 4,4′-azobis(4-siyanovalerik asit) (ACVA) ile olan kondenzasyon tepkimesi ile sentezlendi.
[c]Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile B-PLLA-B başlatıcı ve stiren (St) monomer olarak kullanılarak sentezlendi.
[d]Makrofotobaşlatıcıların ^{1}H NMR spektrumlarından hesaplandı.
[e]GPC cihazı ile PSt standarlarına göre belirlendi. B-PLLA ve B-PLLA-B için düzeltme faktörü *X* 0.56 olarak alındı (Save ve ark., 2002).

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

$$M_{n\ theo} = [LLA]_0/[B]_0 \times M_{LLA} \times \text{Dönüşüm} + M_B \quad (4.1)$$

$$M_{n\ H\ NMR} = DP_n \times M_{LLA} + M_B \quad (4.2)$$

$$DP_n = I_{PLLA}/2I_B \quad (4.3)$$

Burada $[LLA]_0$ L-lakid monomerinin başlangıç konsantarasyonunu, $[B]_0$ başlatıcı olarak kullanılan benzoinin başlangıç konsantarasyonunu; M_{LLA} ve M_B sırasıyla LLA monomeri ve benzoin başlatıcısının molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PLLA} PLLA'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 5.32-5.06 ppm'deki metin (-CO-C*H*-O-, proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_B ise polimer zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen ve 7.10 ve

7.06 ppm'de ikili pik olarak gözlemlenen metin (-C*H*-, proton **g**) protonuna ait integral değerini göstermektedir.

Telekelik makro azo B-PLLA-B fotobaşlatıcısının teorik ağırlığı ($M_{n\ teo}$) ve ^{1}H NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\ NMR}$) ise aşağıda verilen formüller yardımıyla hesaplandı.

$$M_{n\ theo} = M_{teo\ B\text{-}PLLA} \times 2 + M_{ACVA} - 2M_{H2O} \quad (4.4)$$

$$M_{n\ H\ NMR} = DP_n \times M_{LLA} + 2M_B + M_{ACVA} - 2M_{H2O} \quad (4.5)$$

$$DP_n = I_{PLLA}/2I_B \quad (4.6)$$

Burada $M_{teo\ B\text{-}PLLA}$ B-PLLA makrofotobaşlatıcısının teorik molekül ağırlığını; M_{LLA}, M_B, M_{ACVA} ve M_{H2O} sırasıyla L-laktid, benzoin, ACVA ve H_2O'nun molekül ağırlıklarını; DP_n polimerizasyon derecesini; I_{PLLA}, PLLA'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 5.22-5.15 ppm'deki metin (-CO-C*H*-O-, proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_B ise polimer zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen ve 7.10 ve 7.06 ppm'de ikili pik olarak gözlemlenen metin (-C*H*-, proton **g**) protonuna ait integral değerini göstermektedir.

Telekelik ABA tipi üç bloklu B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının ^{1}H NMR molekül ağırlığı ($M_{n\ H\ NMR}$) ise aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı.

$$M_{n\ H\ NMR} = DP_{n\ PLLA} \times M_{LLA} + DP_{n\ PSt} \times M_{St} + 2M_B + M_{ACVA} - 2M_{H2O} - 28 \quad (4.7)$$

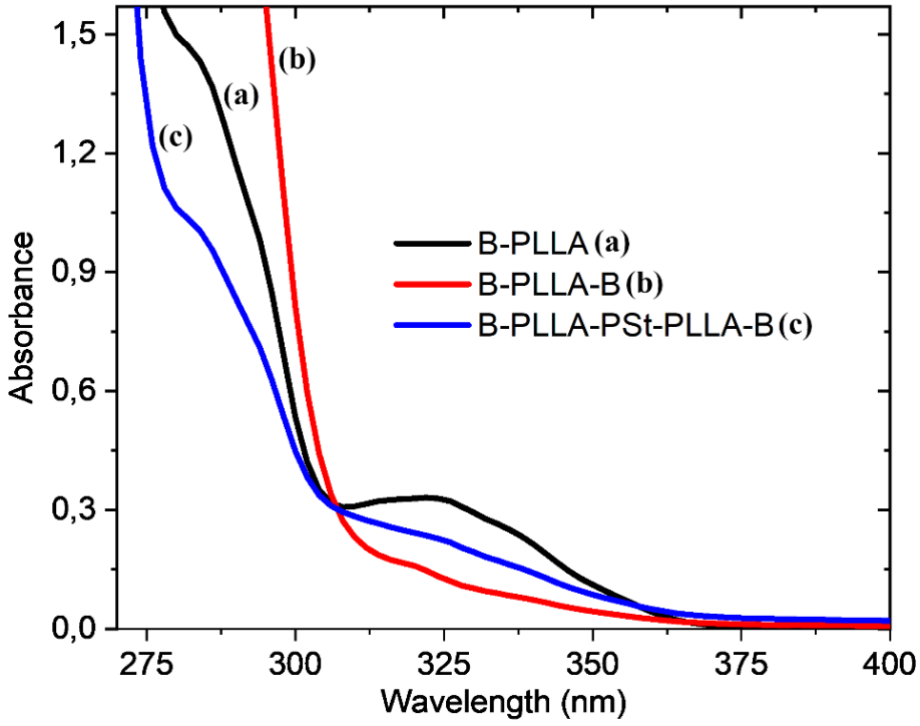
$$DP_{n\ PLLA} = I_{PLLA}/2I_B \quad (4.8)$$

$$DP_{n\ PSt} = 4I_{PSt}/5I_{Ar} \quad (4.9)$$

Burada $DP_{n\ PLLA}$ ve $DP_{n\ PSt}$ sırasıyla PLLA ve PSt segmentlerine ait polimerizasyon derecelerini; M_{LLA}, M_{St}, M_B, M_{ACVA} ve M_{H2O} sırasıyla LLA, stiren, benzoin, ACVA ve H_2O'nun molekül ağırlıklarını; 28 N_2 molekülünün molekül ağırlığını; I_{PLLA}, PLLA'nin tekrar eden birimlerinde bulunan 5.22-5.15 ppm'deki metin (-CO-C*H*-O-, proton **h**) protonlarına ait piklerin integral değerini; I_{Ar} polimer

zincir uç grubundaki benzoin biriminden gelen fenil grubuna ait 8.09-8.02 ppm'deki aromatik **c** protonlarının integral değerini; I_{PSt} ise PSt segmentinde 7.48-6.32 ppm'deki aromatik protonlara ait integral değerini göstermektedir.

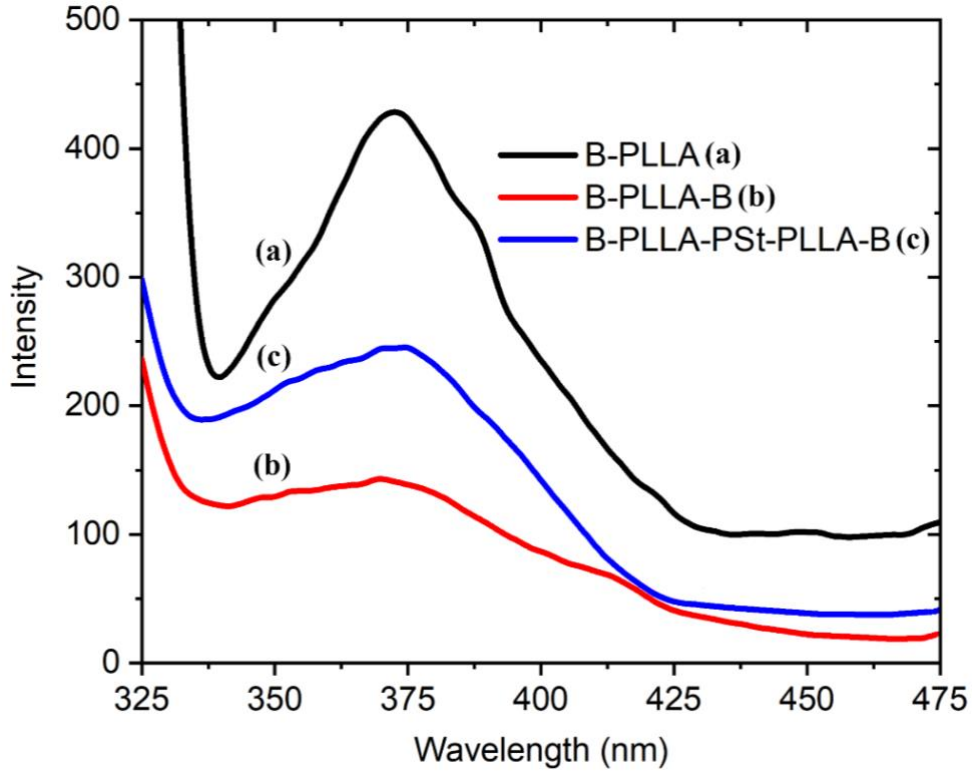
B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının zincir uç gruplarında bulunan benzoin fotoaktif grubunun varlığı aynı zamanda UV-Vis absorpsiyon ve floresans emisyon ölçümleri ile de kanıtlandı. Şekil 4.7'de B-PLLA, B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B'nin UV-vis spektrumları verilmiştir. Bilindiği gibi benzoil (C_6H_5CO-) kromofor grubu karakteristik olarak UV'de 300-400 nm arası bir absorplama göstermektedir. Benzoin fotoaktif grubunun polimerlere bağlanmış olduğu, her bir molekülün yapısındaki benzoil kromoforları nedeniyle 300-400 nm arası bölgede absorpsiyon bantları verdiği UV-görünür spektrumladan kolaylıkla anlaşılmaktadır.



Şekil 4.7. B-PLLA (a) (6.00 g/L), B-PLLA-B (b) (1.40 g/L) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) (3.60 g/L) makrofotobaşlatıcılarının UV-Vis spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2)

B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının CH_2Cl_2 çözücüsünde ve oda sıcaklığında alınan floresans emisyon spektrumları Şekil

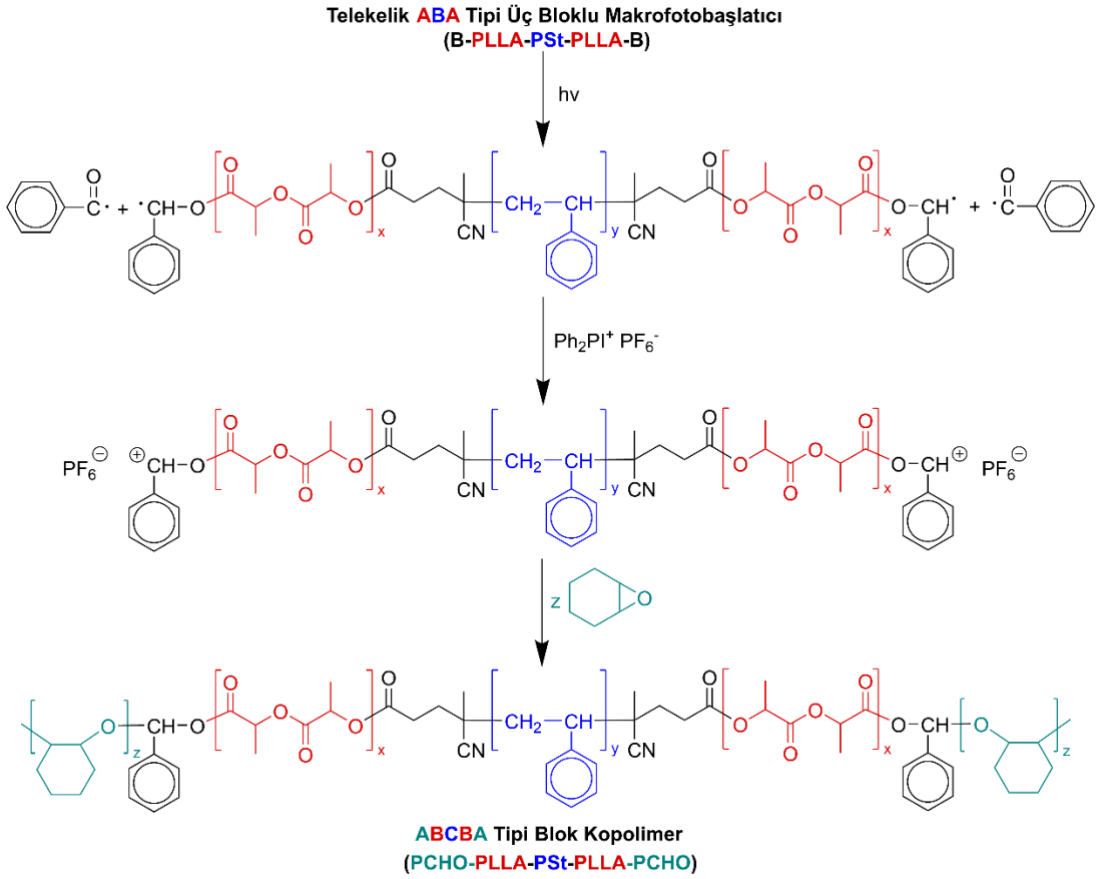
4.8'de gösterilmiştir. Her bir spektrum alkoksi fenil-keton kromoforuna ait titreşim geçişlerini göstermekted



Şekil 4.8. B-PLLA (a) (6.00 g/L), B-PLLA-B (b) (2.34 g/L) ve B-PLLA-PSt-PLLA-B (c) (2.40 g/L) makrofotobaşlatıcılarının floresans spektrumları (Çözücü: CH_2Cl_2, λ_{exc} = 325nm)

Yukarıda verilen tüm spektroskopik ve GPC bulguları, fotokromoforik benzoin (B) grubunun polimer zincirlerinin ucuna bağlandığını ve istenilen yapıya sahip B-PLLA ve telekelik B-PLLA-B ve B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcılarının sentezlenmiş olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışmasında ayrıca sentezlenen telekelik B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılması ile ilgili bir çalışma yapıldı. Oda sıcaklığında siklohekzen oksit (CHO) monomerinin B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısı (ön polimer) varlığında fotokimyasal katyonik polimerizasyon tepkimesi Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

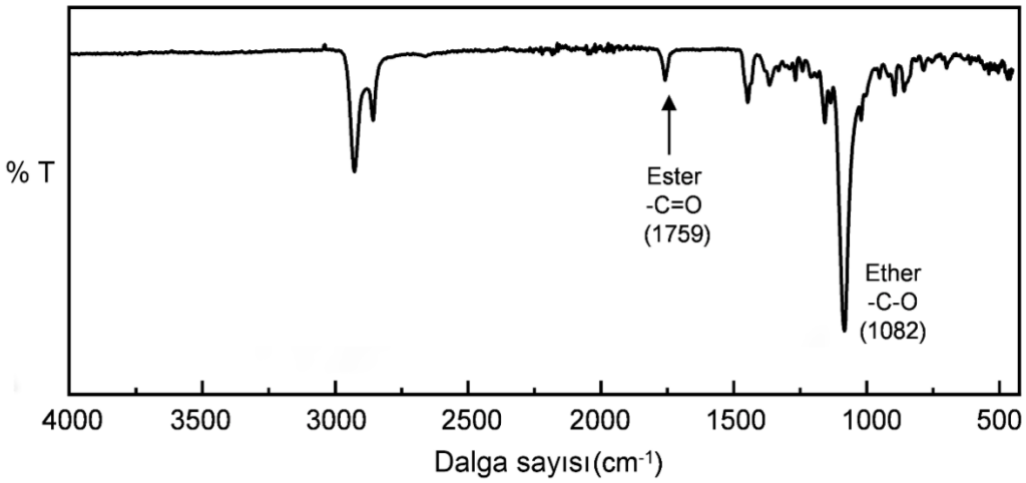


Şekil 4.9. ABCBA tipi beş bloklu kopolimer sentezi

Şekil 4.9'da mekanizması gösterilen tepkimenin ilk basamağı radikaliktir. B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısı ışık ile aydınlatıldığı zaman α-bölünmesi uğrayarak benzoil radikali (elektron çekici radikal özelliğe sahip) ve polimerik radikal (elektron salıcı radikal özelliğe sahip) olan olmak üzere iki radikal verir. $Ph_2I^+PF_6^-$ gibi bir onyum tuzu varlığında polimer bağlı radikaller yükseltgenerek polimer bağlı karbokatyonlara dönüşür. Oluşan karbokatyonlar siklohekzen oksit (CHO) gibi katyonik yolla polimerleşebilen bir monomerin fotokimyasal katyonik polimerizasayonunu başlatır ve sonuçta PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO (ABCBA tipi) şeklinde beş bloklu bir kopolimer oluşur.

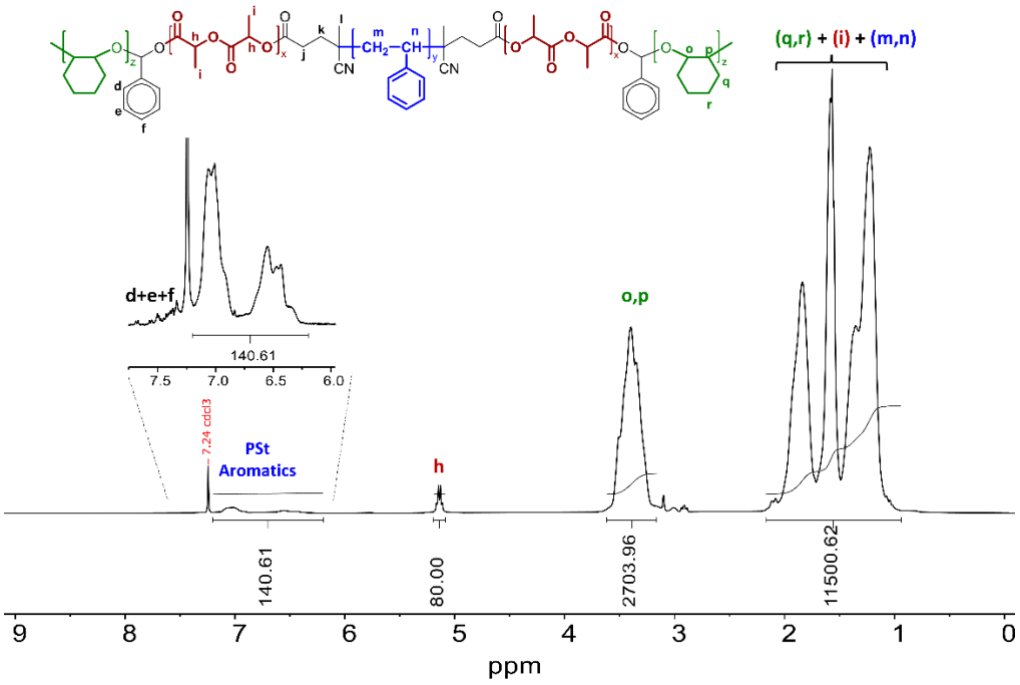
Sentezlenen beş bloklu kopolimerin karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H-NMR ve GPC teknikleriyle yapıldı. Şekil 4.10' da verilen PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO kopolimerinin FT-IR spektrumunda herbir segmente ait karakteristik piklerin

yanısıra PCHO'dan gelen karakteristik eter (-C-O-C-) grubuna ait pik 1082 cm-1'de gözlemlenmiştir.



Şekil 4.10. PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO kopolimerinin FT-IR spektrumu

PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO blok kopolimerinin yapısı ^{1}H NMR analizi ile de kanıtlandı. Şekil 4.11' da bu blok kopolimerin ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Söz konusu spektrumunda hem poli(L-laktid), hem polistiren ve hem de poli(siklohekzen oksit) segmentlerinden gelen birimlere ait protonların sinyalleri görülmektedir.



Şekil 4.11. PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO blok kopolimerinin ^{1}H NMR spektrumu

Her bir segment'in polimerizasyon derecesi; PCHO için DP_n = 1352, PLLA için DP_n = 40, PSt için DP_n = 28 [$(PCHO)_{676}$-$(PLLA)_{20}$-$(PSt)_{28}$-$(PLLA)_{20}$-$(PCHO)_{676}$] olarak bulundu. Blok kopolimerin ^{1}H NMR dan bulunan molekül ağırlığı $M_{n\ H\ NMR}$ = 141400 g/mol'dür.

Elde edilen PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO blok kopolimerinin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı GPC ile belirlendi. GPC den bulunan molekül ağırlığı $M_{n\ GPC}$ = 7000 ve molekül ağırlığı dağılımı M_w/M_n = 2.63'tür. Şekil 4.6 (d)' verilen blok kopolimere ait kromatogramın monomodal olması, herhangi bir omuz vermemesi fotopolimerizasyon sırasında ortamda B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının kalmadığını ve tamamen tükendiğini göstermektedir. FT-IR, ^{1}H NMR ve GPC' den elde edilen veriler bize blok kopolimerin sentezlenmiş olduğunu göstermektedir. Blok kopolimer oluşumu ile ilgili yukarıda verilen tüm bulgular B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının fotokimyasal serbest radikalik polimerizasyonda bir başlatıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında yeni iyi-tanımlanmış telekelik makro azo poli(L-latid) (B-PLLA-B) fotobaşlatıcısı sentezlendi, karakterize edildi ve blok kopolimerizasyonda kullanıldı. Bu amaçla öncelikle, halka açılması polimerizasyonu metodu kullanılarak zincirin bir ucunda benzoin fotoaktif grubu (B) bulunduran iyi-tanımlanmış bir PLLA makrofotbaşlatıcısı (B-PLLA) sentezlendi. İyi-tanımlanmış poli(L-laktid) (B-PLLA) makrofotobaşlatıcısının (B-PLLA) sentezi gerçekleştirildi. FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve GPC tekniklerinden elde edilen veri ve bulgular B-PLLA ve telekelik makro azo B-PLLA-B sentezlenmiş olduğunu gösterdi. Daha sonra telekelik B-PLLA-B makrofotobaşlatıcısının stiren monomerinin termal serbest radikalik polimerizasyonunda bir önpolimer olarak kullanılmasıyla telekelik üç bloklu bir makrofotobaşlatıcı (B-PLLA-PSt-PLLA-B) sentezlendi ve yapısı karakterize edildi. Son aşamada ise, elde edilen B-PLLA-PSt-PLLA-B makrofotobaşlatıcının siklohekzen oksit monomerinin fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılmasıyla PCHO-PLLA-PSt-PLLA-PCHO (ABCBA tipi) şeklinde beş bloklu bir kopolimer elde edildi. Bu durum bize, böylesi makrofotobaşlatıcıların fotokimyasal katyonik polimerizasyonda bir ön polimer olarak kullanılabileceğini gösterir.

KAYNAKLAR

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

BASALP, D., 2017. Macromolecular design of hydroxyl functional linear and star-shaped L-lactide and ε-caprolactone biodegradable polyesters utilizing biosafe catalysts for biomedical applications. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir, 183s.

BEŞERGİL, B., 2008. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 490s.

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

CHOI, Y. K. BAE, Y. H., and KIM, S. W. 1998. Star-Shaped Poly(ether–ester) Block Copolymers: Synthesis, Characterization, and Their Physical Properties Macromolecules 31: 8766-8774.

CELİK KUCUK, A., 2014. Synthesis, characterization, and application of poly(ε-caprolacton) based branched polymers prepared via controlled polymerization methods. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Kocaeli, 127s.

CELIK, A., KEMIKLI, N., OZTURK, R., MUFTUOGLU, A. E., and YILMAZ, F., 2009. Synthesis, Characterization And Thermal Properties Of A Novel Star Polymer Consisting Of Poly(ε-Caprolactone) Arms Emanating From an Octa-Functional Porphyrazine Core. React Funct Polym, 69: 705-713.

CORRALES, T., CATALINA, F., PEINADO, C., and ALLEN, N. Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 159 (2), 103-114.

DEGIRMENCI, M., BENEK, N. and DURGUN, M., 2017. Synthesis of benzoin end-chain functional macrophotoinitiator of poly (d, l-lactide) homopolymer and poly (ε-caprolactone)-poly (d, l-lactide) diblock copolymer by ROP and their use in photoinduced free radical promoted cationic copolymerization. Polym. Bull. 74 (1):167-181.

DEGİRMENCİ, M., SARAC M. A., and GENLİ N., 2014. Synthesis and characterization of mid-chainmacrophotoinitiator of poly(e-caprolactone) by combination of ROP and click chemistry. Polym. Bull.71:1743–1755

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.

DEGIRMENCİ M. SIRIN H., and YILMAZ H., 2008. Synthesis and characterization of a novel water-soluble midchain macrophotoinitiator of polyacrylamide by Ce(IV)/HNO3 redox systeEuropean Polymer Journal 44,3776–3781.

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

DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis,

characterization and application of polymeric photoinitiators prepared by atom transfer radical polymerization and ring-opening polymerization. Polymer Preprints (USA) 43 (2):22-23.

DEGIRMENCI, M., 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., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis and characterization of macrophotoinitiators of poly (ε-caprolactone) and their use in block copolymerization. Macromolecules 35 (22):8265-8270.

DEGIRMENCI, M., CIANGA, I., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 2002. Synthesis, Characterization and Application of Polymeric Photoinitiators Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization and Ring-Opening Polymerization. Polym. Prep., 43: 22-29.

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.

DUZ, A.B., and YAGCI,Y., 1999. ‘‘Synthesis of block copolymers by combination of atom transfer radical and promoted cationic polymerization mechanisms’’ Europ Polymer Journal, 35, 2031-2038.

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

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

GREGORY, A. And Stenzel, M., H. 2012. Complex Polymer Architectures Via RAFT Polymerization: From Fundamental Process To Extending The Scope Using Click Chemistry And Nature’s Building Blocks. Progress in Polymer Science. 37, 38-105.

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

KIM, C. LEE, S. C. KWON, I. C. CHUNG, H., and JEONG, S. Y. 2002. Complexation of Poly(2-ethyl-2-oxazoline)- block-poly(ε-caprolactone) Micelles with Multifunctional Carboxylic Acids Macromolecules 35: 193-200.

KOWALSKI, A. DUDA, A., and PENCZEK, S. 1998. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate, 1. Polymerization of ε-caprolactone Macromol Rapid Commun 19: 567-572.

LOFGREN, A. ALBERTSSON, A. C., DUBOIS, P., and JEROME, R. J. Macromol Sci-Rev in Macromol Chem Phys 1995, C35, 379-418.

MATYJASZEWSKI, K., SHIPP, A.D., and WANG, J. 1998. Synthesis of Acrylate and Mathacrylate Block Copolymers Using Atom Transfer Radical Polymerization. Macromolecules. 31: 8005-8011.

MECERREYES, D. JEROME, R., and DUBOIS, P. Adv Polym Sci 1999, 147, 1-59.

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

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

QIU, J., CHARLEUX, B. AND MATYJASZEWSKI, K., 2001. Controlled/Livin

Radical Polimerization In Aqqeous Media; Homogeneous And Heterogeneous Systems. Prog. Polym. Sci. 26(2001) 2083-2134.
QUİRK, R.P., and LEE, B., 1992. Experimental Criterial for Living Polymerization. Polymer Int., 27, 359-360.
SACAK, M., 2020. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.
SACAK, M., 2018. Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, Ankara, 568s.
SAÇAK, M., 2008. Polimer Kimyası, 4. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 372-373.
SAVE, M., SCHAPPACHER, M., SOUM, A. Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1. General aspects and kinetics, Macromol. Chem. Phys. 203 (2002) 889-899.
SECKIN, T., 2015, Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları. Seçkin Yayıcılık San. Ve Tic. A.Ş., No:42, Ankara, s.21-122.
STOREY, R.F. WARREN, S.C. ALLISON, C. J. WIGGINS, J. S., and PUCKET, A. D. 1993. Synthesis of bioabsorbable networks from methacrylate-endcapped polyesters Polymer 34: 4365-4372.
STRIDSBERG, K., and ALBERTSSON, A. C. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1999, 37, 3407-3417.
TASDELEN, M.A., DEGIRMENCI, M., and YAGCI, Y., 2003. Oskar Nuyken' Block Copolymers by Using Combined Controlled Radical and Radical Promoted Cationic Polymerization Methods, Polymer Bulletin 50,131-138
UYAR, Z., DURGUN, M., YAVUZ, M. S., ABACI, M. B., ARSLAN, U. and DEGIRMENCI, M., 2017. Two-arm PCL and PLLA macrophotoinitiators with benzoin end-functional groups by combination of ROP and click chemistry and their use in the synthesis of A2B2 type miktoarm star copolymers. Polymer 123:153-168.
YAGCI, Y., JOCKUSCH, S. and TURRO, N. J., 2010. Photoinitiated polymerization: advances, challenges, and opportunities. Macromolecules, 43 (15), 6245-6260.
YAGCI, Y., NUYKEN, O., and GRAUBNER, V., 2005. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rd edition, J. I. Kroschwitz, Ed., Wiley, New York, Vol. 12, p. 57.
YAGCI, Y. and DEGIRMENCI, M., 2003. Photoinduced Free Radical Promoted Cationic Block Copolymerization by Using Macrophotoinitiators Prepared by ATRP and Ring-Opening Polymerization Methods. In Advances in Controlled/Living Radical Polymerization, American Chemical Society, Vol. 854, pp 383-393.
YAGCI, Y. and SCHNABEL, W., 1990. Light-Induced synthesis of block and graft-copolymers, Progress in PolymerScience, 15, 4, 551-601
YILDIRIM, T.G., HEPUZER, Y., HIZAL, G., and YAGCI, Y., 1999. “Synthesis Of Block Copolymers ByTransformation Of Photosensitized Cationic Polymerization To Stable Free Radical Polymerization” Polymer,40, 3885-3890.